

Инструмент, порошки, пасты

УДК 621.921.34-492.2:539.215

Г. П. Богатырева, Г. А. Петасюк, Г. А. Базалий,
В. С. Шамраева (г. Киев)

К вопросу однородности алмазных микropорошков по морфометрическим характеристикам

Приведены результаты исследования характеристик исходных порошков и продуктов их разделения методом флотации, анализа адекватности средних значений морфометрических характеристик и оценки однородности порошков по системно-критериальному методу. Показано, что в результате сортировки существенно повышается однородность порошков по размерным характеристикам и показателю формы. Установлено, что наибольшей однородностью обладают продукты флотации, чем и объясняется их более высокая абразивная способность. Доказана целесообразность использования флотационного метода разделения как инструмента повышения однородности алмазных микropорошков по морфометрическим характеристикам и эффективность разработанного пакета компьютерно-аналитических методов количественного анализа этих характеристик.

Ключевые слова: алмазные микropорошки, морфометрические характеристики, однородность порошков, продукты флотации.

Введение. Проблема получения однородных по размерным и морфометрическим характеристикам алмазных микropорошков в настоящее время все еще остается нерешенной. Это связано как с несовершенством технологических процессов получения таких порошков, так и с отсутствием надежных методов адекватной количественной оценки степени их однородности.

С другой стороны, промышленность предъявляет все более жесткие требования к качеству порошков. Так, например, при изготовлении инструмента, применяемого для обработки внутренних поверхностей малого диаметра, требуются узкоклассифицированные порошки, т.е. порошки одного размера и желательной изометричной формы, не содержащие крупных и мелких зерен.

Существующие методы контроля алмазных порошков по ДСТУ 3292—95 неэффективны, либо совсем непригодны для проведения сравнительного количественного анализа их качества по различным характеристикам: разме-

ру зерен, их площади, развитости поверхности, форме. В связи с этим в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины проводят работы как по совершенствованию технологии изготовления порошков, так и по разработке новых методов высокоинформативной оценки их морфометрических характеристик.

Целью настоящей работы является исследование процесса разделения микропорошков методом флотации, количественный анализ характеристик исходных порошков и продуктов их разделения, изучение адекватности значений морфометрических характеристик порошков и оценки их однородности по системно-критериальному методу.

Методика экспериментов. Исследования проведены на алмазных микропорошках марки АСМ 40/28. Флотационное разделение осуществляли в растворе соли Мора с использованием в качестве собирателя и пенообразователя жирной кислоты ряда С₇—С₉ [1].

Адсорбционно-структурные характеристики микропорошков определяли на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) [2] — рассчитывали величину удельной поверхности порошков $S_{\text{БЭТ}}$ и общую пористость V_p . Адсорбционный (A) и удельный адсорбционный (A') потенциалы, скрытую теплоту адсорбции азота E , учитывающую одновременно активность поверхностных центров и их число, определяли по формулам

$$A = \frac{RTV_p}{p/p_s}; \quad (1)$$

$$A' = \frac{A}{S_{\text{БЭТ}}}; \quad (2)$$

$$E = RTV_m \ln C_{\text{БЭТ}}, \quad (3)$$

где V_m — объем монослоя азота на поверхности образца; p/p_s — относительное давление (p_s — давление насыщения); $C_{\text{БЭТ}}$ — коэффициент БЭТ, характеризующий физическую связь адсорбата с поверхностью адсорбента; R — газовая постоянная.

Гранулометрические характеристики определяли на лазерном гранулометре “Seishin LMS-30”, абразивную способность, массовую долю примесей, ситовой состав — по методикам ДСТУ 3292—95, морфометрические характеристики — на приборе “DiaInspect.OSM” фирмы “Vollstädt Diamant GmbH” [3]. Этот прибор позволяет в автоматическом режиме определять больше 20 характеристик абразивных порошков по результатам измерения пробы в количестве до 1999 зерен включительно. При выполнении настоящей работы порошки диагностировали по следующим характеристикам: общей площади проекции зерна, периметрам истинного (фактического) и выпуклого его контуров, максимальному и минимальному диаметрам Feret, форм-факторам выпуклого и фактического изображения проекции зерна, эллиптичности (симметричности), Feret-удлинению, шероховатости зерен (табл. 1).

