

УДК 621. 921:661.65

Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, кандидати технічних наук,
Г. А. Базалій, В. І. Мельник

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

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ДЕЗІНТЕГРАЦІЇ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОВКРАПЛЕНОГО ПРОДУКТУ СИНТЕЗУ АЛМАЗУ

Наведено результати визначення ступеня розкриття та характеристик крупності дисперсних продуктів синтезу алмазу, що утворюються при отриманні порошків алмазу. Показано, що найповніша дезінтеграція тонковкраплених продуктів синтезу можлива в результаті оброблення, що поєднує різні способи руйнування.

Ключові слова: продукт синтезу, порошки алмазні синтетичні, характеристики крупності дисперсних систем, ступінь розкриття.

Вступ

Основна проблема ресурсощадних способів перероблення продуктів синтезу (ПС) алмазу полягає у створенні дисперсної системи алмазографітового матеріалу, що відповідатиме за технологічність та ефективність перероблення загалом. Дисперсна система повинна бути розкритою, тобто складатися з вільних частинок алмазу та графіту і бути однорідною за розмірами. У цьому зв'язку до основних технологічних характеристик дезінтегрованого матеріалу належать сумарні характеристики крупності, однорідність за розмірами, ступінь розкриття та вміст крупних кристалів алмазу.

Продукти синтезу алмазу – це композиційний матеріал технологічного призначення. Структура продуктів залежить від термобаричних умов синтезу. Продукти синтезу з гомогенною структурою складаються зі щільно та складно зрощених стохастично розподілених у металевій складовій частинок алмазу (кристали та їх зростки), графіту та домішок. За максимальною зернистістю алмазних порошків, які отримують з ПС, визначають два типи ПС – з максимальною зернистістю 250/200 (тонковкраплений) та з максимальною зернистістю 630/500 [1; 2].

У результаті досліджень розроблено модель структури фрагменту ПС алмазу (гранули) після його первинного руйнування у вигляді тришарової кулі. Ядро кулі є алмаз, що перебуває у пружній та однорідній оболонці металу і наступній оболонці графіту. Після розчинення металевої складової ПС алмазу утворюється псевдопорожня пориста гранула алмазографітового матеріалу, що складається з оболонки графіту, який не контактує з «алмазною кулею» всередині. У цьому зв'язку для вибіркового руйнування ПС алмазу та отримання високого ступеня розкриття без руйнування кристалів алмазу потребується спрямована зміна структурного стану матеріалу шляхом двостадійного руйнування з проміжним розчиненням металевої складової [3]. Вибіркове руйнування алмазографітового матеріалу називають дезінтеграцією. Дезінтеграцію ПС, призначеного для виготовлення порошків максимальної зернистості 630/500, здійснюють хімічним обробленням сумішшю концентрованих сірчаної та азотної кислот, механічним дробленням, імпульсним обробленням високовольтними електричними розрядами (ВЕР оброблення) або обробленням ультразвуковими хвилями в рідині (УЗ оброблення) [4].

Як засвідчили результати експериментальних досліджень, особливість дезінтеграції тонковкрапленого продукту синтезу полягає в тому, що однорідної за розмірами та з максимальним ступенем розкриття дисперсної системи можна досягти лише комбінуванням хімічних та механічних методів оброблення або застосуванням ВЕР оброблення [5; 6]. Ці методи дезінтеграції, з одного боку, пов'язані з підвищеною екологічною небезпекою процесу, з іншого – з розробкою та виготовленням складного обладнання.

У пошуках доступного екологічно безпечного способу дезінтеграції, згідно з яким кристали алмазу тонковкрапленого ПС не руйнуватимуться, вирішили застосовувати дезінтеграцію ПС ультразвуком.

Мета цієї роботи – дослідити вплив параметрів ультразвукової дезінтеграції на технологічні характеристики: сумарні характеристики крупності, однорідність за розмірами, ступінь розкриття, вміст крупних кристалів алмазу тонковкрапленого ПС.

Методика дослідження

Досліджували тонковкраплений ПС алмазу, який отримали в ростовій системі Ni–Mn–C при гомогенному розташуванні металевої складової, призначеному для виготовлення порошків марок АС4 – АС6 (умовно позначено ПС АС4 – ПС АС6).

