

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

А. А. Аушев, В. С. Дрожжин, М. Д. Куваев, С. А. Куликов, И. В. Пикулин, Н. Н. Попов, В. И. Пухова, О. Н. Романова, Г. Ю. Самсонов, А. Н. Ховрин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение

В последнее время особый интерес вызывают материалы с нано-кристаллической структурой. Это обусловлено возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в наноструктурное состояние. Довольно распространенным способом получения таких материалов является компактирование нанодispersных порошков с последующим спеканием. Одним из способов получения таких порошков является механическая обработка промышленных порошков микронных размеров на высокоэнергичных мельницах.

В докладе представлены исследования процессов получения нанодispersного порошка вольфрама на планетарной мельнице МПЛ-3. В экспериментах представленных в докладе исследовалось влияние на процесс измельчения следующих факторов: коэффициента заполнения мелющей гарнитурой объема размольного барабана, наличия дисперсионной среды, ее вида и количества, коэффициента нагрузки на измельчаемый материал. Результаты экспериментов определялись по изменению удельной поверхности порошка, которая измерялась БЭТ методом на газовом хроматографе ГХ-1. Изучение изменения формы и состояния частиц порошка проводилось на электронном микроскопе MIRA LMU. В результате экспериментов получен нанодispersный порошок вольфрама с удельной поверхностью $7,19 \text{ м}^2/\text{г}$, состоящий из агломерированных частиц. Частицы имеют слоистую или чешуйчатую форму. Данная технология не позволяет получать частицы сферической формы.

1. Технические характеристики основного оборудования

Исследование процессов получения нанодispersного порошка вольфрама, описанное в данной работе, проводилось на мельнице планетарной лабораторной МПЛ-3. Фотография мельницы приведена на рис. 1. Технические характеристики мельницы МПЛ-3 представлены в табл. 1.



Рис. 1. Фотография центробежной планетарной мельницы МПЛ-3

Таблица 1
Технические характеристики мельницы МПЛ – 3

№	Наименование параметра	Размерность	Значение параметра
1	Установленная мощность электродвигателя	кВт	4
2	Количество барабанов	шт	3
3	Диаметр барабана	мм	110
4	Длина барабана	мм	140
5	Объем барабана	л	1,33
6	Скорость вращения водила (макс.)	об/мин	518
7	Скорость вращения барабанов (макс.)	об/мин	1036
8	Центробежный фактор	-	30g
9	Масса	кг	220
10	Габаритные размеры (LxVxH)	мм	860x680x505

Мельница представляет собой 3-х барабанный планетарный механизм общего назначения с регулируемой скоростью вращения редуктора и заданным соотношением скорости вращения водила и барабанов. Регулировка осуществляется в пределах от 10 до 518 об/мин. Измельчение материала происходит в помольных барабанах под воздействием мелющих тел (стальные шары диаметром 9 мм) за счет много-

кратного повторения циклов удара и истирания в центробежном поле. Направления вращения водила и барабанов встречные (рис. 2). Мелющие тела поднимаются вместе со стенкой барабана до определенного момента, когда они под действием центробежной силы отрываются от поверхности барабана и движутся к противоположной стенке барабана, ударяясь друг о друга и о противоположную стенку барабана. В результате такого характера движения мелющих тел и материала достигается высокая степень размола.

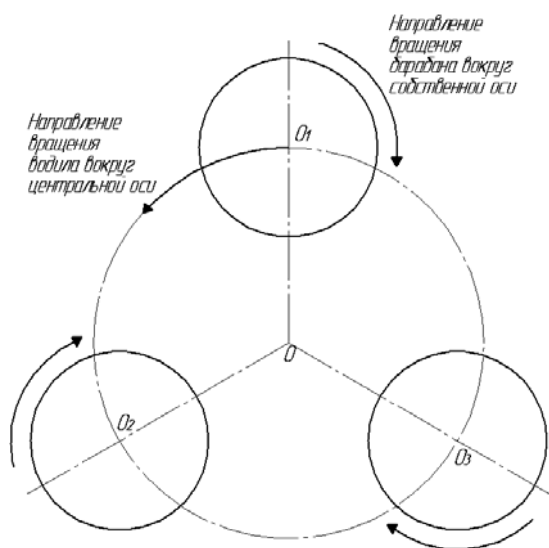


Рис. 2. Кинематическая схема планетарного механизма мельницы МПЛ-3

2. Влияние коэффициента заполнения на степень измельчения

Существенное влияние на процесс измельчения оказывает характер движения мелющей гарнитуры в барабанах мельницы [1, 2, 3], который зависит от коэффициента заполнения, т. е. от того, какой объем занимает мелющая гарнитура по отношению к объему барабана. В литературе выделяют три вида движения мелющей гарнитуры в барабанах мельницы [2].

