

Лекция 5

Тема Лекции: Высокоэнергетическое измельчение

к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы

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.

Высокоэнергетическое измельчение

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

На рис. 5 показаны схема аттритора, 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.

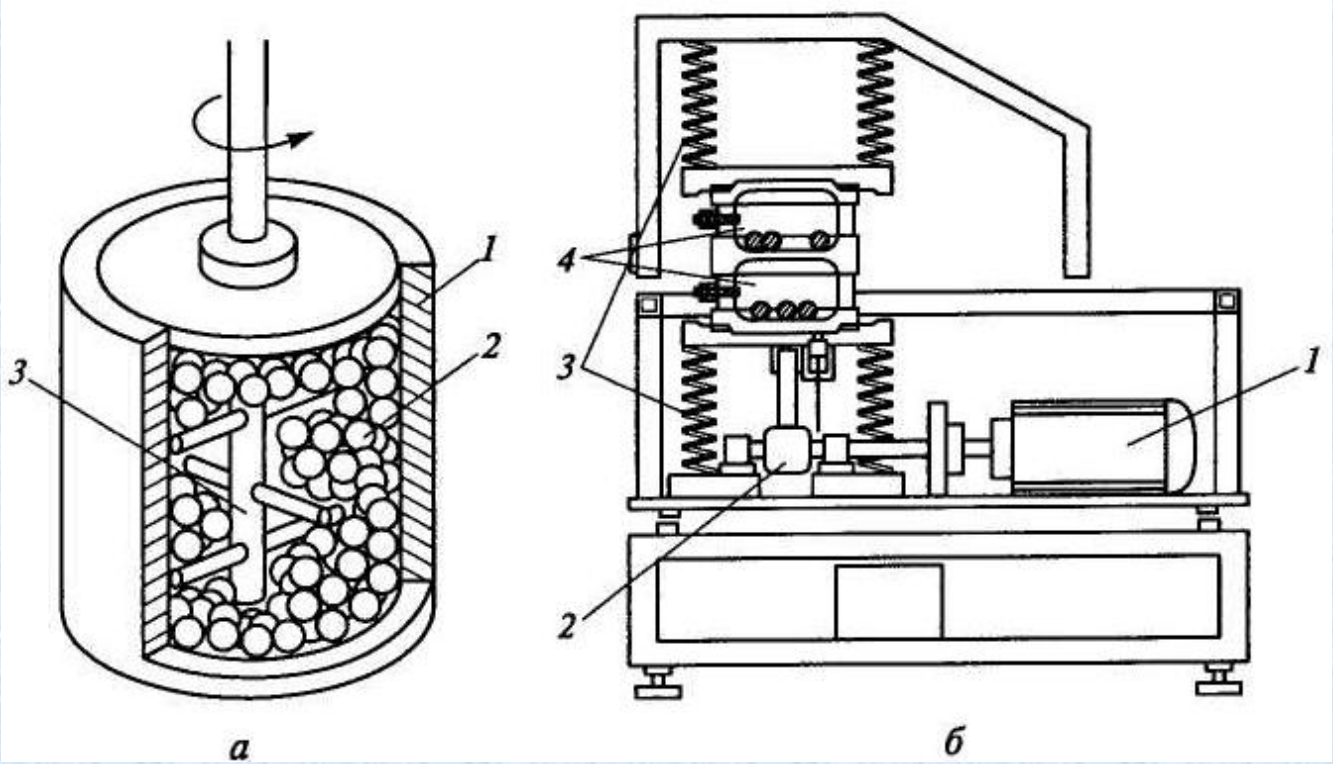

Рис. 5. Схема установок для измельчения:

а – аттритор

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

б – вибрационная мельница

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

4 – барабаны с шарами и измельчаемой шихтой)

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

$$S = S_m\left(S_m - S_0\right)\exp\left(-k_0 W\right) \qquad (10.6)$$

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.