Поскольку эти характеристики относительно новые в сфере диагностики порошков сверхтвердых материалов, приводим краткое описание их физической сущности.

За показатель максимального (минимального) диаметра Feret принимают максимальное (минимальное) расстояние между двумя касательными к контуру проекции зерна, которые параллельные между собой (рис. 1).

Feret-удлинение (характеризует удлиненность зерна) определяют по формуле

$$F_{\text{удл}} = \frac{F_{\text{max}}}{F_{\text{min}}} . \quad (4)$$

Таблица 1. Морфометрические характеристики, определяемые на приборе “DiaInspect.OSM” непосредственно и расчетные

Характеристика			
определяемая на приборе непосредственно		расчетная*	
Минимальный диаметр Feret, мкм	F_{min}	Периметр истинного изображения, мкм	$p_{\text{и}}$
Максимальный диаметр Feret, мкм	F_{max}	Периметр выпуклого изображения, мкм	$p_{\text{в}}$
Компактность (форм-фактор истинного изображения)	$C_{\text{и}}$	Удельный периметр, мкм ⁻¹	$P_{\text{уд}}$
Выпуклость (форм-фактор выпуклого изображения)	$C_{\text{в}}$	Средний размер зерна, мкм	$d_{\text{с}}$
Эллиптичность	El	Эквивалентный диаметр зерна, мкм	$d_{\text{э}}$
Feret-удлинение (аналог коэффициента формы по ДСТУ—3292)	$F_{\text{удл}}$		
Шероховатость (Roughness)	Rg		
Общая площадь проекции частицы, мкм ²	$A_{\text{о}}$		

* Вычисляются по результатам пост-DiaInspect-обработки данных диагностики порошка.

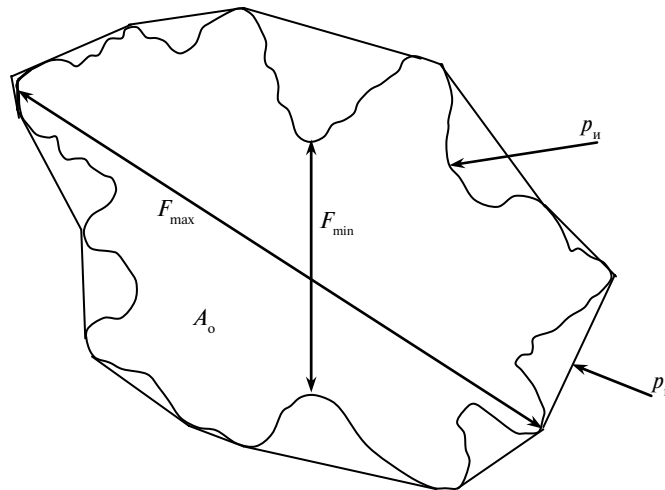


Рис. 1. Проекция абстрактного зерна: общая площадь проекции зерна ($A_{\text{о}}$), периметр выпуклого ($p_{\text{в}}$) и истинного ($p_{\text{и}}$) изображения проекции зерна, диаметр Feret максимальный (F_{max}) и минимальный (F_{min}).

Компактность (форм-фактор истинного изображения) и выпуклость (форм-фактор выпуклого изображения) описывают форму зерна и их вычисляют по формулам (5) и (6) соответственно:

$$C_{\text{и}} = \frac{p_{\text{и}}^2}{4\pi A_0}; \quad (5)$$

$$C_{\text{в}} = \frac{p_{\text{в}}^2}{4\pi A_0}, \quad (6)$$

где $p_{\text{и}}$ и $p_{\text{в}}$ — периметры фактического и выпуклого изображения зерна соответственно, A_0 — площадь проекции фактического его изображения, $\pi = 3,14159\dots$ — математическая константа.

