

УДК 541.12.03

Особенности наноизмельчения α - Al_2O_3 и ZrO_2

Г. Р. КАРАГЕДОВ, Е. А. РЫЖИКОВ, С. С. ШАЦКАЯ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

Аннотация

Представлена схема, описывающая совокупность основных физико-химических процессов, протекающих при интенсивной механической обработке неорганических оксидов, как динамическое равновесие между измельчением и коалесценцией частиц. Многочисленные экспериментальные результаты по сверхтонкому измельчению α - Al_2O_3 и ZrO_2 интерпретированы в рамках указанной схемы. Показано, каким образом ее использование оптимизирует путь решения конкретной практической задачи: либо получения тонкого и неагрегированного порошка Al_2O_3 , либо проведения механохимической реакции получения стабилизированного ZrO_2 для последующего создания керамических материалов. Обсуждены механизмы, ответственные за загрязнение обрабатываемых порошков материалом мелющих тел.

ВВЕДЕНИЕ

Возможности получения нанокерамических оксидных порошков во многом определяют темпы развития современного материаловедения. С одной стороны, с уменьшением размеров частиц в области менее 0.1 мкм изменяется и (или) усиливается ряд потребительских свойств порошковых материалов, с другой – создание наноструктурных объемных материалов с уникальными характеристиками [1–5], по-видимому, невозможно без освоения технологий получения слабо агломерированных порошков со средним размером 10–50 нм.

Механохимическое измельчение оксидов (а при механической обработке частиц субмикронного диапазона физические и химические процессы протекают одновременно, согласованно и взаимообусловленно) имеет определенные преимущества перед другими методами получения порошков. Метод достаточно дешев, экологически чист, так как не сопряжен с использованием больших количеств жидкостей, и позволяет получать частицы желаемого размера [6]. В то же время упрощенные представления о связи среднего размера частиц с интенсивностью и (или) временем измельчения, справедливые для грубого

измельчения, где чем больше время и интенсивность обработки материала, тем меньше средний размер частиц порошка, оказались совершенно непригодными в субмикронном диапазоне [7].

Современные представления о сверхтонком измельчении, происходящем в шаровых, вибрационных, планетарных и прочих мельницах, можно качественно иллюстрировать рис. 1. По мере уменьшения размеров частиц соотношение между гравитационными и поверхностными силами изменяется в пользу последних, что и приводит к образованию агрегатов (агломератов) из мелких частиц. В дальнейшем наблюдается трансформация рыхлых и непрочных агрегатов в прочные и значительно более плотные образования [7, 8], что отражается на удельной поверхности, внутренней пористости порошков и размерах изолированных образований в суспензиях и аэрозолях. На этом этапе уменьшение размеров частиц сменяется их ростом, поскольку теперь частица представляет собой агрегат.

Следующий этап связан с изменениями агрегата, представляющего собой к этому моменту поликристаллическую частицу, образованную отдельными кристаллитами. Происходит слияние кристаллитов и исчезновение

