

05

Особенности фрагментации частиц ZrO_2 при механической обработке

© С.Н. Кульков, С.П. Буякова, Иг.С. Коноваленко,
А.Ю. Смолин, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

В окончательной редакции 10 сентября 2008 г.

Показано, что для ультрадисперсной порошковой системы на основе ZrO_2 , подвергаемой механической обработке, существует критическое состояние, с достижением которого происходит ее разделение на две подсистемы, отличающиеся по размерам частиц на несколько порядков.

PACS: 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.20.Ev

Одним из технологических подходов, обеспечивающих выравнивание высокодисперсных порошков по гранулометрическому составу, является механическая обработка в мельницах. Преимущество такой обработки состоит в возможности дополнительной активации порошков на фоне деструкции имеющихся агрегатов за счет образования новых свободных поверхностей, генерации различного рода структурных дефектов в объеме частиц и активных состояний на их поверхностях [1,2]. Как правило, при таких процессах рассматривается только возможность агломерации частиц. Однако в ряде систем, прежде всего в хрупких материалах, возможен обратный процесс — деагломерации вследствие разрушения частиц. Оба этих конкурирующих процесса, по-видимому, по-разному зависят от времени воздействия и от типа материала — хрупкого или пластичного.

Таким образом, цель настоящего исследования — изучить влияние длительности обработки нанокристаллического порошка диоксида циркония в шаровой мельнице на дисперсный состав получаемой порошковой системы.

Прежде всего, было проведено компьютерное моделирование характерных ситуаций, имеющих место при обработке подобного материала в шаровой мельнице. Использовался метод подвижных клеточных

автоматов [3], который основан на дискретном описании материала и хорошо зарекомендовал себя при моделировании процессов разрушения хрупких материалов. На начальной стадии процесса обработки наиболее вероятным механизмом взаимодействия является соударение одинаковых частиц. Для моделирования такой ситуации проводились двумерные расчеты центрального столкновения двух равновеликих круглых упругохрупких частиц. Диаметр частиц брался равным 200 nm, а подвижного клеточного автомата — 4 nm. Функция отклика автоматов имела линейный вид и соответствовала диаграмме нагружения керамики ZrO_2 с пористостью 2% и средним размером пор, соизмеримым с размером зерна [4], модуль Юнга составлял 200 GPa, коэффициент Пуассона — 0.3. Температурные эффекты не учитывались. Нагружение осуществлялось заданием каждой из частиц, одинаковой по абсолютной величине, но разной по знаку, начальной скорости, чтобы они двигались поступательно навстречу друг другу.

Расчеты показали, что в этом случае происходит фрагментация частиц с образованием как нескольких крупных, так и большого числа мелких фрагментов (рис. 1, *a*). Варьирование начальной скорости от 1 до 500 m/s показало, что чем больше скорость соударения, тем больше получается общее число фрагментов, а размер крупных фрагментов при этом уменьшается. Увеличение размеров исходных частиц (до двух порядков) не привело к качественному изменению картины процесса. Следует отметить тот факт, что на распределении фрагментов по размерам имеется один пик в области малых размеров и много пиков для больших фрагментов (рис. 1, *b*).

В случае, когда происходит соударение частиц разных размеров (это может происходить, например, когда разрушаются конгломераты), картина существенно меняется: вместо многообразия крупных частиц с почти равномерным распределением по размерам от 20 до 100 nm (рис. 1, *a*) появляется всего два близких пика в области больших размеров фрагментов, соответствующих ~ 90 и 110 nm (рис. 2). Таким образом, в отличие от результата соударения одинаковых частиц, при соударении крупных частиц с участием мелких происходит четкое разделение размеров осколков на две фракции.

В качестве материала для экспериментальных исследований использовался порошок частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2(MgO)$, полученный методом термического разложения в низкотемпературной плазме раствора смеси азотнокислых солей циркония

