

Тема лекции: Высокоэнергетическое измельчение

Цель лекции:

Изучить физические основы, оборудование и принципы работы высокоэнергетических мельниц, рассмотреть механизмы измельчения и механохимических реакций, возникающих в процессе, и показать роль этого метода в синтезе наноструктурированных материалов с особыми свойствами.

Основные вопросы:

1. Понятие и назначение высокоэнергетического измельчения.
2. Виды и конструкция высокоэнергетических мельниц.
3. Энергетические характеристики и параметры измельчения.
4. Физические процессы, происходящие при интенсивной пластической деформации частиц.
5. Механохимические реакции и их роль в синтезе новых фаз.
6. Факторы, влияющие на размер частиц и структуру материала.
7. Применение метода для получения нанопорошков, композитов и интерметаллидов.

Краткие тезисы:

Измельчение – это типичный пример технологий типа «сверху – вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий.

На рис. 1 показаны схема атритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия, и схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов.

Для инициирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5 :1 до 40:1.

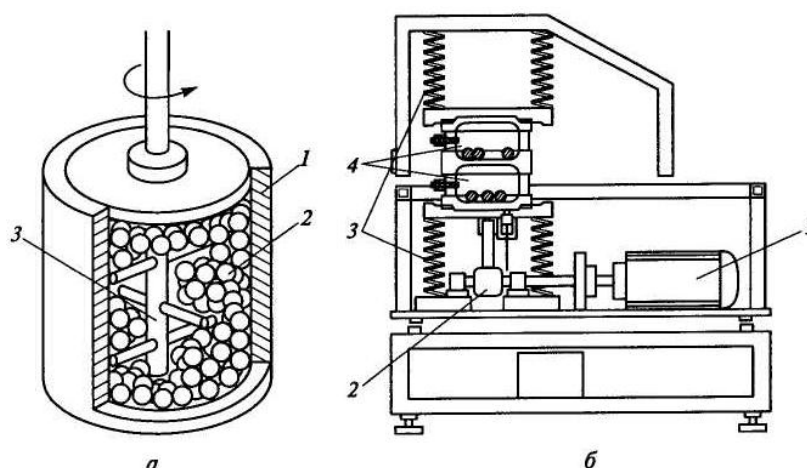


Рис. 1. - Схема установок для измельчения

а – атритор

(1 – корпус, 2 – шары, 3 – вращающаяся крыльчатка);

б – вибрационная мельница

(1 – двигатель, 2 – вибратор, 3 – пружины,

4 – барабаны с шариками и измельчаемой шихтой)

Кинетика диспергирования может быть описана выражением, полученным на основе анализа данных об энергозатратах на измельчение двух частиц:

$$S = S_m (S_m - S_0) \exp(-k_0 W)$$

где S , S_m , S_0 – соответственно текущая, максимальная и начальная удельная поверхность измельчаемого порошка; k_0 – константа скорости измельчения; W – энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела (работа разрушения), пропорциональная затраченному времени.

В ряде случаев выражение (10.6) соответствует опытным данным по измельчению порошков тугоплавких соединений в шаровых и вибрационных мельницах. Однако явления агрегации частиц при измельчении и химические реакции часто осложняют диспергирование и делают его неоднозначным для прогнозирования.

Если кинетика изменения структурных параметров этих объектов имеет много общего и предельные значения размеров кристаллитов и микродеформаций примерно одинаковые, то закономерности собственно диспергирования никеля, вольфрама и карбидов существенно неодинаковы.

При длительном измельчении порошков никеля наблюдается немонотонное изменение удельной поверхности – ее уменьшение вследствие агрегации частиц.

Для вольфрама и карбида циркония увеличение удельной поверхности во времени описывается линейным законом.

Для карбида ниобия наблюдается затухание скорости диспергирования.

Обеспечивая, в принципе, приемлемую производительность, измельчение, однако, не приводит к получению очень тонких порошков, поскольку

существует некоторый предел измельчения, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией.