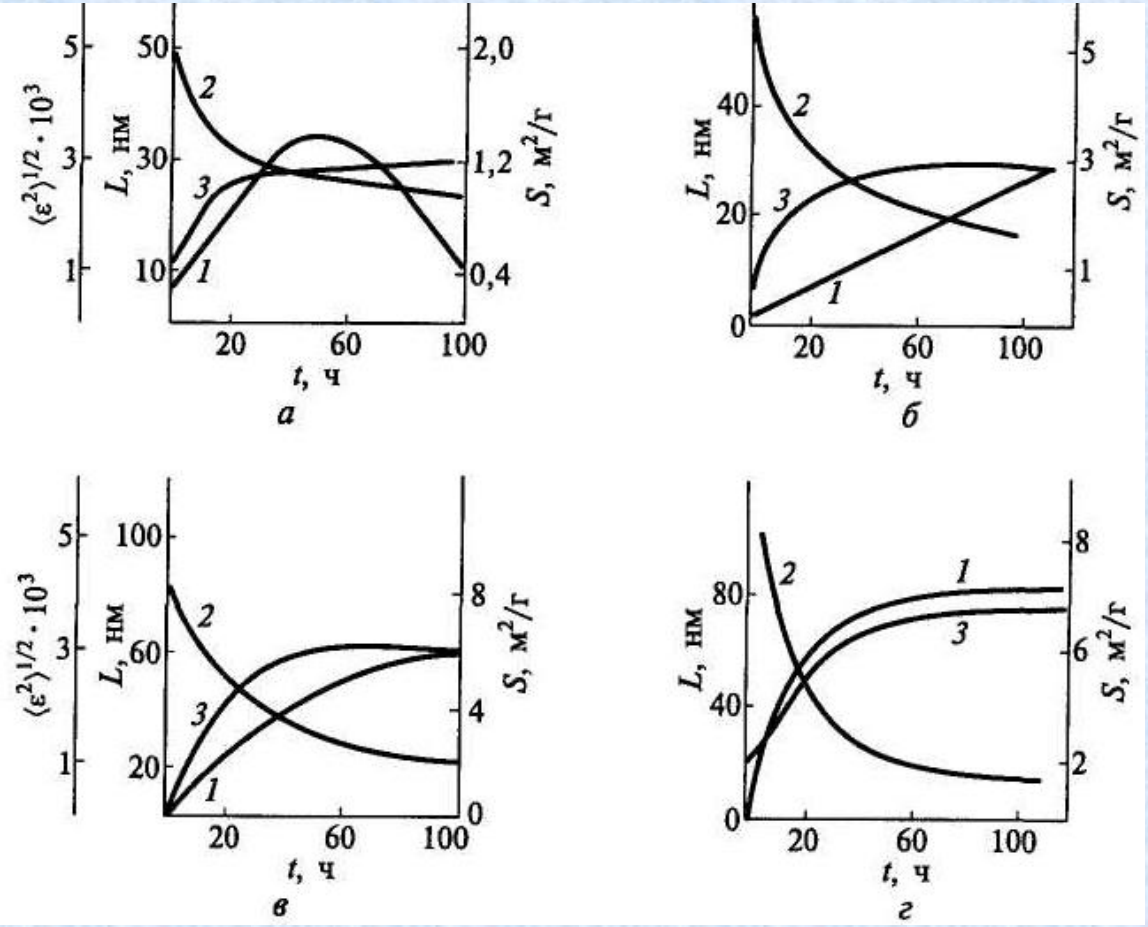

Рис. 6. Кинетика изменения удельной поверхности *S* (*1*), размера кристаллитов *L* (*2*) и микродеформации решетки ε (*3*) при виброизмельчении порошков никеля (*а*), вольфрама (*б*), карбида циркония ZrC (*в*) и карбида ниобия NbC (*г*) в бензоле.

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.

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 обусловливает самопроизвольное развитие процессов, что также может оказывать влияние на протекание механохимического синтеза.

Методом ***механохимического синтеза получены ультрадисперсные порошки многих тугоплавких соединений*** (TiN, TiC, TiB_2, ZrN, NbC и др.) и композиционных составов типа Al_2O_3+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 удается, например, получать частицы ZrO_2 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 низко-температурная плазма (3500-7500ºС) 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^{-6}с) 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. 7.

