

## Диспергирование кристаллических порошковых материалов в газовых средах различного химического состава

© О.В. Клявин<sup>1</sup>, А.С. Дринберг<sup>2</sup>, Ю.М. Чернов<sup>1</sup>, В.В. Шпейзман<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский проектный институт лакокрасочных материалов и пигментов с опытным производством, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: klyavin@mail.ioffe.ru, shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 31 октября 2011 г.)

На кристаллических порошках барита и рутила проведено исследование процесса их дробления на лабораторной шаровой мельнице в различных типах газовых сред (воздух, азот, гелий). Выполнены сравнительные оценки интенсивности диспергирования этих минералов и измерены размеры частиц полученных порошков при различных режимах их диспергирования. Обнаружено резкое увеличение интенсивности этого процесса в среде гелия по сравнению со средой воздуха и азота и получены субмелкозернистые частицы порошков барита. Результаты исследований позволяют рекомендовать использование среды гелия для получения наноразмерных частиц порошковых материалов на современных типах шаровых и бисерных мельниц при резком уменьшении времени и энергетических затрат на их изготовление.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-09-00349-а) и программой президиума РАН (П-03).

### 1. Введение

Явление дислокационно-динамической диффузии (ДДД), как новый механизм влияния внешней среды на физико-механические и прочностные свойства твердых тел, изучается уже длительное время [1–5]. Оно имеет атермическую природу и получило статус научного открытия [6]. Его механизм заключается в динамическом проникновении атомов или молекул внешней среды в твердые тела (в процессе их деформации и разрушения) по зарождающимся и движущимся деформационным дефектам, например дислокациям. Этот процесс приводит к насыщению поверхностного слоя деформируемых материалов частицами среды и, как следствие, к изменению их физико-механических и прочностных характеристик.

Общность явления ДДД и его экспериментальные закономерности были изучены на широком круге кристаллических материалов с различным типом кристаллической и дефектной структуры и аморфных пленках, деформированных в модельной среде жидкого и газообразного гелия при  $T = 1.3–300$  К [7–10], а также в среде тяжелой воды [11]. Выполнены масс-спектрометрические измерения количества гелия и получены кривые его экстракции из материалов с различной степенью деформации. Обнаружены различные типы ловушек, из которых освобождается гелий при нагревании в области температур 300–1100 К. Построены качественные теоретические модели захвата, взаимодействия и переноса частиц среды движущимися дислокациями [12–15]. Носителями, обеспечивающими захват и перенос частиц внешней среды в различные типы твердых тел (кристаллические, аморфные, полимерные), являются движущиеся химически возбужденные наноразмерные дефекты. Это локализованные состояния групп атомов

или молекул (например, дислокации), находящиеся в процессе динамической перестройки электронной структуры при пластической деформации или воздействии на них внешних сил различной физической природы (электрические, магнитные, ультразвуковые поля).

В настоящей работе показано, как при правильной подборе типа газовой среды можно существенно ускорить процесс диспергирования кристаллических порошков и получать из них субмелкозернистые и наноразмерные порошки для практических нужд при резком сокращении времени и энергетических затрат на их изготовление.

### 2. Экспериментальные методики

В работе использовались кристаллические порошки минералов барита ( $\text{BaSO}_4$ ) и рутила ( $\text{TiO}_2$ ) с размером частиц 3–5  $\mu\text{m}$ . Они диспергировались на лабораторной шаровой вибромельнице типа МК-1 с агатовым шариком диаметром 52 мм при стандартных режимах ее работы в течение 1–15 ч при различной интенсивности дробления (амплитуды колебаний шарика  $A$  в условных единицах шкалы установки составляли 1–15 arb. units). В работе исследовались три различные газовые среды: воздух, азот и гелий. Среда воздуха была выбрана как стандартная, используемая при промышленном дроблении различных материалов. Отсутствие компонентов воздуха в азоте позволяет исключить их влияние на процесс дробления. Гелий был выбран по следующим причинам. Специфические свойства атомов гелия (очень малые размеры и химическая инертность) обеспечивают их эффективное проникновение в частицы порошков по движущимся дислокациям. Оно приводит к закреплению

