

Стан поверхні та структура наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою марганцевих гранул

Є. Г. Афтанділянц, доктор технічних наук, aftyev@hotmail.com

К. Г. Лопатько, доктор технічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Наведено результати дослідження структури та стану поверхні наночастинок, отриманих в процесі електроіскрової обробки гранул марганцю у воді. Встановлено, що утворюються багат шарові наночастинок оксидів марганцю. В об'ємі знаходиться Mn_3O_4 , оточений оксидами Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO , більша частина з яких це MnO .

Ключові слова: електроіскрова обробка, наночастинок, металеві гранули, температура плавлення, кристалізація.

Структура наночастинок і стан їх поверхні суттєво залежать від метода отримання. Серед численних методів одержання металевих наночастинок електроіскрова обробка гранул в рідині [1 – 3] дозволяє отримувати нанооб'єкти при високих температурах, тисках і швидкостях охолодження, тобто наночастинок з високою енергонасиченістю та широким спектром структурних станів і властивостей.

Шляхом оптичної емісійної спектроскопії електроіскрового розряду встановлено, що залежно від матеріалу вихідних металевих гранул, максимальна температура в каналі розряду змінюється від 10000 до 12000 °C [4].

Термодинамічний аналіз впливу температури на дисоціацію води і продуктів її електролізу показав, що процес електроіскрової обробки металів у воді супроводжується розкладанням води на окислювачі O , O_2 , H_2O , OH і відновники H_2 , H [4].

Залежно від параметрів процесу отримання наночастинок може спостерігатися, як окислення, так і відновлення продуктів електроіскрової ерозії. При цьому на поверхні наночастинок можуть адсорбуватися кисень, водень або сполуки, що їх містять. Можлива спільна або роздільна реалізація процесів десорбції з поверхні адсорбованих елементів і фаз, окислення і відновлення поверхні наночастинок.

Враховуючи високу енергонасиченість наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою металевих гранул в рідині, представляло інтерес дослідити стан поверхні та структуру наночастинок, що отримуються в процесі використання в якості вихідних матеріалів гранул марганцю.

Об'єктом дослідження були наночастинок, отримані в процесі електроіскрової обробки марганцевих гранул в воді по методикам, наведеним

в роботах [1 – 3]. Хімічний склад марганцевих гранул та електродів наступний (% мас. частка): 0,06 С, 0,10 Р, 0,10 S, решта – Mn. Виділення частинок з отриманих колоїдних розчинів здійснювали шляхом сушіння крапель розчинів на пластинах кришталевого кварцу. Розмір, форму і хімічний склад частинок визначали з використанням скануючих електронних мікроскопів Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и Hitachi SU8000. Дослідження структури проводили на електронному мікроскопі JEM-3010 JEOL з мультіскануючою камерою GATAN Orius SC200D. Фазовий склад досліджували методом рентгенівської дифракції в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Хімічний склад поверхні наночастинок вивчали методами високовуглової темнопольної мікроскопії (HAADF) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі ЕС-2401. Глибина аналізу поверхні ≤ 10 атомних шарів.

Встановлено, що електроіскрова обробка марганцевих гранул у воді призводить до утворення наночастинок довжиною від 18 до 28 нм, шириною від 18 до 24 нм з коефіцієнтом форми від 1,0 до 1,2 при середньому значенні 23 нм, 22 нм 1,1, відповідно (рис. 1 а, б). Висококутова темнопольна мікроскопія наночастинок у хвилях міді (рис. 1 в) та кисню (рис. 1 г)