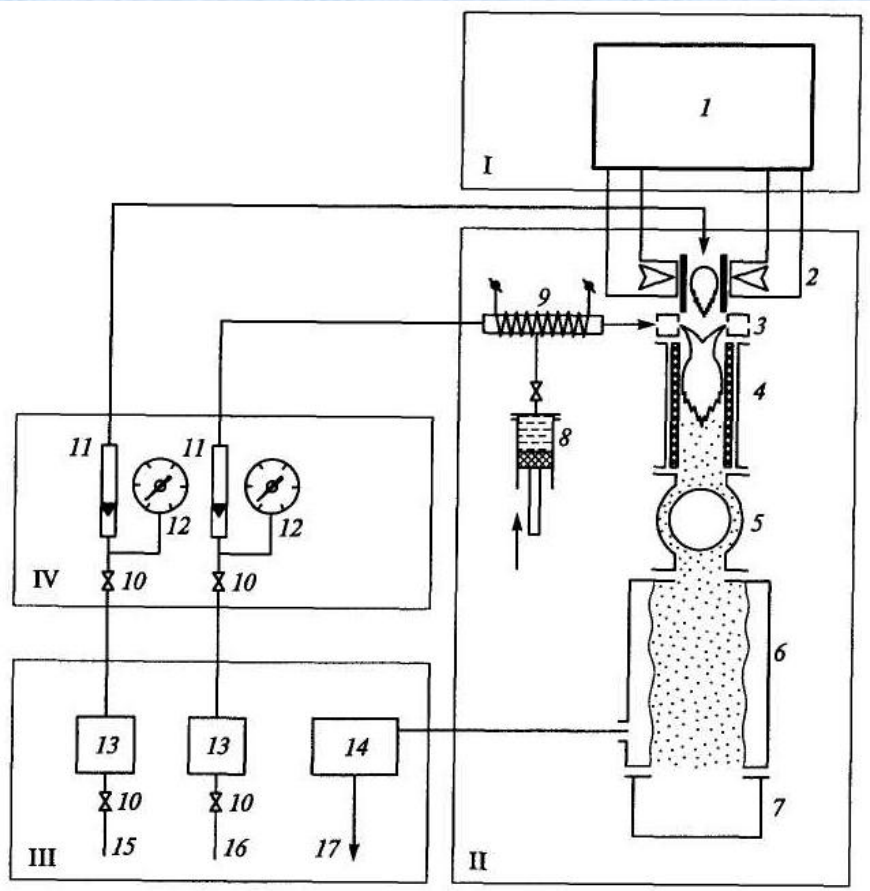

Рис. 7. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза:

I– силовое оборудование

(*1* – микроволновый генератор);

II – основное технологическое оборудование (*2* – плазмотрон, *3* – устройство ввода реагентов, *4* – реактор, *5* – теплообменник, *6* – фильтр, *7* – контейнер,

8 – дозатор реагентов,

9 – испаритель);

III, IV - соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (*10* – вентили, *11* – ротаметры, *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, Al_2O_3, SiC, Si3N4, Ti(C,N) и др.), а также **композиционных объектов** типа Si_3N_4 + SiC, TiB_2+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 проволочки импульсов тока плотностью 10^4–10^6 *А/мм*^{2} *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 (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, $MgAl_2O_4$ и др.).

Выводы лекции:

Сущность высокоэнергетического измельчения: Метод основан на интенсивной ударно-истирающей обработке материалов в специализированных мельницах (планетарных, вибрационных, аттриторах), обеспечивающей высокую плотность подводимой механической энергии.

Механизмы диспергирования и активации: Интенсивная пластическая деформация частиц сопровождается многократным разрушением, холодной сваркой, накоплением дефектов кристаллической решётки и измельчением зёрен до нанометрового масштаба.

Механохимический синтез: Подведённая механическая энергия инициирует твердофазные химические реакции и фазовые превращения без высокотемпературного нагрева, позволяя получать неравновесные структуры и новые соединения.

Управление структурой и применение: Регулирование энергетических параметров, времени обработки и среды размола позволяет целенаправленно получать нанопорошки, пересыщенные твёрдые растворы, нанокомпозиты и интерметаллиды с уникальными свойствами.

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.