

07
**Использование среды гелия для получения наноразмерных
порошковых материалов на примере промышленного цемента**

© О.В. Клявин, Н.Н. Аруев, Б.С. Болтенков, А.О. Поздняков, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: klyayin@mail.ioffe.ru, speizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 2013 г.)

На основе явления механодинамической диффузии частиц внешней среды в твердые тела впервые предложен принципиально новый метод получения наноразмерных порошковых материалов на примере промышленного цемента, дробленого в среде гелия. Методом масс-спектрометрии получены температурные зависимости скорости выделения и количества гелия в порошках при их нагревании в области температур 20–1200°С. Показано, что дробление порошка цемента марки М-400 на лабораторной мельнице (тип МК-1) в гелии приводит к значительному смещению кривой его выделения в сторону более низких температур по сравнению со средой воздуха. Размеры частиц порошка, дробленого в гелии, составили 5–10 нм, что в 100 раз меньше размеров порошка (~ 500 нм) после дробления в среде воздуха. Прочность на сжатие образцов цемента, полученных из порошков, дробленных в гелии, увеличилась в два раза по сравнению с прочностью образцов из исходного материала. Проведен анализ энергий активации выделения гелия из порошка цемента, дробленого в гелии и на воздухе. Полученные результаты позволяют сделать вывод о высокой эффективности метода получения наноразмерных порошковых материалов в среде гелия. Метод может быть использован в промышленном масштабе на базе существующего мельничного оборудования при минимальной его модернизации.

1. Введение

В настоящее время метод получения нанопорошковых материалов в среде гелия не имеет аналогов в современных промышленных технологиях. Его фундаментальные основы были разработаны на базе использования явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) [1,2]. Систематическое изучение физических закономерностей этого явления на материалах с различным типом сил связей и дефектной структуры позволило открыть принципиально новый механизм влияния внешней среды на процесс деформации и разрушения твердых тел и их физико-механические свойства [3–7]. Было установлено, что явление ДДД заключается в динамической диффузии частиц (атомов или молекул) внешней среды в различные типы кристаллических материалов в процессе их деформации по зарождающимся и движущимся в них наноразмерным деформационным дефектам (например, дислокациям). Этот механизм имеет атермическую природу и эффективно работает в среде жидкого гелия. Он зависит только от состава и плотности внешней среды. Благодаря наличию больших амплитуд колебаний атомов в движущихся дефектах, их реакционная способность радикально повышается по сравнению со статическими конфигурациями за счет появления в них динамически возбужденных нескомпенсированных атомных связей, приводящих к захвату и переносу частиц среды в поверхностный слой материалов движущимися дефектами. Насыщение поверхностного слоя деформируемых материалов частицами среды приводит к изменению его физико-механических и прочностных характеристик. Знак изменения этих свойств (упрочнение или разупрочнение поверхностного слоя) зависит

от химического состава среды, типа кристаллической и дефектной структуры материала.

Знание механизма ДДД позволяет управлять указанными свойствами в желаемом направлении. Полученные фундаментальные результаты позволили использовать этот эффект при изучении трибологических свойств кристаллических материалов для получения различных нанопорошков (см. патент [8]). Впервые было обнаружено влияние вида газовой среды на интенсивность процесса дробления кристаллических порошковых материалов [7,8]. В [7] были проведены сравнительные исследования процесса дробления кристаллических промышленных порошков барита (BaSO_4) и рутила (TiO_2) на лабораторной шаровой мельнице в различных газовых средах (воздух, азот, гелий). Было обнаружено, что среда гелия, в отличие от среды воздуха и азота, радикально повышает интенсивность этого процесса и обеспечивает получение наноразмерных порошков. При дроблении порошков атомы гелия ввиду их малых размеров и химической инертности проникают в движущиеся деформационные дефекты, возникающие в вершинах микротрещин. Это приводит к остановке и закреплению дефектов, следовательно, к охрупчиванию частиц порошков и резкому облегчению процесса их дробления. На порошках барита было показано, что в среде воздуха интенсивность его диспергирования очень низкая. При максимальной амплитуде колебаний шарика в вибрационной мельнице $A = 15$ arb. units и времени дробления на воздухе 5 h размеры частиц порошка уменьшались в 1.6 раза по сравнению с исходным порошком (от 4.7 до 3 μm), а в среде гелия в 23 раза (до 0.2 μm). Оценки времени дробления и энергозатрат показали,

что они сокращаются в несколько раз. При этом было обнаружено, что чем меньше размер частиц, тем больше в них содержится гелия, что существенно облегчает процесс их диспергирования.