Поскольку периметры $p_{\text{и}}$ и $p_{\text{в}}$ не внесены разработчиками прибора “DiaInspect.OSM” в итоговую xls-таблицу, выдаваемую пользователю по завершении диагностики порошка, то их находят косвенно из формул (5), (6) при известных $C_{\text{и}}$, $C_{\text{в}}$ и A_0 .

Эллиптичность характеризует симметрию проекции, ее вычисляют по зависимости

$$El = \sqrt{\frac{J_{\text{max}}}{J_{\text{min}}}}, \quad (7)$$

где J_{max} , J_{min} — соответственно инвариантные комплексы осевых моментов инерции J_x , J_y относительно осей X , Y прямоугольной системы координат и центробежного момента инерции J_{xy} . Эти инвариантные комплексы выражают через указанные моменты зависимостями [4]

$$J_{\text{max}} = 0,5 \left[J_x + J_y + \sqrt{(J_x - J_y)^2 + 4J_{xy}^2} \right]; \quad (8)$$

$$J_{\text{min}} = 0,5 \left[J_x + J_y - \sqrt{(J_x - J_y)^2 + 4J_{xy}^2} \right].$$

Шероховатость, характеризующую гладкость контура проекции, определяют по зависимости

$$Rg = \frac{p_{\text{и}}}{p_{\text{в}}}. \quad (9)$$

Удельный периметр, как и шероховатость, характеризует гладкость контура проекции и представляет собой отношение фактического периметра проекции зерна к ее площади:

$$P_{\text{уд}} = \frac{p_{\text{и}}}{p_{\text{в}}}. \quad (10)$$

Средний размер зерна d_c и его эквивалентный диаметр d_3 вычисляют по зависимостям

$$d_c = \frac{F_{\text{max}} + F_{\text{min}}}{2}; \quad (11)$$

$$d_3 = 2\sqrt{\frac{A_0}{\pi}}. \quad (12)$$

Перечисленные характеристики описывают величину зерен (F_{max} , F_{min} , d_c , d_3), их форму ($C_{\text{и}}$, $F_{\text{уд}}$, El) и топографию поверхности ($P_{\text{уд}}$, Rg).

Кроме того, на основании данных, полученных в результате диагностики, вычислена внешняя удельная поверхность порошков с использованием разработанного в Институте сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины экстраполяционно-геометрического метода [5], который относится к группе методов, основанных на геометрических измерениях. В его основе лежит 3D-моделирование площади поверхности зерен порошка и их объема. Исходными данными для такого способа измерения служат упоминавшиеся

выше диаметры Feret, периметр и площадь проекции зерен, а также их высота. Высоту зерен определяли на приборе “DiaInspect.OSM” по методике, описанной в [5]. Стабильность значений DiaInspect-характеристик и однородность по ним порошка оценивали по методикам [6, 7].

Результаты и обсуждение. Процесс флотационного разделения основан на различиях энергетического состояния поверхности частиц алмаза. При этом, как показано в предыдущих работах авторов [8], частицы алмаза с более гладкой (менее энергетической) поверхностью адсорбируют аполярные димеры жирной кислоты за счет сил Ван-дер-Ваальса, частицы алмаза с развитой дефектной поверхностью (более энергетической) — полярные димеры за счет “водородной связи”. Вследствие этого более гладкие частицы попадают в пенный продукт флотационного разделения, а шероховатые — в камерный. Присутствие соли Мора увеличивает селективность действия жирной кислоты за счет адсорбции ионов железа на шероховатой поверхности частиц алмаза, что еще более способствует адсорбции полярных димеров и ионов жирной кислоты.

В результате проведения флотационного разделения стандартного алмазного порошка марки АСМ 40/28 в пенный продукт выделено 72,5 % алмаза, в камерный — 27,5 %. В табл. 2 приведены характеристики качества полученных образцов порошка, которые были определены по существующим методикам ДСТУ 3292—95 и на лазерном гранулометре.