При небольших коэффициентах заполнения (10–20 %) происходит «конденсация» шаров на стенке барабана, в наиболее удаленной точке от центра планетарного механизма, где они совершают качение. Движение шаров схематически показано на рис. 3а. Когда основная масса шаров катится по стенке барабана, шары, находящиеся на краю скопления, перебрасываются на противоположный край. При этом материал в основном испытывает истирающие нагрузки.

При увеличении коэффициента заполнения до 40–50 % шары также движутся скоплением, происходит их каскадный перенос с одного на другой край скопления, как это показано на рис. 3б. При этом материал в основном испытывает ударные нагрузки.

При значениях коэффициента заполнения > 55 % начинает проявляться эффект «растекания», заключающийся в образовании замкнутого слоя шаров вдоль стенки барабана, практически неподвижного относительно нее. Оставшаяся же, часть шаров совершает движение в пространстве, ограниченном этим слоем, как это представлено на рис. 3в. При таком характере движения в процессе механоактивации участвуют только шары, не входящие и пристеночный слой.

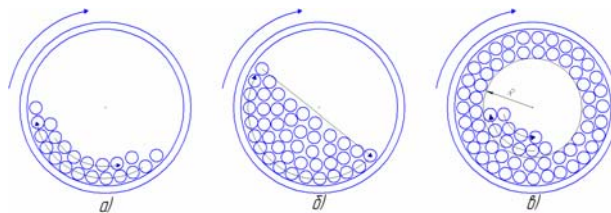


Рис. 3. Схематическое представление движения шаров при малых (10–20 %) (а), средних (40–50 %) (б) и больших (> 55 %) (в) значениях коэффициента заполнения

Для проведения экспериментов использовался вольфрамовый порошок ОАО «Кировоградский завод твердых сплавов» выпущенный по ТУ СТП 00196144-071,3-2004. Средний размер частиц согласно ТУ составляет 1,15–1,65 мкм.

Для подтверждения влияния коэффициента заполнения были проведены эксперименты № 1 и № 2 при 25 % и 48 % значениях коэффициента заполнения. Результаты измерений удельной поверхности представлены на рис. 4.

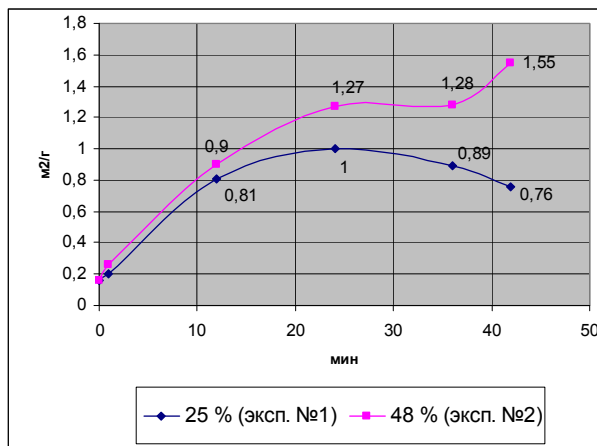


Рис. 4. Изменение удельной поверхности порошка в зависимости от времени измельчения при различных коэффициентах заполнения

Из результатов представленных на графике можно сделать вывод, что более интенсивное измельчение идет при коэффициенте заполнения в 48 %, чем при 25 %. При коэффициенте в 25 % график имеет рост до 24 минуты измельчения, а затем начинает уменьшаться. Это связано с образованием агломератов.

3. Влияние дисперсионной среды на степень измельчения

Большое влияние на процесс измельчения оказывает введение дисперсионной среды. Систематические исследования действия дисперсионных сред на процесс измельчения проведены Ходаковым [5]. В результате было установлено, что измельчение твердых тел в дисперсионных средах может приводить к многократному увеличению удельной поверхности по сравнению с измельчением на воздухе.

