

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕХАНИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ и МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Основными (и наиболее производительными) диспергационными методами получения наноматериалов и наносистем являются:

механическое измельчение исходного твердого материала (механическое диспергирование помолом);

механохимическое воздействие на исходный твердый материал или смесь твердых реагентов (механохимический синтез).

В обоих случаях применяют различные конструкции мельниц, дезинтеграторов и других аппаратов.

Эти методы используют не только для получения больших количеств *нанопорошков различных материалов* (металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики), но и *керамических нанокompозитов*. Средний размер получаемых частиц составляет от 200 до 5–10 нм.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Механическое измельчение – механическая обработка исходного твердого материала помолом, сопровождающаяся диспергированием, активированием (перевод в неравновесное состояние) и частичной аморфизацией материала (вследствие воздействия пластических деформаций удара и истирания).

Все эти воздействия пластической деформации, вызываемой помолом, локальны, имеют импульсный характер, возникают в момент соударений мелющих тел с частицами измельчаемого материала.

Прямое механическое измельчение твердого тела далеко не всегда позволяет получить наночастицы, так как механическая активация приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования метастабильных дефектов, что инициирует сброс избыточной поверхностной энергии. Кроме того, часть запасенной упругой энергии переходит в тепло, и температура в зоне удара может заметно повышаться. Все это благоприятствует протеканию процессов рекристаллизации вещества и залечиванию дефектов, что препятствует измельчению. Тем не менее, механическое измельчение используют для массового получения нанопорошков и нанокомпозитов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОПОРОШКОВ МЕХАНИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ

Общая схема получения нанопорошка материала механическим измельчением обычно состоит из следующих операций:

подготовка шихты (предварительное грубое дробление в дробилках);

измельчение шихты до порошка (помол в мельницах);

отжиг порошка (термическая обработка в печи для снятия наклёпа).

Для грубого дробления обычно используют щёковые, молотковые или валковые дробилки. Размер частиц, получаемых после грубого дробления, составляет 1–10 мм.

Для окончательного механического измельчения (и механохимического синтеза) применяют шаровые, вибрационные и планетарные мельницы. Размер частиц, получаемых после окончательного помола в шаровых мельницах, составляет обычно 40–100 мкм (тонкий помол), а в вибрационных и планетарных – менее 40 мкм (сверхтонкий помол – до 5–200 нм в зависимости от технологии и материала шихты).

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

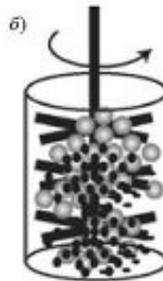
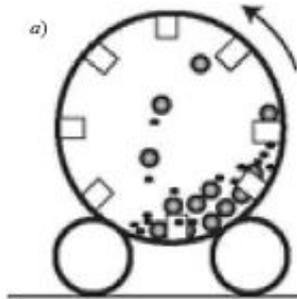


Рис. 1. Схемы шаровых мельниц:
а) горизонтальная (с вращающимся барабаном);
б) пропеллерная (с неподвижными стенками)

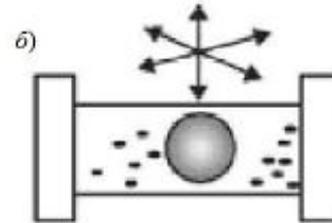
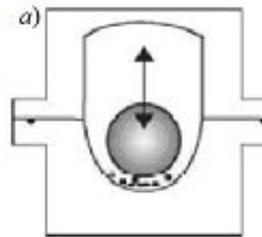


Рис. 2. Схемы вибрационных мельниц:
а) с одномерной вибрацией (встряхивание);
б) с трехмерной вибрацией

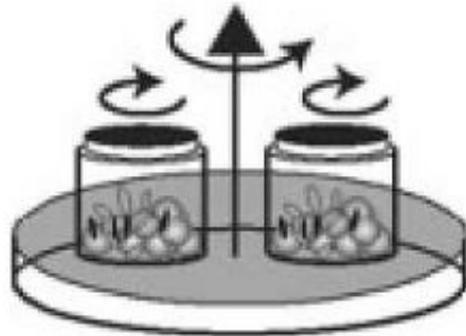


Рис. 3. Схема планетарной мельницы

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Наиболее простой и распространенный аппарат для механического измельчения является *барабанно-шаровая мельница* (рис. 4).

