

# ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ В ПЛАНЕТАРНЫХ МЕЛЬНИЦАХ

**С**оздание nanoиндустрии в России невозможно без развития технологий измельчения и получения дисперсно-упрочненных композиционных материалов. Процессы измельчения широко применяются в химической и керамической промышленности, в порошковой металлургии, в производстве катализаторов и лекарственных средств, во многих других отраслях. Использование новых технологий измельчения позволит повысить конкурентоспособность российских предприятий.

Метод получения частиц микронного и субмикронного размера top-down (сверху-вниз) является наиболее распространенным. На российском рынке представлены планетарные мельницы, являющиеся измельчительным оборудованием высокой энергонапряженности. В таких мельницах обычно имеются 3 или 4 барабана, вращающихся вокруг центральной и одновременно вокруг собственных осей в противоположном направлении (подобно движению планет вокруг Солнца, рис.1).

Частицы измельчаемого материала претерпевают множество соударений с мелющими телами и стенками барабана. При высоких ускорениях барабанов в результате интенсивной механической обработки происходит изменение физико-химических свойств порошков. Механически активированные частицы обладают повышенной реакционной способностью и легче вступают в химические реакции, чем порошки, полученные другими методами. Используя измельчительное оборудование нового поколения, можно достичь не только уменьшения размера частиц, но и получить механически активированные порошки с новыми физико-химическими свойствами.

Собственно нанопорошки с размером частиц менее 100 нм крайне неудобны в использовании: они занимают большой объем, пылят при работе с ними и образуют достаточно стабильную взвесь, их воздействие на здоровье человека мало изучено. Существует ряд применений, в которых нельзя обойтись без порошков с частицами нанометрового диапазона, например, химико-механическое полирование. Однако в других ситуациях важным является не размер частиц как таковой, а другие свойства, например, поведение при спекании твердых тел или при нанесении покрытий. В этих случаях более удобными в применении оказываются механически активированные частицы микронного и субмикронного размера, состоящие из микроблоков материала с размером менее 100 нм. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), в зарубежной литературе называемый размером "кристаллитов", определяют с помощью метода рентгеновского рассеяния. Практический интерес представляют порошки с металлической матрицей, упрочненные наноразмерными частицами твердой фазы. На рис.2 схематично показана частица наноструктурированного порошка с диспергированной твердой фазой.

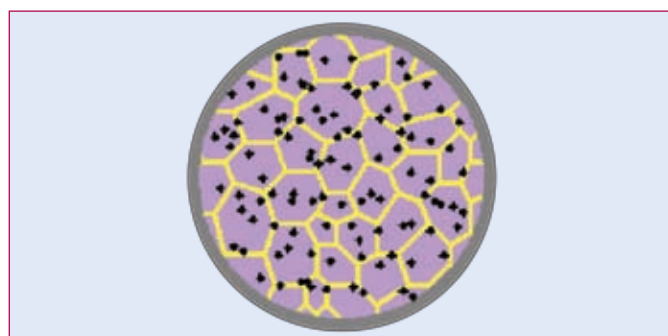


**Рис. 1** Планетарная мельница периодического действия МПП-2 (ТТД)

Российской школой исследователей в области механохимии достигнут высокий уровень в изучении свойств механически активированных порошков [1-3]. Еще в 1980-е годы В.Ярмаркин, В.Лапшин и сотрудники [4-7] в рамках всесоюзных программ "Механохимия" и "Высокодисперсные порошковые материалы" создали механохимическое направление в области физики диэлектриков, полупроводников и металлических сплавов. Были разработаны теоретические концепции механической активации порошковых материалов в различных типах высокоэнергонапряженного оборудования, созданы материалы с улучшенными электрофизическими свойствами. На их основании разработаны и внедрены в производство наукоемкие технологии получения изделий электронной техники, а также материалы с уникальными свойствами для других областей: фармацевтические препараты, имплантаты для стоматологии и ортопедии. В конце 1990-х годов сотрудники этой научной школы Е.Фокина и Н.Будим составили основу группы механохимии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ).

