

№ 1793

Д.И. Рыжонков
В.В. Лёвина
Э.Л. Дзидзигури

Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

№ 1793

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ
Технологический университет



Кафедра высокотемпературных процессов, материалов и алмазов

Д.И. Рыжонков
В.В. Лёвина
Э.Л. Дзидзигури

Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение

Учебное пособие
для студентов специальности 070800

Рекомендовано редакционно-издательским
советом института

УДК 539.21
P93

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *В.С. Панов*

Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.

P93 **Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.**

В учебном пособии систематизированы существующие в настоящее время методы получения ультрадисперсных материалов. Обобщены представления по механизмам их зарождения и роста. Описаны различные, в том числе уникальные, методы исследования веществ в ультрадисперсном состоянии. Изложены современные представления о ряде физических свойств и закономерностях формирования дисперсности этих материалов. В отдельной главе содержится информация о применении в настоящее время ультрадисперсных материалов в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицине, а также перспективах их использования.

Учебное пособие написано в соответствии с учебным планом по курсу «Ультрадисперсные среды» и предназначено для студентов МИСиС, обучающихся по специальности 070800 «Физико-химия процессов и материалов», а также студентов других технических вузов, преподавателей, аспирантов и слушателей курсов повышения квалификации.

© Московский государственный институт
стали и сплавов (Технологический
университет) (МИСиС), 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение. Особенности наноматериалов. Терминология и определения | 5 |
| 1. Методы получения ультрадисперсных сред..... | 9 |
| 1.1. Механические методы получения ультрадисперсных материалов | 10 |
| 1.1.1. Методы механического измельчения..... | 10 |
| 1.1.2. Методы интенсивной пластической деформации..... | 17 |
| 1.1.3. Методы получения наноматериалов с использованием механического воздействия различных сред..... | 22 |
| 1.2. Физические методы получения ультрадисперсных материалов | 25 |
| 1.2.1. Методы распыления струи расплава | 25 |
| 1.2.2. Методы испарения – конденсации | 29 |
| 1.2.3. Вакуум-сублимационная технология | 35 |
| 1.2.4. Методы получения наноматериалов путём фазовых превращений в твёрдом состоянии | 37 |
| 1.3. Химические методы получения ультрадисперсных сред..... | 39 |
| 1.3.1. Методы получения ультрадисперсных сред, основанные на химических реакциях разных классов соединений | 39 |
| 1.3.2. Получение ультрадисперсных материалов в ходе электрохимических реакций | 49 |
| 1.3.3. Методы, сочетающие химические и физические превращения | 50 |
| 1.4. Биологические методы синтеза наноматериалов..... | 53 |
| 1.5. Методы консолидации ультрадисперсных порошков..... | 56 |
| Вопросы для самопроверки | 65 |
| 2. Механизм и кинетика диспергирования при получении наноразмерных сред | 66 |
| 2.1. Процессы зарождения и роста | 66 |
| 2.2. Процессы разрушения исходной структуры | 77 |
| Вопросы для самопроверки | 81 |
| 3. Методы исследования ультрадисперсных материалов и принципы их аттестации | 82 |
| 3.1. Определение дисперсности ультрадисперсных материалов | 83 |
| 3.1.1. Измерение удельной поверхности..... | 83 |
| 3.1.2. Измерение среднего размера частиц | 87 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.3. Определение размера областей когерентного рассеяния | 94 |
| 3.1.4. Исследование распределения ультрадисперсных частиц по размерам | 96 |
| 3.2. Методы определения элементного состава ультрадисперсных сред | 99 |
| 3.3. Методы исследования фазового состава наноразмерных сред | 107 |
| 3.4. Методы исследования поверхности ультрадисперсных материалов | 111 |
| Вопросы для самопроверки | 119 |
| 4. Свойства ультрадисперсных материалов | 120 |
| 4.1. Термодинамические особенности ультрадисперсных сред | 120 |
| 4.1.1. Фазовые состояния в ультрадисперсных средах | 122 |
| 4.1.2. Температура плавления ультрадисперсных материалов | 124 |
| 4.1.3. Полиморфные превращения в ультрадисперсных материалах | 129 |
| 4.1.4. Сплавообразование в ультрадисперсных средах | 130 |
| 4.2. Структурные особенности ультрадисперсных сред | 132 |
| 4.2.1. Изменение периода кристаллической решётки | 132 |
| 4.2.2. Дефекты кристаллической решётки | 139 |
| 4.2.3. Микроискажения кристаллической решётки | 140 |
| 4.3. Распределение по размерам частиц ультрадисперсных материалов | 142 |
| 4.4. Форма нанодисперсных частиц | 151 |
| 4.5. Поверхность и границы в ультрадисперсных средах | 158 |
| 4.5.1. Поверхностная энергия в наноматериалах | 159 |
| 4.5.2. Границы зёрен в ультрадисперсных материалах | 162 |
| Вопросы для самопроверки | 163 |
| 5. Применение ультрадисперсных материалов | 165 |
| 5.1. Применение ультрадисперсных материалов в промышленности | 165 |
| 5.2. Применение ультрадисперсных сред в биологических объектах | 174 |
| 5.3. Материалы будущего | 179 |
| Заключение | 180 |
| Библиографический список | 181 |