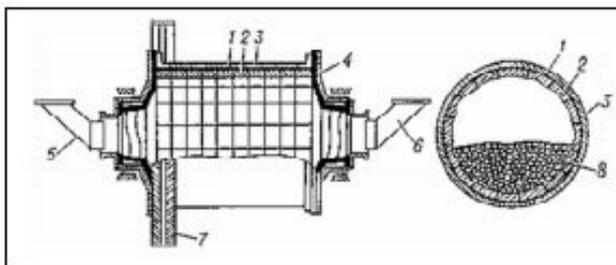


Рис. 4. Схема барабанно-шаровой мельницы: 1 – барабан; 2 – броневые плиты; 3 – изоляция (от шума и тепловая); 4 – торцовый фланец мельницы; 5 – входной патрубок; 6 – выходной патрубок; 7 – ведомая шестерня; 8 – шары

Основной элемент – вращающийся горизонтальный барабан (диаметром 2–4 м и длиной 3–10 м), частично заполненный шарами (30–60 мм) из стали, чугуна или керамики (карбид вольфрама или оксид циркония).

Шары при вращении барабана вокруг собственной оси поднимаются по его внутренней стенке и скатываются или падают на поверхность измельчаемого материала.

Материал измельчается истиранием и ударами падающих шаров. Длительность помола составляет от нескольких час до нескольких суток.

Достоинства барабанно-шаровых мельниц – простота конструкции и надёжность в работе.

Недостатки – значительный расход металла, сложность изготовления, высокая стоимость, а также высокий удельный расход электроэнергии.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

■ Примерами малогабаритных барабанно-шаровых мельниц являются мельницы серий МШС, МШМ, МШП (рис. 4а).



Рис. 4а. Общий вид шаровых мельниц серий МШ

Эти мельницы (длиной 0,85–2 м, объемом 60–400 л, массой 250–1000 кг, мощностью привода 1,1–5,5 кВт):

- периодического действия (пульт управления снабжен реле времени, выключающим мельницу по истечении заданной длительности помола),
- имеют барабан из углеродистой стали,
- могут работать в режиме сухого (С) и мокрого (М) помола, в т. ч. с подогревом (П), обеспечивая получения тонкодисперсных порошков с размерами до 40 мкм,
- могут применяться для смешивания порошков.

Время измельчения материала до нужной фракции определяется экспериментально и зависит от вида измельчаемого материала и способа помола (сухой-мокрый).

Особенности технологии механического измельчения

На процесс измельчения большое влияние оказывают:

1) *отношение общей массы размольных шаров (кг) к объему барабана мельницы (л)*. Оптимальным (с точки зрения интенсивности измельчения) является отношение примерно **2:1**;

2) *отношение массы загружаемого на размол порошкового материала (заполняющего зазоры между шарами) к массе шаров*. Это отношение варьируют в широких пределах от 1:2,5 до 1:50. Оптимальным (с точки зрения интенсивности измельчения) является отношение примерно **1:3**, обеспечивающее как истирающее, так и дробящее действие шаров;

3) *отношение диаметра барабана мельницы (D) к его длине (L)*. Это отношение определяет преобладающий механизм размола: при отношении $D/L < 3$ – истирающее действие шаров, а при $D/L = 3-5$ – дробящее действие;

4) *скорость вращения барабана*. При небольшой скорости вращения барабана эффективность размола мала (такой режим применяют при смешивании разнородных материалов). При увеличении числа оборотов увеличивается истирающее действие, которое при дальнейшем увеличении скорости дополняется дробящим действием и сокращает время измельчения. Однако увеличение скорости может повышать (развиваемую в процессе) температуру и приводить к загрязнению целевого продукта материалами мельницы и шаров. Кроме того, при скоростях, превышающих критическую, шары начинают вращаться вместе с барабаном; при этом материал перестаёт измельчаться. Оптимальные скорости – **10–40 об/мин**.

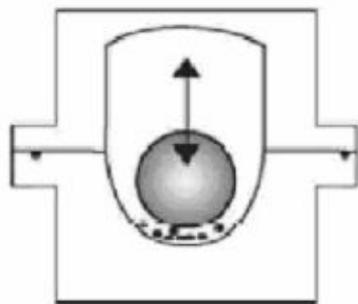
5) *наличие в барабане жидкой среды*. Жидкость препятствует распылению материала и обратному слипанию образующихся тонких частиц, повышает (особенно при измельчении хрупких материалов) интенсивность помола (за счет проникновения в микротрещины создаёт большое капиллярное давление). Оптимальное соотношение объема жидкости (л) к массе порошка (кг) при помоле составляет примерно **0,4:1**.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Для сверхтонкого помола (до 5–200 нм) используют:
вибрационные инерционные мельницы
или планетарные центробежные мельницы.