2. Экспериментальные методики

В работе исследовался промышленный цемент марки М-400 (исходное сырье). Он диспергировался в шаровой вибрационной мельнице типа МК-1 с агатовым шариком диаметром 52 mm. Для работы использовался стандартный технологический режим: время диспергирования 5 h и амплитуда колебаний шарика $A = 10$ arb. units. Исследовались две газовые среды — гелий и, для сравнения, стандартная воздушная среда, которая используется при дроблении различного типа промышленных материалов. Шаровая мельница была модернизирована с целью контролируемого впуска в ее камеру гелия и предотвращения его потерь в процессе работы мельницы. Размеры полученных частиц порошков измерялись методом динамического рассеяния света (прибор Coulter-4). На магнитном резонансном масс-спектрометре типа МИ-9301 [9] с использованием методики ионизации атомов гелия электронным ударом с энергией 75 eV были получены кривые выделения гелия и скорости его экстракции из исходного порошка и после его дробления на воздухе и в гелии в области температур $T = 20\text{--}1200^\circ\text{C}$ при постоянной скорости нагревания $13^\circ\text{C}/\text{min}$ в течение ~ 1.5 h. Измерено также содержание гелия в этих порошках. Анализировался характер полученных кривых экстракции гелия и его ловушек. Были определены энергии активации выделения атомов гелия из исходного порошка и после его дробления на воздухе и в гелии. Цемент имеет сложный химический состав (силикаты, оксиды и соли металлов, кварц, гипс и специальные добавки). Поэтому полный количественный анализ кривых экстракции различных молекул и их осколков представляет сложную задачу и требует трудоемких и длительных исследований.

Из исходного порошка и дробленого в гелии и на воздухе были изготовлены компактные образцы диаметром 5 и высотой 10 mm. Испытания образцов на сжатие проводилось на универсальной испытательной машине Instron 1342.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Кривые выделения гелия. На рис. 1 представлены зависимости скорости выделения гелия от температуры нагрева для исходного порошка (1) и после его дробления на воздухе (2) и в гелии (3), нормированные на главный максимум для каждой кривой. Как видно из рис. 1, кривая для исходного порошка располагается в широкой области температур. Она имеет несколько максимумов. После дробления сырья на воздухе температурная область скорости выделения гелия значительно

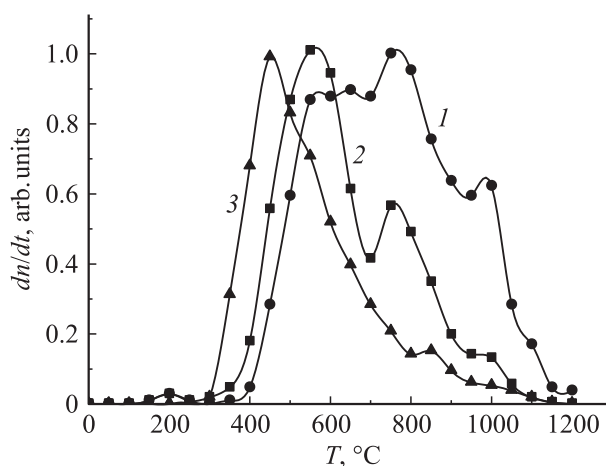


Рис. 1. Зависимость скорости выделения гелия из цементного порошка: 1 — исходное сырье, 2 — дробленный на воздухе, 3 — дробленный в гелии. Время дробления 5 h. Каждая кривая нормирована на максимальное значение ординаты.