Понижение прочности твердых тел в присутствии дисперсионной среды объясняется эффектом Ребиндера [4, 5]. Изменение свойств материала под влиянием поверхностно-активных веществ обусловлено снижением свободной поверхностной энергии и, как следствие, уменьшением работы, необходимой для увеличения поверхности [4]. При деформации твердого тела в его поверхностном слое развиваются клиновидные микротрещины, способные смыкаться после снятия нагрузки. Пленки жидкости препятствуют их смыканию и оказывают на них расклинивающее действие, которое в случае очень узких щелей заметно способствует их расширению [5]. Дисперсионная среда применяемая при измельчении, не должна вызывать никаких изменений частиц дисперсионной фазы, например, их растворения или набухания; не должна быть агрессивной и не должна вступать в химическую реакцию с частицами; должна хорошо смачивать частицы; в дисперсионной среде не должны образовываться агрегаты частиц [6].

Анализ литературных данных показывает [4, 5], что при измельчении порошков в качестве дисперсионных сред чаще всего используют: воду, спирт, толуол, ацетон. В экспериментах описанных в данной работе в качестве дисперсионных сред были использованы этиловый спирт и толуол. Вода не была использована вследствие ее окислительных свойств (окисление размольной гарнитуры и стенок помольных барабанов). Увеличение интенсивности измельчения в присутствии дисперсионной среды может происходить при различных относительных количествах

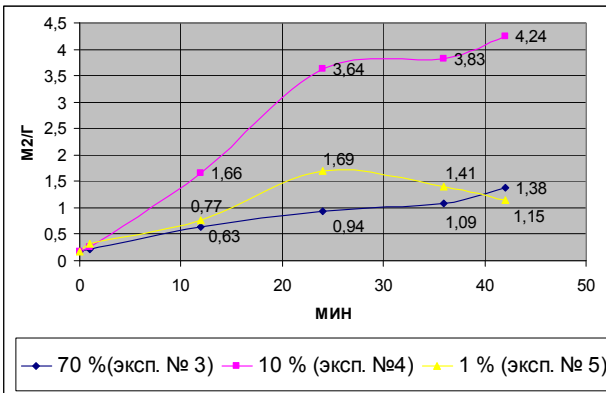


Рис. 5. Изменение удельной поверхности порошка в зависимости от времени измельчения в присутствии этилового спирта в качестве дисперсионной среды

среды [5]. Поэтому были проведены эксперименты № 3, 4, 5 по измельчению вольфрамового порошка в присутствии дисперсионной среды – этилового спирта в количестве 1 %, 10 % и 70 % от массы измельчаемого порошка. Результаты измерений удельной поверхности представлены на рис. 5.

Из результатов представленных на графике видно, что измельчение идет более эффективно при добавлении дисперсионной среды в количестве 10 % от массы измельчаемого порошка, чем при добавлении 70 % и 1 %.

Для сравнения дисперсионных свойств спирта и толуола был проведен эксперимент № 6 по измельчению порошка вольфрама при добавлении в качестве дисперсионной среды толуола в количестве 10 % от массы измельчаемого порошка. Результаты измерений удельной поверхности представлены на рис. 6.

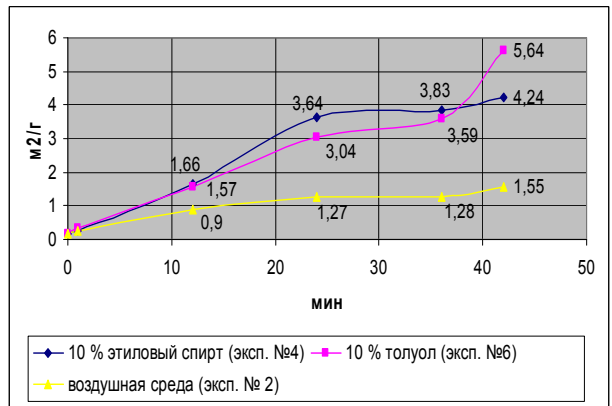


Рис. 6. Изменение удельной поверхности порошка вольфрама в зависимости от времени измельчения в различных дисперсионных средах

Из результатов представленных на графике видно, что до 36 минуты интенсивность увеличения удельной поверхности в присутствии дисперсионных сред спирта и толуола примерно одинакова, причем в присутствии спирта удельная поверхность достигнута большая. Но после 36 минуты интенсивность увеличения удельной поверхности в присутствии толуола возросла. К 42 минуте при использовании толуола достигнута удельная поверхность большая, чем при использовании этилового спирта, ($S_{\text{толуол}} = 5,64 \pm 0,31 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{\text{спирт}} = 4,24 \pm 0,23 \text{ м}^2/\text{г}$).