Мелющими телами также служат шары.

Вибрационные мельницы имеют неподвижный горизонтальный цилиндрический корпус и вращающийся вал с эксцентрикром.



Вращение вала (от электрического или магнитного привода) вызывает колебания корпуса мельницы, эти колебания передаются шарам и измельчаемому материалу.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Планетарные мельницы имеют в своем составе от двух до четырех барабанов с особым (планетарным) процессом вращения: они вращаются относительно центральной оси и вокруг собственной оси в противоположную сторону вращения основного барабана.

Планетарное движение рабочих камер позволяет устранить мёртвые зоны (сегменты непромола) и существенно уменьшить длительность процесса измельчения (до 10–30 минут). Принципиальная схема работы горизонтальной планетарной мельницы представлена на рис.5.

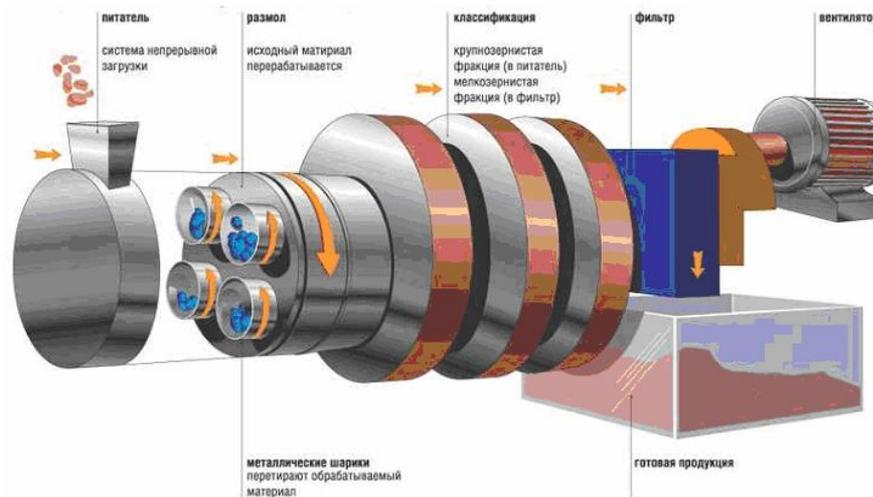


Рис. 5. Общий вид и принципиальная схема работы планетарной мельницы

Обработка материалов в промышленных планетарных мельницах (периодического и непрерывного действия) позволяет не только получать наноразмерные порошки (с производительностью от 3 кг/ч до 5 т/ч), но и осуществлять процессы механохимического легирования.

В лабораторной практике широко используют вертикальную планетарную мельницу АГО-2.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Для измельчения применяют также другие виды мельниц и аппаратов для помола и истирания. К ним относятся:

струйная мельница, измельчающая продукт во встречных потоках газа, инициирующего движение частиц (рис. 6, а);

дезинтегратор, измельчающий продукт вращающимися навстречу друг другу пальцами (рис. 6, б);

аттритор, истирающий продукт вращающимися пальцами (рис. 6, в).