Таблица 2. Характеристики качества образцов (пенного и камерного продуктов флотации) алмазного порошка зернистостью 40/28

Образец	Содержание фракций, %			d_c , мкм	Доля примесей, % (по массе)	Абразивная способность	Коэффициент формы K_Φ
	крупная	основная	промежуточная				
Пенный	5	75	20	28,05	0,45	5,98	1,28
Камерный	5	70	25	28,10	0,55	5,49	1,29

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции азота, полученные методом БЭТ, на поверхности образцов алмазного порошка зернистостью 40/28 пенного и камерного продуктов флотации, в табл. 3 — их адсорбционно-структурные характеристики, рассчитанные на основании изотерм.

Таблица 3. Адсорбционно-структурные характеристики образцов (пенного и камерного продуктов флотации) алмазного порошка зернистостью 40/28

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	A , Дж/г	A' , Дж/м ²	E , Дж/г	$S_{БЭТ}$, отн.ед.	V_p , 10 ⁻⁵ мл/г
Пенный	0,170	27,5	161,8	2,189	34,400	41,44
Камерный	0,265	48,5	183,0	4,374	91,426	73,20

Распределение адсорбционного потенциала на поверхности исходного порошка и продуктов флотации (рис. 3) отражает энергетическую активность всей поверхности и ее отдельных участков.

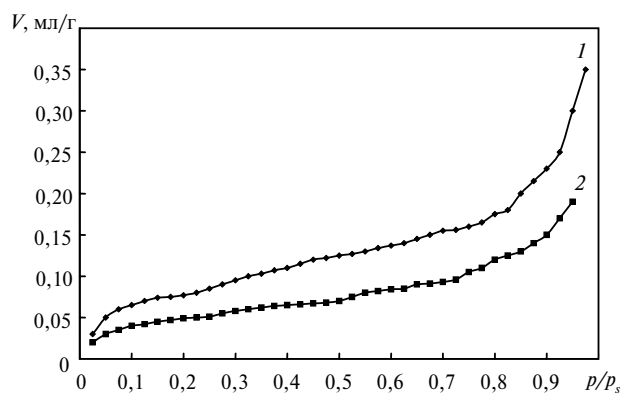


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на поверхности образцов алмазного порошка зернистостью 40/28 камерного (1) и пенного (2) продуктов флотации.

