

УДК 550.4.02:553.81+541.16+541.18.053:53.096

## Аномальное влияние графита на степень износа медных мелющих тел механохимического реактора\*

Ф. Х. УРАКАЕВ, Ю. М. БОРЗДОВ, Е. И. ПЕТРУШИН, В. С. ШЕВЧЕНКО, Н. П. ПОХИЛЕНКО

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: urakaev@igm.nsc.ru*

### Аннотация

Количественно исследовано аномальное влияние графита на степень износа медной фурнитуры мелющих тел. Показано, что в процессе механической активации системы алмаз – графит – кремний с применением медного материала мелющих тел образуются медьсодержащие полупродукты и устойчивые покрытия на поверхности мелющих тел.

**Ключевые слова:** алмаз, механическая активация, механохимические реакторы, мелющие тела, абразивно-реакционный износ, влияние графита

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–3] мы подробно рассмотрели феноменологию и прикладные аспекты абразивно-реакционного износа (АРИ) обрабатываемых веществ [1] и материала мелющих тел [2, 3] в планетарных мельницах. Прикладное значение наноразмерного АРИ наиболее ярко проявляется при использовании алмаза в качестве абразивного материала [2–5]. С другой стороны, такие вещества, как алмаз, графит и кремний, обладают рядом уникальных свойств и широко применяются в разных областях [4, 5]. Например, алмаз характеризуется самыми высокими абразивными и теплопроводными свойствами. Графит служит основой для многих функциональных материалов, в том числе смазочных, а на кристаллах кремния базируется вся электроника. Актуальна и проблема переработки некондиционного природного алмаза и отходов производства кремния в высокотехнологичные материалы и покрытия различного функционального назначения. При разработке новых АРИ-технологий по-

лучения функциональных материалов принципиален такой аспект, как износ материала в механохимических реакторах.

В работе [5] нами впервые отмечено влияние графита на ускорение износа медного материала мелющих тел в процессе механической активации (МА) смеси алмаз – графит. В настоящей работе на примере МА системы алмаз – графит – кремний с использованием медной фурнитуры мелющих тел планетарной мельницы Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) количественно исследовано влияние графита на ускорение степени износа медного материала мелющих тел.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для МА применялась программируемая планетарная мономельница Pulverisette 6 со специально изготовленными дюралевыми барабанами с уплотнениями из вакуумной резины. Для облицовки внутренних стенок барабанов и подготовки подвижных мелющих тел использовались медные листы толщиной 3, 2 и 1 мм, подвергнутые отжигу в вакууме. Из листов толщиной 2 и 1 мм изготавливались внутренние обечайки, а из листа толщиной 3 мм – крышки, обечайки и подвижные ме-

\* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

лющие тела в форме параллелепипедов со средними размерами  $6 \times 6 \times 3$  мм. Перед облицовкой поверхность медной фурнитуры очищали последовательной обработкой азотной кислотой и деионизованной водой. После облицовки внутренние размеры барабанов были следующими: высота 7.4 см, диаметр 8.0 см, вместимость  $370 \text{ см}^3$ . Перед проведением опытов производилась обкатка медных подвижных мелющих тел до приобретения ими формы вытянутых или сплюснутых эллипсоидов вращения [6]. Одновременно осуществлялась заделка медных листовых швов по следующей программе обработки в мельнице (с переверотом барабана при каждой указанной частоте вращения водила):

–  $280 \text{ мин}^{-1}$ , время МА 7 мин, пауза 1 мин, реверс (обратное вращение водила), два повтора, общее время МА 28 мин;

–  $350 \text{ мин}^{-1}$ , МА 4 мин, пауза 1 мин, реверс, два повтора, общее время МА 16 мин;

–  $420 \text{ мин}^{-1}$ , МА 2 мин, пауза 1 мин, реверс, два повтора, общее время МА 8 мин;

–  $490 \text{ мин}^{-1}$ , МА 1 мин, пауза 1 мин, реверс, два повтора, общее время МА 4 мин. Суммарное время обкатки составляло 56 мин.

