

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 ( $\Delta CS$ ) 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.

В этой связи цель настоящей работы – исследовать гидрофильность поверхности микропорошков синтетических алмазов после различных способов обработки их поверхности.

### Методика исследования

Исследовали микропорошки синтетического алмаза различной зернистости. Адсорбционно-структурное и физико-химическое исследования поверхности порошков осуществляли классическим методом адсорбции газов при низкой температуре в соответствии с принципом БЭТ с помощью газоадсорбционных анализаторов NOVA 2200 («Quantachrome», США) и «Accusorb 2100» («Культроникс»), предназначенных для измерения пористости, удельной площади поверхности, радиуса пор и пр.

Степень гидрофильности оценивали по изменению свободной энергии насыщения поверхности порошков парами воды. Адсорбцию паров воды определяли при комнатной температуре и влажности, близкой к 100%. Объем адсорбированной порошками алмаза влаги определяли взвешиванием навески материала до начала эксперимента и через определенные промежутки времени после помещения навески во влажную среду. После прекращения изменения массы навески активные центры поверхности молекулами паров воды насыщаются и адсорбция считается завершенной.

Степень гидрофильности поверхности порошков алмаза оценивали по значению свободной энергии насыщения водой 1 г исследуемого порошка ( $\Delta C_S$ ) (Дж/(моль·г)), которую рассчитывали по формуле

$$\Delta C_S = RTn \ln \frac{P_{\text{парц}}}{P_{\text{нас}}}, \quad (1)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $R=8,31$  Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $n$  – количество молей воды, адсорбированной 1 г исследуемого порошка алмаза;  $P_{\text{парц}}$  – парциальное давление паров воды,

$$P_{\text{парц}} = P_{\text{нас}} - 0,0065(t_c - t_m)P, \quad (2)$$

где  $P_{\text{нас}}$  – давление насыщенных паров воды в условиях эксперимента (справочные данные о давлении паров воды в зависимости от температуры приведены в справочнике химика); 0,0065 – температурный коэффициент, 1/град.;  $t_c$ ,  $t_m$  – показание термометра соответственно «сухого» и «мокрого»;  $P$  – атмосферное давление, мм рт. ст.

Количество молей воды, адсорбированной 1 г исследуемого порошка, определяли по формуле

$$n = \frac{m_2 - m_1}{M_{\text{H}_2\text{O}}(m_1 - m_0)}, \quad (3)$$

где  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  – моль воды (18 г);  $m_0$  – масса высушенного стаканчика (бюкса), г;  $m_1$  – масса стаканчика (бюкса) с высушенным порошком алмаза, г;  $m_2$  – масса стаканчика (бюкса) с порошком алмаза после адсорбции паров воды, г.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследовали гидрофильность поверхности микропорошков синтетического алмаза марки АСМ 5/3. От исследованного порошка методом квартования согласно ДСТУ 3292–95 отобрали пробы массой ( $50 \pm 0,5$ ) г [5].

Предварительно подготовили эксикатор, в котором производится адсорбция паров воды на поверхность порошков алмаза, поместив в него прокаленный до полного удаления влаги хлористый кальций. В сушильном шкафу при температуре ( $150 \pm 10$ ) °С высушили

стеклянные стаканчики (бюксы) с притертыми пробками до постоянной массы (погрешность измерения массы  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г) и охладили в эксикаторе с высушивающим поглотителем - хлористым кальцием до температуры окружающей среды. Затем отобрали от пробы алмаза марки АСМ 5/3 три навески массой по  $(5 \pm 0,5)$  г каждая. Навески взвешивали в стеклянном стаканчике (бюксе). Открытые стеклянные стаканчики (бюксы) с пробами алмаза марки АСМ 5/3 поместили в сушильный шкаф, нагретый до температуры  $(150 \pm 10)$  °С, и высушивали до постоянной массы (2,5–3 часа). Перед каждым взвешиванием стаканчики закрывали крышками и охлаждали в эксикаторе с хлористым кальцием.