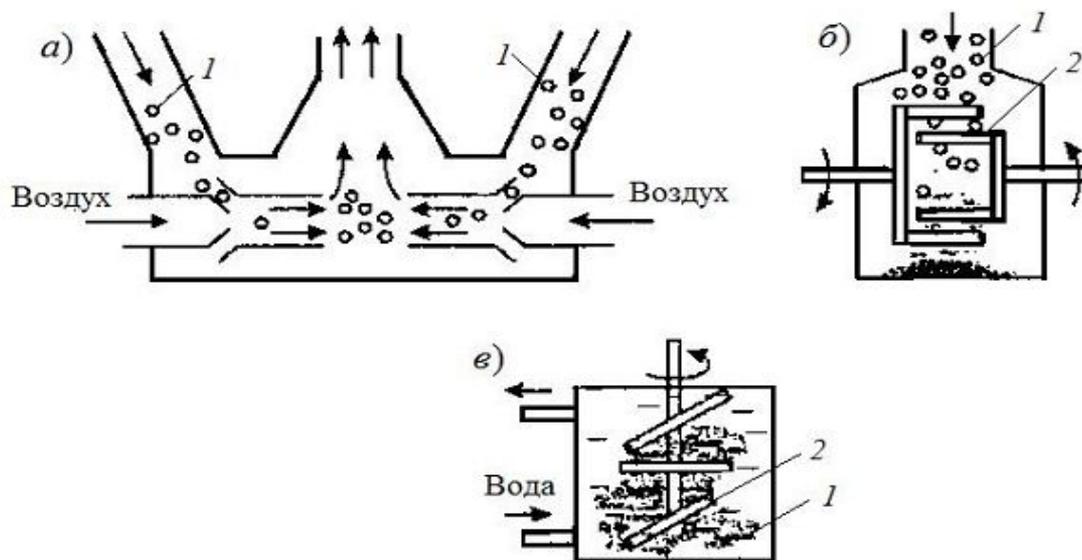


Рис. 6. Схемы струйной мельницы (а), дезинтегратора (б) и аттритора (в):

1 – измельчаемое сырье; 2 – лопастные мешалки (пальцы)

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Разновидностью струйных аппаратов для измельчения является мельница роторно-струйная (см. рис. 7).



Рис. 7. Общий вид роторно-струйной мельницы MPC-2/770

Исходное сырье (с фракцией порошка 1–2 мм) через загрузочные патрубки поступает в роторно-помольные камеры, где за счет действия центробежных сил оно направляется к периферии дисков, измельчается (при ударе о лопатки ротора). Далее частицы попадают в струйную камеру и разгоняются в ней для завершающего процесса измельчения.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Другой разновидностью струйных аппаратов является мельница центробежно-ударная (см. рис. 8).

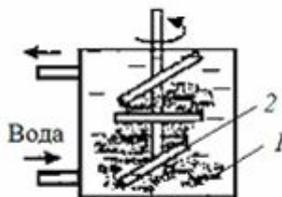


Рис. 8. Общий вид центробежно-ударной струйной мельницы Титан М

Основным принципом измельчения является самоизмельчение частиц за счет их многократного столкновения друг с другом под действием воздуха, разгоняющегося вращающимся (со скоростью 250 м/сек) ротором. В камере измельчения формируется пылевое облако, в котором частицы движутся подобно молекулам газа, хаотически соударяясь, что и обеспечивает эффективное измельчение порошкообразных материалов.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Атриторы (см. рис. 6, в)



снабжены вертикальным неподвижным барабаном (емкостью 400–600 л) и вертикальными лопастными мешалками, вращающимися со скоростью сотни оборотов в минуту. Гребки мешалок заставляют двигаться мелющие шары и материал.

Измельчение материала шарами происходит главным образом по механизму истирания.

При помоле в жидких средах в последние обязательно вводят стабилизаторы (ПАВ).

ФАКТОРЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Эффективность механического измельчения веществ до предельного наноразмерного масштаба (5–200 нм) зависит не только от количества затраченной энергии (обычно 10^2 – 10^3 Дж/г) и длительности процесса (от нескольких часов до нескольких суток, обычно 100–300 ч), но и от ряда других факторов.

Так, экспериментально установлено, что *эффективность механического измельчения **возрастает***:

- при понижении температуры измельчения (требуется отвод тепла),
- при повышении температуры плавления измельчаемого вещества,
- при повышении инертности газовой атмосферы,
- при переходе от сухого диспергирования к мокрому диспергированию (с использованием ПАВ) или к криопомолу (в среде жидкого азота).

Например, при одинаковых условиях механического помола минимальный размер частиц алюминия (температура плавления 660 °С) составляет 20 нм, а вольфрама (температура плавления 3395 °С) – 6 нм.

Особенно мелкие частицы получают при криопомоле. Это связано с увеличением хрупкости металлов при понижении температуры. Нанопорошки, полученные в среде жидкого азота, покрыты тонкой поверхностной оксидно-нитридной пленкой, вследствие чего они обладают повышенной стойкостью к спеканию и сохраняют размер частиц при нагревании до 900–950 °С.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

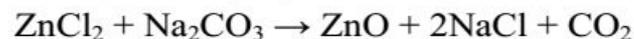
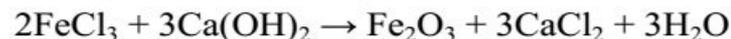
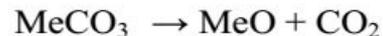
Процессы, происходящие при интенсивном помоле, нельзя считать чисто механическими, так как они сопровождаются механоактивацией.