дислокаций и, следовательно, к облегчению процесса дробления порошков за счет их охрупчивания. Мельница была модернизирована. Для контролируемого поступления азота и гелия в кожух мельницы были вмонтированы два штуцера, скорость протекания газа в ее рабочем объеме регулировалась с помощью ротаметра до начала и в процессе диспергирования порошков. Предварительно рабочая камера мельницы промывалась азотом или гелием (до 20 ее объемов), а для того чтобы не допустить проникновения воздуха в камеру в процессе работы, в замкнутом объеме камеры поддерживалось небольшое избыточное давление ( $\sim 0.1$  atm.). Газообразные среды азота и гелия получали путем их испарения из сосудов Дьюара, соединенных с кожухом мельницы. Этот метод обеспечивает химическую чистоту газов в течение всего времени дробления порошков (до 15 h). Размеры полученных частиц порошков измерялись фотометрическим методом [16]. Количество атомов гелия, проникших в порошки в зависимости от режима их дробления, определялось на высокочувствительном по гелию (до  $10^9$  атомов) резонансном масс-спектрометре [17]. Скорость выделения гелия из диспергированных порошков при скорости нагрева  $2.5$  K/min измерялась в области температур  $300$ – $1100$  K. Исходя из вида кривых его экстракции делался вывод о наличии различных типов ловушек гелия, а на основе положения максимумов на кривых экстракции гелия делались выводы о характере связи гелия в ловушках.

### 3. Результаты исследований

3.1. Барит в среде воздуха и азота. Воздух (влажностью 40 и 95%) использовался как основная исходная среда, с которой сравнивались данные, полученные в среде азота и гелия. Были определены размеры частиц порошка  $d$  барита в зависимости от времени  $t$  и интенсивности  $A$  их диспергирования. При малой интенсивности ( $A_1 = 5$  arb. units) дробление порошка в среде воздуха происходит в очень малой степени (рис. 1, кривая 1). С увеличением амплитуды до  $A_2 = 10$  arb. units размеры частиц порошка уменьшаются на 21% (кривая 2). В среде азота процесс дробления происходит более интенсивно (кривые 3, 4). Размеры частиц уменьшаются на 29% ( $A_1$ ) и 47% ( $A_2$ ). Таким образом, при отсутствии основных компонентов воздуха ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) молекулы азота более интенсивно проникают в частицы порошка. Это приводит к облегчению процесса их измельчения по механизму ДДД. Микротрещины, возникающие в частицах порошка, закрепляются молекулами азота за счет их проникновения в движущиеся дислокации, расположенные в вершинах микротрещин. Измельчение в воздушной среде приводит к интенсивной химической адсорбции молекул воды на свежесформированной поверхности частиц порошка, которая затрудняет проникновение в них молекул азота при малой интенсивности дробления  $A_1$ . С увеличением амплитуды дробления до  $A_2$  проникновение молекул

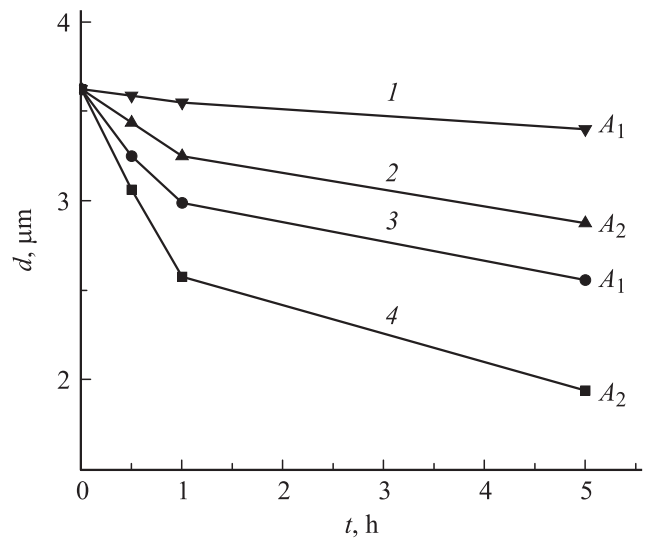


Рис. 1. Зависимости диаметра частиц порошка барита от времени его дробления в среде воздуха (1, 2) и азота (3, 4) при амплитудах дробления:  $A_1 = 5$  arb. units и  $A_2 = 10$  arb. units.