В качестве исходных абразивных материалов использовались алмазный природный микропорошок (ГОСТ 9206–80, номинальный размер 1.5–0.5 мкм, суммарное содержание примесей не более 1 мас. %), особо чистые порошковые графит марки МГ-ОСЧ [7] и графит фирмы Alfa Aesar с чистотой 99.9995 %, а также карбонильный кремний. Для корректного сопоставления результатов опытов выбран единый режим МА всех изученных систем:

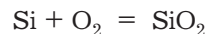
–  $280 \text{ мин}^{-1}$ , МА 7 мин, пауза 1 мин, реверс, один повтор, общее время МА 14 мин;  $350 \text{ мин}^{-1}$  при предыдущих условиях; переверот барабана и повтор условий; общее время обработки 56 мин;

– МА 2 мин в тех же условиях при частоте вращения  $420$  и  $490 \text{ мин}^{-1}$ ;  $560 \text{ мин}^{-1}$ , пауза 1 мин, реверс, один повтор, общее время МА 4 мин; переверот барабана и повторение указанных условий; общее время обработки 64 мин.

Таким образом, итоговое время МА составляло 120 мин. Переверот барабана обеспечивал равномерный износ медной фурнитуры мелющих тел. Полученные после МА образ-

цы изучались стандартным методом рентгенофазового анализа (РФА) [1–5, 8, 9]. В качестве эталона (Стандарт, Ст.) использовался карбонильный кремний.

Степень износа и, как следствие, количественный состав композитов определялись весовым методом как по разности масс медной фурнитуры мелющих тел до и после проведения опыта, так и путем пиролиза образцов в атмосферных условиях. При нагреве до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  алмаз и графит выгорают, а кремний и медь окисляются по реакциям



Например, если взять навеску  $m$  медно-кремниевый композита, то

$$m = m_{\text{Si}} + m_{\text{Cu}}$$

После протекания реакций окисления масса образца возрастет до  $m^*$ :

$$m^* = (m_{\text{Si}}M_{\text{SiO}_2}/M_{\text{Si}}) + (m_{\text{Cu}}M_{\text{CuO}}/M_{\text{Cu}})$$

где  $M$  – молекулярные массы соответствующих реагентов. Подставляя

$$m_{\text{Cu}} = m - m_{\text{Si}}$$

определяем содержание кремния в образце:

$$m_{\text{Si}} = M_{\text{Si}}(m^*M_{\text{Cu}} - mM_{\text{CuO}})/(M_{\text{SiO}_2}M_{\text{Cu}} - M_{\text{Si}}M_{\text{CuO}})$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных опытов по механоактивации ряда систем с использованием медной фурнитуры мелющих тел получены следующие результаты.

**Алмаз.** Навеска составляла 4.192 г. Загрузка медных мелющих тел  $m_{\text{Cu}} = 132.583$  г, число мелющих тел  $N = 146$ , средний радиус  $R = (3m_{\text{Cu}}/4N\pi\rho)^{1/3} = 0.289$  см, где  $\rho = 8.960$  г/см<sup>3</sup> – плотность меди. После опыта масса мелющих тел равна 132.339 г. Масса медной листовой обечайки толщиной 1 мм до опыта составляла 120.286 г, после опыта – 119.962 г. Исходные массы медных крышек были 135.923 и 133.599 г, после опыта – 136.069 и 133.768 г соответственно. Таким образом, уменьшение массы медной фурнитуры после опыта составило всего 0.253 г.

