

05

## Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2007 г.

Предложена модель механического размола нанокристаллических порошков. Показано, что часть энергии при размоле идет на создание микронапряжений  $\epsilon$ , что замедляет измельчение порошка. На примере крупнозернистого порошка карбида вольфрама WC экспериментально найдены зависимости размера частиц и микронапряжений от длительности размола и подтверждена применимость предложенной модели размола.

PACS: 61.46.Df, 81.05.Je, 81.07.Wx, 81.20.Wk

Получение веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии активно развивается в физическом материаловедении в последнее десятилетие. Механический размол (ball milling) — простой, эффективный и производительный способ получения нанокристаллических порошков [1] с размером частиц до 20 nm и менее. Изучению механического разрушения твердого тела посвящено много оригинальных и обобщающих работ (см., например, [2–4]), в которых основное внимание уделено анализу теории прочности и механизма разрушения (кинетика разрыва межатомных связей при упругой деформации, образование и рост трещин, релаксация напряжений). Что касается механического размола и его конечного результата — размера полученных частиц, то эти исследования выполняются на эмпирическом уровне, поскольку нет моделей, устанавливающих связь размера частиц получаемых нанокристаллических порошков с энергией размола.

В данной работе предложена модель механического размола порошков, и на примере карбида вольфрама WC рассмотрено ее применение. Заметим, что при размоле наряду с уменьшением размера частиц, т. е. измельчением, в частицы вносятся микронапряжения.

Рассмотрим исходный порошок с частицами, имеющими средний линейный размер  $D_{in}$ . Объем и площадь поверхности частицы исходного порошка равны  $V_{in} = f_v D_{in}^3$  и  $S_{in} = f_s D_{in}^2$ , где  $f_v$  и  $f_s$  — форм-факторы объема и площади поверхности. Если в первом приближении распределение частиц по форме в исходном и размолотом порошках одинаково, то отношение  $f_s/f_v$  есть некоторая постоянная величина.

Пусть исходный порошок с массой  $M$  имеет плотность  $d$ , тогда число частиц исходного порошка равно  $M/dV_{in} = M/(df_v D_{in}^3)$ . Согласно [4], при размоле энергия  $E_{mill}$  расходуется на совершение работы по разрыву межатомных связей в кристалле и на создание дополнительной поверхности, возникающей при раскалывании кристаллических частиц, т. е.

$$E_{mill} = (M/df_v D_{in}^3)(E_{rupt} + E_{surf}), \quad (1)$$

где  $E_{rupt}$  — энергия разрыва межатомных связей в одной частице исходного порошка,  $E_{surf}$  — энергия, расходуемая на создание дополнительной поверхности при измельчении одной частицы исходного порошка. В результате размолы из одной исходной частицы образуется  $n$  меньших частиц со средним линейным размером  $D$ , объемом и площадью поверхности  $f_v D^3$  и  $f_s D^2$ . Поскольку  $V_{in} = n f_v D^3$ , то  $n = D_{in}^3/D^3$ , площадь поверхности всех частиц, возникших при размоле, есть  $S = n f_s D^2 = f_s D_{in}^3/D$ , а прирост площади поверхности равен

$$\Delta S = S - S_{in} = f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/D. \quad (2)$$

Пусть площадь грани элементарной ячейки рассматриваемого кристалла равна  $s_f$ , тогда число граней элементарных ячеек, по которым произошло раскалывание, равно  $\Delta S/s_f$ . Если через каждую грань элементарной ячейки проходило  $q$  межатомных связей с энергией  $u$ , то энергия, затраченная на разрыв связей при измельчении одной частицы, равна

$$E_{rupt} = q u f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/s_f D. \quad (3)$$

Согласно [4], энергия  $E_{surf}$ , затраченная на создание дополнительной поверхности при раскалывании, в сотни раз больше, чем приращение поверхностной энергии  $E_s = \gamma \Delta S$ , т. е.

$$E_{surf} = \beta E_s = \beta \gamma \Delta S = \beta \gamma f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/D, \quad (4)$$

где  $\gamma$  — удельная (на единицу площади границы раздела) избыточная энергия, обусловленная неупорядоченной сеткой краевых дислокаций;

$\beta$  — коэффициент пропорциональности. Действительно, в реальных условиях при раскалывании, т.е. при образовании трещин, значительная часть энергии теряется за счет пластической деформации поверхностного слоя, электризации стенок трещины, трения осколков друг о друга и т.д.