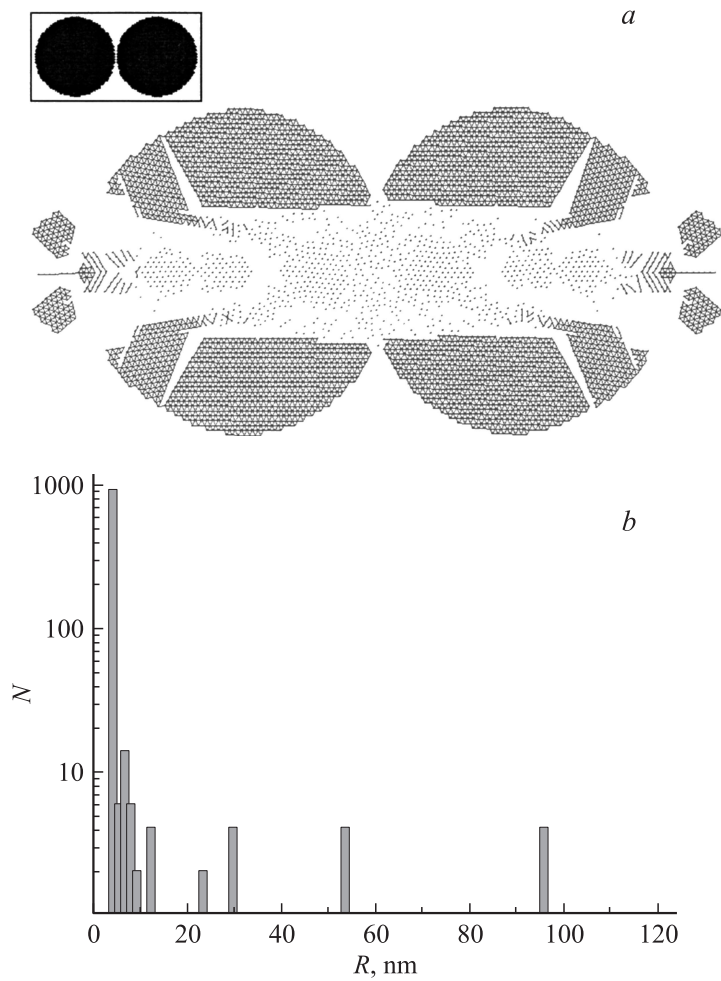


Рис. 1. Картина фрагментов (*a*) в результате центрального столкновения двух равновеликих частиц со скоростью 100 m/s и гистограмма распределения фрагментов по размерам (*b*).

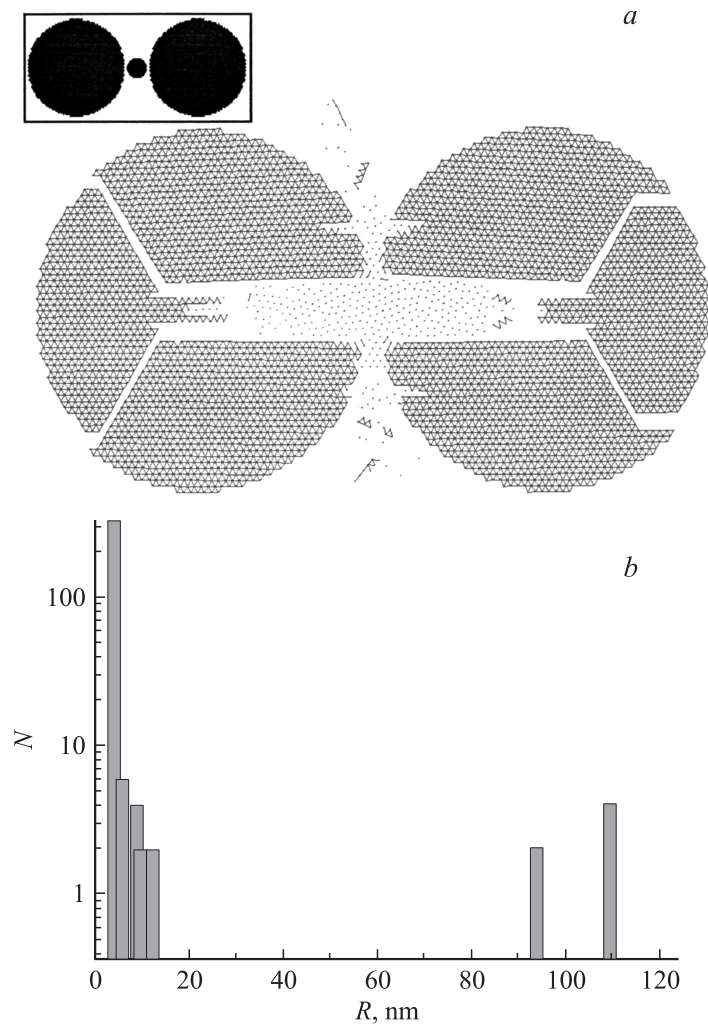


Рис. 2. Картина фрагментов (*a*) в результате столкновения двух равновеликих частиц со скоростью 100 м/с с мелкой неподвижной частицей (слева вверху показана исходная конфигурация) и гистограмма распределения фрагментов по размерам (*b*).

и магнезия. Исследования исходного порошка посредством электронной просвечивающей и растровой микроскопии показали, что он состоял из обособленных частиц сферической формы и их обломков, образовавших многочисленные агрегаты. Доля агрегатов в исследуемом порошке достигала 80%. Средний размер всей совокупности частиц в порошке составлял 0.75 μm . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в порошке преобладала высокотемпературная кубическая модификация диоксида циркония, количество низкотемпературной моноклинной модификации не превышало 5%. Средний размер кристаллитов в исследуемом порошке, определенный из уширения рентгеновских рефлексов, для кубической фазы ZrO₂ составил 25 nm, для моноклинной — 55 nm. Средний размер кристаллитов кубической фазы ZrO₂, измеренный по изображениям частиц на просвечивающем электронном микроскопе, составил 30 nm.