Для измерения температуры в объеме эксикатора в заполненный дистиллированной водой резервуар эксикатора вставили пробку с "сухим" термометром. Второй термометр с обернутым марлей резервуаром со ртутью размещали на фарфоровой вставке эксикатора. Конец марли опускали в воду ("мокрый" термометр). Охлажденные открытые стаканчики (бюксы) с исследуемым порошком алмаза марки АСМ 5/3 помещали на фарфоровую вставку эксикатора. Через разные промежутки времени  $(24 \pm 0,25)$  ч стаканчики с порошком алмаза вынимали из эксикатора, предварительно зафиксировав показания "сухого" ( $t_c$ ) и "мокрого" ( $t_m$ ) термометров и барометра ( $P$ ). Стаканчики закрывали крышками и определяли их массу с порошком ( $m_1$ ). Определение массы стаканчиков повторяли до завершения адсорбции, т. е. достижения постоянной массы ( $m_2$ ). Полученные в результате испытания данные приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1.

Таблица 1. Изменение массы проб алмаза марки АСМ 5/3 исходного и после насыщения парами воды

Номер навески	$m_0$ , г	$m_1$ , г	$m_2$ , г	$t_c$ , °С	$t_m$ , °С	Продолжительность обработки, ч
1	57,3040	62,4992	62,5043	16,3	15,5	24
			62,5079	17,9	17,0	48
			62,5094	17,8	16,5	72
			62,5094	17,9	17,0	96
2	58,6385	63,9403	63,9478	16,3	15,5	24
			63,9524	17,9	17,0	48
			63,9546	17,8	16,5	72
			63,9546	17,9	17,0	96
3	57,9057	63,2213	63,2292	16,3	15,5	24
			63,2347	17,9	17,0	48
			63,2371	17,8	16,5	72
			63,2371	17,9	17,0	96

