

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

И.Ж. Бунин, Н.Е. Анашкина, М.В. Рязанцева, Г.К. Хачатрян
 Институт проблем комплексного освоения недр имени акад. Н.В. Мельникова РАН,
 Крюковский туп. 4, 111020 Москва, Россия, bunin_i@mail.ru

В целях повышения эффективности обогащения алмазов мы изучали механизм воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения (МЭМИ) на структурно-химические, механические и технологические свойства кристаллов алмаза и породообразующих минералов кимберлитов (оливина, серпентина и кальцита). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС) установлено, что кратковременное электроимпульсное воздействие ($t_{обр.} \sim 10-30$ с) вызывало отслоение и частичное разрушение минеральных плёнок вторичных фаз на поверхности природных технических алмазов, что приводило к повышению гидрофобности и флотуемости кристаллов. При увеличении длительности обработки ($t_{обр.} \sim 30-150$ с) происходило гидроксидирование поверхности вследствие окисления поверхностного слоя алмазов, что вызывало гидрофилизацию кристаллов. В результате нетеплового воздействия МЭМИ наблюдалось снижение микротвердости породообразующих минералов кимберлитов в целом на 40-66% вследствие нарушения микроструктуры поверхности природных минералов-диэлектриков. В то же время электроимпульсная обработка природных алмазов вызывала образование микросдвиговых дефектов кристаллической решётки В2 (плейтелетс), повышенное содержание которых, по всей видимости, способствует повышению прочностных свойств кристаллов алмазов.

Введение

В последние годы в России и в мире проводится широкий комплекс исследований по использованию нетрадиционных (немеханических) физических и физико-химических методов воздействия на минералы и минеральные суспензии для повышения контрастности физико-химических и технологических свойств минералов и, как следствие, эффективности разделения минеральных компонентов при обогащении руд сложного вещественного состава [1-3].

Повышение эффективности обогащения алмазосодержащих руд может быть достигнуто благодаря применению новых энергосберегающих методов, направленных на увеличение качества концентратов за счет разупрочнения кимберлита, селективное распознавание и выведение кристаллов алмазов при дроблении и измельчении, выявление новых разделительных признаков и увеличение контрастности физико-химических, электрофизических и технологических свойств алмазов и минералов породы [4].

В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований механизма направленного изменения фазового состава, гидрофобности и флотационных свойств синтетических и природных технических алмазов, а также микротвердости породообразующих минералов кимберлитов в условиях воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения для оценки эффективности использования МЭМИ в процессах обогащения алмазосодержащих руд.

Образцы и методика эксперимента

Исследования проводили на пробах синтетических алмазов марки АС-120 с размером частиц – 50+40 мкм и кристаллах природных технических алмазов класса крупности –2+1 мм из триасовых россыпей участка Булкур Нижне-Ленского района (северо-восточная часть Сибирской платформы, коллекция Ю.М. Сибирцева, ФГУНПП "Аэрогеология") [5]. Для исследования влияния МЭМИ на микротвердость породообразующих минералов

кимберлитов (серпентин, оливин и кальцит) использовали пробы из месторождений Якутии.

Обработку породообразующих минералов и кристаллов алмазов высоковольтными наносекундными видеоимпульсами (t (фронта импульса) $\sim 1-5$ нс, t (длит) ~ 50 нс, U (амп. имп) ~ 25 кВ, $E \sim 10^7$ В·м⁻¹, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия в импульсе ~ 0.1 Дж, диапазон изменения времени электроимпульсной обработки $t_{обр.} - 10-150$ с, т.е. число МЭМИ $N_{имп} \sim (1-15) \cdot 10^3$) проводили на воздухе при стандартных условиях с использованием лабораторной установки УОМЭП-1 (ИПКОН РАН, ООО НПП "ФОН", Рязань).

Эксперименты по воздействию наносекундных электромагнитных импульсов на естественные и искусственные среды относятся к так называемым нетепловым воздействиям, так как энергия одного импульса (~ 0.1 Дж) и всей серии импульсов мала и не способна существенно повысить температуру образца в целом [6]. В наших экспериментах нетепловое воздействие МЭМИ не вызывало образования микроповреждений кристаллов алмазов (диагностируемых методами микроскопии), так как величина электрического поля пробоя алмаза порядка 10^9 В·м⁻¹, т.е. на два порядка превышает величину напряженности электрической компоненты поля E в межэлектродном промежутке генератора импульсов.

Для анализа фазового состава и структурных примесей кристаллов природных технических алмазов использовали методы РФЭС (спектрометр Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_{α}) и ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр Nicolet-380 с микроосветительной приставкой фирмы Karl Zeiss; диапазон волновых чисел 400–4000 см⁻¹). Морфологические и структурно-химические свойства поверхности алмазов изучали методами аналитической электронной (РЭМ – РСМА, расторовый электронный микроскоп LEO 1420VP – EDX Oxford INCA Energy 350) и оптической (ОМ, оптический стереомикроскоп по схеме Грену Olympus

SZ61) микроскопии.