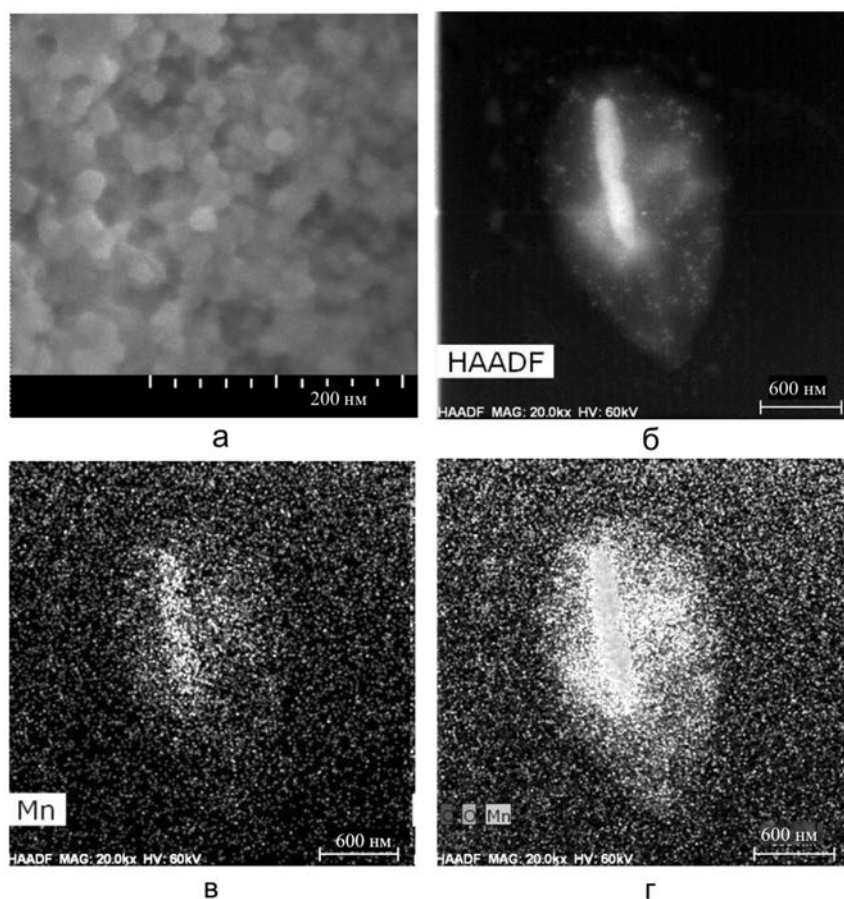


Рис 1. Загальна (а, б) та у хвилях марганцю (в) та кисню (г) високовуглова темнопольна мікроскопія наночастинок, отриманих шляхом електроіскрової обробки марганцевих гранул.

показала, що наночастинки є сполуками марганцю з киснем, а шляхом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що хімічна формула сполук – Mn_3O_4 .

Оглядовий спектр поверхні наночастинок Mn_3O_4 показує, що інтенсивність O_{1s} -лінії 2609 імп/с при фоні 877 імп/с $I_{O_{1s}}/I_{фон} = 2609/877 = 2,97$ (рис. 2 а). З оглядового рентгенівського фотоелектронного спектру поверхні наночастинок Mn_3O_4 (рис. 2 а) видно, що в ньому проявляються лінії кисню та марганцю.