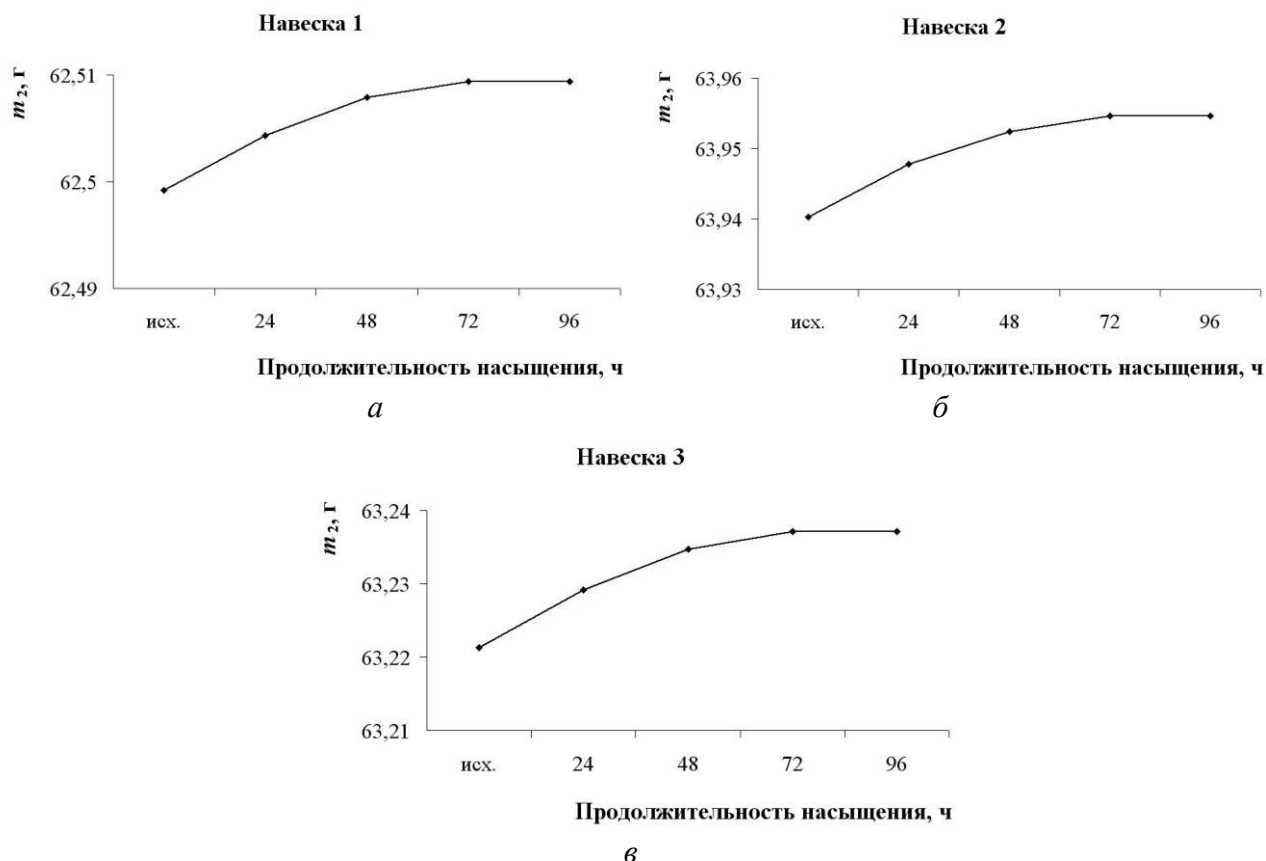


Рис. 1. Зависимости массы проб микропорошка алмаза марки АСМ 5/3 после насыщения их поверхности парами воды от продолжительности насыщения

Из данных табл. 1 и рис. 1 следует, что с увеличением продолжительности поглощения паров воды поверхностью микропорошка алмаза марки АСМ 5/3 увеличивается масса навесок после насыщения парами воды. По истечении 72 ч масса навесок после насыщения парами воды не изменилась, поэтому адсорбции можно считать завершённой.

По барометру определили атмосферное давление  $P=744$  мм рт. ст. и установили по справочной литературе давление насыщенных паров воды в условиях эксперимента в зависимости от температуры:  $P_{\text{нас}}=15,29$  мм рт. ст. Затем по формуле (2) рассчитали парциальное давление  $P_{\text{парц}}=9,0032$  мм рт. ст., по формуле (3) – количество молей адсорбированной воды  $n$  для каждой навески порошка алмаза. Результат определения количества адсорбированного порошком алмаза марки АСМ 5/3 паров воды равен среднему арифметическому трех измерений:

$$n = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{2} \quad (4)$$

Используя полученные экспериментальные и рассчитанные по формуле (1) данные, определили свободную энергию насыщения парами воды микропорошка алмаза марки АСМ 5/3. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свободная энергия насыщения парами воды поверхности микропорошка алмаза марки АСМ 5/3

Номер навески	Объем адсорбированной воды		Давление, мм рт. ст.			Свободная энергия насыщения парами воды, $\Delta C_s$ , Дж/(моль·г)
	г	Количество молей адсорбированной воды, $n$	$P$	$P_{нас}$	$P_{парц}$	
1	0,0102	$1,09 \cdot 10^{-4}$	744	15,29	9,0032	0,45
2	0,0143	$1,50 \cdot 10^{-4}$				0,61
3	0,0158	$1,65 \cdot 10^{-4}$				0,68
Среднее значение	0,0134	$1,41 \cdot 10^{-4}$				0,58

На основании проведенного исследования разработали методику определения гидрофильности порошков сверхтвердых материалов. По разработанной методике оценивали гидрофильность микропорошков синтетических алмазов разной зернистости.