4. Влияние коэффициента нагрузки на измельчаемый материал на степень измельчения

Еще одним фактором, влияющим на интенсивность измельчения, является коэффициент нагрузки на измельчаемый материал, который равен отношению массы измельчаемого порошка к массе размольной гарнитуры. Изменив значение коэффициента нагрузки на материал можно изменить удельную энергию воздействия на единицу массы порошка, а чем выше энергия воздействия, тем выше интенсив-

ность измельчения порошка. В экспериментах описанных выше значение коэффициента нагрузки было равно 1/15. Для проверки влияния значения коэффициента нагрузки на интенсивность измельчения был проведен эксперимент № 7 со значением коэффициента нагрузки, равном 1/30. Результаты измерений удельной поверхности представлены на рис. 7.

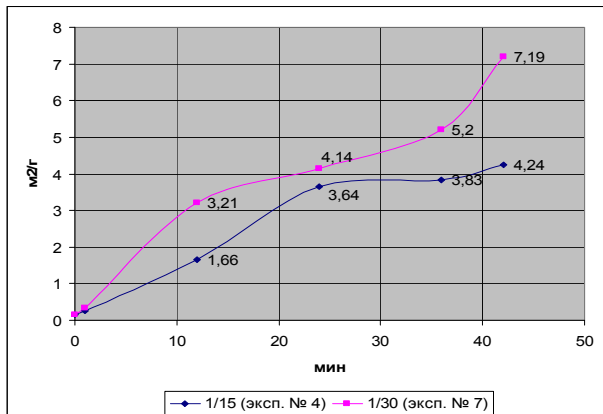


Рис. 7. Изменение удельной поверхности порошка в зависимости от времени измельчения при различных коэффициентах нагрузки на материал

Анализируя данные представленные на графике можно сделать вывод, что измельчение идет эффективней при коэффициенте нагрузки на материал, равном 1/30. Наилучший результат получен при

42 минутах измельчения – 7,19 м²/г. Причем этот результат является лучшим для всех экспериментов.

5. Электронно-микроскопный анализ полученных порошков

Изучение изменения формы и размеров частиц в процессе сухого размолта проведено на порошках полученных во втором эксперименте (сухой размол, 48 %) с использованием электронно-микроскопного анализа. На рис. 8, 9 приведены изображения частиц порошка вольфрама: исходного, после размолта в течение 42 мин.

Исходный порошок вольфрама имеет ярко выраженную кристаллическую структуру: частицы имеют плоские грани, прямолинейные ребра и одинаковые углы между соответствующими гранями. Некоторые частицы порошка имеют общие грани. В отдельных частицах порошка встречаются поры (рис. 8).

Измельченный порошок (рис. 9) состоит из агрегатов частиц, которые образованы из размолотых частиц и единичных исходных частиц. Такие частицы идентифицируются по форме и характерным порам. Поверхность частиц – шероховатая, с характерным размером 30–50 нм.

Изображения частиц порошка вольфрама полученных в эксперименте № 7 в дисперсионной среде этилового спирта (10 %), представлены на рис. 10 и 11.