В последнее время появились российские планетарные мельницы промышленного типа, что дает возможность использовать достижения механохимии в крупномасштабных производствах. На рынке представлены планетарные мельницы периодического действия производительностью до 5 кг/ч и непрерывного действия производительностью до 5 т/ч по классу (10 мкм) [8].

Организация масштабного и эффективного производства тонкодисперсных и наноструктурированных порошков требует создания технологий на основе использования планетарных мельниц, обладающих техническими характеристиками, которые позволяют отказаться от нескольких стадий дробления-измельчения как в традиционных технологических схемах. В табл. 1 представлено сопоставление энергонапряженности планетарных мельниц и других типов измельчительно-оборудования применительно к механической активации фосфатных руд [3].



**Рис. 2** Схематическое изображение частицы наноструктурированного порошка с диспергированной твердой фазой

Планетарные мельницы, использующие высокие ускорения, характеризуются наиболее высокой энергонапряженностью по сравнению с атриторами, вибро-мельницами, струйными мельницами и дезинтеграторами. Именно в России созданы планетарные мельницы, способные развивать высокие ускорения и обеспечивать быстрое и эффективное измельчение различных материалов в промышленном масштабе. Этим они отличаются от изделий зарубежных производителей, в частности, немецких, характеризующихся низкой энергонапряженностью и лабораторными масштабами.

В период формирования 6-й Рамочной Программы (6 РП) ЕС по направлению "Наноматериалы" группой механохимии

**Таблица 1.** Классификация аппаратов по энергонапряженности применительно к механической активации фосфатных руд [3, с. 155]

Тип аппарата	Энергонапряженность	Давление на частицы вещества, ГПа
Планетарные мельницы	Высоконапряженные	3–8
Центробежные активаторы: атритор, вибро-мельницы	Средненапряженные	1–4
Центробежно-струйные, дезинтеграторы	Слабонапряженные	0,1–0,5

**Таблица 2.** Зависимость удельной поверхности (по методу БЭТ) и эквивалентного размера частиц от времени измельчения серпентина с исходной величиной частиц – 5 мм (Пьемонт, Италия) в планетарной мельнице МПП-1 (ТТД) при ускорении 28 g.

Время измельчения, мин	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Эквивалентный диаметр частиц, нм
2	8,1	230
5	10,5	180
10	9,4	190
20	10,5	170

СПбГУ был предложен проект "Измельчение в высокоэнергонапряженных мельницах в производстве твердых сплавов, керамических и композитных материалов". В проекте по разработке технологий измельчения порошков в планетарных мельницах приняли участие 12 организаций (из них 4 университета, 2 исследовательских центра и 6 компаний, включая производителя планетарных мельниц ТТД (Россия) и европейскую аэрокосмическую корпорацию ЕАДС (Германия) из семи стран (России, Англии, Германии, Испании, Греции, Польши, Турции). Эксперименты проводились в планетарных мельницах ТТД сотрудниками этой компании на основе рекомендаций группы механохимии СПбГУ.

Основными объектами исследования были:

- оксиды алюминия и титана;
- нитриды алюминия и кремния (для получения силалона);
- различные карбиды кремния, в том числе и регенерированные, андалузит (для огнеупоров);
- твердосплавные материалы;
- композиты с металлической матрицей: алюминий/оксид алюминия, алюминий/никелид титана;
- твердые отходы.

В ходе выполнения проекта получен ряд результатов.

В частности, установлено:

1. Высокая энергонапряженность планетарных мельниц позволяет проводить измельчение в них значительно быстрее, чем в традиционном измельчительном оборудовании. При измельчении в планетарной мельнице серпентина (табл. 2) при исходном размере частиц 5 мм за несколько минут достигается эквивалентный размер частиц около 200 нм.

2. Результаты его измельчения в планетарных мельницах ТТД при ускорении 28 g и в мельнице – рыночном аналоге – представлены в табл. 3.