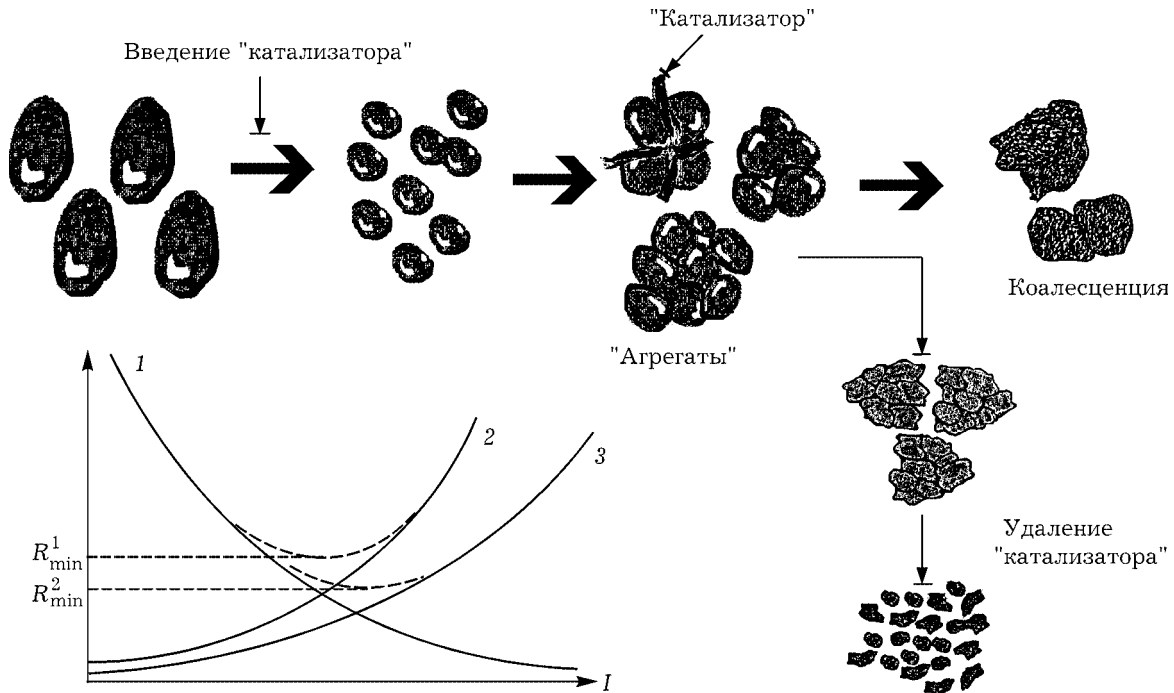


Рис. 1. Схема механизма процесса наноизмельчения и его графическая иллюстрация: 1 – измельчение, 2 – агрегирование, 3 – коалесценция кристаллитов.

границ раздела между ними (перекристаллизация или коалесценция частиц). Процесс значительно облегчается приложении внешнего давления [9–11]. Система переходит в состояние динамического равновесия, определяемого конкретными условиями в механохимическом аппарате. Процессы измельчения кристаллитов (зерен) протекают одновременно с процессами их укрупнения, и уменьшение среднего размера кристаллитов далее становится невозможным.

Кривая 1 на рис. 1 отражает уменьшение размера частиц с увеличением времени или интенсивности механического воздействия, в то время как кривая 2 характеризует процесс агрегатообразования. Чем выше интенсивность воздействия на совокупность частиц, тем более крупные частицы могут быть соединены в агрегат. Кривая 2 отражает также очевидный факт, что частицы, имеющие размер ниже критического для данных условий, подвержены спонтанной агрегации. Результирующая парабола определяет минимально достижимый в данных условиях размер частиц. Кривая 3 характеризует процесс роста кристаллитов, а минимально достижимый размер кристаллитов определяется параболой, создаваемой кривыми 1 и 3.

Правильная интерпретация результатов измельчения в соответствии с рис. 1 позволяет оптимизировать путь, ведущий к желаемым результатам. Становится понятно, что в ряде случаев снижение размера частиц возможно при уменьшении времени или интенсивности измельчения, а получение порошка со средним размером ниже минимального, определяемого на рис. 1, может быть обеспечено лишь при изменении условий обработки. Цель настоящей работы – использование схемы, предложенной на рис. 1, на конкретных примерах механохимической обработки оксидов алюминия и циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались оксиды циркония и алюминия квалификации х.ч. и ч.д.а. Оксид алюминия предварительно прокаливался при температуре 1150 °С до полного превращения в α -модификацию. Оксид циркония изначально представлял собой чистую моноклинную модификацию.