ВВЕДЕНИЕ. ОСОБЕННОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ. ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Новый класс современных материалов, названных ультрадисперсными или нанокристаллическими системами, микрокластерами, малыми частицами или, в общем случае, наноматериалами или наноразмерными средами, известен учёным уже более века, но огромный всплеск интереса к ним отмечен только в последнее десятилетие. Это вызвано осознанием важности диспергированного состояния как в природе, так и в самых разнообразных вариантах его практического применения, например: новые металлические, композиционные и керамические материалы, катализаторы, средства магнитной записи, пигменты, косметика, материалы для электроники и медицинской диагностики и др. Появление этого класса материалов также отражает стремление современных технологий к миниатюризации в практике построения различных объектов, которые получили название нанотехнологий.

Актуальность ультрадисперсных (УД) систем обусловлена особенностью их физико–химических свойств по сравнению с материалами, обычно применяющимися в различных областях нашей жизни. Использование наноразмерных систем позволяет создавать материалы с качественно и количественно новыми и часто уникальными свойствами. Внимание к наноматериалам отражает также тенденцию к уменьшению размеров приборов и рабочих объёмов материалов при построении сверхмощных компьютеров, создании средств записи информации, электронных устройств, лекарственных препаратов и др.

Под термином *нанокристаллические* или *ультрадисперсные* материалы подразумевают системы, в которых размер морфологических элементов (частиц, зёрен, кристаллитов, пор) менее 100 нм.

Общепринято также, что под УД-материалами подразумеваются намеренно сконструированные или природные материалы, в которых хотя бы один из трёх размеров лежит в диапазоне от 10 до 100 нм. В соответствии с этим к наноматериалам относятся плёнки, толщина которых измеряется в нанометрах, а два других измерения имеют макроскопические размеры; волокна, которые имеют микронную длину, а два других размера измеряются в нанометрах, и, наконец, ультрадисперсные порошки, размер частиц которых менее 100 нм.

Анализ теоретических и экспериментальных данных позволил дать определение ультрадисперсным материалам на основе физической природы этого состояния. По этому определению к ультрадис-

персным относятся среды или материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одним или несколькими фундаментальными физическими свойствами этого вещества (магнитными характеристиками, аномалиями фононного спектра и теплового расширения, изменением параметров кристаллической решётки, особенностями спинодального распада, изменением границ существования фаз и др.).

Особенность свойств наноразмерных систем состоит в следующем: по мере того, как размер частиц (или зёрен) становится меньше, всё большая часть атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя 1 атом почти половина атомов будет находиться на поверхности. При этом ярко проявляются все особенности поверхностных состояний вещества и разделение свойств на «объёмные» и «поверхностные» приобретает условный характер. Развитая поверхность оказывает влияние как на решёточную, так и на электронную подсистемы. Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц – фононов, плазмонов, магнонов и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменение физических, химических и других свойств системы по сравнению с массивными материалами.

В последнее время среди интенсивно исследуемых объектов всё чаще упоминаются наночастицы различной природы. Наночастица – это находящийся в среде из лёгких атомов объект, состоящий из 10^1 – 10^3 атомов, имеющий диаметр 1...10 нм, с формой, близкой к сферической, в котором соотношение между количествами структурных единиц на поверхности и в объёме равно или больше единицы.

Кроме того, уже определённо разделяют такие понятия, как изолированные наночастицы и нанокристаллические твёрдые вещества. Встречаются и такие термины: нанофазные материалы, где единственная фаза является наноразмерной; нанокомпозиты, содержащие более чем одну фазу, но все фазы имеют размер менее 100 нм, металлофлюиды.