Механоактивация связана не только с изменением свойств поверхности (из-за накопления дефектов), изменением физических свойств объемной фазы (из-за полиморфных превращений), рекристаллизацией или аморфизацией, но и последующим протеканием твердофазных или иных (например, гетерогенных) механохимических реакций на поверхности или в объеме.

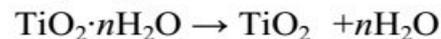
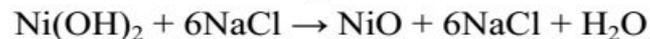
В условиях механоактивации могут протекать химические реакции различного типа: разложения, дегидратации, обмена, окисления или восстановления газами, гидрирования, диспропорционирования.

Примерами механоактивируемых процессов являются реакции:

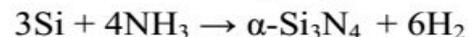
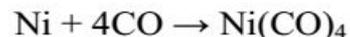
получения оксидов из солей:



получения оксидов из гидроксидов:



получения солей:



МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Если механическое измельчение и химическая реакция протекают одновременно, то говорят о механохимическом синтезе, как разновидности механического измельчения.

Механохимический синтез – процесс механохимического легирования с получением измельченного материала нового состава.

Механохимический синтез сопровождается механохимическим активированием исходного материала (возникновение возбужденных состояний, разорванных («висячих») связей, свободных радикалов и даже ионизированных частиц), в результате чего может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

Механохимическое активирование широко используют для смеси веществ, взятых в порошкообразном состоянии.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Механохимическое воздействие – это механическая обработка твердого вещества (смесей твердых реагентов), в ходе, и в результате которой, происходит пластическая деформация, ускоряется массоперенос (осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне) и активируется химический процесс синтеза (взаимодействие твердых реагентов).

Составляющими механохимического воздействия (механохимического синтеза) являются:

механоактивация (механическое диспергирование);

механосинтез (в частности, механическое сплавление).

Примером механохимического воздействия является механохимический синтез нанопорошков карбидов TiC, ZrC, VC и NbC. Карбидный нанопорошок образуется через 4–12 часов размолы смеси порошка металла и углерода в шаровой мельнице, причем размер карбидных частиц после 48 часов размолы составляет 7 ± 1 нм.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Другим классическим примером механохимического воздействия (выделения наночастиц из механокомпозита) являются *обменные твердофазные реакции механохимического синтеза нанопорошков сульфидов*. Такие реакции подбираются с таким расчетом, чтобы образующиеся (в результате твердофазного взаимодействия в планетарной мельнице) побочные продукты легко растворялись в обычных химических растворителях, а целевой продукт (наночастицы сульфидного порошка) был бы нерастворимым.

1) *синтез частиц сульфида цинка*: $\text{ZnCl}_2 + \text{CaS} = \text{ZnS} + \text{CaCl}_2$.

Образующиеся частицы ZnS представляют собой агрегаты размером 500 нм, каждый из которых состоит из частиц размером порядка 10–12 нм. Если исходную смесь разбавить продуктом реакции – хлоридом кальция, то образование агрегатов можно предотвратить и целевой продукт ZnS образуется в виде изолированных частиц размером 7–9 нм. Удаление хлорида кальция из смеси продуктов производится с помощью его селективного растворения в метаноле с последующим центрифугированием сульфида цинка.

2) *синтез частиц сульфида кадмия*: $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{NaCl}$.

Исходную смесь порошков предварительно разбавляют порошком хлорида натрия в 16 раз по отношению к стехиометрическому количеству. Образующиеся после механоактивирования смеси в течение 1 ч частицы CdS отделяют от NaCl промыванием водой. С помощью указанного метода были получены частицы CdS размером 4–8 нм.

ТЕХНОЛОГИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕХАНИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ и МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Методы диспергирования пластической деформацией (механическое измельчение и механохимическое воздействие) находят применение в промышленности, фармакологии и строительной индустрии.

Они отличаются простотой, *но связаны с большим разбросом получаемых наночастиц по размерам (из-за сложности регулирования состава целевого продукта в процессе измельчения) и загрязнением целевого продукта материалами смалывающих тел и футеровки аппаратов.* Эти обстоятельства, а также большая длительность и очень высокая энергоемкость процесса, ограничивают применение механических методов диспергирования пластической деформацией для получения высокочистых и монодисперсных продуктов.