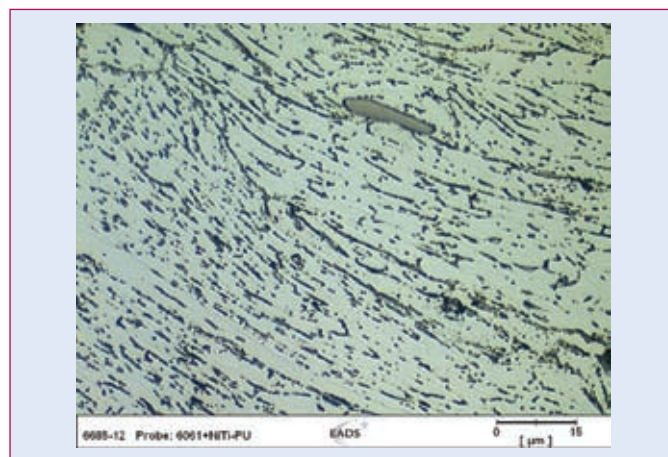
**Таблица 3.** Время измельчения карбида вольфрама в лабораторных планетарных мельницах МПП-1 (ТТД) и Retsch [9], необходимое для достижения сравнимых удельной поверхности и эквивалентного размера частиц (по методу БЭТ)

Планетарная мельница	Время измельчения, мин	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Эквивалентный размер частиц, нм
Retsch	180	2,07	180
МПП-1 (ТТД)	10	2,14	180
Retsch	900	3,13	120
МПП-1 (ТТД)	30	3,32	120

В мельнице российского производителя размер частиц в 120–180 нм достигается в 18–30 раз быстрее, чем в аналогичном лабораторном оборудовании компании Retch (Германия).

3. Использование планетарных мельниц перспективно в порошковой металлургии, для механического легирования и создания дисперсно-упрочненных сплавов. Положительные результаты достигнуты для композитов с металлической матрицей – сплавов на основе алюминия. Цель работы заключалась в уменьшении размера частиц и достижении равномерного распределения твердой фазы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiTi) в сплаве алюминия АА6061 (никелид титана был выбран для изучения демпфирующих свойств композита).

В результате применения специальных технологических приемов в мельнице ТТД в атмосфере аргона в течение 30 мин удалось уменьшить размер частиц сплава алюминия с 50–100 мкм до 7–8 мкм, в то время как в мельнице сравнения происходило укрупнение частиц. Для алюминия размер ОКР достигал значений в 70–80 нм после измельчения в планетарной мельнице ТТД при ускорении 50 g в течение 20 мин. В планетарной мельнице низких ускорений для достижения этого же результата требовалось 8 ч, а в атриторе и мельнице SPEX время достижения размера кристаллитов 22–26 нм измерялось 16–24 часами [10,11].



**Рис.3** Композит Al/NiTi

Процессы измельчения и механической активации твердой фазы также идут значительно быстрее. В результате механического легирования в планетарной мельнице (совместной обработки частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сплава алюминия) в течение 15 мин происходит нанесение металлического покрытия на частицы упрочняющей фазы, причем степень покрытия, рассчитанная по методике [12], достигает 97,5 %. Аналогичные результаты получены и для частиц NiTi. Частицы металла и фазы NiTi при обработке в планетарной мельнице приобретали уплощенную форму, что способствовало лучшему распределению частиц твердой фазы в металле. Улучшилась и их адгезия к металлу, что позволило значительно быстрее, чем ранее, достичь равномерного распределения частиц твердой фазы в металлической матрице (рис.3).

В результате механического легирования в мельницах ТТД при значительном ускорении процесса достигнута высокая степень покрытия твердой фазы металлом, хорошие адгезия и распределение твердой фазы в металлической матрице [13].

Полученные результаты и анализ литературы однозначно свидетельствуют о перспективности применения планетарных мельниц в самых различных областях: в керамической и химической промышленности, в порошковой металлургии (механическое легирование, создание дисперсно-упрочненных сплавов), при переработке твердых отходов, в производстве и регенерации катализаторов, измельчении пигментов, абразивных материалов и т.д.

Вместе с тем создание промышленных технологий измельчения и механического легирования невозможно без квалифицированных кадров, обладающих знаниями в области материаловедения и опытом исследований эффектов механической активации; высокого уровня оснащенности современными приборами; владения методами физико-химического анализа, позволяющими контролировать свойства получаемых порошков.