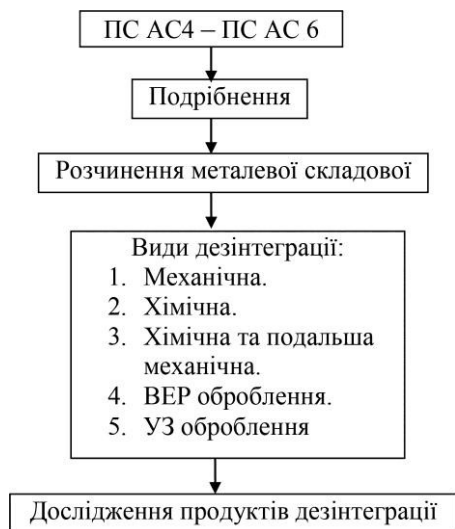


Рис. 1. Схема підготовки зразків для дослідження

Послідовним обробленням ПС (паралельно з різними видами дезінтеграції) виготовили зразки для дослідження (рис. 1).

Для дослідження зразків застосовували хімічний та гравіметричний методи, а також ситовий аналіз. Для продуктів руйнування та дезінтеграції алмазографітового матеріалу побудували сумарні характеристики крупності, що описуються рівнянням Розіна – Рамплера

$R = 100e^{-bx^n}$, де R – сумарний залишок на ситі d , %; e – основа натуральних логарифмів; b , n – Константи, характерні для цього матеріалу і сталі [7].

Ступінь розкриття алмазографітового матеріалу, що відображає співвідношення вільних зерен алмазу до їх загальної кількості, визначали за критерієм Фоменка [8].

Вміст кристалів алмазу крупніше 250 мкм у вилученому з продуктів дезінтеграції порошку алмазу визначали за допомогою хімічного та гравіметричного методів, а також ситового аналізу.

Отримані результати порівнювали з результатами досягнутими при хімічній, механічній дезінтеграції, послідовному застосуванні хімічної та механічної дезінтеграції, ВЕР обробленні.

Механічну дезінтеграцію та УЗ оброблення в рідині (частота ультразвукових хвиль 18; 30; 40 кГц; енергія, що передається до магніостриктора та камери: 50,0; 60,0; 415,0; 770,0; 900,0 кДж/л; співвідношення Т:Ж = 1:30) здійснювали у ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України

Імпульсне ВЕР оброблення виконували на експериментальному стенді в ІПТ НАН України (м. Миколаїв). Параметри оброблення забезпечували тиск в каналі розряду 260 – 800 МПа та сумарну енергію оброблення 425 – 1600 кДж. Результати наведено в [4].

Результати дослідження та їх обговорення

Сумарні характеристики крупності продуктів дезінтеграції після УЗ оброблення з частотою хвиль 30 кГц при різній енергії, що передається до магніостриктора та у об'єм камери, показано на рис. 2.

Як бачимо, при збільшенні енергії матеріал поступово усереднюється за крупністю, розмір основної маси матеріалу (до 80 %) становить 40–400 мкм. Слід зазначити, що сумарні характеристики крупності дезінтегрованого матеріалу, обробленого за енергії 60,0; 415,0 та 770,0 кДж/л (криві 2–4 на рис. 2), близькі. Найбільше впливає на сумарну характеристику крупності УЗ обробка при енергії 900 кДж/л, основна маса матеріалу швидше за все руйнується і концентрується в інтервалі розмірів 40–400 мкм.

Сумарні характеристики крупності продуктів дезінтеграції після УЗ оброблення з частотою хвиль 18 та 40 кГц і енергією 60 та 770 кДж/л показано на рис. 3. Як бачимо, УЗ оброблення за однакової частоти хвиль з посиленням енергії з 60 до 770 кДж/л не впливає на сумарні характеристики крупності продуктів дезінтеграції.