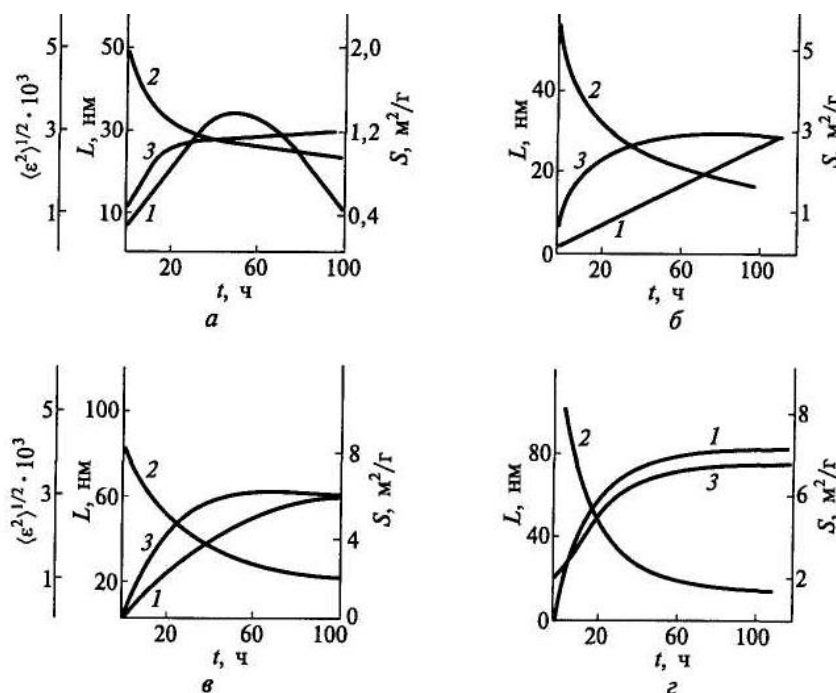


Рис. 2. - Кинетика изменения удельной поверхности S (1), размера кристаллитов L (2) и микродеформации решетки ϵ (3) при виброизмельчении порошков никеля (а), вольфрама (б), карбида циркония ZrC (в) и карбида ниобия NbC (г) в бензоле

В практике получения наноматериалов установки типа изображенных на рис. 5 часто используются для операций **механохимического синтеза**, когда высокоэнергетическое диспергирование сочетается с образованием сплавов и соединений в результате химических реакций. Последние протекают либо за счет взаимодействия исходных порошков, либо в результате насыщения из газовой фазы, а также при различных смешанных вариантах. Образование соединений и сплавов в условиях механохимического синтеза связывают как с интенсивной генерацией новых поверхностей и глубоким перемешиванием (что обеспечивает интенсификацию диффузионных процессов), так и с разупорядочением кристаллической структуры реагентов (что является также весьма важным фактором при осуществлении процессов образования сплавов и соединений при температурах более низких, чем это необходимо для обычного синтеза). Экзотермический характер многих реакций обуславливает самопроизвольное развитие процессов, что также может оказывать влияние на протекание механохимического синтеза.

Методом *механохимического синтеза* получены *ультрадисперсные порошки многих тугоплавких соединений* (TiN, TiC, TiB₂, ZrN, NbC и др.) и композиционных составов типа Al₂O₃+Fe (Ni, Cr), зафиксировано также образование пересыщенных твердых растворов в системах Fe–Cu, Fe–Ni, Fe–Ti, Fe–Al, W–Cu, Ni–Al и др.

Высокоэнергетическое измельчение и механохимический синтез могут обеспечить получение ультрадисперсных порошков различного состава в широких масштабах, но чистота получаемых продуктов не всегда бывает высокой и минимальный размер частиц (кристаллитов) также ограничен.

Наночастицы могут быть изготовлены и путем кристаллизации из эмульсий. Но основной недостаток «мокрых» методов синтеза – это образование крупных агрегатов в процессе получения. Во избежание агломерирования осаждение проводят в гетерогенных средах, используя стабилизацию поверхностно-активными веществами полимерного типа, с помощью которых удастся, например, получать частицы ZrO₂ размером менее 10 нм.

Плазмохимический синтез.