При размоле, как и при других методах механической деформации, границы частиц или зерен (т.е. границы раздела) являются неравновесными. Авторы [5] предложили модель неравновесных границ, учитывающую наличие в них хаотических ансамблей внесенных зернограницных дислокаций. Это позволило получить выражение для величины среднеквадратичной упругой деформации и оценить избыточную энергию границ раздела, непосредственно связанную с появлением полей упругих напряжений. В частности, было получено выражение для удельной избыточной энергии границ раздела  $\gamma$ , создаваемой хаотичной сеткой краевых дислокаций, имеющих вектор Бюргера  $\mathbf{b} = (\pm b, 0, 0)$ :

$$\gamma = [Gb^2\rho \ln(D_{\text{in}}/2b)]/[4\pi(1-\nu)]. \quad (5)$$

В (5) величины  $G$  и  $\nu$  — модуль сдвига и коэффициент Пуассона вещества,  $\rho \approx \rho_v D/3$  и  $\rho_v$  — линейная и объемная плотности дислокаций.

Согласно [6], в случае хаотического распределения дислокаций их объемная плотность есть среднее геометрическое от плотности дислокаций  $\rho_D = 3/D^2$ , связанных с малым размером частицы или зерна, и плотности дислокаций  $\rho_s = C\varepsilon^2/b^2$ , связанных с микронапряжениями  $\varepsilon$ , т.е. с искажениями кристаллической решетки. Таким образом,  $\rho_v = (\rho_D\rho_s)^{1/2} = \sqrt{3C}\varepsilon/bD$ , а линейная плотность дислокаций равна  $\rho \approx \rho_v D/3 = \sqrt{3C}\varepsilon/3b$ , где  $C$  — постоянная для данного вещества величина, лежащая в пределах от 2 до 25 [6]. С учетом выражения (5) и  $\rho = \sqrt{3C}\varepsilon/3b$ , энергию  $E_{\text{surf}}$  (4), затраченную на создание дополнительной поверхности при измельчении кристаллической частицы, можно представить как

$$E_{\text{surf}} = [\sqrt{3C}\beta f_s GbD_{\text{in}}^2(D_{\text{in}} - D)\varepsilon \ln(D_{\text{in}}/2b)]/12\pi(1-\nu)D. \quad (6)$$

После подстановки выражений (3) и (6) в (1) получим

$$E_{\text{mill}} = \frac{Mf_s}{df_v} \frac{(D_{\text{in}} - D)}{DD_{\text{in}}} \left[ \frac{12\pi(1-\nu)qu + \sqrt{3C}\beta Gbs_f\varepsilon \ln(D_{\text{in}}/2b)}{12\pi(1-\nu)s_f} \right]. \quad (7)$$

Для конкретного порошкообразного вещества величины  $d, f_s, f_v, q, u, C, \beta, G, v, b, s_f$  фиксированы, а энергия размола, размер частиц и микронапряжения являются функциями продолжительности размола  $t$ , поэтому выражение (7) можно преобразовать к виду

$$E_{\text{mill}}(t) = M [D_{\text{in}} - D(t)] [A + B\varepsilon(t) \ln(D_{\text{in}}/2b)] / [D(t)D_{\text{in}}], \quad (8)$$

где  $A = (f_s/f_v)qu/s_f d$ ,  $B = (f_s/f_v)\sqrt{3C}\beta Gb/[12\pi(1-v)d]$  — постоянные, характерные для данного вещества. Из (8) следует, что

$$D(t) = \frac{M [A + B\varepsilon(t) \ln(D_{\text{in}}/2b)]}{E_{\text{mill}}(t) + M [A + B\varepsilon(t) \ln(D_{\text{in}}/2b)] / D_{\text{in}}}. \quad (9)$$

Формула (9) удовлетворяет краевому условию  $D(0) = D_{\text{in}}$ , так как при  $t = 0$  энергия  $E_{\text{mill}}(0) = 0$  и микронапряжения  $\varepsilon(0) = 0$ . Микронапряжения растут от нуля при  $t = 0$  до предельной величины  $\varepsilon_{\text{max}}$ , при превышении которой меняется симметрия кристаллической решетки размалываемого вещества. Поэтому зависимость  $\varepsilon$  от длительности размола  $t$  можно описать эмпирической функцией  $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\text{max}}[1 - \exp(ct)]$ , где  $c < 0$ , а формулу (9) представить как

$$D(t) = \frac{M \{A + B\varepsilon_{\text{max}}[1 - \exp(ct)] \ln(D_{\text{in}}/2b)\}}{E_{\text{mill}}(t) + M \{A + B\varepsilon_{\text{max}}[1 - \exp(ct)] \ln(D_{\text{in}}/2b)\} / D_{\text{in}}}. \quad (10)$$

Формула (10) — основное выражение модели размола, устанавливающей средний размер частиц порошка как функцию приложенной энергии размола  $E_{\text{mill}}(t)$ . В зависимости от конструкции размольного устройства энергия размола  $E_{\text{mill}}(t)$  будет иметь разный вид.