После завершения МА извлечено 3.794 г медно-алмазного порошкового полупродукта (композита); получено очень прочное медно-алмазное покрытие серого цвета на поверхности медной обечайки. На рис. 1 представле-

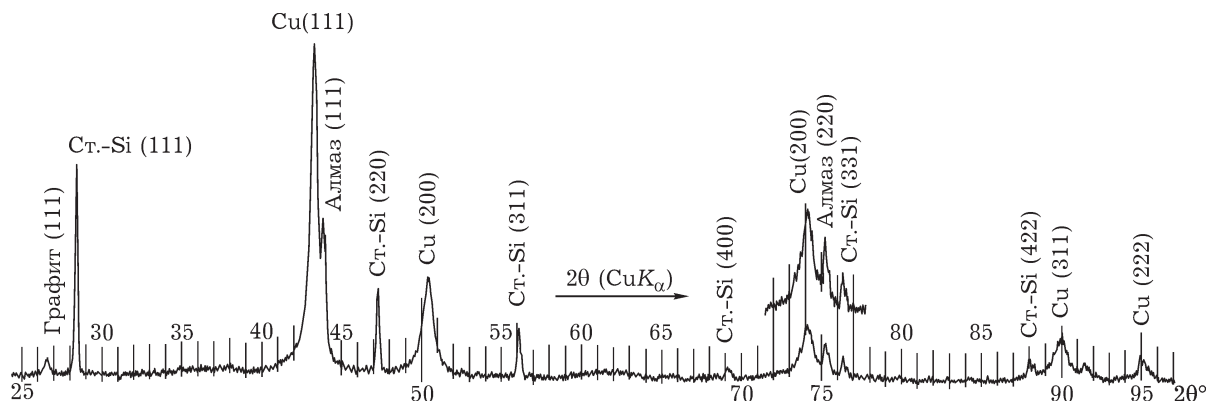


Рис. 1. Данные РФА медно-алмазного композита в интервале 25–97° углов отражения  $2\theta(\text{CuK}\alpha)$  и линии эталона (Ст. – карбонильный кремний). В интервале углов  $2\theta = 72\text{--}77^\circ$  показаны линии, полученные при усилении сигнала датчика.

ны данные РФА образца композита, снятого совместно с растертым порошком эталона (содержание Ст. 12 %). Появление линий графита связано с частичной графитизацией алмаза в процессе МА, протекающей на ударно-фрикционных контактах частиц при температурах выше 1000 °С [5, 10, 11].

Для определения микродеформаций  $\epsilon$  и размеров блоков  $D$  когерентного рассеяния частиц (кристаллитов) меди (Cu), алмаза ( $_{\text{ал}}$ ) и графита ( $_{\text{гр}}$ ) в композите использованы методы работ [8, 9]. В результате обработки данных рис. 1 получены следующие результаты:  $D_{\text{Cu}} = 246 \text{ \AA} \approx 25 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{Cu}} = 0.0021$  (0.21 %), по отдельным рефлексам  $D_{\text{ал}}(220) \approx 38 \text{ нм}$ ;  $D_{\text{гр}}(111) \approx 24 \text{ нм}$ . Содержание меди в композите равно 63.3 мас. %. Следовательно, недостающее количество алмаза ( $\approx 2.8 \text{ г}$ ) затрачено на покрытие поверхности мелющих тел. Это объясняет столь незначительную убыль массы мелющих тел (0.253 г).

**Графит.** Использован графит фирмы Alfa Aesar, навеска 5.090 г. Характеристики медных мелющих тел:  $m_{\text{Cu}} = 128.953 \text{ г}$ ,  $N = 144$ ,  $R = 0.288 \text{ см}$ . После МА масса мелющих тел составила 128.591 г. Исходная масса обечайки (лист толщиной 1 мм) равна 119.892 г, после МА – 119.169 г; массы крышек до опыта составляли 142.577 и 134.659 г, а после МА – 142.440 и 134.574 г соответственно. Уменьшение массы медных мелющих тел после опыта равно 1.307 г. После завершения МА извлечено 6.237 г медно-графитового композита и получено медно-графитовое покрытие маслянисто-черного цвета на поверхности

медной обечайки. После обработки данных РФА получено:  $D_{\text{гр}} = 380 \text{ \AA} \approx 38 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{гр}} = 0.0008$  (0.08 %),  $D_{\text{Cu}}(111) \approx 20 \text{ нм}$ . Содержание меди в композите составило 32.5 мас. %. Недостающее количество графита ( $\approx 0.9 \text{ г}$ ) ушло на покрытие поверхности мелющих тел.