азота в частицы порошка увеличивается за счет роста скорости образования их ювенильной поверхности. В соответствии с вышесказанным было обнаружено, что при амплитуде  $A_2$  и понижении влажности воздуха с 95 до 40% (интенсивности хемосорбции молекул воды) размеры частиц порошка уменьшались на 20 и 45% соответственно и приближались к размерам, полученным при дроблении в среде азота.

3.2. Барит в среде воздуха и гелия. Как отмечалось выше, процесс дробления барита на воздухе при малой амплитуде  $A_1 = 5$  arb. units выражен в очень малой степени (рис. 2, кривая 1).<sup>1</sup> С ростом амплитуды до  $A_2 = 10$  arb. units он усиливается, особенно в течение первого часа дробления (кривая 2). Затем кривая дробления становится линейной. Через 5 h дробления размеры частиц уменьшаются на 33%, а при амплитуде  $A_3 = 15$  arb. units — на 38%. В среде гелия интенсивность диспергирования порошка барита резко повышается по сравнению с воздушной средой. Как и на воздухе, основное уменьшение размера частиц происходит в течение первого часа их дробления. При увеличении времени дробления уменьшение размеров частиц несколько замедляется. Это, вероятно, связано с частичной коагуляцией частиц малых размеров, имеющих развитую поверхность, при интенсивном механическом воздействии. Особенно четко полученные закономерности выявляются при построении зависимости размеров частиц от интенсивности их дробления (рис. 3). В среде воздуха эта зависимость при амплитуде  $A_1$  очень слабая. При амплитуде  $A_2$  она усиливается. Однако при  $A_3 = 15$  arb. units она несколько ослабляется, возможно за счет агрегации очень мелких

<sup>1</sup> На рис. 1 и 2 приведены результаты, полученные для разных серий образцов. Поэтому количественные данные для порошков, диспергированных в воздушной среде, несколько различаются.

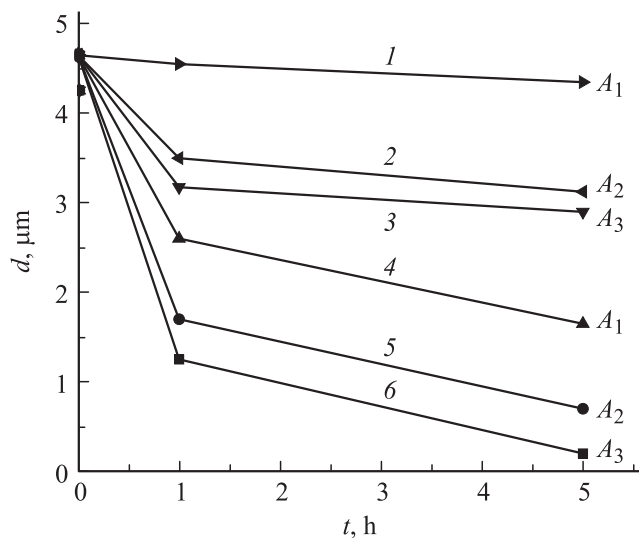


Рис. 2. Зависимости диаметра частиц порошка барита от времени его дробления в среде воздуха (1–3) и гелия (4–6) при амплитудах дробления:  $A_1 = 5$  arb. units,  $A_2 = 10$  arb. units,  $A_3 = 15$  arb. units.

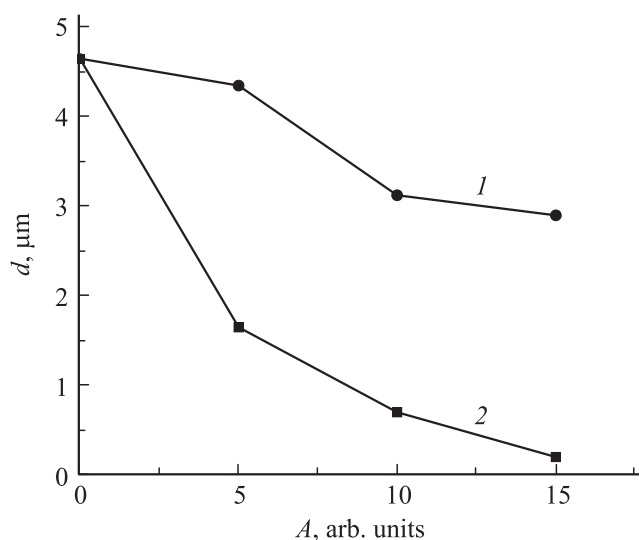


Рис. 3. Зависимости размера частиц порошка барита от интенсивности (амплитуды) его дробления в среде воздуха (1) и гелия (2).