Для сравнения предлагаемой модели с экспериментом был изучен размол исходного крупнозернистого (со средним размером частиц  $D_{\text{in}} \approx 6 \mu\text{m}$ ) порошка карбида вольфрама WC до нанокристаллического (с размером частиц до 10 nm) состояния. Размол вели в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch с угловой скоростью вращения  $\omega = 8.33 \text{ rev} \cdot \text{s}^{-1}$ . Во всех опытах масса порошка, взятого для размола, была равна  $\sim 10 \text{ g}$ , общая масса мелющих шаров  $\sim 10 \text{ g}$ , количество мелющих шаров  $N_b$  составляло  $\sim 450$  штук.

В мельнице PM-200 Retsch мелющий шар массой  $m$  движется по эллиптической траектории с текущим радиусом  $R(t)$  и действует на

частицу порошка или стенку мельницы с силой  $f(t) = 4\pi^2 m \omega^2 R(t)$ . Анализируя механику движения шаров, можно показать, что

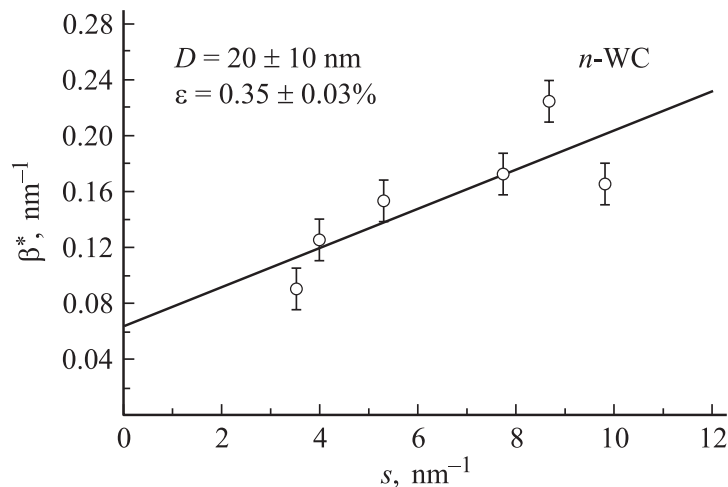
$$E_{\text{mill}} = \kappa \omega^3 t, \quad (11)$$

где  $\kappa = 8\pi^3 a N_b m (R_c^2 + r^2)^{1/2} R_c [64 - 3(r/R_c)^4] / [64 - 16(r/R_c)^2]$  — постоянный параметр, характерный для данной мельницы ( $R_c$  — радиус окружности, по которой движется ось стакана;  $r$  — внутренний радиус стакана;  $N_b$  — количество мелющих шаров с массой  $m$  каждого шара; коэффициент  $a$  показывает, какая часть общей кинетической энергии мелющих шаров расходуется на размол порошка). Для мельницы РМ-200 Retsch  $R_c = 0.075$  м,  $r = 0.0225$  м, общая масса мелющих шаров  $N_b m = 0.1$  кг; если принять  $a = 0.01$ , то коэффициент  $\kappa \approx 0.0015$  кг · м<sup>2</sup>. С учетом (11) формула (10) приобретает вид

$$D(t) = \frac{M \{A + B \varepsilon_{\text{max}} [1 - \exp(ct)] \ln(D_{\text{in}}/2b)\}}{\kappa \omega^3 t + M \{A + B \varepsilon_{\text{max}} [1 - \exp(ct)] \ln(D_{\text{in}}/2b)\} / D_{\text{in}}}. \quad (12)$$