Механическая обработка проводилась на планетарной мельнице АГО-2М. Для экспериментов с использованием шаров различной

эффективной плотности применялись стальные шары с высверленными отверстиями. Плотность шаров рассчитывалась делением массы шара на объем описанной сферы. Удельная поверхность образцов измерялась по методу БЭТ при тепловой десорбции аргона. Размеры кристаллитов определялись по уширению рентгеновских линий (012) и (024) оксида алюминия. В качестве стандарта для учета вклада в ширину линии других факторов использовался прокаленный при 1700 °С оксид алюминия. Вклад в уширение линии, связанный с изменением размеров кристаллитов, отделялся от вклада, вызванного микроискажениями кристаллической решетки, по методике [12]. Рентгеновские исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ с графитовым монохроматором).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измельчение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Механическая обработка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в барабанах со вставками и шарами из того же материала (ускорение 20 g) свидетельствует о резком замедлении измельчения со временем (табл. 1). При этом порошки, обработанные в течение 10 и 20 мин, уже заметно агрегированы, так как рассчитанное по удельной поверхности значение размера частицы (~130 нм) существенно больше размера кристаллитов, приведенного в табл. 1. Логично предположить, что экспериментальные точки находятся вблизи минимумов кривых 1–2 и 1–3 (см. рис. 1) и дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки

ТАБЛИЦА 1

Влияние времени механической обработки на измельчение Al_2O_3 (20 g, шары и барабаны из Al_2O_3)

Время измельчения, мин	Размер кристаллитов, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
0	195	6.4
5	100	
10	65	12
20	63	11

не приведет к уменьшению размеров частиц и кристаллитов.

Кривая типа 1–2, но в координатах “удельная поверхность – время измельчения”, наблюдается при механической активации многих неорганических веществ с использованием стальных барабанов и шаров [13] и традиционно связывается с развитием процессов агрегации. Такая кривая для процесса измельчения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведена нами в [14]. Симптоматично, что максимальное значение удельной поверхности, полученное в [14] и составляющее $14 \text{ м}^2/\text{г}$, близко к максимальным значениям, приведенным в табл. 1, хотя условия механической обработки существенно различаются. Это указывает на объективную, зависящую от свойств оксида алюминия, а не от параметров измельчающего аппарата, природу кривой 1–2.

Ясно, что подобную кривую можно получить, изменяя не только время, но и интенсивность механического воздействия. Например, в табл. 2 показано влияние плотности мелющих тел на измельчение оксида алюминия. Зависимость удельной поверхности, а именно она, на наш взгляд, отражает размер частиц и плотных агрегатов, от плотно-

ТАБЛИЦА 2

Влияние плотности шаров на измельчение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 g)

Время измельчения, мин	Материал шаров	Эффективная плотность шаров, $\text{г}/\text{см}^3$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер кристаллитов, нм
20	Al_2O_3	3.9	12	63
15	Сталь	3.9	11	51
15	»	5.4	17.5	
15	»	8	8	45
15	WC	16–17	–	66
15, 5 % Al	WC	16–17	–	39.5

сти шаров имеет экстремальный характер, предсказанный кривой 1–2. Хотя с увеличением плотности шара пропорционально растет и энергия удара, удельная поверхность порошка, достигнув некоторого значения, снижается.

Хрупкость шаров из карбида вольфрама приводит к большому загрязнению измельчаемого порошка продуктами износа и, следовательно, к неоднозначности интерпретации значений удельной поверхности, поэтому последняя не измерялась. Однако это обстоятельство не препятствует определению размеров кристаллитов и наличие кривой типа 1–3 также становится очевидным.

Рис. 1 иллюстрирует теоретически обоснованное в работе [15] и практически реализованное в [16] изменение условий измельчения путем введения в измельчаемый порошок инертного вещества – “катализатора измельчения”, которое разделяет частицы в агрегате между собой и препятствует их слипанию. В этом случае кривая 3 смещается в область больших интенсивностей воздействия (вправо) и появляется возможность дальнейшего уменьшения размеров частиц. Положение же кривой 1–2 изменяется незначительно или она даже может смещаться в противоположном направлении, поскольку “катализатор измельчения” может способствовать склеиванию частиц и облегчать образование агрегатов. На примере оксида алюминия в работе [16] показано, как использование такого “катализатора” позволяет наблюдать уменьшение размера кристаллитов в области, где удельная поверхность порошка падает, и как последующее удаление “катализатора” приводит к получению тонкого порошка.