сужается. Переход к среде гелия резко сдвигает кривую выделения гелия в область более низких температур и сужает ее температурный интервал. Увеличение времени дробления порошка цемента как на воздухе, так и в гелии, с 5 до 10 h приводит к смещению кривых зависимости доли выделившегося гелия от температуры в сторону более низких температур. При этом оказалось, что кривая, полученная для воздуха при $t = 10$ h, приближается к таковой при дроблении в гелии при $t = 5$ h. Это связано с увеличением времени дробления порошка на воздухе, которое приводит к уменьшению размеров частиц и, как следствие, к увеличению количества выделившегося гелия при данной температуре.

На рис. 2 приведены температурные зависимости доли гелия, выделившегося при нагревании до температуры T , по отношению к общему его количеству

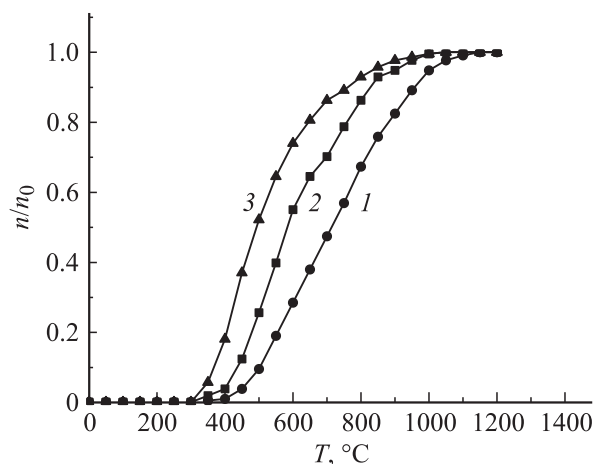


Рис. 2. Интегральные зависимости количества выделившегося гелия от температуры нагрева: 1 — исходное сырье, 2 — дробленный на воздухе, 3 — дробленный в гелии. Время дробления 5 h.

при достижении $T = 1200^\circ\text{C}$ для исходного порошка (кривая 1) и после его дробления на воздухе (кривая 2) и в гелии (кривая 3). Как видно, кривая 1 для сырья располагается в области более высоких температур. После дробления цемента на воздухе она смещается в сторону низких температур, а для среды гелия еще сильнее уходит в область низких температур. Поэтому, например, при $T = 700^\circ\text{C}$ после дробления в гелии его доля составляет 86%, в среде воздуха 70%, а для недробленного порошка 47%. Этот факт означает, что спектр ловушек гелия (их тип и глубина) резко меняется при дроблении порошка цемента в гелии по сравнению со средой воздуха и исходным материалом.

При измерении размеров частиц порошков были получены следующие результаты. Средний размер частиц исходного порошка составляет 0.3–0.5 мм. После его дробления на воздухе в течение 5 h $\sim 0.5 \mu\text{m}$, а в гелии $\sim 5\text{--}10 \text{ nm}$. Отсюда следует, что после дробления в среде воздуха размеры частиц уменьшаются в 1000 раз по сравнению с исходным порошком, а в среде гелия в $5 \cdot 10^4$ раз (в 50 раз больше, чем в среде воздуха). Следовательно, интенсивность дробления порошка цемента, т.е. размеры получаемых частиц сильно зависят от типа среды, в которой проходило дробление.

Были также получены зависимости количества выделенного гелия в области температур $T = 20\text{--}1200^\circ\text{C}$ из исходного сырья, дробленного при $t = 5$ и 10 h на воздухе и в гелии. Эти результаты, выраженные в абсолютных единицах at/g, приведены на рис. 3. Количество гелия в порошке, дробленном в гелии при $t = 5$ h (кривая 1), оказалось примерно в два раза больше, чем в дробленном на воздухе (кривая 3), а при $t = 10$ h (кривые 2 и 4) почти в 3 раза. При этом для всей области температур, в которой обнаружен выход гелия, кривые для дробления в среде гелия располагаются гораздо выше кривых, полученных для порошков, дробление которых происходило на воздухе. Это представляется естественным,