частиц порошка. В среде гелия (кривая 2) имеет место сильное (без насыщения) уменьшение размеров частиц порошка, что обеспечивает их интенсивное дробление. Полученные данные показывают, что в среде воздуха интенсивность диспергирования барита очень низкая. При максимальной амплитуде и времени дробления на воздухе 5 h размеры частиц порошка уменьшаются в 1.6 раза, а в среде гелия — в 22 раза (до  $\sim 0.2 \mu\text{m}$ ). Этот факт обусловлен интенсивным проникновением атомов гелия в частицы барита, которое существенно облегчает их измельчение.

3.3. Рутил в среде воздуха, азота и гелия. Дробление порошка этого минерала показало

существенное уменьшение его интенсивности во всех исследованных средах по сравнению с баритом и более слабую зависимость этого процесса от типа среды. При малой амплитуде  $A_1 = 5$  arb. units интенсивность дробления порошка оказалась очень слабой. С ростом амплитуды до  $A_2 = 10$  arb. units ( $t = 10$  h) уменьшение размера частиц порошка составляло 25% в среде воздуха, 30% в среде азота и 40% в среде гелия (ср. с рис. 3 для барита).

3.4. Масс-спектрометрические измерения. Измерения количества гелия в порошках барита и рутила дали следующие результаты. Для барита и рутила зависимости количества гелия  $N$  от времени и интенсивности дробления приведены на рис. 4. Для барита при малой амплитуде дробления эта зависимость имеет тенденцию к насыщению (кривая 1). Однако с ростом амплитуды она становится почти линейной. Количество гелия в частицах порошка при амплитуде  $A_2 = 10$  arb. units и времени дробления 10 h возрастает до величины  $\sim 28 \cdot 10^{13}$  atom/g от значения  $\sim 4 \cdot 10^{13}$  atom/g перед дроблением. У рутила зависимость имеет линейный характер (кривая 3), и количество гелия составляет  $\sim 1.3 \cdot 10^{13}$  atom/g, т.е. примерно в 20 раз меньше, чем у барита. Была также получена взаимосвязь между диаметром частиц порошка барита, количеством гелия в них и временем дробления при  $A_2 = 10$  arb. units (рис. 5). Она имеет линейный характер, что позволяет прогнозировать получение наноразмерных частиц порошков барита при увеличении времени и интенсивности их дробления. Как показали масс-спектрометрические измерения, отсутствие гелия в исходном порошке рутила и его малое количество после дробления в этом минерале резко снижают интенсивность этого процесса. Это приводит к значительно более слабому уменьшению размеров частиц порошка — всего на 40% (до  $\sim 2.8 \mu\text{m}$ ) — по сравнению с баритом, у которого этот эффект достигает 22 раз. Для обнаружения и анализа энергетических ловушек, в