Механическая обработка порошка производилась в сухом режиме в барабанной мельнице с мелющими телами и рабочей емкостью из высокоплотной алюмооксидной керамики. Скорость вращения барабана составляла 70 min^{-1} . Максимальная продолжительность обработки порошка составляла 50 h. На протяжении всего процесса обработки осуществлялось извлечение пробы порошка с целью анализа морфологии частиц, фазового состава, параметров тонкой структуры. Морфологическое строение частиц исследовалось посредством электронной микроскопии, фазовый состав и параметры кристаллической структуры — методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты исследования возникающих фрагментов в нанопорошке в процессе механической обработки показали следующее. Первоначально в системе имеется один максимум на распределении частиц системы по размерам (рис. 3, *a*). Затем, при увеличении времени механической обработки, появляется второй максимум (рис. 3, *b*), который после 25 h остается постоянным (рис. 3, *c*). Таким образом, к этому времени происходит разделение системы частиц на две фракции, формирующие самостоятельные максимумы в распределениях (рис. 3, *d*).

Особого внимания заслуживает присутствие своеобразного „ореола“ вокруг частиц на РЭМ-снимках порошка после измельчения, что может являться свидетельством частичной аморфизации порошка в процессе такого механического воздействия.

Таким образом, в ультрадисперсной порошковой системе на основе ZrO₂, подвергаемой механической обработке, конкурируют процессы

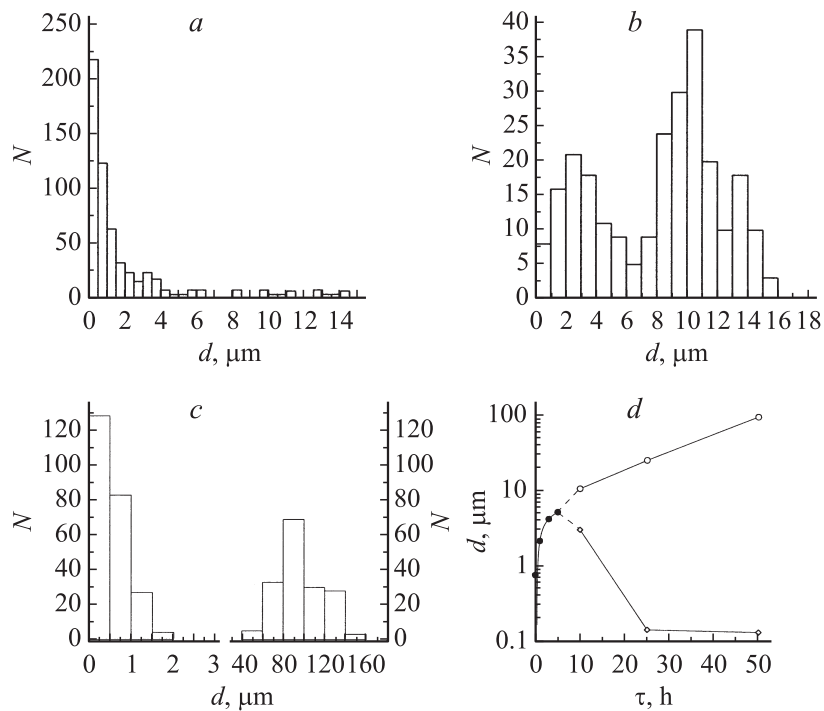


Рис. 3. Изменение размеров частиц наноструктурного порошка $\text{ZrO}_2(\text{Mg})$ с увеличением продолжительности обработки в барабанной мельнице: *a* — 1 h, *b* — 10 h, *c* — 50 h; *d* — зависимость средних размеров частиц в системе от времени обработки.

агломерации и разрушения структурных элементов, — на начальной стадии преобладает активное агрегирование с исчезновением обособленных частиц, которое затем сменяется фрагментацией, — при этом существует критическое состояние, с достижением которого происходит разделение нанокристаллической порошковой системы на две подсистемы, отличающиеся по размерам частиц на несколько порядков. По-видимому, подобное состояние с бимодальным распределением частиц порошка по размерам может существенно сказываться на плотности спеченных материалов вследствие увеличения поверхностных эффектов с уменьшением радиуса кривизны.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 29, РФФИ (грант № 07-08-12179-офи), а также проекта 3.6.2.3 Программы 3.6.2 фундаментальных исследований СО РАН.

Список литературы

- [1] *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- [2] *Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
- [3] *Psakhie S., Horie Y., Ostermeyer G.* et al. // Theor. and App. Fract. Mech. 2001. N 37. P. 311–334.
- [4] *Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И.* // Вестник Томского государственного университета. 2003. № 13. С. 34–57.