**Кремний.** Навеска материала составляла 3.100 г. Характеристики медных мелющих тел:  $m_{\text{Cu}} = 77.565 \text{ г}$ ,  $N = 99$ ,  $R = 0.275 \text{ см}$ . После МА разность масс мелющих тел составила: для крышек 0.090 г, для обечайки 0.103 г, для мелющих тел – 0.060 г; суммарное уменьшение равно 0.133 г. Для кремния характерна очень высокая способность к футеровке поверхности мелющих тел, поэтому извлечено всего 2.667 г медно-кремниевый композит, но зато получено прочное покрытие на поверхности медной обечайки, очень похожее на медно-алмазное. Содержание меди в композите определено как 47.5 мас. %, недостающее количество кремния ( $\approx 1.7 \text{ г}$ ) затрачено на покрытие поверхности мелющих тел. При обработке данных РФА получены следующие результаты:  $D_{\text{Si}} = 462 \text{ \AA} \approx 46 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{Si}} = 0.0020$  (0.2 %),  $D_{\text{Cu}}(111) \approx 34 \text{ нм}$ .

Следует отметить, что, несмотря на несопоставимые значения твердости графита по сравнению с алмазом и кремнием, их абразивные свойства похожи. Это обусловлено высокой способностью твердых частиц к наклепу поверхностей, которая и определяет их устойчивость к износу.

**Система алмаз (2.833 г) – графит (2.902 г).** Использован графит фирмы Alfa Aesar. Характеристики медных мелющих тел:  $m_{\text{Cu}} =$

166.155 г,  $N = 193$ ,  $R = 0.284$  см. После МА масса мелющих тел составила 135.903 г (разность масс 30.252 г). Масса листовой обечайки толщиной 1 мм до опыта составила 109.288 г, после МА – 89.403 г (разность 19.885 г); исходные массы крышек – 142.440 и 134.575 г, после МА – 141.857 и 133.879 г соответственно (разность масс равна 1.279 г). Суммарное уменьшение массы медных мелющих тел в этом опыте оказалось максимальным и составило 51.416 г. Извлечено 56.933 г медно-алмазно-графитового композита (тяжелый порошок с медным отливом). Содержание меди в композите по гравиметрии составило 0.899, или 89.9 %. Содержание меди, определенное по методу пиролиза, оказалось равным 92.4 %. Таким образом, недостающее количество алмазно-графитовой смеси ( $\approx 1.4$  г) ушло на покрытие поверхности мелющих тел. Обработка данных РФА дает следующие результаты:  $D_{Cu} = 352 \text{ \AA} \approx 35 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{Cu} = 0.0022$  (0.22 %),  $D_{гр}(111) \approx 26 \text{ нм}$ .

Этот опыт показал, что добавка графита существенным образом изменяет абразивные свойства алмаза (более чем на порядок по сравнению с опытом по МА только алмаза). В этой связи количественное изучение ускорения износа медного материала мелющих тел продолжено еще на двух абразивных системах, но с использованием уже отечественной марки графита МГ-ОСЧ. В отличие от предыдущих опытов, где были получены покрытия на съемных листовых обечайках толщиной 1 мм, здесь использовались барабаны со стационарными обечайками из медного листа толщиной 3 мм. Количественная степень износа оп-

ределялась по измерениям массы мелющих тел, крышек и полученного композита.