Оценку гидрофобности (смачиваемости) поверхности алмазов проводили на контактном приборе конструкции В.А. Глембоцкого КП–ЦК5. На основании данных о смачиваемости минеральной поверхности кристаллы классифицировали как гидрофобные или гидрофильные [7]. Гидрофобными считались кристаллы, которые прилипали к пузырьку воздуха в течение менее 50 мс, гидрофильными – кристаллы, которые не прилипали в течение более 5 с. Алмазы, которые закреплялись на пузырьке в интервале времени от 50 мс до 5 с, составили группу кристаллов смешанного типа.

Флотиримость природных алмазов различных классификационных типов до и после электромагнитной импульсной обработки изучали методом беспенной флотации в дистиллированной воде без реагентов в трубке Халлимонда. Микротвердость порообразующих минералов в исходном состоянии и после обработки минеральных аншлифов МЭМИ определяли по методу Виккерса (HV, МПа) на микротвердомере ПМТ-3М.

Результаты и их обсуждение

Анализ данных РФЭС показал, что структурно-химические преобразования поверхностного слоя кристаллов синтетических алмазов в результате обработки МЭМИ в основном связаны с изменением химического состояния атомов кислорода. В спектре O 1s-уровня наблюдали увеличение доли (ат. %) пика с $E_{св} = 530.9$ эВ на 3.2-4.3%, относящегося к кислороду гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами металлов (привнесенных при синтезе алмаза), или к кислороду в составе C=O поверхностных карбонильных группировок. Изменение состава функционального покрова поверхности синтетических алмазов вызывало двукратное увеличение электрокинетического потенциала кристаллов в области отрицательных значений (с -10 мВ в исходном состоянии до -21 мВ, $t_{обр.} \sim 150$ с).

В результате электроимпульсной обработки природных алмазов, на поверхности которых присутствовали минеральные пленки оксидов железа, примазки глинистых минералов и другие примеси, наблюдали заметное изменение ИК-спектров кристаллов. Образцы, в которых были обнаружены фазовые примеси, содержащие углеводородные и OH-группы, лишились этих примесей в результате воздействия МЭМИ. Например, при $t_{обр.} \geq 50$ с в ИК-спектре ряда кристаллов изучаемой коллекции происходило резкое уменьшение интенсивностей спектральных линий 2918 $см^{-1}$ и 2849 $см^{-1}$, а также около 3400 $см^{-1}$, обусловленных примесями углеводородов и H_2O .

По данным РЭМ–РСМА в процессе электроимпульсной обработки ($t_{обр.} \geq 30$ с) кристалла природного алмаза происходило отделение фрагментов размером от 40 до 100 мкм вторичных минеральных фаз от поверхности алмаза, предположительно, сульфата кальция и оксидов (гидроксидов) железа.

Вследствие отслоения, деструкции и удаления гидрофильных минеральных пленок с поверхно-

сти алмазных кристаллов относительная доля гидрофильных алмазов снижалась на 22% (с 45% до 23%), достигая минимума при $t_{обр.} \sim 150$ с, в то время как число кристаллов со смешанными свойствами увеличивалось. Повышение гидрофобных свойств образцов алмаза в результате обработки МЭМИ наблюдалось при $t_{обр.} \sim 10-50$ с, а при увеличении времени воздействия происходило снижение числа гидрофобных кристаллов.

Экспериментально установлена нелинейная зависимость флотиремости алмазов от времени электроимпульсного воздействия с максимумом при $t_{обр.} \sim 150$ с. В целом содержание флотиремых кристаллов повышалось на 14% (с 47% до 61%). В области малых «доз» электромагнитного излучения ($t_{обр.} \sim 30$ с, $N_{имп.} \sim 3 \cdot 10^3$) происходило значительное увеличение флотационной активности алмазов. Максимальное содержание гидрофобных флотиремых алмазов достигалось в результате предварительной импульсной обработки кристаллов в течение $t_{обр.} \sim 30$ с. Содержание гидрофильных нефлотиремых алмазов существенно уменьшалось после обработки МЭМИ в течение $t_{обр.} \sim 10-30$ с, что свидетельствует о целесообразности применения режимов кратковременных импульсных энергетических воздействий для направленного изменения структурно-химического состояния поверхности, физико-химических и флотационных свойств кристаллов алмазов.

Анализ результатов ИКФС показал, что в результате нетеплового воздействия наносекундных МЭМИ наблюдалась заметная систематическое увеличение коэффициента поглощения линии около 1365 $см^{-1}$, свидетельствующее о возрастании концентрации пластинчатых дефектов В2 (плейтлетс), представленных междоузельными углеродными атомами [8]. Вместе с тем глубокой структурной перестройкой кристаллов алмаза не происходило, а именно, концентрация и распределение азотных центров практически не изменялись. Из пятнадцати образцов коллекции природного алмаза, подвергшихся воздействию МЭМИ, для семи образцов зафиксировано увеличение содержания В2-дефекта. Характерно, что все эти кристаллы относятся к группе среднеазотных индивидов с повышенной степенью агрегации азота %N(B).