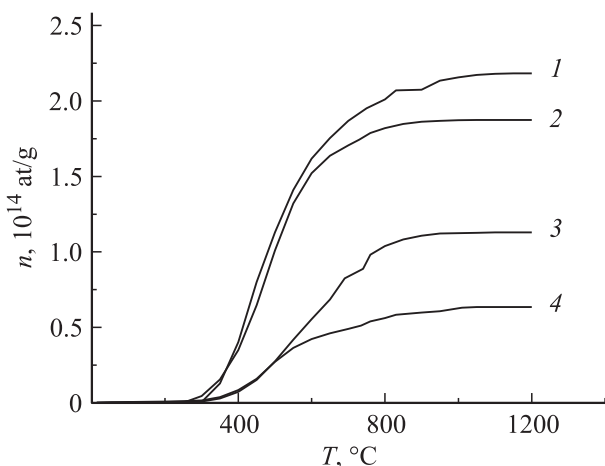


Рис. 3. Зависимость количества выделившегося гелия в at/g от температуры нагрева для цементного порошка дробленного в гелии (1, 2) и на воздухе (3, 4). Время дробления 5 (1, 3) и 10 (2, 4) h.

поскольку содержание гелия в воздухе („воздушный“ гелий) крайне мало. Однако при сравнении количества гелия, выделившегося при дроблении в одной и той же среде, была обнаружена аномальная зависимость: в промежутке между 5 и 10 h дробления гелия больше выходило из порошков, чем входило. Различие по количеству выделившегося гелия в порошках, полученных при $t = 5$ и 10 h в среде гелия, составляет ~ 1.2 раза, а в среде воздуха — два раза. Это можно объяснить наличием двух конкурирующих процессов: выхода имеющегося воздушного гелия и его проникновением при дроблении в среде гелия. Если при дроблении на воздухе из сырья выходит содержащийся в нем воздушный гелий, то при дроблении в гелии добавляется процесс его динамического проникновения в частицы порошка. Это приводит к накоплению в них атомов гелия и, как следствие, к резкому увеличению интенсивности процесса дробления порошка и уменьшению размеров его частиц. Такой же эффект уменьшения количества гелия в исходном сырье наблюдался в зависимости от размеров содержащихся в нем частиц порошка. С помощью сита было измерено распределение частиц исходного сырья по их размерам и среднее количество (N) гелия в них. В сырье с размером частиц более 0.5 mm $N = 4.7 \cdot 10^{14} \text{ at/g}$, а с размером меньше $40 \mu\text{m}$ $N = 3 \cdot 10^{14} \text{ at/g}$. С измельчением частиц при дроблении в среде гелия можно связать изменение соотношения между скоростями входа и выхода гелия при увеличении времени дробления с 5 до 10 h (рис. 3, кривые 1 и 2). Описанный выше размерный эффект, влияющий на количество гелия в частицах порошка цемента, следует учитывать при выборе оптимальных параметров их дробления.

Была измерена прочность на сжатие образцов цемента, изготовленных из порошка, дробленного в гелии и на воздухе при $t = 5$ h, соответственно 80 и 40 МПа. Таким образом, наноразмерная структура цемента обеспечивает существенное повышение его прочности, благодаря резкому усилению сил сцепления между его частицами.

3.2. Определение энергий активации выхода гелия из полученных порошков. На рис. 4, а–с приведены результаты обработки экспериментальных данных путем разделения пиков и оценки энергий активации процессов, ответственных за выделение гелия в различных температурных интервалах для исходных образцов (рис. 4, а) и дробленных на воздухе (рис. 4, б) и в гелии (рис. 4, с). Расчеты были проведены с помощью программы Fitter™ [10]. Каждая стадия десорбции моделировалась решениями кинетического уравнения первого порядка вида: $dn/dt = -K \cdot n$, где n — полное количество десорбирующихся молекул, K — константа скорости вида $K = K_0 \exp(-U/RT)$, K_0 — предэкспоненциальный множитель, U — энергия активации.