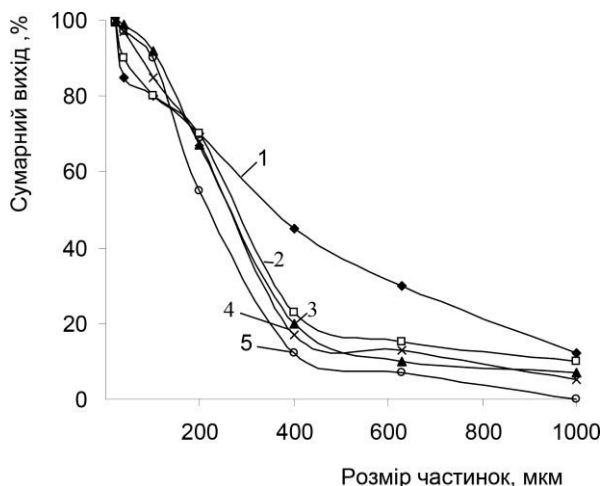


Рис. 2. Сумарні характеристики крупності алмазнографітового матеріалу після УЗ оброблення з частотою 30 кГц за енергії, що передається до магніостріктора та у об'єм камери (кДж/л): 1 – 50,0; 2 – 60,0; 3 – 415,0; 4 – 770,0; 5 – 900,0.

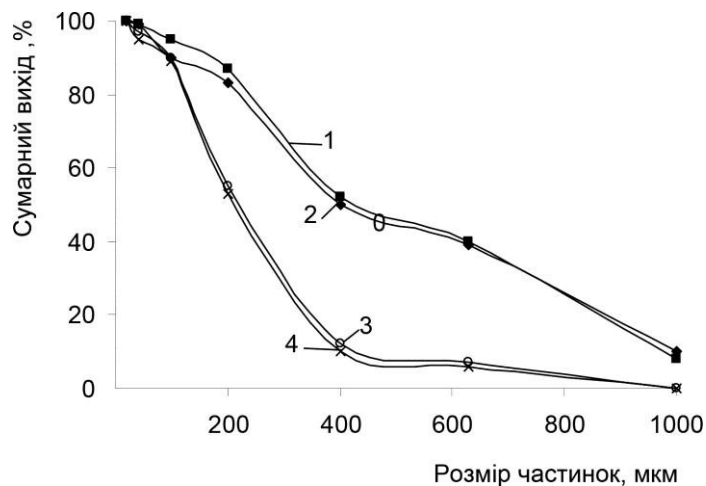


Рис. 3. Сумарні характеристики крупності алмазнографітового матеріалу після УЗ оброблення з частотою 18 кГц за енергії, що передається до магніостріктора та у об'єм камери (кДж/л): 1 – 60,0; 2 – 770,0; з частотою 40 кГц за енергії (кДж/л): 3 – 60; 4 – 770

З порівняння сумарних характеристик крупності за однакової енергії оброблення та різної частоти ультразвукових хвиль (криві 1, 3 і 2, 4 на рис. 3) випливає, що на сумарні характеристики та інтервал, де концентрується основна маса матеріалу, значніше впливає зміна частоти ультразвукових хвиль.

Сумарні характеристики крупності продуктів дезінтеграції алмазнографітового матеріалу, здійсненої різними способами показано на рис. 4. Для порівняння показано сумарну характеристику крупності матеріалу після розчинення металеві складові.

Як бачимо, усі способи дезінтеграції (хімічна; механічна, послідовне застосування хімічної та механічної дезінтеграцій; УЗ оброблення; ВЕР оброблення) приводять до усереднення матеріалу за крупністю. Розміри частинок основної маси матеріалу (до 80 %) становлять 40–400 мкм. Найзначніше після ВЕР та УЗ оброблення зменшиться сумарний вихід частинок розміром +500 мкм, тобто відбувається найбільше усереднення матеріалу.

Ступінь розкриття матеріалу, однорідність за розмірами алмазнографітового матеріалу, яка визначена за коефіцієнтом n рівняння Розіна–Раммлера, вміст кристалів алмазу розміром понад 250 мкм після різних способів дезінтеграції алмазнографітового матеріалу, відображено в таблиці.