Этим же эффектом объясняется и различие размеров кристаллитов в случае использования керамических и стальных шаров одинаковой плотности (см. табл. 2). Вводимое в обрабатываемый порошок в результате износа мелющих тел и барабанов железо в определенной степени способно разделять частицы и тормозить процесс коалесценции. Поэтому кристаллиты в случае использования стальных шаров с эффективной плотностью $\sim 4 \text{ г/см}^3$ несколько мельче, чем в случае керамических шаров. Следует отметить, что продолжительное интенсивное измельчение,

доводящее размер частиц до десятков нанометров, в условиях, препятствующих коалесценции, обычно приводит к монокристаллическим порошкам. В этом случае понятия кристаллит и частица становятся синонимами.

Из данных табл. 2 следует, что с ростом плотности шаров размер кристаллитов вначале также уменьшается, а затем в соответствии с кривой 1–3 возрастает. Тот факт, что возрастание связано именно с коалесценцией кристаллитов в агрегатах, подтверждается экспериментом с введением в порошок 5 % алюминиевой пудры для предотвращения контакта кристаллитов между собой. Это равносильно сдвигу кривой 3 вправо, вследствие чего размер кристаллитов резко упал.

Таким образом, становится понятно, что без направленного изменения условий измельчения с целью сдвинуть кривую 3 вправо и (или) кривую 1 влево (см. рис. 1) невозможно обеспечить получение порошка с размером частиц менее некоторого минимального значения. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оно составляет примерно 50–60 нм. Увеличение энергонапряженности мельницы становится бессмысленным, что и подтверждается данными [14] для развиваемого центростремительного ускорения 40 *g*.

Использование “катализатора измельчения” позволяет при ускорении 20 *g* и времени обработки 15 мин стальными шарами диаметром 10 мм получать после последующего удаления “катализатора” порошки с удельной поверхностью 27 $\text{м}^2/\text{г}$ вместо таковой 19 $\text{м}^2/\text{г}$, получаемой без “катализатора”. Переход на ускорение 40 *g* позволил нам получить порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью, равной 72 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом средний размер кристаллитов (20.3 нм), определяемый из уширения рентгеновских линий, хорошо согласуется с размером, вычисленным по значению удельной поверхности по формуле $D = 6/\tau S$ (20.8 нм).

Загрязнение при измельчении

Возможно, самым существенным недостатком использования энергонапряженных мельниц для тонкого и сверхтонкого измельчения неорганических оксидов следует считать неизбежное загрязнение измельчаемого материала продуктами износа мелющих тел и, в