**Система алмаз (10.244 г) – графит (10.128 г).** Характеристики медных мелющих тел:  $m_{Cu} = 251.704$  г,  $N = 393$ ,  $R = 0.257$  см. После МА масса мелющих тел составила 204.302 г. Износ только медных подвижных мелющих тел достигал 47.402 г; извлечено 98.488 г медно-алмазно-графитового композита, износ медных крышек и обечайки составил как минимум 30.714 г. С помощью гравиметрии определен состав композита, мас. %: алмаз 10.4, графит 10.3, медь 79.3. Содержание меди по методу пиролиза равно 80.5 мас. %. Недостающее количество алмазно-графитовой смеси ( $\approx 1.2$  г) ушло на покрытие поверхности мелющих тел. После обработки данных РФА получено:  $D_{Cu} = 243 \text{ \AA} \approx 24 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{Cu} = 0.0011$  (0.11 %),  $D_{гр}(111) \approx 34 \text{ нм}$ .

**Система алмаз (4.917 г) – графит (5.418 г) – кремний (5.715 г).** Характеристики мелющих тел:  $m_{Cu} = 191.869$  г,  $N = 299$ ,  $R = 0.258$  см. После МА масса мелющих тел составила 154.862 г. Износ медных подвижных мелющих тел равен 37.007 г. Извлечено 99.111 г композита (маслянистый порошок с коричневатым отливом). Следовательно, износ медных крышек и обечайки составил как минимум 46.044 г. Определенный по гравиметрии состав композита, мас. %: алмаз 4.96, графит 5.47, кремний 5.77, медь 83.8. Содержание меди по методу пиролиза равно 84.7 мас. %. Недостающее количество алмазно-графитово-кремниевой смеси ( $\approx 0.9$  г) ушло на покрытие поверхности мелющих тел.

После обработки данных рис. 2 получено:  $D_{Cu} = 440 \text{ \AA} \approx 44 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{Cu} = 0.0025$  (0.25 %), а

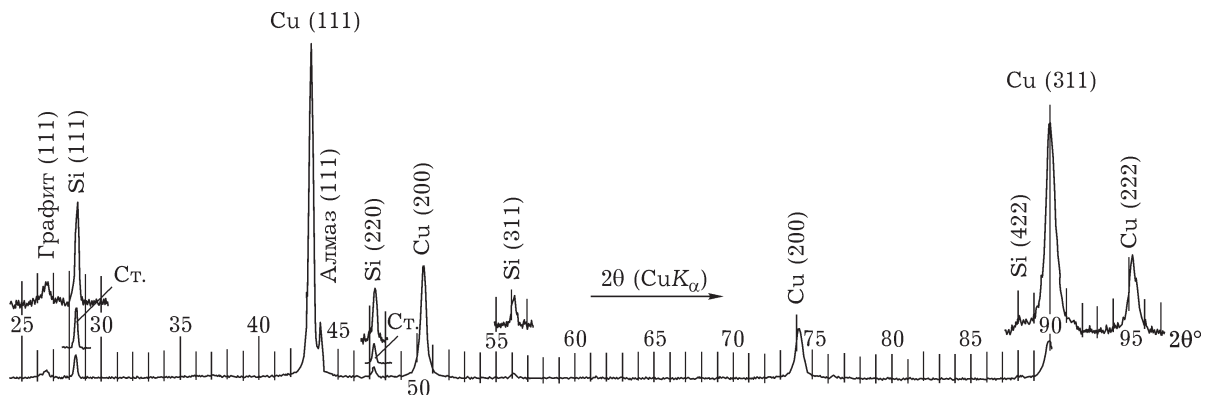


Рис. 2. Рефлексы РФА медно-алмазно-графитово-кремниевый композита в интервале 25–97° углов отражения  $2\theta(\text{CuK}\alpha)$  и линии эталона (Ст.). В интервалах углов 25–30, 47–48, 55–57 и 87–97° дополнительно показаны линии, полученные при усилении сигнала.