Природа использует наноматериалы миллионы лет. Некоторые водные бактерии (так называемые магнетотактические) используют магнитное поле Земли для собственной ориентации, а следовательно, и перемещения в пространстве. Они способны делать это, поскольку содержат цепочки наноразмерных однодоменных частиц магнетита (Fe_3O_4). Обнаружены травоядные моллюски, зубы которых имеют структуры, содержащие нанокристаллические иголки гётита. В ряде

случаев биологические наноматериалы рассматривают как модельные системы или средство синтеза наноматериалов.

Научные исследования, связанные с проблемой создания наноразмерных систем, проводились уже более 100 лет назад. Ещё в 1857 году Майкл Фарадей синтезировал золото в коллоидном состоянии, размер его частиц составляет от долей микрометра до 10 нм. Т. Грэхем использовал термин «коллоид» для описания растворов, содержащих частицы диаметром от 1 до 100 нм в суспензии. В начале XX века такие знаменитости, как Д.У. Рэлей, Д.К. Максвелл, А. Эйнштейн, изучали коллоиды. В это же время в США и Германии стали получать субмикронные порошки с использованием физических методов: электрической дуги, плазмы, газовой конденсации.

В России (СССР) научно-техническое направление по получению и изучению свойств УД-материалов сложилось в 50-е годы XX века. На предприятиях атомной промышленности впервые в мире были получены УД-порошки металлов с размером частиц около 100 нм, которые были успешно применены при изготовлении высокопористых мембран для диффузионного метода разделения изотопов урана. В 70-е годы использование электрического взрыва проводников и плазмохимического синтеза позволило существенно расширить ассортимент УД-порошков. Позднее в МИСиС были разработаны химические методы синтеза металлических и оксидных нанопорошков простого и сложного составов.

В 1980 году были проведены исследования кластеров, содержащих менее 100 атомов. В 1985 году Р. Смайли и Г. Крото с группой сотрудников нашли спектрографическое подтверждение существования нового класса наноразмерных сред – фуллеренов. В 1991 году С. Ииджима сообщил об исследовании углеродно-графитовых трубчатых нитей. В настоящее время разработаны десятки методов получения сред с нанометровыми размерами составляющих их структурных элементов.

В настоящее время наноразмерные и УД-материалы применяются довольно широко. Впервые они были использованы в качестве катализаторов и красителей; в магнитных лентах УД-частицы магнитных сплавов были применены в 1970 году. Сегодня наноразмерные материалы используют в качестве теплозащитных, коррозионностойких и сверхтвёрдых покрытий, при создании пластичной керамики и хранении информации в малых объёмах, в нанoeлектронике и компьютерных технологиях, в биотехнологиях и сельском хозяйстве, аэро-

навигации, космических технологиях, производстве энергии, медицинской диагностике и катализе.

Наноматериалы представляют интерес как системы для фундаментальных научных исследований: снижения температуры плавления, изменения параметров кристаллической решётки, повышения растворимости одного вещества в другом – это примеры явлений, наблюдающихся в УД-средах и требующих дальнейших систематических исследований. Изучение УД-материалов открывает новые направления научных исследований. Одним из результатов было открытие сверхпроводимости в материалах K_xC_{60} и Rb_xC_{60} УД-размеров.

В начале XIX века в результате научных исследований было установлено, что вещество состоит из дискретных единиц, называемых «атомы». Ожидалось, что это открытие позволит осуществить построение и конструирование структуры новых веществ атом за атомом. Однако только в конце XX века учёные приблизились к этой мечте: с помощью наночастиц в скором будущем будут создаваться нужные по составу и свойствам материалы, изделия, нанороботы и нанорепликаторы, которые по заданной программе будут создавать в нужных количествах машины и инструменты, предметы быта, одежду, лекарства и пищевые продукты.

Вышеприведённые факты обусловили пристальный интерес научных и технических кругов мира к изучению способов получения, структуры, свойств и практическому использованию ультрадисперсных или наноразмерных систем. В последнее десятилетие в промышленно развитых странах сформировалось научно-техническое направление «Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии и наностройства», которое становится самым быстрорастущим по объёму финансирования в мире.

В данном пособии рассмотрены методы получения, исследования и аттестации ультрадисперсных материалов, а также особенности их термодинамического, фазового, структурного состояний, морфология частиц и их распределение по размерам. Даны примеры практического применения ультрадисперсных материалов.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Большое разнообразие состава и свойств УД-материалов (УДМ) приводит к такому же разнообразию методов и способов, которые могут быть использованы для их получения.