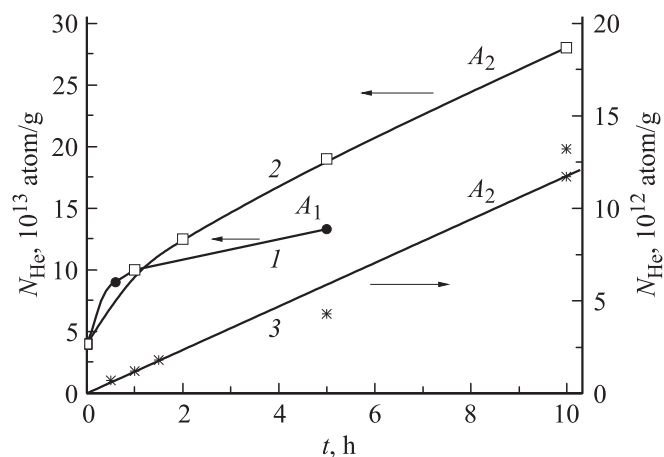
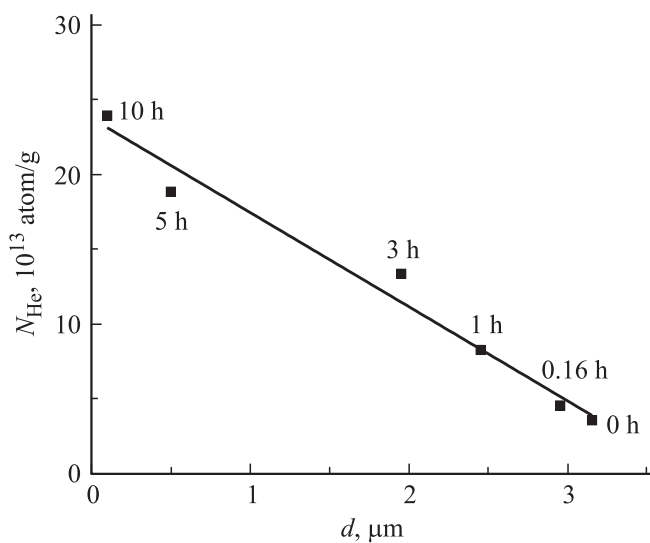
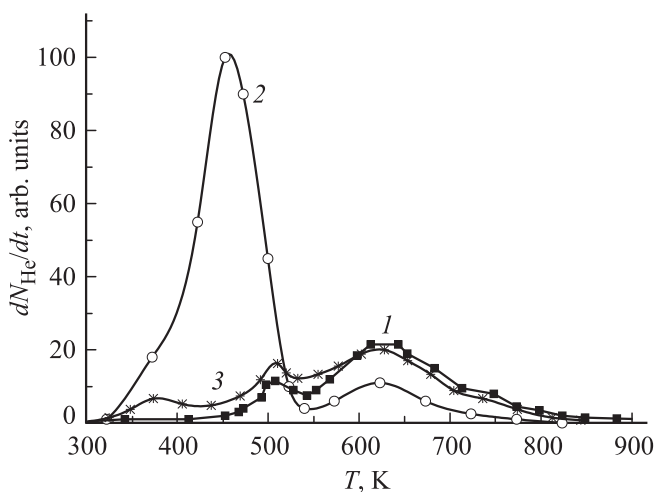


Рис. 4. Зависимости количества гелия в порошках барита (1, 2) и рутила (3) при амплитудах дробления  $A_1 = 5$  arb. units ед. и  $A_2 = 10$  arb. units.

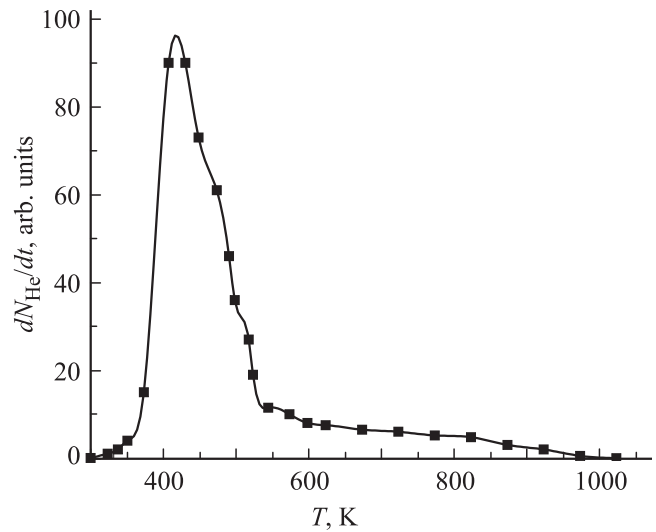
которых могут находиться захваченные при диспергировании атомы гелия, было изучено его выделение из порошков барита и рутила при их нагреве с постоянной скоростью в области температур 300–900 К (рис. 6). Для барита в исходном состоянии до его измельчения (кривая 1) гелий находится в двух типах низкотемпературных ловушек, дающих два широких максимума его выделения при  $T = 510$  и 620 К. При минимальной амплитуде измельчения  $A_1 = 5$  arb. units в течение часа и последующей выдержке порошка в течение часа в атмосфере гелия (кривая 3) увеличился пик при 510 К и возник новый пик при 380 К, который с течением времени уменьшился и через несколько суток исчез. Это



**Рис. 5.** Зависимость количества гелия в порошке барита от диаметра его частиц и времени дробления при амплитуде  $A_2 = 10$  arb. units.