Величины полученных энергий активации для спектров выделения гелия при нагревании исходных порошков цемента, а также дробленных в течение 5 h в среде гелия и воздуха приведены в таблице. Как видно из

Характеристики пиков выделения гелия из образцов (цемент)

Параметр	Среда дробления						Исходный материал		
	воздух			гелий					
$T, ^\circ\text{C}$	550	760	970	450	560	820	560	740	950
$U, \text{kJ/mol}$	65	95	129	68	58	48	77	77	113
K_0	10	$4 \cdot 10$	$2 \cdot 10^2$	10^2	$6 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	60	6	40

таблицы, аппроксимации более низкотемпературных и более разрешенных стадий десорбции гелия являются лучше воспроизводимыми для исследованных образцов.

Можно заметить, что для всех исследованных видов цементного порошка наблюдается один общий пик при температуре $550\text{--}560^\circ\text{C}$ с энергией $67 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ ($0.67 \pm 0.06 \text{ eV}$). Для исходного порошка и дробленого

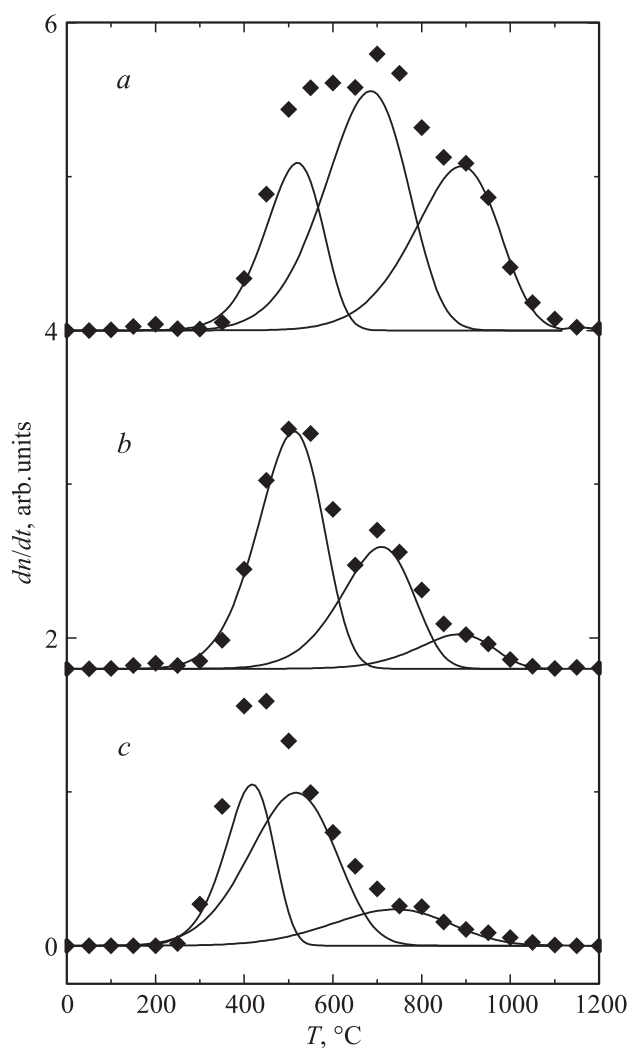


Рис. 4. Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей скорости выделения гелия из цементного порошка решениями кинетических уравнений вида: $dn/dt = -K \cdot n^1$. *a* — исходное сырье, *b* — дробленый на воздухе, *c* — дробленый в гелии. Время дробления 5 h. Точки — экспериментальные значения.