Згідно з даними таблиці з порівняння, зокрема, коефіцієнта n рівняння Розіна–Раммлера (відображає усереднення матеріалу за крупністю), випливає, що за однакової частоти ультразвукових хвиль 30 кГц підвищення енергії з 50 до 900 кДж/л приводить до збільшення коефіцієнта n з 1,78 до 2,08. За енергії 60–770 кДж/л значення n змінюється неістотно (1,80–2,01). Ступінь розкриття дорівнює 0,97–0,98. Вміст кристалів алмазу розміром понад 250 мкм становить 30 мас.%. За зниження енергії до 50 кДж/л – коефіцієнт n зменшується до 1,78, ступінь розкриття – до 80,0. З підвищенням енергії до 900 кДж/л коефіцієнт n збільшується до 2,08; ступінь розкриття дорівнює 0,97, вміст кристалів алмазу розміром понад 250 мкм – 20 мас.%.

Зменшення частоти до 18 кГц зумовлює низьке розкриття матеріалу (0,80–0,85) за енергії в досліджуваному інтервалі, збільшення частоти до 40 кГц – до руйнування кристалів; вміст кристалів розміром понад 250 мкм становить 20–10 мас. %

Порівняно з результатами, отриманими іншими способами дезінтеграції, кращі показники досягнуто за дезінтеграції матеріалу ультразвуковими хвилями, що генеруються з частотою 20,0–35,0 кГц за сумарної енергії 60,0–770,0 кДж/л в рідинному середовищі.

Коефіцієнти рівняння Розіна–Раммлера, ступінь розкриття матеріалу, вміст кристалів розмірами понад 250 мкм після різних способів оброблення алмазографітового матеріалу

| Спосіб оброблення алмазографітового матеріалу | Ступінь розкриття | Вміст кристалів понад 250 мкм | Коефіцієнти рівняння Розіна–Раммлера | | Достовірність +0–1000 мкм |
|---|-------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|
| | | | n | $b, \cdot 10^{-6}$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Вихідний алмазографітовий матеріал | 0,40 | 30 | 1,73 | 3,09 | 0,75 |
| УЗ оброблення Параметри: частота (ν , кГц)// питома енергія (E , кДж/л) | | | | | |
| 30//50 | 0,80 | 30 | 1,78 | 9,66 | 0,80 |
| 30//60 | 0,97 | 30 | 1,80 | 9,07 | 0,86 |
| 30//415 | 0,98 | 30 | 2,05 | 8,12 | 0,95 |
| 30//770 | 0,98 | 30 | 2,05 | 4,79 | 0,97 |
| 30//900 | 0,97 | 20 | 2,08 | 3,91 | 0,97 |
| 18//60 | 0,80 | 30 | 1,80 | 9,07 | 0,98 |
| 18//770 | 0,85 | 30 | 1,83 | 8,45 | 0,99 |
| 40//60 | 0,97 | 20 | 2,08 | 3,91 | 0,95 |
| 40//770 | 0,97 | 10 | 2,08 | 3,91 | 0,97 |
| Механічне | 0,91 | 30 | 2,00 | 2,48 | 0,91 |
| Хімічне | 0,93 | 30 | 1,98 | 2,66 | 0,75 |
| Хімічне і механічне | 0,96 | 30 | 2,05 | 2,18 | 0,80 |
| ВЕР оброблення | 0,98 | 30 | 2,09 | 1,93 | 0,77 |

Отримані результати зумовлені складним механізмом дії УЗ оброблення псевдопорожніх гранул алмазографітового матеріалу. Руйнування псевдопорожніх гранул алмазографітового матеріалу після ВЕР і ультразвукового оброблення деякою мірою збігаються внаслідок впливу зони кавітації в середовищі. У частинках матеріалу, розташованих у зоні кавітації, формується напружений стан, що призводить до появи мікротріщин. На поверхні, що утворилась абсорбуються молекули рідини, які зумовлюють розклинювання. Гази в бульбашках при кавітації хімічно агресивні й спричиняють окислення. Якщо напруження не перевищує міцності матеріалу, то у частинках накопичується напруження від втоми, що призводить до подальшого руйнування [5].

Згідно з отриманими результатами впливу параметрів УЗ оброблення на технологічні характеристики тонковкрапленого ПС подано заявку на винахід, і одержано схвальне рішення [9].

Висновки

Особливість дезінтеграції алмазографітового матеріалу тонковкрапленого ПС полягає в тому, що однорідний за розмірами матеріал з найбільшим ступенем розкриття (близько одиниці), можна отримати лише комбінуванням хімічних та механічних методів оброблення, або застосуванням складних фізичних оброблень.