**Рис. 6.** Кривые выделения гелия из порошка барита: 1 — исходное состояние, 2 — после дробления в течение 10 h при амплитуде  $A_2 = 10$  arb. units, 3 — при тряске без дробления  $t = 1$  h и последующей выдержке в течение часа в атмосфере гелия.



**Рис. 7.** Кривая выделения гелия из порошка рутила после его дробления в течение 10 h при амплитуде  $A_2 = 10$  arb. units.

свидетельствует о том, что гелий выходит из приповерхностных ловушек типа микротрещин, вакансионных пор и других дефектов. При увеличении интенсивности и времени измельчения барита (кривая 2,  $A_2 = 10$  arb. units,  $t = 10$  h) на кривой выделения гелия появляется новый большой низкотемпературный максимум при  $T = 470$  К. Пики при 380 и 510 К исчезают на фоне этого гигантского пика, а пик при 620 К значительно уменьшается. Таким образом, увеличение интенсивности дробления порошка барита приводит к формированию нового пика, соответствующего основной доле выделившегося гелия. Установлено также, что количество гелия, внедренного в микротрещины через дислокации при  $T = 470$  К, прочно удерживается в порошке после его измельчения и хранения в вакууме в течение трех месяцев. Была получена также кривая выделения гелия из порошка рутила, диспергированного, как и барит, в режиме  $A_2 = 10$  arb. units и  $t = 10$  h (рис. 7). Она практически повторяет кривую 2 для барита (рис. 6) с большим максимумом при 470 К, но малый пик при 620 К отсутствует. Это указывает на наличие одних типов низкотемпературных ловушек гелия для обоих типов порошков, имеющих близкие температуры плавления. Детальный энергетический анализ ловушек гелия методом его динамической экстракции и изотермического отжига в дефектной структуре частиц барита и рутила требует дальнейших систематических исследований.

#### 4. Обсуждение результатов

Резкое различие в амплитудах дробления порошков барита и рутила связано со следующими причинами. Барит имеет ромбическую структуру, атомные параметры которой ( $a = 7.13$  Å,  $b = 4.58$  Å,  $c = 2.95$  Å) гораздо больше, чем у рутила, имеющего тетрагональную решетку ( $a = 4.4$  Å,  $c = 2.89$  Å). Температура плавления

барита ( $T_m = 1853$  К) ниже, чем у рутила ( $T_m = 2193$  К), а его твердость меньше, чем у рутила (3 по шкале Мооса против 6). В исходном порошке барита было обнаружено значительное количество гелия ( $\sim 3 \cdot 10^{13}$  atom/g) в отличие от рутила, в котором, как показали масс-спектрометрические измерения, количество гелия не превышало  $10^{12}$  atom/g. По этим причинам интенсивность дробления порошка барита в гелии резко усиливается по сравнению с дроблением на воздухе. Полученный результат может быть обусловлен также различной химической активностью (энергией связи и миграции) атомов гелия в решетках барита и рутила, которая обеспечивает их захват и перенос по движущимся дислокациям в процессе дробления этих минералов. Кроме того, большие размеры атомных параметров решетки барита по сравнению с рутилом позволяют предположить, что этот факт облегчает проникновение гелия в процессе его дробления. Атомы гелия вступают в химическое взаимодействие с динамически возбужденными ядрами движущихся дислокаций, возникающих в вершинах микротрещин, закрепляют их, что приводит к интенсивному охрупчиванию частиц порошка барита. Наличие химического взаимодействия гелия с кристаллической решеткой обнаружено в [18] на примере монокристаллов фтористого лития, а его захват движущимися дислокациями — в [19,20]. У рутила это взаимодействие по указанным выше причинам гораздо слабее из-за малых параметров решетки, а более высокая твердость и температура плавления уменьшают интенсивность процесса дробления этого минерала. Высокая интенсивность диспергирования кристаллических порошков в среде гелия была впервые обнаружена в [9,21], получен патент [22]. Тип газовой среды также сильно влияет на процесс износа материалов при их трении. В [23] показано, что интенсивность износа нержавеющей стали в среде водорода существенно выше, чем в гелии. Износ происходит по механизму отслаивания материала с образованием и накоплением очень крупных пор в тонком поверхностном слое и с облегчением роста трещин за счет хемосорбции водорода в их вершине. Такая ускоренная кинетика формирования пористости и трещин отслаивания отсутствует в среде гелия.