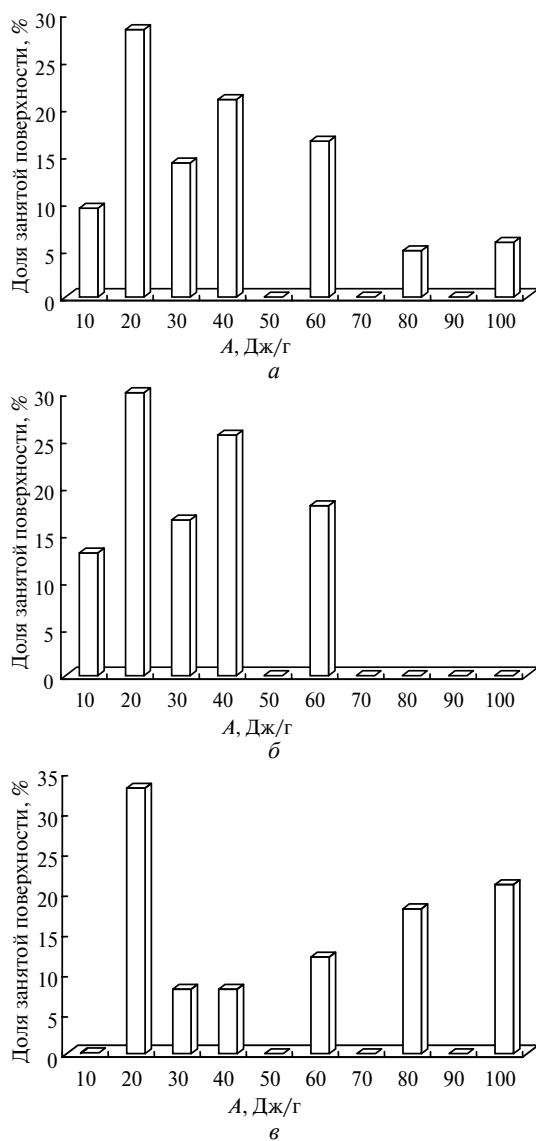


Рис. 3. Распределение адсорбционного потенциала на поверхности исходного алмазного порошка АСМ 40/28 (а), пенного (б) и камерного (в) продуктов флотации.

В табл. 4 приведены гранулометрические характеристики образцов алмазного порошка марки 40/28 (исходного и продуктов флотации), полученные на лазерном гранулометре. Они касаются среднего размера зерен d_c , эквивалентного их диаметра $d_э$, отношения $S_{\text{геом}}$ площади поверхности к объему зерна как шара диаметром $d_э$, а также отношения $S'_{\text{геом}} = S_{\text{геом}}/\rho$, где ρ — плотность синтетического алмаза. Из анализа представленных данных видно, что при одинаковых геометрических размерах (d_c , $S_{\text{геом}}$) у камерного продукта флотации все адсорбционно-структурные характеристики значительно выше, чем у пенного.

Таблица 4. Гранулометрические характеристики образцов алмазного порошка зернистостью 40/28 исходного (стандартный марки АСМ) и продуктов флотации

Образец	Выход, %	d_c , МКМ			$S_{\text{геом}}$, М ² /СМ ³	$S'_{\text{геом}}$, М ² /Г	$d_э$, МКМ
		менее 10 %	менее 50 %	менее 90 %			
Исходный	100,0	19,561	28,150	40,851	0,220	0,063	27
Пенный	72,5	19,485	28,051	40,721	0,221	0,063	27
Камерный	27,5	19,495	28,101	40,831	0,221	0,063	27

Так, значения $S_{\text{БЭТ}}$, A , E пенного продукта флотации в 1,7—2,0 раза, а величина C в 2,7 раза ниже, чем камерного. Учитывая, что значение удельного адсорбционного потенциала A' камерного продукта несколько выше, можно утверждать, что и связь адсорбата с адсорбентом сильнее, и число активных центров значительно больше.

Подтверждением этого вывода служит распределение адсорбционного потенциала алмазного порошка марки АСМ 40/28 и продуктов его флотации (см. рис. 3). Из рисунка видно, что более 80 % поверхности пенного продукта характеризуется значениями адсорбционного потенциала 10—40 Дж/г, в то время как камерный имеет более 50 % активной поверхности с $A = 50—100$ Дж/г.

Эффективность разделительных процессов оценивают обычно по степени извлечения (распределения ε , %) разделяемых компонентов в конечные продукты и рассчитывают по зависимости

$$\varepsilon = \frac{\gamma_n \alpha_{in}}{\alpha_{исх}}, \quad (13)$$

где γ_n — выход продукта разделения, %; α_{in} — содержание компонента i в этом продукте, %; $\alpha_{исх}$ — содержание компонента i в материале, подлежащем разделению, %.

В нашем случае γ_n и γ_k — выход пенного и камерного продуктов флотации (72,5 и 27,5 % соответственно), α_{in} , α_{ik} — содержание зерен пенного и камерного продуктов с величиной адсорбционного потенциала A_i в пенном и камерном продукте соответственно, $\alpha_{исх}$ — содержание зерен с величиной адсорбционного потенциала A_i в исходном порошке марки АСМ 40/28. Из результатов расчетов ε (в % от общего количества в исходном порошке) следует, что основная (до 80 %) масса порошков с низкоэнергетической поверхностью ($A_i < 40$ Дж/г) извлечена в пенный продукт флотации и все 100 % зерен с $A_i > 70$ Дж/г — в камерный (рис. 4).