Микропорошок алмаза марки АСМ 5/3 подвергали различным физико-химическим обработкам: жидкофазное окисление поверхности смесью серной и хромовой кислот; расплав гидроксидов калия и нитрита калия; термообработке при температуре 900 °С в токе аргона. После обработок в микропорошках определяли удельную площадь и гидрофильность поверхности по изменению энергии насыщения парами воды. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3. Изменение адсорбционно-структурных характеристик микропорошка алмаза марки АСМ 5/3 после физико-химических воздействий

№ п/п	Вид обработки	Удельная площадь поверхности $S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	Свободная энергия насыщения парами воды $\Delta C_s$ , Дж/(моль·г)
1	Исходный порошок	1,38	0,58
2	Жидкофазное окисление смесью серной и хромовой кислот	2,08	0,87
3	Расплав гидроксидов калия и нитрита калия	0,87	0,36
4	Термообработка при температуре 900 °С в токе аргона	2,04	0,86

Из данных табл. 3 следует, что после различных видов обработок микропорошка алмаза марки АСМ 5/3 гидрофильность ( $\Delta C_s$  - свободная энергия насыщения парами воды) изменяется по-разному. Жидкофазное окисление смесью серной и хромовой кислот приводит к увеличению удельной площади поверхности микропорошка и значительному увеличению его гидрофильности. Вероятно, это обусловлено частичным растравливанием поверхности и появлением на поверхности микропорошка новых адсорбционных центров, способных к образованию водородных связей, что приводит к повышению адсорбции водяного пара. Обработка расплавом щелочей (гидроксидов калия и нитрита калия) снижает гидрофильность микропорошка. При этой обработке удаление поверхностных примесей компенсируется дополнительной адсорбцией кислорода на дефектных участках поверхности,

возникающих при травлении поверхности микропорошка. Термообработка микропорошка при температуре 900 °С в токе аргона приводит к значительному увеличению его гидрофильности. Такого эффекта достигают путем окисления поверхности и увеличения ее площади из-за растрескивания при высокотемпературном нагревании.

В то же время оценивали гидрофильности микропорошков алмаза марки АСМ зернистостью 28/20–5/3. Результаты определения приведены в табл. 4.

Таблица 4. Оценка гидрофильности микропорошков алмаза марки АСМ разной зернистости

№ п/п	Зернистость	Удельная площадь поверхности $S_{уд.}$ , $м^2/г$	Свободная энергия насыщения парами воды $\Delta C_s$ , $Дж/(моль \cdot г)$
1	28/20	0,19	0,098
2	20/14	0,32	0,13
3	14/10	0,51	0,22
4	10/7	0,73	0,34
5	7/5	1,14	0,48
6	5/3	1,38	0,58

Как следует из данных табл. 4, с увеличением удельной площади поверхности микропорошков увеличивается их гидрофильность поверхности. Это проиллюстрировано на рис. 2.