Експериментально доведено, що при УЗ обробленні алмазографітового матеріалу за однакової частоти ультразвукових хвиль та підвищенні енергії оброблення з 50 до 900 кГц інтенсивно руйнуються частинки матеріалу, він усереднюється за розмірами, його маса концентрується у інтервалі +40–400 мкм, в результаті чого змінюються сумарні характеристики крупності, збільшується коефіцієнт n рівняння Розіна–Раммлера, а також відбувається розкриття матеріалу, що спричиняє підвищення ступеня розкриття. Енергія оброблення нижче від 60 кДж/л та вище за 770

кДж/л за частоты 20,0–35,0 кГц у першому випадку спричиняє низький ступінь розкриття 0,80, у другому – руйнування крупних частинок алмазу. Підвищення частоти коливань з 18 до 40 кГц за однакової енергії оброблення має таку саму тенденцію впливу на технологічні характеристики алмазографітового матеріалу. За частоти понад 40 кГц крупні частинки алмазу руйнуються, їх вміст зменшується. За частоти нижче 20 кГц ступінь розкриття становить 0,80. Оптимальними є такі параметри УЗ оброблення: частота 20,0–35,0 кГц за сумарної енергії 60,0–770,0 кДж/л.

Представлены результаты определения степени раскрытия и характеристик крупности дисперсных продуктов синтеза алмаза, образующихся при получении порошков алмаза. Показано, что наиболее полная дезинтеграции тонковкрапленных продуктов синтеза возможны в результате обработки, сочетающей различные способы разрушения.

Ключевые слова: продукт синтеза, порошки алмазные синтетические, характеристики крупности дисперсных систем, степень раскрытия

Results of degree opening and size characteristics of the particulate products of synthesis of diamond produced under diamond powder preparation are presented in this paper. Complete disintegration of finely disseminated product synthesis can be achieved by treatment that combines different methods of destruction.

Key words: product synthesis, powders synthetic diamonds, the characteristics of particle size of dispersed systems, degree of opening

Література

1. Особенности малотоксичных экологически целесообразных технологий извлечения алмазов в зависимости от термобарических условий получения алмазов / Г. П. Богатырева, Г. Ф. Невструев., В. Б. Крук и др. // Физика и техника высоких давлений. – 1992. – Т. 2. – № 3. – С.89–93.
2. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – К. : Госстандарт Украины, 1995. – 72 с.
3. Обоснование концепции избирательного разрушения продукта синтеза алмаза // А. Л. Майстренко, Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Н.А. Олейник // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 1. – С. 17–27.
4. Практика и перспективы применения механо-физико-химических воздействий в технологии получения порошков алмаза / Г. П. Богатырёва, Г. Ф. Невструев, Г.Д. Ильницкая и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. – К., 2008. – Вып. 11. – С. 222–226.
5. Дезинтеграция продукта синтеза алмаза ударными волнами, генерируемыми в жидкости электроразрядными импульсами большой мощности / Г. П. Богатырева, А. Л. Майстренко, О. Н. Сизоненко и др. // Породоразрушающий и металло-обрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. – К., 2009. – Вып. 12. – с. 191–198.
6. Пат. на КМ № 49908 Україна, МПК С01В 31/06. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г. П. Богатырьова, А. Л. Майстренко, О. М. Сизоненко, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, Г. А. Петасюк, Ю. В. Нестеренко, Е. І. Тафтай, А.С. Торпаков., Є. В. Липян. – Опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9.
7. 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. 284–288.
8. Богатырева Г. П. Выбор критерия оценки раскрытия продукта синтеза / Г. П. Богатырева, Н.А. Олейник // Сверхтвердые матер. – 1995. – № 1. – С. 65–70.
9. Заявка на корисну модель № U201413036 Україна, МПК С01В 31/06. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г. Д. Ільницька, Н. О. Олійник, Г. А. Базалій, І. М. Зайцева, В. В. Тимошенко, Г. Г. Пюра. – Рішення про видання охоронного документу від 16.03.2015.

Надійшла 28.05.15