Именно на разработку научных основ технологий новых наноструктурированных и тонкодисперсных материалов ориентирован Междисциплинарный центр нанотехнологий и наноструктурированных материалов при Санкт-Петербургском государственном университете (Наноцентр СПбГУ).

Работа поддержана грантом NMP2-СТ-2004-505885 6 РП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986, 305 с.
2. **Болдырев В.В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск: Наука, 1983, 64 с.
3. **Чайкина М.В.** Механохимия природных и синтетических апатитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002, 203 с.



## АКТИВ-НАНОМАТЕРИАЛЫ

**Разработка технологий  
измельчения  
и механического  
легирования  
на основе  
планетарных мельниц**

---

Санкт-Петербург, 198504, Петродворец,  
 Университетский пр., д. 26  
 Тел.: (812) 757 5975, +7 (921) 564 4345  
 E-mail: galgeorg@active-nano.com  
[www.active-nano.com](http://www.active-nano.com)



4. **Lapshin V.I., Yarmarkin V.K., Fokina E.L.** Mechanical activation of synthesis and sintering of multicomponent oxide. Sintering 89, Seventh world round table conference on sintering, 1989, Herced-Novoi, Yugoslavia.
5. **Lapshin V.I., Yarmarkin V.K., Fokina E.L.** Kinetics and mechanisms of mechanochemical solid state sintering of complex oxides. Science of sintering. /Ed. by D.P.Uskokovic, New York and London, 1989, 537–549.
6. **Lapshin V.I., Yarmarkin V.K., Fokina E.L.** Regularities of mechanochemical synthesis of complex oxides. Mechanochemical synthesis in inorganic chemistry, New York and London, 1994, 66–83.
7. **Будим Н.И., Лапшин В.И., Рубальский Г.Д., Красик И.Н.** Порошковая металлургия, 1991, №11, с. 96–99.
8. **Fokina E.L., Budim N.I., Kochnev V.G., Chernik G.G.** 2004. Planetary mills of periodic and continuous action. J. Materials Sci., 39, 5217–5221.
9. **Миссол В., Курыляк В.** Отчет по проекту "Activation", Институт Цветных Металлов, Польша, 2006.
10. **Zhou F., Lee J., Dallek S. and Lavernia E.J.** 2001. J. Mater. Res., 16, 3451–3458.
11. **Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E. and Johnson W.L.** 1992. Materials Science Forum 88–90, 505–512.
12. **Стрелецкий А.Н., Лапшин В.И., Фокина Е.Л.** Кинетика и катализ. – 1989, №30, с. 1064–1069.
13. **Hueller M., Chernik G.G., Fokina E.L., Budim N.I.** Mechanical alloying in planetary mills of high accelerations// J. Alloys Compounds, submitted.

## НОВЫЕ КНИГИ



**Нanomaterialы. Нанотехнологии. Наносистемная техника**  
**Мировые достижения за 2005 год**  
**Сборник под редакцией д.т.н., профессора П.П. Мальцева**

Москва: Техносфера, 2006. – 152 с., ISBN 5-94836-085-7

Приведены мировые новости за 2005 год, сгруппированные по разделам и охватывающие наноматериалы, наноэлектронику, нанодатчики и наноустройства, диагностику наноструктур и наноматериалов, нанобиотехнологию и применение нанотехнологий в медицине. В книге с цветными иллюстрациями приведены примеры реализации и применения в области технологии формирования наноструктур, методов исследования наноматериалов, метрологическое обеспечение и основы технологии наносистемной техники.

Сборник представляет интерес для ученых, инженеров и преподавателей высшей школы, аспирантов и студентов, специализирующихся в области нанотехнологии, наноматериалов, наноэлектроники, микро- и наносистемной техники.

#### Как заказать наши книги?

По почте: 125319 Москва, а/я 594  
 По тел./факсу: (495) 956-3346, 234-0110  
 E-mail: knigi@technosphera.ru; sales@technosphera.ru