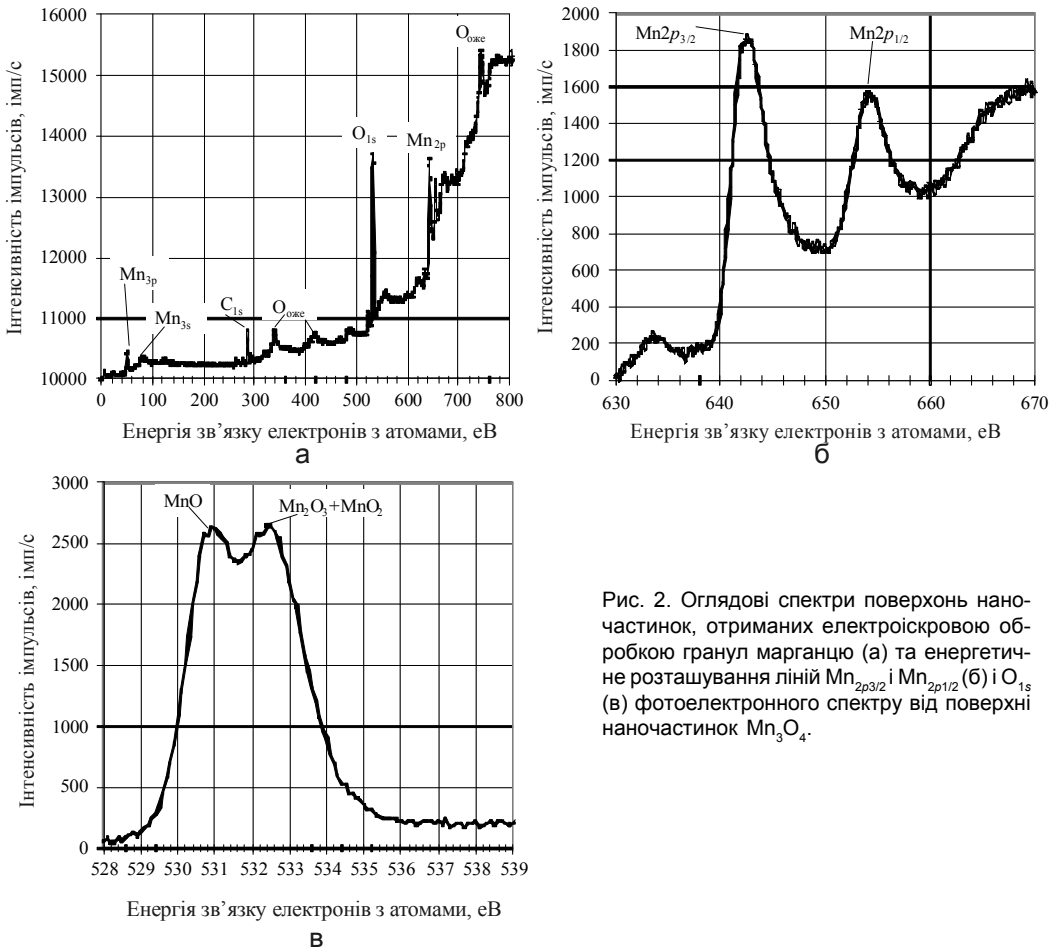


Рис. 2. Оглядові спектри поверхонь наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою гранул марганцю (а) та енергетичне розташування ліній $Mn_{2p_{3/2}}$ і $Mn_{2p_{1/2}}$ (б) і O_{1s} (в) фотоелектронного спектру від поверхні наночастинок Mn_3O_4 .

Аналіз енергетичного розташування $Mn_{2p_{3/2}}$ і $Mn_{2p_{1/2}}$ ліній (рис. 2 б), які відповідають енергіям зв'язку електронів марганцю на енергетичних рівнях $2p_{3/2}$ і $2p_{1/2}$ свідчить, що воно зміщене відносно чистого металу на 1, 2 еВ в сторону MnO_2 , однак енергія зв'язку цих електронів менша ніж в MnO_2 на 0,8 еВ і становить $E_{Mn_{2p_{3/2}}} = 641,6$ еВ, тоді як в металі $E_{Mn_{2p_{3/2}}} = 640,4$ еВ, а в MnO_2 $E_{Mn_{2p_{3/2}}} = 642,4$ еВ [5]. В Mn_3O_4 енергія зв'язку цих електронів становить 641,4 еВ, а в Mn_2O_3 641,7 еВ, що вказує на більш високий ступінь окислення поверхні наночастинок Mn_3O_4 ніж в об'ємі, який наближується до Mn_2O_3 .

Аналіз O_{1s} -спектру, отриманого від наночастинок Mn_3O_4 (рис. 2 в) показує, що кисень на поверхні знаходиться у двох заряджених станах, які

значно розрізняються між собою, бо O_{1s} – спектр розщеплений на дві лінії, з енергетичним станом 531,43 еВ та 529,92.

Це вказує на те, що в одному стані з енергією зв'язку O_{1s} -електронів 531.43 еВ кисень має менший негативний заряд, а з енергією 529,92 – більший негативний заряд (рис. 2 в). При цьому півширина лінії, яка відповідає більш негативному заряду, менша ніж півширина лінії, котра відображає розподіл енергій зв'язку, електронів, що належать менш зарядженим аніонам кисню.