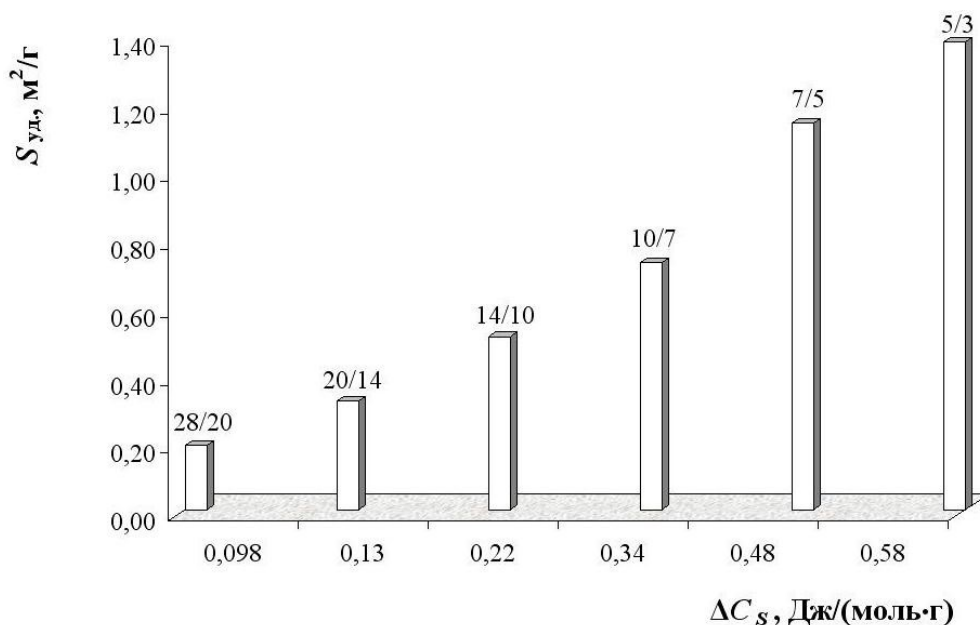


Рис. 2. Диаграмма изменения удельной площади поверхности и гидрофильности поверхности микропорошков синтетических алмазов марки АСМ разной зернистости

Таким образом, согласно результатам анализа экспериментальных данных исследования любое физико-химическое воздействие на микропорошок алмаза марки АСМ (химическое, термическое) приводит к изменению способности поверхности микропорошков синтетического алмаза адсорбировать пары воды.

### **Выводы**

На основании исследований разработали методику определения показателя гидрофильности порошков сверхтвердых материалов. По разработанной методике оценили гидрофильность микропорошков синтетических алмазов разной зернистости. Установили, что чем существенно больше абсолютная свободная энергия насыщения парами воды ( $\Delta C_s$ ) микропорошков синтетических алмазов, тем гидрофильнее их поверхность.

Показали, что с увеличением крупности микропорошков синтетических алмазов снижаются их удельная площадь поверхности и гидрофильность поверхности этих порошков.

*Наведено результати дослідження гідрофільності поверхні мікропорошків синтетичних алмазів. Встановлено, що будь-який фізико-хімічний (хімічний, термічний) вплив на мікропорошок алмазу марки АСМ призводить до зміни здатності поверхні мікропорошків синтетичного алмазу адсорбувати пари води і показано, що збільшення абсолютної вільної енергії насичення парами води ( $\Delta C_s$ ) мікропорошків синтетичних алмазів зумовлює гідрофільнішу їх поверхню.*

**Ключові слова:** мікропорошок синтетичних алмазів, фізико-хімічний вплив, питома площа поверхні, гідрофільність поверхні.

*The results of research of hydrophilicity of surface of micropowders of synthetic diamonds are presented in the article. It has been established that any physico-chemical impact on the diamond micropowder mark ACM (chemical, thermal) causes the change of ability of surface of micropowder of synthetic diamond to adsorb the water vapor, it is shown that the more absolute value of free energy of saturation the water vapor ( $\Delta C_s$ ) of micropowders of synthetic diamonds, the more hydrophilic their surface.*

**Key words:** micropowder of synthetic diamonds, physico-chemical impact, specific surface, hydrophilicity of surface.

### **Литература**

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография: в 6 т. – Синтез алмаза и подобных материалов / под общ. ред. Н.В. Новикова; отв. ред. А.А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2003. – Т. 1. – Вып. 13.
2. Исследование поверхностной активности порошков синтетических алмазов / Г.П. Богатырева, В.Б. Крук, Л.А. Сохина, Г.Г. Пюра // Физико-химические пробл. синтеза сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ АН УССР, 1978. – С. 80–83.
3. Химия поверхности алмаза / В.Г. Алешин, А.А. Смехнов, Г.П. Богатырева, В.Б. Крук; отв. ред. Н.В. Новиков; АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
4. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. / Грег С., Синг К. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
5. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – К.: Держстандарт України, 1996. – 69 с.

*Поступила 29.05.14*