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах природных алмазов не противоречат современным представлениям о природе дефектов В2-плейтлетс [8, 9], согласно которым существует тенденция увеличения содержания плейтлетс в кристаллах с ростом концентрации азота в В-форме. Однако В-центры в кристаллах могут существовать и самостоятельно, не сопровождаясь плейтлетс. Согласно [9], плейтлетс распространены в алмазах с послойно-октаэдрическим внутренним строением и практически отсутствуют в кристаллах с волокнистым внутренним строением. Исходя из этого, можно определить плейтлетс как микросдвиговые дефекты в послойно-октаэдрических кристаллах алмаза, образованию которых способствует наличие азотных В-центров в кристалле. Предположительно, наносекундные импульсы высокого напряжения способствуют

образованию новых В2-центров в алмазах (группа среднеазотных кристаллов), обладающих преимущественно послойно октаэдрическим внутренним строением и повышенной долей в структуре азотных В-дефектов.

Заключение

В результате проведенных исследований по нетепловому воздействию наносекундных МЭМИ на минералы кимберлита и кристаллы алмазов получены следующие новые результаты:

Установлен эффект разнонаправленного изменения микротвердости породообразующих минералов кимберлита (оливина, серпентина, кальцита) и кристаллов алмазов в условиях импульсных энергетических воздействий, состоящий в разупрочнении поверхностного слоя минералов породы и уменьшении их микротвердости в целом на 40–60% [10] и одновременном росте концентрации В2-дефектов (platelets) в кристаллической структуре алмазов, что, предположительно, вызывает повышение прочностных свойств алмазных кристаллов [8, 9]. Полученный результат свидетельствует о возможности применения МЭМИ в технологиях разупрочнения породообразующих минералов кимберлитов без повреждения алмазных кристаллов и обеспечения их сохранности в процессах измельчения руд.

Повышение гидрофобности кристаллов алмазов в результате обработки МЭМИ в течение 10–30 с связано с разрушением и удалением гидрофильных минеральных плёнок с поверхности кристаллов, что свидетельствует о целесообразности применения высоковольтных наносекундных импульсов для эффективного очищения поверхности алмазов от вторичных минеральных микро- и наночастиц и увеличения контрастности

физико-химических и технологических свойств минералов кимберлитов.

Экспериментально установлен эффект повышения флотационной активности природных алмазов на 14% (с 47% до 61%) в результате обработки алмазных кристаллов наносекундными МЭМИ ($t_{обр.} \sim 10 - 50$ с), что указывает на принципиальную возможность использования импульсных энергетических воздействий для интенсификации процесса флотации алмазов при переработке алмазосодержащих кимберлитов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ "Научная школа академ. В.А. Чантурия" НШ-7608.2016.5.

Список литературы

1. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М: ИПКОН РАН, 2006. 216 с.
2. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. // Доклады АН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680-683.
3. Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2001. Т. 65. № 12. С. 1788-1792.
4. Чантурия В.А., Горячев Б.Е. Обогащение алмазосодержащих кимберлитов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. М.: Изд. Дом "Руда и Металлы", 2008. С. 151-163.
5. Анашкина Н.Е., Хачатрян Г.К. // Руды и металлы. 2015. № 3. С. 70-77.
6. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124-1130.
7. Миненко В.Г., Богачев В.И. // Обогащение руд. 1999. № 1-2. С. 36-39.
8. Налетов А.М., Клюев Ю.А., Григорьев О.Н. и др. // Докл АН СССР. 1979. Т. 246. № 7. С. 83-86.
9. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 220 с.
10. Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Анашкина Н.Е., Рязанцева М.В. // ФТПРПИ. 2015. № 4. С. 130-142.

MODIFICATION OF STRUCTURAL-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF DIAMONDS AT THE INFLUENCE OF HIGH VOLTAGE NANOSECOND IMPULSES

Igor Zh. Bunin, Nataliya E. Anashkina, Maria V. Ryazantseva, Galina K. Khachatryan
*Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of RAS,
 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia, bunin_i@mail.ru*

The transformations mechanism of structural defects, functional and chemical composition, mechanical properties and the hydrophobicity of diamond surface under non-thermal high-voltage nanosecond pulse treatment was investigated using methods of FTIR spectroscopy, analytical electron microscopy, as well as methods of physical and chemical studies of structure and mineral surfaces properties. As a result of electric pulse processing of diamond crystals during 10-50 seconds the effect of degradation and peeling of secondary mineral phases films from diamond surface and increasing of B2 defects concentration and crystals hydrophobicity was established. With increasing of treatment time (dose) to 30-150 s starts an oxidation of the diamond surface by products of radiolytic decomposition of water and ambient air forming hydroxyl and / or carbonyl groups on crystals surface, causing the decrease of diamonds hydrophobic properties.