Исходя из того, что активными центрами на поверхности алмазов при адсорбции азота являются, в основном, дефекты поверхности в виде выступов,

шероховатостей, ямок травления, выходов включений, то поверхность пенного и камерного продуктов должна отличаться топографией.

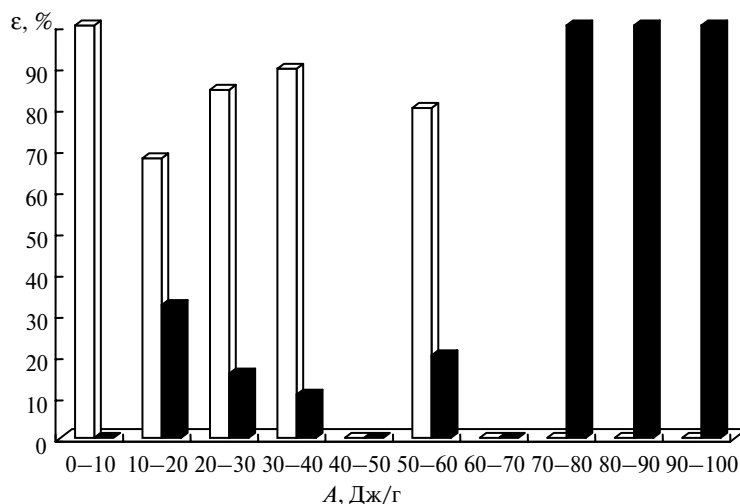


Рис. 4. Распределение участков поверхности порошка с различной величиной адсорбционного потенциала по поверхности пенного (□) и камерного (■) продуктов флотации.

Однако существующие методы анализа (см. табл. 2, 4) не дают возможности зафиксировать эти различия. В связи с этим были проведены измерения морфометрических характеристик исследуемых образцов алмазных порошков на приборе “DialInspect.OSM”.

В ходе анализа было установлено распределение среднего диаметра зерен исходного микропорошка марки АСМ 40/28 и продуктов флотации, определены основные морфометрические характеристики и произведена количественная оценка адекватности полученных значений (табл. 5, рис. 5).

Таблица 5. Результаты определения и оценки характеристик микропорошков АСМ 40/28

Характеристика	Исходный			Камерный			Пенный		
	Значение	Показатели адекватности		Значение	Показатели адекватности		Значение	Показатели адекватности	
		u	$i_{ст}$		u	$i_{ст}$		u	$i_{ст}$
F_{min}	21,16	0,512	0,148	27,96	0,666	0,305	28,51	0,688	0,364
F_{max}	30,07	0,499	0,142	39,48	0,641	0,296	39,96	0,654	0,347
$F_{удл}$	1,44	0,451	0,366	1,43	0,364	0,391	1,42	0,362	0,376
$K_{ф}$ по ДСТУ 3292—95	1,27	0,460	0,389	1,29	0,418	0,450	1,28	0,417	0,478
$d_{с}$, мкм	25,62	0,552	0,148	33,72	0,698	0,305	34,23	0,736	0,362
$d_{з}$, мкм	24,00	0,554	0,151	31,39	0,707	0,314	31,96	0,740	0,371
$C_{и}$	1,3329	0,6497	0,4281	1,3442	0,5383	0,4413	1,3339	0,5875	0,5620
El	1,38	0,399	0,261	1,41	0,299	0,296	1,39	0,312	0,321
Rg	1,0604	0,713	0,852	1,0586	0,737	0,848	1,0574	0,761	0,842
$p_{и}$, мкм	87,2	0,506	0,145	114,35	0,616	0,289	116,00	0,664	0,333
$A_{о}$, мкм ²	568,0	0,326	0,027	816,0	0,538	0,127	822,0	0,587	0,211

Таблица 5. (Продолжение.)