Такі дані свідчать про те, що O_{1s} -електрони кисню належать неоднаково зарядженим іонам кисню, що входять до складу Mn_2O_3 та MnO_2 . У той же час вужча O_{1s} -лінія відповідає аніонам з максимальним зарядом кисню, тобто MnO . При цьому вміст MnO на поверхні частинок такий самий як в $Mn_2O_3 + MnO_2$, оскільки інтенсивність обох максимумів O_{1s} -лінії однакова.

Це свідчить про те, що наночастинки Mn_3O_4 за своїм складом багатшарові. В об'ємі знаходиться Mn_3O_4 оточений окислами Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO , більша частина з яких це MnO (рис. 3).

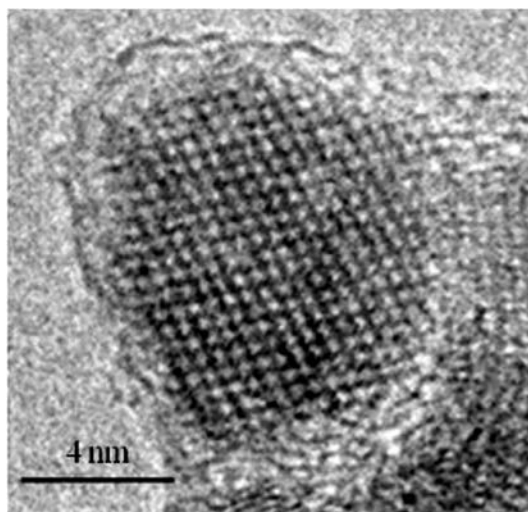
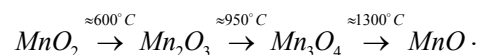


Рис. 3. Наночастинка Mn_3O_4 з оболонками Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO .

Результати виконаних досліджень показують, що під час електроіскрової обробки марганцевих гранул у воді утворюються багатшарові наночастинки оксидів. В об'ємі знаходиться Mn_3O_4 оточений оксидами Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO , більша частина з яких це MnO .

Відомо [6], що фазові перетворення оксидів марганцю при нагріванні відбуваються в наступній послідовності



Враховуючи, що температура плавлення оксиду MnO становить 1842 °С [7] наночастинки оксидів

марганцю можна застосовувати, як ефективні центри кристалізації при модифікуванні залізовуглецевих і кольорових сплавів, оскільки питома надлишкова поверхнева енергія наночастинок на порядок більша, ніж масивних відомих модифікаторів.

Література

1. Патент № 38458 Україна. МПК В22F 9/08. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А.А. Щерба. – № u200810315; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009. – Бюл. № 1/2009, 4 с.
2. Патент № 38461 Україна. МПК В22F 9/08. Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / С.А. Яцюк, А.А. Щерба,

- С.М. Захарченко, Є.Г. Афтанділянц, К.Г. Лопатько. – № u200810312; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009. – Бюл. № 1/2009, 4 с.
3. Патент № 38459 Україна. МПК В01J 13/00. Маточний колоїдний розчин металів / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, С. М. Каленська, О.Л. Тонха. № u200810314; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009. – Бюл. № 1/2009, 4 с.
4. Лопатько К.Г., Афтанділянц Є.Г., Зауличний Я.В. Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла // *Металознавство та обробка металів*. – 2009. – № 3. – С. 57 - 62.
5. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 335 с.
6. Химическая энциклопедия: [в 5-и т.]. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – 671 с.
7. Краткий химический справочник / Под ред. А. Потехина, А. Ефимова. – Л: Химия, 1991. – 432 с.