## 5. Заключение

Полученные в настоящей работе данные показывают, что интенсивность процесса диспергирования исследованных порошков существенно выше в гелии, чем в среде воздуха и азота. Этот результат объясняется очень малыми размерами и химической инертностью атомов гелия, что обеспечивает их интенсивное проникновение в кристаллическую решетку частиц порошков барита в процессе его измельчения по механизму ДДД. Для практического применения обнаруженного эффекта необходимо продолжение работы на базе современных высокопроизводительных промышленных мельниц при сочетании исследования физико-механических свойств и высокоразрешающего фрактометрического анализа параметров полученных порошковых материалов. При этом

можно ожидать существенного уменьшения времени дробления кристаллических порошков и, как следствие, энергетических затрат на проведение технологического процесса и получение субмелкозернистых и наноразмерных порошковых материалов различного назначения.

## Список литературы

- [1] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. *Progr. Surf. Sci.* **33**, 4, 259 (1990).
- [2] О.В. Клявин. *ФТТ* **35**, 3, 513 (1993).
- [3] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **49**, 9, 1590 (2007).
- [4] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, Л.В. Шпейзман. *ФТТ* **50**, 8, 1402 (2008).
- [5] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 10, 1503 (2009).
- [6] Г.И. Агафонов, О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. *Диплом на открытие: „Явление дислокационно-динамической диффузии“*. МААНО и РАЕН, г. Москва. № 50 (1997).
- [7] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Бенгус, В.О. Табачникова, С.Э. Шумилин. *Вестник ТГУ*, **5**, 2–3, 183 (2000).
- [8] О.В. Клявин, Н.И. Николаев, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **45**, 2, 2187 (2003).
- [9] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. *ФТТ* **47**, 5, 837 (2005).
- [10] О.В. Клявин, Н.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **52**, 12, 1758 (2010).
- [11] Г.И. Швец, О.В. Клявин, Г.А. Банщиков. *ФТТ* **27**, 9, 2618 (1985).
- [12] О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов, А.Н. Орлов. *ФТТ* **28**, 1, 156 (1986).
- [13] А.Н. Орлов. *ФТТ* **29**, 12, 3676 (1987).
- [14] А.С. Бакенов, В.В. Кирсанов, О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов, А.Н. Орлов. *ФТТ* **30**, 8, 2459 (1988).
- [15] О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов. *ФТТ* **34**, 3, 988 (1992).
- [16] Л.Г. Соколецкий. *Лакокрасочные материалы и их применение*, **4**, 34 (1988).
- [17] Б.А. Мамырин, Б.Н. Шустров, Г.С. Ануфриев. *ЖТФ* **42**, 9, 2577 (1972).
- [18] А.Я. Куприянов, А.Ю. Куркин. *ФТТ* **35**, 1, 3003 (1993).
- [19] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. *ФТТ* **31**, 5, 105 (1989).
- [20] Ю.А. Акулов, И.Н. Зимкин, О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Д.Л. Рутгер, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С. Юденич. *ФТТ* **32**, 5, 1537 (1990).
- [21] А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, О.В. Клявин, Ю.М. Чернов. *Лакокрасочные материалы и их применение* **12**, 14 (2009).
- [22] О.В. Клявин, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Ю.М. Чернов. *Патент на изобретение „Способ измельчения кристаллических порошковых материалов“*. № 2423182 (2011).
- [23] Л.В. Беспрозванных, О.Ф. Кириенко, Г.А. Перегуд, Ю.Д. Соколов, А.А. Федорущенко, Л.А. Васильева. *Трение и износ* **8**, 5, 805 (1987).