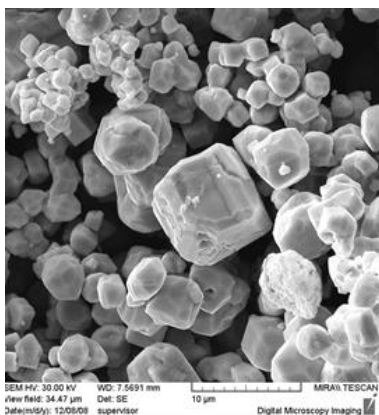


Рис. 8. Изображения частиц исходного порошка вольфрама

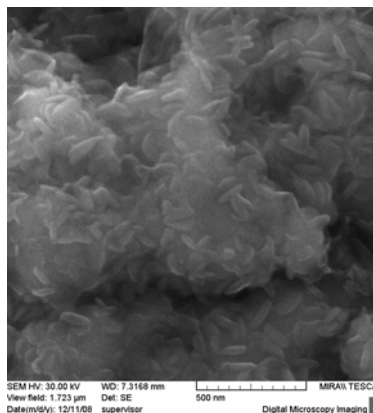
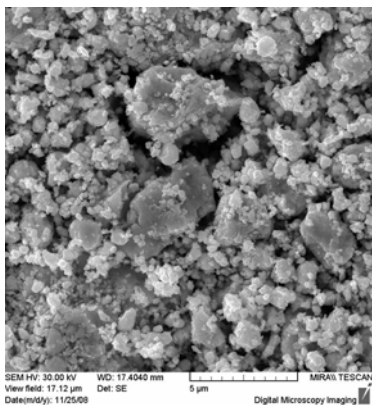


Рис. 9. Изображения измельченного в течение 42 мин. порошка вольфрама (эксп. № 2)

После обработки в течение 1 мин происходят изменения в форме и размерах исходных частиц. На поверхности частиц образуются топографически разделяемые участки (области) размером от ~100 нм и выше. После 12 минут размолла происходит образование пластинчатых частиц. Минимальный размер топографически разделяемых образований на поверхности частиц – около 50 нм. После 24 минут размолла происходит формирование крупных агрегатов частиц. Минимальный размер топографически разделяемых образований на поверхности частиц – около 25 нм.

После 42 минут обработки сформировались крупные агрегаты частиц, состоящие из более мелких агрегатов и отдельных частиц. Минимальный размер топографически разделяемых образований на поверхности частиц – около 20 нм.

Размол с использованием дисперсионной жидкости изменил характер диспергирования: частицы имеют другой вид – слоистую или чешуйчатую форму (рис. 10–11).

Анализ фотографий, полученных на электронном микроскопе, показал, что с увеличением времени обработки помимо размолла происходит агрегирование материала – формирование более крупных агломератов, состоящих из мелких отдельных частиц.

6. Определение содержания примесей методом микрорентгеноспектрального анализа

В процессе получения нанодисперсного материала на мельнице МПЛ-3 может происходить загрязнение обрабатываемого материала составляющими размольной гарнитуры. Определение загрязняющих элементов осуществлялось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

Содержание Fe в порошках вольфрама, полученных в экспериментах № 3, 4, 6, 7 после обработки в дисперсионных средах, представлено в табл. 2. Для ряда образцов было определено содержание хрома в связи с тем, что футеровка барабана и мелющая гарнитура выполнена из нержавеющей стали.

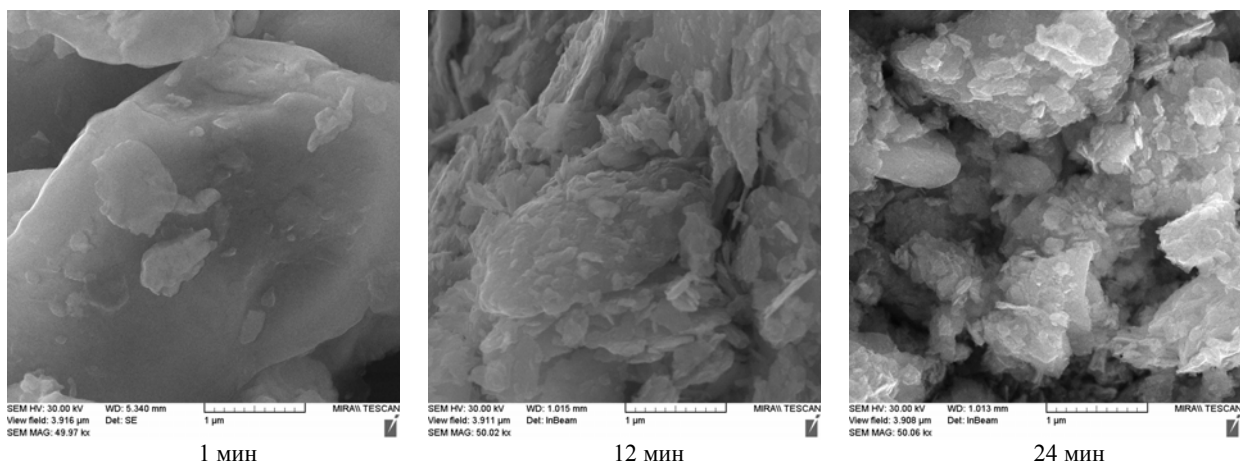


Рис. 10. Изображения частиц порошков вольфрама, полученных в эксперименте № 7, обработанных в течение 1, 12 и 24 мин в дисперсионной среде этилового спирта (10 %), при коэффициенте нагрузки 1/30