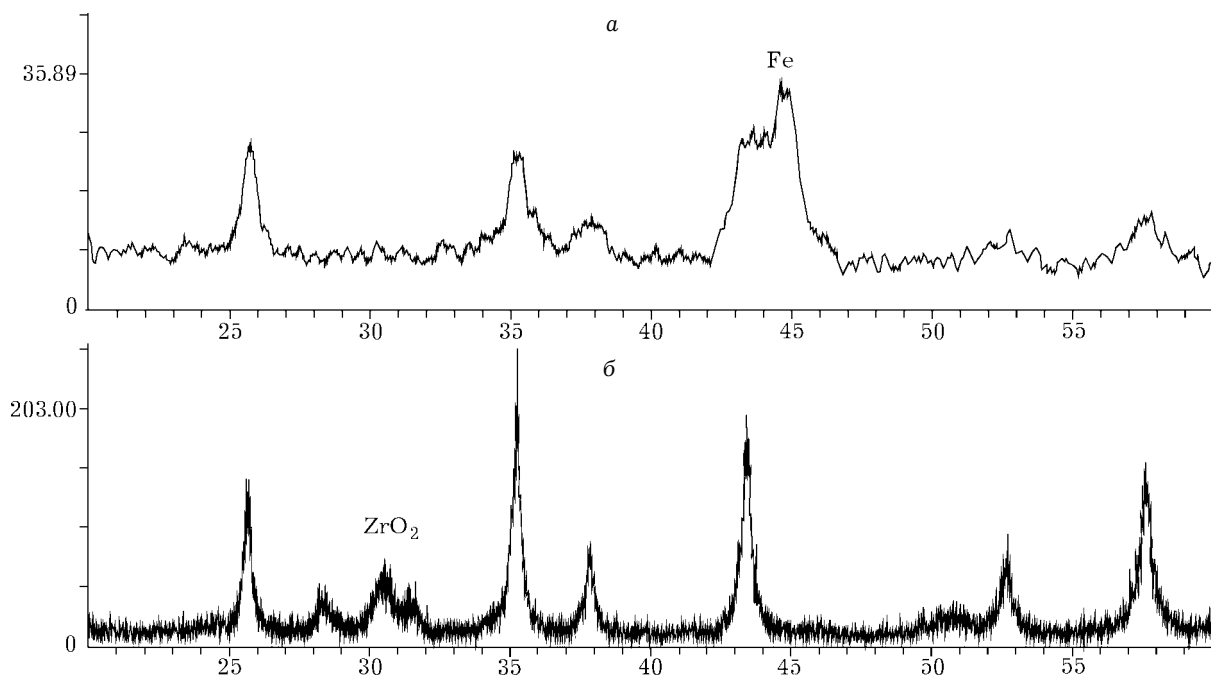


Рис. 2. Рентгенограммы механически обработанного в течение 20 мин (40 g) стальными шарами (а) и в течение 10 мин (20 g) шарами из ZrO_2 (б) α - Al_2O_3 . Указаны рефлексы, относящиеся к материалу износа мелющих тел (на всех дифрактограммах здесь и далее ось y приведена в произвольных единицах, а ось x – в углах 2θ).

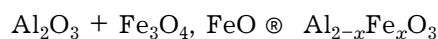
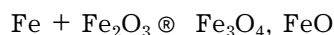
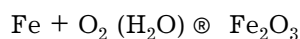
меньшей степени, барабанов. В первом приближении уровень загрязнения увеличивается примерно как t/r^2 , где t – время измельчения, а r – размер кристаллитов измельчаемого оксида. Так, на рис. 2 приведены рентгенограммы оксида алюминия, измельченного стальными и керамическими (для наглядности – ZrO_2) шарами в соответствующих барабанах. Уже 10-минутной обработки при ускорении 20 g достаточно, чтобы на рентгенограмме отчетливо проявились три пика, соответствующих моноклинной и кубической модификациям оксида циркония, а 20-минутная обработка стальными шарами при ускорении 40 g приводит к почти 20 % загрязнению.

Хотя, оптимизируя условия механической обработки и особенно повышая качество мелющих тел, можно значительно снизить их износ (в ~10 раз), кардинально решить таким способом проблему получения чистых порошков, видимо, не удастся. Поэтому актуальна разработка методов последующей очистки измельченного порошка.

Ранее [16] уже отмечалось, что длительное кипячение измельченного порошка в соляной кислоте не позволяет полностью избавиться от загрязнений. В порошке, обработанном 20 мин при ускорении 40 g, остаточ-

ное содержание железа составляло 1.5 %, а хрома и кремния – примерно по 0.5 %. Указывалось, что спектры ЯГР идентифицируют ионы Fe^{3+} в кислородном окружении.

Проведенные дополнительные исследования методом ЭПР-спектроскопии однозначно подтвердили предположение об образовании при интенсивном измельчении твердого раствора $Al_2O_3-Fe_2O_3$. Логично предположить, что и Cr входит в кристаллическую решетку α - Al_2O_3 . Таким образом, при измельчении оксида алюминия в энергонапряженных планетарных мельницах имеет место следующая последовательность механохимических реакций:



Наличие первых двух реакций было подтверждено специальными экспериментами. Показано, что длительное измельчение оксида алюминия (и других оксидов) в герметично закрытом барабане приводит к значительному разрежению. При прокалывании резинового уплотнения шприцем с жидкостью происходит всасывание жидкости. Естествен-

но предположить расходование находящегося в барабане кислорода с образованием оксидов железа. Кроме того, оказалось, что 30-минутного измельчения Fe_2O_3 достаточно, чтобы на рентгенограмме присутствовали только рефлексы FeO .