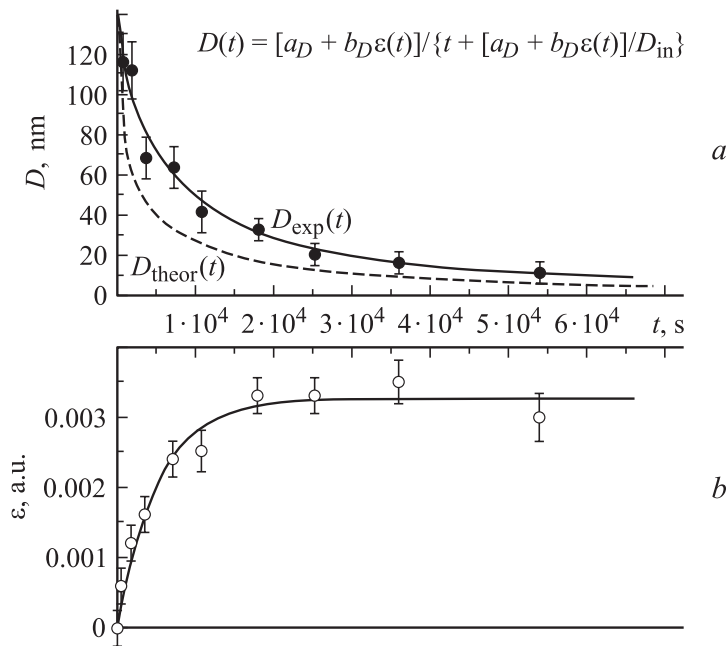
Порошки карбида вольфрама по структуре и фазовому составу аттестовали методом рентгеновской дифракции в области углов  $2\theta$  от 10 до 140° с пошаговым сканированием  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$  и временем экспозиции 2 с в точке на дифрактометре ДРОН-УМ1 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта. Средний размер  $D$  областей когерентного рассеяния и микронапряжения  $\varepsilon$  определяли рентгеновским методом по уширению  $\beta(2\theta)$  дифракционных отражений. Для оценки уширения в специальном дифракционном эксперименте на гексабориде лантана  $\text{LaB}_6$  (NIST Standart Reference Powder 660a) измерили инструментальную функцию разрешения дифрактометра  $\text{FWHM}_R(2\theta) = (u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w)^{1/2}$ , имеющую параметры  $u = 0.0041$ ,  $v = -0.0020$  и  $w = 0.0093$ . Уширение  $\beta(2\theta) = \sqrt{\text{FWHM}_{\text{exp}}^2 - \text{FWHM}_R^2}$  находили, сравнивая экспериментальную ширину  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$  отражений карбида WC с инструментальной функцией  $\text{FWHM}_R$ .

Рентгеновская дифракция исходного крупнозернистого и полученного размолотом нанокристаллического порошков карбида вольфрама показала, что оба порошка содержат только гексагональный (пр. гр.  $R\bar{3}m2$ ,  $a = 0.29060$  и  $c = 0.28375$  нм) карбид WC, но после размола все дифракционные отражения сильно уширены. Количественный анализ



**Рис. 1.** Оценка среднего размера частиц  $D$  и микронапряжений  $\epsilon$  в нанокристаллическом порошке карбида вольфрама  $n\text{-WC}$ , полученном в течение 10 h высокоэнергетического размола:  $D = 20 \pm 10 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 0.35 \pm 0.03\%$ .

уширения показал, что оно обусловлено как малым размером частиц, так и микронапряжениями (рис. 1). Средний размер  $D$  областей когерентного рассеяния и величину микронапряжений  $\epsilon$  находили методом Вильямсона–Холла [7], разделяя размерное и деформационное уширения. Для этого использовали зависимость приведенного уширения  $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$  отражений ( $hkl$ ) от вектора рассеяния  $s = (2 \sin \theta) / \lambda$ . В этом случае средний размер  $D$  находят экстраполяцией зависимости приведенного уширения  $\beta^*(2\theta)$  от величины вектора рассеяния  $s$  на значение  $s = 0$ , т.е.  $D = 1 / \beta^*(2\theta) = \lambda / [\cos \theta \beta(2\theta)]$  при  $\theta = 0$ . Величина микронапряжений  $\epsilon$  характеризует относительное изменение межплоскостного расстояния и ее в относительных единицах находят из угла наклона  $\varphi$  прямой, аппроксимирующей зависимость  $\beta^*$  от  $s$ , по формуле  $\epsilon = \{ [\beta^*(2\theta)] / 2s \} \equiv [(\text{tg } \varphi) / 2]$ . Согласно выполненной оценке, средний размер  $D$  областей когерентного рассеяния в порошке  $n\text{-WC}$  после 10 h размола равен  $20 \pm 10 \text{ nm}$ , а микронапряжения  $\epsilon$  достигают  $0.0035 \pm 0.0003$  (или  $0.35 \pm 0.03\%$ ).



**Рис. 2.** Зависимость среднего размера частиц  $D$  (a) и микронапряжений  $\varepsilon$  (b) от продолжительности размола  $t$  крупнозернистого порошка WC в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch (масса порошка 10 g, масса шаров 100 g, скорость вращения  $8.33 \text{ rev} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Экспериментальные данные по размеру частиц  $D_{\text{exp}}$  аппроксимированы функцией (13) с параметрами  $a_D = 10345$  и  $b_D = 1.746 \cdot 10^8 \text{ nm} \cdot \text{s}$ , изменение микронапряжений описано эмпирической зависимостью  $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\text{max}}[1 - \exp(ct)]$ . Теоретическая зависимость  $D_{\text{theor}}(t)$  показана пунктиром.