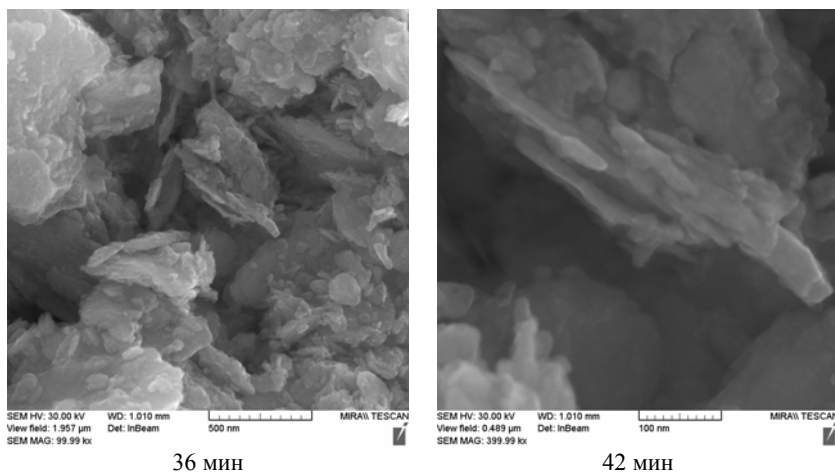


Рис. 11. Изображения частиц порошков вольфрама, полученных в эксперименте № 7, обработанных в течение 42 мин в дисперсионной среде этилового спирта (10 %), при коэффициенте нагрузки 1/30

Таблица 2
Содержание примесей в порошках вольфрама,
полученных в экспериментах № 3, 4, 6, 7

Время, мин	Массовое содержание, %	
	Fe	Cr
эксп. № 3 (70 % этиловый спирт, 48 %, 1/15)		
24	5,8	0,7
36	7,0	1,0
42	7,0	0,9
эксп. № 4 (10 % этиловый спирт, 48 %, 1/15)		
24	0,8	0,1
36	1,4	0,2
эксп. № 7 (10 % этиловый спирт, 48 %, 1/30)		
1	1,1	-
12	1,9	0,2
24	3,4	0,4
36	5,7	0,9
42	5,6	0,8
эксп. № 6 (10 % толуол, 48 %, 1/15)		
24	1,7	-

По результатам электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа характерным для всех видов размол является намол железа, который может быть в пределах 7 масс %, что, в первую очередь, связано со временем обработки. Вторым фактором, влияющим на намол железа, может быть дисперсионная среда.

Заключение

Проведенные эксперименты показали, что наилучшими технологическими условиями для получения нанодисперсного порошка вольфрама на планетарной мельнице МПЛ-3 является измельчение

в присутствии дисперсионной среды в количестве 10 % от массы измельчаемого порошка, при коэффициенте заполнения равном 48 %, и при коэффициенте нагрузки на измельчаемый материал равном 1/30. В результате экспериментов получен нанодисперсный порошок вольфрама с удельной поверхностью 7,19 м²/г, состоящий из агломерированных частиц. Частицы имеют слоистую или чешуйчатую форму. Данная технология не позволяет получать частицы сферической формы.

Литература

1. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Моделирование движения шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb // Материаловедение 1999. № 10. С. 17–21.
2. Черданцев В. В., Пустов Л. Ю., Калашин С. Д., Томилин И. А., Шелехов Е. В. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе // Материаловедение, 2000. № 2. С. 18–23.
3. Черданцев В. В., Пустов Л. Ю., Калашин С. Д., Томилин И. А., Шелехов Е. В. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе (продолжение) // Материаловедение, 2000. № 3. С. 22–26.
4. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Сиб. отд. изд-ва. «Наука», 1986.
5. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: «Наука», 1972.
6. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1974.