Этот метод основан на быстром охлаждении потока плазмы, в котором происходит конденсация наноразмерных частиц из газовой фазы. Высокая скорость охлаждения не позволяет частицам увеличиваться в размерах, а также препятствует их слиянию при столкновении. Реакции протекают в неравновесных условиях, дающих высокую скорость зародышеобразования и низкую скорость их роста.

Для плазмохимического синтеза используется низкотемпературная плазма (3500-7500°C) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая, а также плазма, полученная при дуговом тлеющем, высоко- или сверхвысокочастотном разрядах. Такие температуры не исключают наличия в плазме кроме электронов и ионов – радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбуждённых состояниях. Это приводит к быстрому протеканию реакций (за 10⁻³ - 10⁻⁶с) и участию в них всех исходных веществ.

Этот метод чаще применяется для получения нанопорошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов металлов. В качестве исходного сырья используют сами элементы, их галогениды и другие соединения. В зависимости от исходного сырья, технологии синтеза и типа реактора, можно получать порошки с размерами частиц от 10 нм и более (до 1-5 мкм). Плазмохимический синтез обеспечивает высокую производительность, но его основным недостатком является большой разброс диаметров частиц получаемого порошка, т.е. низкая селективность процесса.

Для осуществления плазмохимического синтеза используются дуговые плазмотроны, высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы.

Дуговые аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков. Схема такой установки приведена на рис. 3.



Рис. 3. - Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза

где, III, IV - соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (10 – вентили, 11 – ротамеры, 12 – манометры, 13 – система очистки газов, 14 – скруббер, 15 – ввод плазмообразующего газа, 16 – ввод газа-носителя, 17 – вывод газов).

В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза *используются хлориды металлов, металлические порошки, кремний- и металлоорганические соединения.*

СВЧ-установки типа, изображенной на рис. 7 и плазмохимические порошки нитридов, оксидов и других соединений изготавливаются, например, фирмой ЗАО «Наноматериалы» (Черноголовка, Московская область).

Плазмохимическая технология обеспечивает масштабное получение ультрадисперсных порошков тугоплавких металлов (W, Mo), соединений (TiN, AlN, Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, Ti(C,N) и др.), а также композиционных объектов типа Si₃N₄ + SiC, TiB₂+TiN и др.

В силу особенностей плазмохимического синтеза (неизотермичность процесса, возможность коагуляции частиц и др.) распределение получаемых частиц по размерам в большинстве случаев достаточно широкое.

Электрический взрыв проволочек

Известно, что при пропускании через относительно тонкие проволоочки импульсов тока плотностью 10^4 – 10^6 А/мм² происходит взрывное испарение металла с конденсацией его паров в виде частиц различной дисперсности. В зависимости от окружающей среды может происходить образование металлических частиц (инертные среды) или оксидных (нитридных) порошков (окислительные или азотные среды).

Требуемый размер частиц и производительность процесса регулируются параметрами разрядного контура и диаметром используемой проволоки.

Форма наночастиц преимущественно сферическая, распределение частиц по размерам нормально-логарифмическое, но достаточно широкое. Для наночастиц размером 50–100 нм таких металлов, как Al, Cu, Fe и Ni производительность установки составляет 50 – 200 г/ч при энергозатратах до 25 – 50 кВт·ч/кг. Этим методом также могут быть изготовлены нанопорошки оксидов (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgAl₂O₄ и др.).

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. Что представляет собой процесс высокоэнергетического измельчения?
2. Какие типы мельниц применяются для ВЭИ и чем они отличаются?
3. Какие физические процессы происходят при интенсивной пластической деформации частиц?
4. Что такое механохимическая реакция и при каких условиях она возникает?
5. Как параметры измельчения влияют на размер и структуру наночастиц?
6. Какие материалы и продукты можно получать методом ВЭИ?

Список литературных источников:

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007.
2. Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019.
3. Benjamin J. S. Mechanical Alloying — A Perspective. — Metallurgical Transactions A, 1976
4. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. — CRC Press, 2004.
5. Koch C. C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications. — Noyes Publications, 2002.