на воздухе (рис. 4, *a, b*) обнаружены также два более высокотемпературных пика выделения гелия: при $740\text{--}760$ и $950\text{--}970^\circ\text{C}$ с более высокими энергиями ($80\text{--}90$ и $110\text{--}130 \text{ kJ/mol}$ соответственно). Для порошка цемента, дробленого в гелии (рис. 4, *c*), появились два новых пика, не совпадающие с упомянутыми выше: низко- и высокотемпературный пики (450 и 820°C) с энергиями 68 и 48 kJ/mol (0.68 и 0.48 eV). Что касается вкладов процессов выделения гелия с различными энергиями активации и областями температур их действия, которые можно оценить по площади под тем или иным пиком, то для исходных и дробленых на воздухе порошков прослеживается следующая закономерность: чем выше область температур, тем меньше вклад процесса выделения гелия и тем выше его энергия активации. Исключение составляют два первых пика для исходного порошка, для которого энергии активации процессов, соответствующих двум первым пикам, совпадают. Для порошка, дробленого в гелии, основной (средний) пик является общим для всех видов. Он дает наибольший вклад в выделение гелия при нагревании, а вклад небольшого высокотемпературного пика невелик. Зависимость от температуры энергий активации пиков для порошка цемента, дробленого в гелии, оказалась противоположной наблюдаемой для исходного и дробленого в воздухе порошков. Это может быть связано с наличием значительно менее глубоких ловушек в наноразмерных частицах порошка по сравнению с исходным и дробленным на воздухе. Масс-спектрометрические исследования показали, что в наноразмерном порошке пик выделения воды в 2 раза меньше по высоте, чем в дробленном на воздухе, т.е. адсорбция гелия затрудняет адсорбцию молекул воздушной среды, в частности молекул воды, что в свою очередь может влиять на характер выделения гелия из образцов, дробленых в разной среде.

Как отмечалось выше, цемент представляет собой смесь различных соединений, поэтому определить тип ловушек гелия, исходя только из характеристик выделения его при нагревании, не представляется возможным. Можно предположить, что общий для всех исследованных порошков пик связан с закрытыми приповерхностными порами небольших размеров, которые имеются в отдельных составляющих цемента. Предположение основано на результатах, полученных нами ранее на пористой меди, где также наблюдался пик выделения гелия с $U = 0.6 \text{ eV}$ [11], и подтверждается экспериментами, которые проводятся в радиационной физике, где гелий в материалах захватывается ловушками при ядерных реакциях или при облучении α -частицами [12].

4. Заключение

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы.

1. Впервые предложен метод получения наноразмерных порошковых материалов путем их дробления в среде гелия на примере промышленного цемента.

2. Получены кривые выделения гелия из исходного цемента, а также после его дробления на воздухе и в среде гелия. Показано, что среда гелия резко усиливает процесс дробления сырья по сравнению с воздушной средой и обеспечивает получение наноразмерного порошка цемента. Его прочность на сжатие оказалась в два раза выше, чем дробленого на воздухе.

3. Исследованы кривые выделения гелия из сырья и после его дробления на воздухе и в гелии в области температур $T = 20\text{--}1200^\circ\text{C}$. Дробление в гелии приводит к значительному сдвигу кривых его выделения в сторону более низких температур и уменьшает область температур его интенсивного выделения.

4. Измерено количество гелия в порошках исходного цемента и дробленого на воздухе и в гелии в зависимости от времени его дробления. Количество гелия в порошке, дробленном в гелии, оказалось в три раза больше, чем дробленном на воздухе, когда из сырья выходит только содержащийся в нем воздушный гелий.

5. Определены энергии активации выхода гелия из сырья и после его дробления на воздухе и в гелии. При нагревании порошков цемента до 1200°C обнаружены три пика его выделения, причем основной вклад для всех трех типов образцов вносит пик при $550\text{--}560^\circ\text{C}$ с энергией $67 \pm 6 \text{ kJ/mol}$.

6. Использование среды гелия для получения нанопорошковых материалов на примере промышленного цемента открывает возможности широкого промышленного использования метода в различных областях науки и техники.

- [9] Н.Н. Аруев, Б.С. Болтенков. ЖТФ **82**, 8, 134 (2012).
- [10] A.L. Pomerantsev, O.Ye. Rodionova. Chem. Intell. Lab. Syst. **79**, 1–2, 73 (2005).
- [11] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **52**, 9, 1758 (2010).
- [12] И.М. Неклюдов, Г.Д. Толстолуцкая. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (83), 3, 3 (2003).

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, 313 (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, В.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] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **52**, 12, 2336 (2010).
- [7] О.В. Клявин, А.С. Дринберг, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **54**, 5, 1019 (2012).
- [8] О.В. Клявин, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Ю.М. Чернов. Патент № 2423182 „Способ измельчения кристаллических порошковых материалов“. (2011).