ТАБЛИЦА 1

Количественные данные по износу материала в ходе МА изученных систем, г

Номер опыта	Система	Износ				Получено композита*	Ушло на покрытие**
		мелющих тел	крышек	обечайки	общий		
1	Алмаз	0.244	-0.315	0.324	0.253	3.794	2.8
2	Графит	0.362	0.222	0.723	1.307	6.237	0.9
3	Кремний	-0.060	0.090	0.103	0.133	2.667	1.7
4	Алмаз – графит	30.252	1.279	19.885	51.416	56.933	1.4
5	То же	47.402	1.536	29.178	78.116	98.488	1.2
6	Алмаз – графит – кремний	37.007	3.223	42.821	83.051	99.111	0.9

\* Масса извлеченного полупродукта – порошкового медьсодержащего нанокompозита.

\*\* Общая масса компонентов МА-системы, затраченная на образование покрытия на поверхности мелющих тел.

по отдельным рефлексам  $D_{\text{гр}}(111) \approx 24$  нм,  $D_{\text{Si}}(111) \approx 56$  нм,  $D_{\text{Si}}(220) \approx 52$  нм.

Нужно отметить, что в случае МА этой системы износ мелющих тел (37.007 г) меньше суммарного износа крышек и обечайки (46.044 г). Напротив, для системы алмаз – графит износ мелющих тел превышает суммарный износ крышек и обечайки. В табл. 1 обобщены данные по износу материала в ходе МА изученных систем. Видно, что масса мелющих тел в результате МА может даже возрасти (опыт № 1 – крышки, № 3 – подвижных тел); износ обечайки существенно превосходит износ крышек, добавка графита (опыты № 4–6) обеспечивает аномальное увеличение износа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что в присутствии графита износ медных мелющих тел ускоряется почти на два порядка. Это открывает хорошие перспективы для создания малотоннажной технологии производства нанокompозитов и функциональных изделий на их основе, например высокотеплопроводных кулеров, подложек для электронной техники, узлов трения и опор скольжения. Данный факт представляет научный и практический интерес и требует даль-

нейших исследований, результаты которых позволят целенаправленно конструировать и применять механохимические реакторы и промышленные измельчительные устройства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Urakaev F. Kh. // *Int. J. Computational Mater. Sci. Surf. Eng.* 2011. Vol. 4, No. 4. P. 347–373.
- 2 Urakaev F. Kh., Shevchenko V. S. // *KONA*. 2007. No. 25. P. 162–179.
- 3 Urakaev F. Kh. // *Int. J. Mineral Proc.* 2009. Vol. 92, Issue 1–2. P. 58–66.
- 4 Urakaev F. Kh., Shevchenko V. S., Pokhilenko N. P. // *Mendelev Comm.* 2010. Vol. 20, Issue 2. P. 95–97.
- 5 Urakaev F. Kh., Ketegenov T. A., Borzdov Yu. M., Savchenko I. V., Shevchenko V. S., Stankus S. V., Uvarov N. F., Pokhilenko N. P. // *Acta Phys. Polonica A*. 2010. Vol. 117, No. 5. P. 873–877.
- 6 Уракаев Ф. Х., Шевченко В. С., Катранова З. А., Кетегенов Т. А. // *Материаловедение*. 2007. № 3. С. 13–17.
- 7 Андреев Л. А., Новикова Е. А., Полушин Н. И., Поздняков А. А., Яковцова С. М. // *Сверхтвердые материалы: Сб. науч. тр. НИЛ ВТМ МИСиС. М.: Учеба, МИСиС*, 2001. С. 39–65.
- 8 Штерцер А. А., Дерибас А. А., Симонов П. А., Филимонок В. Н. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2004. № 9. С. 13–19.
- 9 Boytsov O., Bernard F., Gaffet E., Champion Y., Ustinov A. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 2. С. 131–136.
- 10 Суров Д. В., Ломовский О. И., Болдырев В. В. // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42, № 2. С. 151–155.
- 11 Urakaev F. Kh., Boldyrev V. V. // *Powder Technol.* 2000. Vol. 107, Issue 1–2. P. 93–107.