Экспериментальные зависимости среднего размера  $D$  частиц порошка WC и микронапряжений  $\varepsilon$  от продолжительности  $t$  размола показаны на рис. 2: при использованных параметрах размола быстрое уменьшение размера частиц и рост микронапряжений происходят в первые 100–150 min размола. При дальнейшем увеличении длительности размола зависимости  $D(t)$  и  $\varepsilon(t)$  асимптотически стремятся к некоторым предельным значениям.

При одинаковой угловой скорости вращения  $\omega$  и равной загрузке  $M$  одного и того же исходного порошка соотношение (12) приобретает вид

$$D(t) = [a_D + b_D \varepsilon(t)] / \{t + [a_D + b_D \varepsilon(t)] / D_{in}\}, \quad (13)$$

где  $b_D = \sqrt{3C} M (f_s / f_v) \beta G b \ln(D_{in} / 2b) / [12\pi(1 - \nu) d \kappa \omega^3]$  и  $a_D = M (f_s / f_v) q u / (s_f d \kappa \omega^3)$ .

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные  $D(t)$  хорошо аппроксимируются зависимостью (13) с параметрами  $a_D = 10345$  и  $b_D = 1.746 \cdot 10^8 \text{ nm} \cdot \text{s}$  (при измерении микронапряжений в отн. ед.). Экспериментальные данные по микронапряжениям  $\varepsilon$  (а.е.) описаны эмпирической зависимостью  $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\max} [1 - \exp(ct)]$  с  $\varepsilon_{\max} = 0.00325$  и  $c = -0.00019$ .

Параметры  $a_D$  и  $b_D$  можно оценить теоретически. Карбид вольфрама WC имеет плотность  $d = 15.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , модуль сдвига  $G = 274 \text{ GPa}$ , коэффициент Пуассона  $\nu = 0.31$ , вектор Бюргера  $b \approx 0.29 \text{ nm}$  [8],  $s_f \approx 0.084 \text{ nm}^2$ . Величина  $qu \sim E_{\text{at}} / 6N_A = 4.45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  ( $E_{\text{at}} = 1608 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [9] — энергия атомизации карбида WC,  $N_A$  — число Авогадро). С учетом этих значений при  $f_s / f_v = 6$ ,  $C = 18$  и  $\beta = 100$  для карбида WC постоянные  $A = 0.002$  и  $B = 0.85 \text{ J} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Соответственно при  $\kappa \approx 0.0015 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ , скорости вращения  $\omega = 8.33 \text{ rev} \cdot \text{s}^{-1}$ , исходном размере частиц  $D_{in} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}$  и массе порошка  $M = 0.01 \text{ kg}$  оценка дает  $a_D = 2.3 \cdot 10^4$  и  $b_D = 0.9 \cdot 10^8 \text{ nm} \cdot \text{s}$ . Рассчитанные значения параметров  $a_D$  и  $b_D$  неплохо согласуются с экспериментальными значениями. Зависимость  $D_{\text{theor}}(t)$  (рис. 2, пунктир), найденная по формуле (13) с учетом теоретических значений параметров  $a_D$  и  $b_D$ , лежит несколько ниже экспериментальной зависимости. Расхождение эксперимента и расчета обусловлено приближенной оценкой величины  $qu$  и эмпирических коэффициентов  $a$ ,  $f_s / f_v$ ,  $C$  и  $\beta$ .

Работа поддержана РФФИ (гранты 06-03-32047а и 07-03-96066а) и Фондом содействия отечественной науке.

## Список литературы

- [1] Gusev A.I., Rempel A.A. Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004. 351 p.
- [2] Журков С.Н., Нарзулаев Б.Н. // ЖТФ. 1953. Т. 23. С. 1677.



- [3] *Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [4] *Butyagin P.Yu.* // Chem. Rev. 1998. V. 23. P. 91.
- [5] *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* // Nanostruct. Mater. 1994. V. 4. P. 93.
- [6] *Williamson G.K., Smallman R.E.* // Phil. Mag. Ser. 8. 1956. V. 1. P. 34.
- [7] *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metal. 1953. V. 1. P. 22.
- [8] *Андреевский А.Р., Спивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе (справочник). Челябинск: Metallurgia, 1989. 368 с.
- [9] *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений (справочник)* / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Metallurgia, 1986. 928 с.