$P_{уд}$ 1/мкм	0,3088	0,450	0,105	0,1687	0,448	0,103	0,1510	0,448	0,124
U с $F_{уд}$		0,458			0,522			0,546	
U с $K_{ф}$		0,460			0,529			0,554	
Внешняя удельная поверхность, m^2/kg	389,3			190,22			164,71		
Абразивная способность	5,15			5,49			5,98		

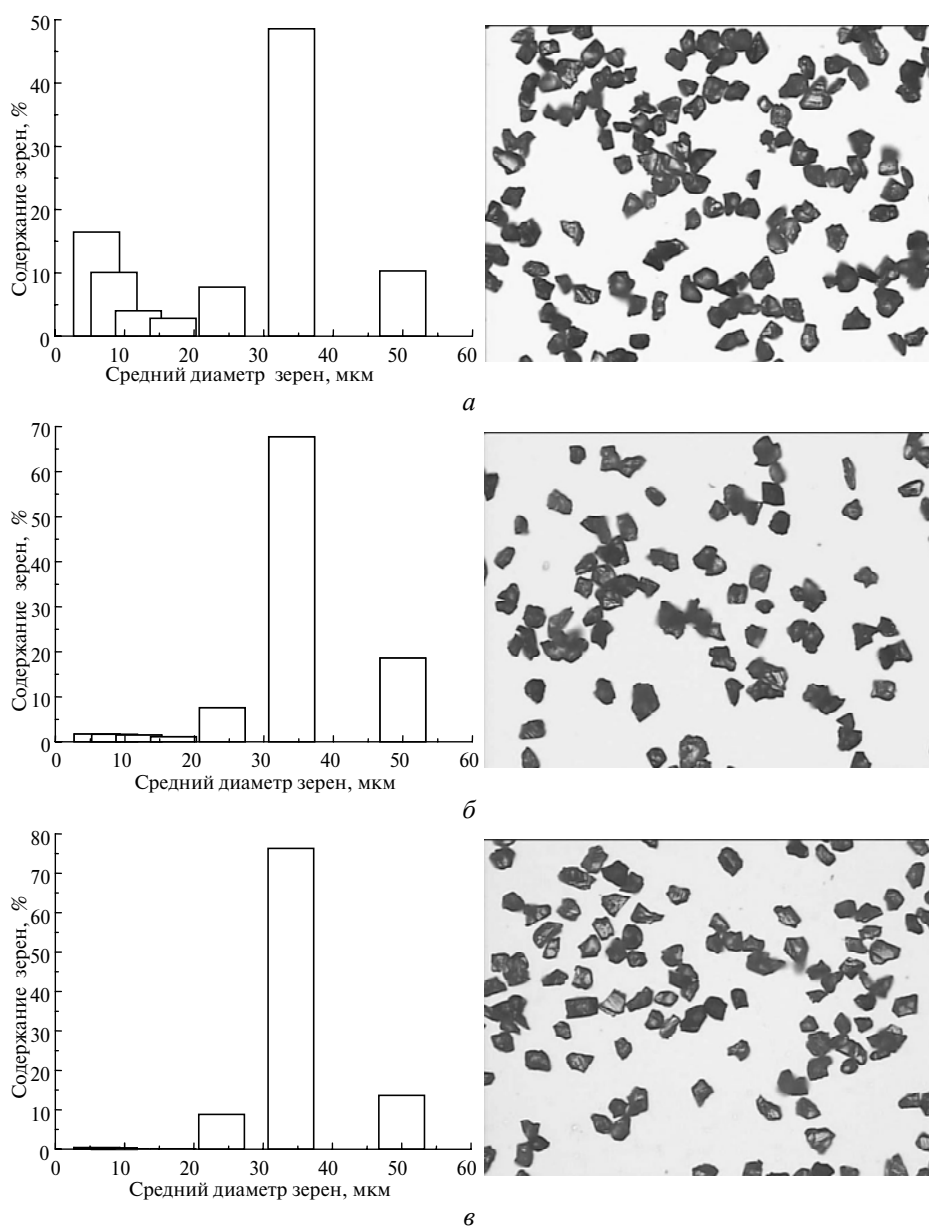


Рис. 5. Гистограммы распределения среднего диаметра зерен исходного микропорошка марки АСМ 40/28 (а) и порошков, полученных методом флотационного разделения (камерного (б) и пенного (в) продуктов) по размерным интервалам его значений.