References

1. Patent No. 38458 Ukraine, МПК В22F 9/08. *Sposib otrymannya ultradispersnoho poroshku* [Method of obtaining ultra-disperse powder]. K.G. Lopatko, E. G. Aftandilyants, A.A. Scherba, no. u200810315; zayavl. 12.08.2008; opubl. 12.01.2009, Byul. no. 1/2009, 4 p. [in Ukrainian].
2. Patent No. 38461 Ukraine, МПК В22F 9/08. *Prystriy dlya otrymannya koloyidnykh rozchyniv ul.Nêtradypersnykh poroshkiv metaliv* [Device for obtaining colloidal solutions of ultrafine powders of metals]. S.A. Yatsyuk, A.A. Scherba, S.M. Zaharchenko, E.G. Aftandilyants, K.G. Lopatko, no. u200810312; zayavl. 12.08.2008; opubl. 12.01.2009, Byul. no. 1/2009, 4 p. [in Ukrainian].
3. Patent No. 38459 Ukraine, МПК В01J 13/00. *Matochnyy koloyidnyy rozchyn metaliv* [Mother colloidal metal solution]. K.G. Lopatko, E. G. Aftandilyants, S. M. Kalenska, O.L. Tonha, no. u200810314; zayavl. 12.08.2008; opubl. 12.01.2009, Byul. no. 1/2009, 4 p. [in Ukrainian].
4. Lopatko K.G., Aftandilyants E.G., Zaulichny Ya.V., *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv*, 2009, No 3, pp. 57 – 62 [in Ukrainian].
5. Nemoshkalenko V.V., Aleshin V.G. *Elektronnaya spektroskopiya kristallov* (Electron spectroscopy of crystals), Kiev: Naukova Dumka, 1976, 335 p. [in Russian].
6. Knunyants, I.L. *Khimicheskaya entsiklopediya* (Chemical Encyclopedia), Moskva: Sov. Entsikl., 1990, Vol. 2, 671 p. [in Russian].
7. Potekhin, A., Yefimov A. *Kratkiy khimicheskii spravochnik* (A brief chemical handbook), Leningrad: Himiya, 1991, 432 p. [in Russian].

Одержано 28.12.18

Е. Г. Афтанділянц, К. Г. Лопатько

Состояние поверхности и структура наночастиц, полученных электроискровой обработкой марганцевых гранул

Резюме

Приведены результаты исследования состояния поверхности и структуры наночастиц, полученных в процессе электроискровой обработки гранул марганца в воде.

Установлено, что образуются многослойные наночастицы оксидов марганца. В объеме находится оксид Mn_3O_4 на поверхности которого расположены оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и MnO , большая часть из которых это MnO .

Ключевые слова: электроискровая обработка, наночастицы, металлические гранулы, температура плавления, кристаллизация.

Y. G. Aftandilyants, K. G. Lopatko

The surface state and nanoparticle structure are obtained by
electrospark treatment of manganese granules

Summary

The study results of the surface state and nanoparticles structure was obtained during of the electrospark treatment of manganese granules in water are shown. It is established that oxygen sorbates present on the nanoparticle surfaces. It is established that manganese oxide multilayer nanoparticles are formed. Oxide Mn_3O_4 is in bulk, and oxides Mn_2O_3 , MnO_2 and MnO , most of which are MnO , are located on the surface.

Keywords: electrospark treatment, nanoparticles, metal granules, melting point, crystallization.

УДК 621.785

*Шорсткість поверхні твердосплавного
різального інструменту у зв'язку з
параметрами магнітно-абразивної обробки*

А. Б. Бобін*

М. М. Бобіна, кандидат технічних наук, доцент

В. С. Майборода, доктор технічних наук, професор, edmko195@gmail.com

*Державна акціонерна холдингова компанія «АРТЕМ»

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ

Розглянуто вплив режимів магнітно-абразивної обробки з використанням кулькового магнітно-абразивного інструменту на шорсткість робочих поверхонь багатограних непереточуваних твердосплавних пластин.

Ключові слова: магнітна індукція, шорсткість, магнітно-абразивна обробка, режим, зміцнення.

Одним із сучасних і перспективних методів підвищення працездатності твердосплавного інструменту є магнітно-абразивне оброблення (МАО) [1, 2]. Традиційне використання методу МАО в умовах малих робочих зазорів