Процессы, ответственные за формирование высокодисперсных структур, – это фазовые превращения в кристаллических системах, кристаллизация, рекристаллизация, аморфизация, высокие механические нагрузки и интенсивная пластическая деформация. Формирование УДМ возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий кристаллизации, при которых реализуется сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации (или зародышеобразования) с малой скоростью их роста, а также путём подавления активируемых процессов структурных и фазовых превращений на твёрдофазной стадии.

За последние годы совершенствовались ранее известные и разработаны новые методы получения УДМ, а также обозначились основные требования к ним, которые заключаются в следующем:

1) метод должен быть универсальным, обеспечивающим получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами. В этой связи метод должен обеспечивать защиту поверхности частиц от самопроизвольного спекания в процессе изготовления;

2) метод должен иметь высокую производительность и экономичность;

3) в общем случае метод должен позволять получать УД-частицы в широком (например, от 10 до 100 нм) диапазоне размеров, в условиях, когда возможен контроль и управление качеством продукта;

4) метод должен обеспечивать получение УД-материалов с определённым размером частиц или зёрен, причём их распределение по размерам должно быть, при необходимости, достаточно узким.

Следует отметить, что в настоящее время не существует метода, в полной мере отвечающего всей совокупности требований. Средний размер и форма частиц, их гранулометрический состав, величина удельной поверхности, содержание в них примесей в зависимости от способа получения могут колебаться в весьма широких пределах. Например, УД-порошки в зависимости от метода и условий изготовления могут иметь сферическую, хлопьевидную, игольчатую или губчатую форму, аморфную или мелкокристаллическую структуру. Способ получения УДМ обуславливает и конкретные области их применения.

Существует несколько подходов к классификации методов получения УД-материалов. Одним из них может быть классификация по типу фазового перехода, который лежит в основе того или иного технологического метода. Но в ходе производства УД-материала могут встречаться несколько типов фазовых переходов.

По другой классификации, методы получения можно разделить на две группы: в основе одной из них будут лежать процессы дробления, а другой – укрупнения.

Существует деление методов по принципу применения их продукции: непосредственно в производстве или в качестве исходного материала при дальнейшей переработке по УД-технологиям.

Основная сложность выбора той или иной классификации заключается в том, что «чистых» методов получения УДМ практически не существует.

В этой связи представляется наиболее объективной *классификация, в основе которой лежит природа процесса синтеза наноматериалов*. При таком подходе методы получения УД-материалов делятся на механические, физические, химические и биологические.

При этой классификации в основе механических методов получения УД-материалов лежит воздействие больших деформирующих нагрузок: трения, давления, прессования, вибрации, кавитационные процессы и т.п. Физические методы получения основываются на физических превращениях: испарении, конденсации, возгонке, резком охлаждении или нагреве, распылении расплава и др. К химическим относятся методы, основным диспергирующим этапом которых является электролиз, восстановление или термическое разложение. Биологические методы получения УД-материалов основаны на использовании биохимических процессов, происходящих в белковых телах.

1.1. Механические методы получения ультрадисперсных материалов

К механическим относятся следующие методы получения УД-материалов: механического измельчения, интенсивной пластической деформации, механических воздействий различных сред.

1.1.1. Методы механического измельчения

Методы *механического измельчения* применительно к наноматериалам часто называют механосинтезом. Основой механосинтеза является механическая обработка твёрдых веществ.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, т.е. возникновение поля напряжений и его последую-

щая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Механическое воздействие является также и локальным, так как происходит не во всей массе твёрдого вещества, а там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. Благодаря импульсности и локальности в небольших областях материала в течение короткого времени сосредотачиваются большие нагрузки. Это приводит к возникновению в материале дефектов, напряжений, полос сдвига, деформаций, трещин. В результате происходит измельчение вещества, ускоряются массоперенос и перемешивание компонентов, активизируется химическое взаимодействие твёрдых реагентов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута более высокая взаимная растворимость некоторых элементов в твёрдом состоянии, чем в равновесных условиях.

Размол производится в шаровых, планетарных, вибрационных, вихревых, гироскопических, струйных мельницах, атриторах. Измельчение в этих устройствах происходит в результате ударов и истирания.