В табл. 5 приведены также показатели адекватности значений исследуемых характеристик по критериям стабильности $i_{ст}$ и однородности u , обобщенный показатель однородности U в двух вариантах, значения внешней удельной поверхности и абразивной способности каждого из трех образцов порошка.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что по морфометрическим характеристикам продукты флотации значительно отличаются от исходного порошка по таким показателям, как средний диаметр d_c , эллипсность El , удельный периметр $P_{уд}$, а также по показателям однородности $F_{удл}$ и $K_{ф}$. Эти отличия и обеспечивают более высокие значения абразивной способности пенного и камерного продуктов флотации. Разница морфометрических характеристик пенного и камерного продуктов менее существенна. Однако такие показатели, как El и $P_{уд}$, свидетельствующие о форме зерен и развитости поверхности, у камерного продукта выше. Эти результаты хорошо согласуются с адсорбционно-структурными характеристиками — адсорбционным и удельным адсорбционным потенциалами, значениями E и $S_{БЭТ}$, учитывающими активность поверхностных центров и их число.

В результате сортировки существенно повысилась и однородность порошка по размерным характеристикам и коэффициенту формы $K_{ф}$ (см. табл. 5, рис. 5). Причем наибольшей однородностью обладает пенный продукт флотации, что и объясняет его более высокую абразивную способность.

Выводы

Показано, что у пенного продукта флотации значения $S_{БЭТ}$, A , E в 1,7—2,0 раза, а величина $S_{БЭТ}$ в 2,7 раза ниже, чем у камерного. Основная масса (до 80 %) порошков с низкоэнергетической поверхностью ($A < 40$ Дж/г) извлечена в пенный продукт флотации и все 100 % зерен с $A > 70$ Дж/г — в камерный продукт.

Оценка однородности порошков по системно-критериальному методу показала, что в результате сортировки существенно повысилась их однородность по размерным характеристикам и показателю формы. Поверхность пенного и камерного продуктов отличается не только морфологией, но и топографией.

Установлено, что продукты флотационного разделения обладают большей однородностью и высокой абразивной способностью.

Полученные данные подтверждают целесообразность использования флотационного метода разделения как инструмента повышения однородности алмазных микропорошков по морфометрическим характеристикам, а также эффективность разработанного пакета компьютерно-аналитических методов количественного анализа этих характеристик.

1. Богатырева Г. П. Сортировка алмазов по прочности флотацией // Синт. алмазы. — 1972. — Вып. 3. — С. 23—25.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1970. — 408 с.
3. List E., Frenzel J., Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders // Industrial Diamond Review. — 2006. — N 1. — P. 42—47.
4. Сопротивление материалов / Под общ. Ред. Г. С. Писаренко. — Киев: Вища школа, 1979. — 696 с.
5. Петасюк Г. А., Богатырева Г. П. Экстраполяционно-аналитический метод определения удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов // Сверхтв. материалы. — 2007. — № 6. — С. 65—76.
6. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов,

определяемых на видео-компьютерных диагностических комплексах // Там же. — 2005. — № 3. — С. 73—85.

7. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. Методика определения показателей однородности порошков синтетического алмаза на основе системно-критериального подхода // Инструментальный світ. — 2006. — № 3 (31). — С. 4—6.
8. Богатырева Г. П., Гатилова Е. Г. О механизме взаимодействия жирных кислот C_7-C_9 с поверхностью синтетических алмазов // Синт. алмазы. — 1972. — Вып. 6. — С. 39—42.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 01.12.08