Шаровая мельница представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела. Чаще всего это стальные или твёрдосплавные шары. При вращении мельницы размольные тела поднимаются с барабаном в направлении вращения до тех пор, пока сила тяжести не превысит сумму всех остальных сил, действующих на тело. Затем размольные тела скатываются или падают вниз и измельчают материал, истирая его о внутреннюю поверхность барабана или других шаров либо дробя материал ударами. На интенсивность и механизм размола оказывают влияние скорость вращения мельницы, количество размольных тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, продолжительность и среда размола. С увеличением скорости вращения мельницы в связи с ростом центробежной силы угол подъёма шаров возрастает и они будут падать вниз с большей высоты, производя большее дробящее действие. На практике в большинстве случаев используют шаровые мельницы с периодической загрузкой и разгрузкой. Форма частиц, получаемая в результате размола в таких мельницах, обычно осколочная, т.е. неправильная, причём шероховатость поверхности частиц мала.

В *планетарных центробежных мельницах*, используемых для производства УД-порошков, каждый из 3–6 расположенных вертикально барабанов с измельчаемым материалом вращается как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на

котором они укреплены. При этом направления вращений противоположны. Это позволяет осуществлять тонкое измельчение трудно-размалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах.

В *гирокоспических мельницах* размольный барабан вращается одновременно относительно как горизонтальной, так и вертикальной оси. Мелющие тела, находящиеся внутри барабана, приобретают сложное движение, что вызывает интенсивное измельчение загруженного материала.

Одной из разновидностей шаровых мельниц являются так называемые *аттриторные* устройства (рис. 1.1). Размольные тела загружают в расположенный вертикально неподвижный барабан, внутри которого со скоростью 100 об/мин и более вращается вертикальная лопастная мешалка. Гребки, наклонно укрепленные на лопастях мешалки, обеспечивают циркуляцию размольных тел и истирание измельчаемого материала. Аттриторные мельницы конструктивно просты, удобны в эксплуатации и позволяют вести процесс измельчения непрерывно. В результате размола получают материал с более равномерным распределением частиц по размерам, при этом нужная дисперсность достигается в несколько раз быстрее, чем в обычных шаровых мельницах.

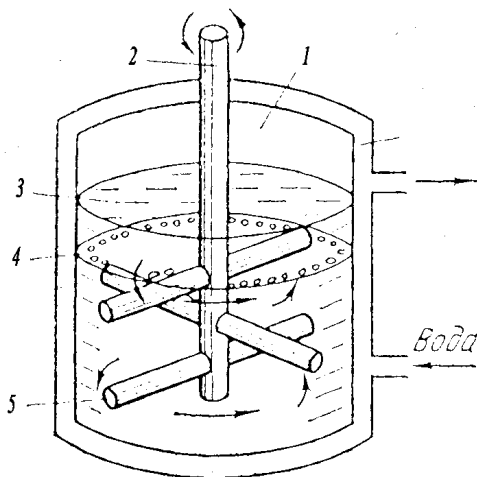


Рис. 1.1. Схема аттриторного устройства:

- 1 – размольная ёмкость; 2 – вал мешалки; 3 – измельчаемый материал;
- 4 – размольные тела; 5 – лопасти мешалки

Принципиальная схема шаровой *вибрационной мельницы* показана на рис. 1.2. Измельчение происходит следующим образом. Неурав-

новешенные массы вала – дебалансы – при его вращении вызывают круговые колебания корпуса мельницы с амплитудой 2...4 мм, траектория которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси вибратора. Размольные тела и измельчаемый материал получают частые импульсы от стенок корпуса, в результате чего размольные тела подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам мельницы. Такое их сложное движение и большое число воспринимаемых импульсов в единицу времени приводят к тому, что на частицы измельчаемого материала во всех зонах мельницы действуют в различных направлениях ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины. Ударный импульс отдельного размольного тела по сравнению с таковым в шаровой вращающейся мельнице относительно невелик. Однако большое число размольных тел в единице объёма и высокая частота вибраций обеспечивают интенсивное измельчение обрабатываемого материала. Размольные тела изготавливают чаще всего из стали или твёрдых сплавов в форме шара или цилиндра. В продуктах размола много частиц округлой формы, что подтверждает существенную роль истирающего действия размольных тел при виброразмоле. Благодаря высокой частоте воздействий размольных тел на измельчаемый материал релаксация (самозаживление) трещин в нём осуществляется в значительно меньшей степени, чем в других размольных аппаратах. В результате создаётся режим усталостного разрушения обрабатываемого материала и процесс его измельчения протекает значительно быстрее.

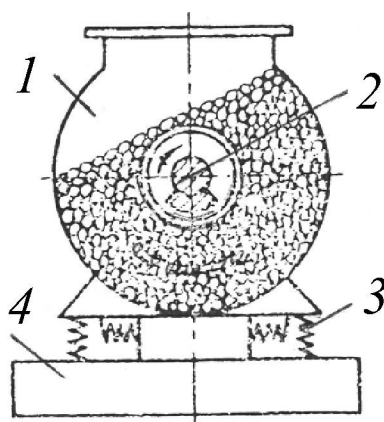


Рис. 1.2. Схема вибраторной мельницы: 1 – корпус; 2 – вал с дебалансами; 3 – спиральные пружины; 4 – неподвижная рама

Для превращения в УД-порошок ковких металлов предложен способ измельчения в *вихревых мельницах*, в которых основные ударные и истирающие усилия возникают при соударении частиц измельчаемого материала. В рабочей камере вихревой мельницы (рис. 1.3) друг против друга расположены пропеллеры или билы, вращающиеся в противоположных направлениях при высоких (порядка 3000 об/мин), но обязательно равных скоростях. Измельчаемое вещество из бункера поступает в вихревой поток, создаваемый пропеллерами, частицы сталкиваются друг с другом и измельчаются. Насосом в рабочую камеру нагнетается газ, с помощью которого уже измельчённые частицы удаляются из рабочего пространства и направляются в приёмную камеру. В приёмной камере более крупные частицы оседают на дно, а затем вновь возвращаются в рабочую камеру, где подвергаются повторному измельчению. Мелкие частицы направляются в большую отсадочную камеру, откуда периодически выгружаются в бачки. Частицы могут быть получены осколочной, хлопьевидной или шарообразной формы. В вихревых мельницах существенно снижено загрязнение порошка материалом рабочего органа и стенок мельницы.

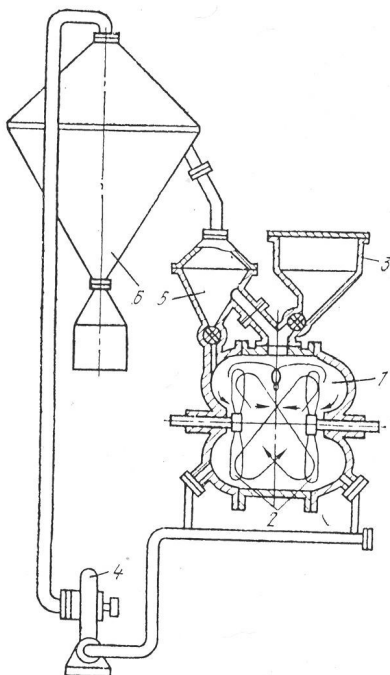


Рис. 1.3. Вихревая мельница: 1 – рабочая камера; 2 – пропеллеры; 3 – бункер; 4 – насос; 5 – приёмная камера; 6 – отсадочная камера

Более эффективны и производительны для производства УД-порошков *струйные мельницы*, обеспечивающие тонкое измельчение материала за счёт энергии, сообщаемой его частицам струями сжатого газа (воздуха, азота и т.п.) или перегретого пара, поступающими в рабочую камеру из сопел со звуковой и даже сверхзвуковой скоростью. При вихревом движении внутри камеры измельчаемые частицы испытывают многократные соударения, приводящие их к интенсивному истиранию.

Механическому дроблению подвергаются металлы, керамика, полимеры и их различные сочетания. В качестве исходных используют более крупные порошки требуемых материалов, которые ранее были получены другими методами. Производят также размол хрупких или специально охрупченных материалов (например, электролитические осадки, губчатые металлы). Для предотвращения окисления в рабочих объёмах в ряде случаев создаётся инертная атмосфера. Часто для более эффективного измельчения процесс проводят в жидких органических средах: жидких углеводородах, олеиновых кислотах и др.

Средний размер частиц порошков оксидов, например MoO_3 и WO_3 , может составлять менее 5 нм. Средний размер морфологических элементов металлов несколько больше: Fe измельчается в шаровой мельнице до размера зёрен 10...20 нм.

Процесс дробления в вышеперечисленных аппаратах может длиться от нескольких часов до нескольких суток. Например, размол в шаровых мельницах продолжается от 1 до 100 часов, в вибромельницах – до 300 часов.

УД-частицы, получаемые механическим измельчением, имеют различную форму – от равноосных до чешуйчатых или пластинчатых.

Мельницы различного типа используют и для получения УД-композиций. Интенсивная механическая обработка смесей металлических порошков ведет к их гомогенизации на атомарном уровне, т.е. к образованию структур, подобных растворам и сплавам. Так, например, установлено, что в системе Cu–Ni скорость проникновения атомов меди в решетку никеля на несколько порядков превышает скорость диффузии даже в условиях большой плотности дислокаций. Поэтому кратковременная механическая обработка способствует образованию порошковых сплавов при комнатной температуре.

Например, при механосинтезе в вибромельнице сплавов Fe–Ni и Fe–Al достигается размер частиц УД-материала 5...15 нм. В системах Fe–Ni и Fe–Cu при измельчении в шаровой мельнице размер частиц

составляет 10...20 нм. В системах Ni–Al, Fe–Al, Cu–Al установлено образование интерметаллидов.

Метод механического измельчения имеет как положительные стороны, так и недостатки. К положительным сторонам относятся:

- сравнительная простота технологии;
- универсальность;
- возможность получения порошков сплавов.

Недостатки метода:

- трудность получения порошков с одинаковым размером частиц;
- отсутствие возможности изготавливать особо чистые материалы, так как в процессе дробления возможно загрязнение материала продуктами истирания рабочих органов мельниц;
- сложность регулирования свойств материала в процессе его получения.

Разновидностью метода механического измельчения является *механохимический* способ. При тонком измельчении смеси различных компонентов между ними ускоряется взаимодействие. Кроме того, возможно протекание химических реакций, которые при контакте, не сопровождающемся измельчением, вообще не происходят при таких температурах. Эти реакции называются механохимическими.

Механохимические реакции – это химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием.

Механохимические реакции вызваны развитием деформаций в напряжённом материале и разрушением. При этом в твёрдой фазе могут протекать реакции, которые обычно наблюдаются только в растворах или расплавах, т.е. при высоких температурах. Ход механохимических реакций зависит от дисперсности измельчаемых веществ, от характера и режима диспергирования. Воздействие диспергирования на свойства вещества можно характеризовать как механическую активацию.

Механической активацией называются механические процессы, в результате которых повышается способность твёрдого тела участвовать в химических реакциях.

Явление механической активации сводится в основном к изменению строения кристаллической решётки и появлению дефектов, которые являются очагами химической реакции. Состав активированного твёрдого тела при этом остаётся неизменным. Разрушение и трение могут вызвать кратковременное возбуждение атомов в приповерхностном слое вещества. С такими короткоживущими состоя-

ниями связаны реакции, протекающие при механической обработке первичных веществ и их смесей.

Методом механосинтеза в вибрмельнице получены УД-порошки карбидов, карбонитридов, силицидов, сульфидов. В качестве исходных компонентов использовались порошки магния, титана, циркония, ниобия, тантала, гафния, активированный уголь, сажа, сера, кремний с размером частиц более 100 мкм.

Можно привести следующие примеры использования механохимического способа: совместным измельчением исходных компонентов получены MoSi_2 ; нитриды ниобия, титана, ряд сложных соединений: $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$, $(\text{Nb},\text{Al})\text{N}$, карбид железа, карбиды тугоплавких металлов W, V, Zr, Hf, Ta, а также карбиды Ti и В. Размер полученных частиц составил более 40 нм.

Методом механоактивации проводят также разложение карбонатов и нитратов, восстановление оксидов при их совместном измельчении с кремнием и др.

1.1.2. Методы интенсивной пластической деформации

К методам *интенсивной пластической деформации* (ИПД) относятся:

- кручение под высоким давлением;
- равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование);
- метод всестороннейковки;
- равноканальная угловая вытяжка (РКУ-вытяжка);
- метод «песочных часов»;
- метод интенсивного трения скольжением.

В настоящее время большинство результатов получено первыми двумя методами.

Для формирования УД-структуры в объёмных образцах используют специальные механические схемы деформирования, которые позволяют достичь больших деформаций материалов при относительно низких температурах. В целом к методам интенсивной пластической деформации для получения наноструктур в объёмных материалах предъявляются следующие требования:

- возможность получения в результате ИПД ультрадисперсных структур, имеющих преимущественно большеугловые границы зёрен;