Ясно, что проведение измельчения в инертной среде должно исключить возможность образования твердого раствора и, казалось бы, позволить за счет обработки соляной кислотой добиться значительно более низкого остаточного содержания железа и хрома. Для этой цели снабженные специальными устройствами загруженные барабаны длительное время вакуумировались при нагревании (~ 200 °C) и затем заполнялись Ar до 2 атм.

Однако, несмотря на многократную кислотную обработку, остаточное содержание железа оказалось на уровне 10 % (по массе). Порошок имеет абсолютно черный цвет и легко притягивается к магнитам. Его удельная поверхность составила всего $10 \text{ м}^2/\text{г}$, хотя размер кристаллитов оказался на уровне 16 нм. Отметим, что в этих же условиях, но в воздушной среде, был получен порошок, обладающий средним размером кристаллитов 25 нм и удельной поверхностью около $60 \text{ м}^2/\text{г}$.

По-видимому, в описанных условиях тенденция к агрегированию выражена значительно сильнее. Плотные агрегаты содержат внутри себя частички железа, недоступные воздействию соляной кислоты, и мы имеем дело с композитом $Fe-Al_2O_3$. Вполне возможно, что решающую роль играет различие в содержании влаги в воздухе и аргоне. При наличии влаги поверхности обрабатываемых оксидов покрыты пленкой гидроксида, которая может препятствовать агрегатообразованию. Возможно также, что отсутствие гидроксида увеличивает коэффициент трения между обрабатываемыми частичками, позволяя получать кристаллиты в 1.5 раза меньшего размера, которые, естественно, более склонны к агрегируемости, согласно рис. 1.

Очевидно, что решение задачи получения как можно более мелкого и в то же время чистого порошка $\alpha-Al_2O_3$ измельчением находится на пути создания условий, предотвращающих возможность протекания механохимических реакций с продуктами износа мелющих тел и образования прочных, не раз-

рушающихся в последующем агрегатов. Лучшим достигнутым нами на этом пути результатом является получение порошка $\alpha-Al_2O_3$ со средним размером частиц ~ 40 нм и содержанием железа в очищенном образце 0.02 %.

Отметим также, что исходный грубодисперсный оксид алюминия содержал 0.035 % железа, т. е. наблюдается эффект “механохимической очистки” порошка. Эффект кажется достаточно разумным, если принять во внимание возможность сегрегации примесных атомов на поверхности. При сверхтонком измельчении происходит многократное увеличение поверхности порошка, а повышенная диффузионная подвижность атомов в частицах, подвергающихся интенсивной пластической деформации, обеспечивает быстрое обогащение поверхностного слоя примесью. Последующая кислотная обработка снимает высокодефектный и даже аморфизованный [17] поверхностный слой.

Измельчение ZrO_2

Интенсивная механическая обработка диоксида циркония сопровождается фазовыми переходами [18, 19], которые, по мнению авторов, обусловлены вкладом поверхностной энергии в потенциал Гиббса. Увеличение удельной поверхности оксида делает термодинамически стабильной тетрагональную или кубическую модификацию диоксида циркония, в то время как для грубодисперсного порошка стабильной фазой является моноклинная.

На рис. 3 приведены рентгенограммы обработанного в мельнице порошка диоксида циркония, изначально представлявшего собой 100 % моноклинную модификацию, а на рис. 4 – изменения, происходящие при последующей термической обработке одного из образцов. Уже непродолжительной механохимической активации в данных условиях достаточно для более чем 50 % фазового перехода моноклинной модификации в более симметричную. Термическая обработка измельченных образцов вначале приводит к увеличению степени фазового превращения, а дальнейшее повышение температуры вызывает обратный переход.

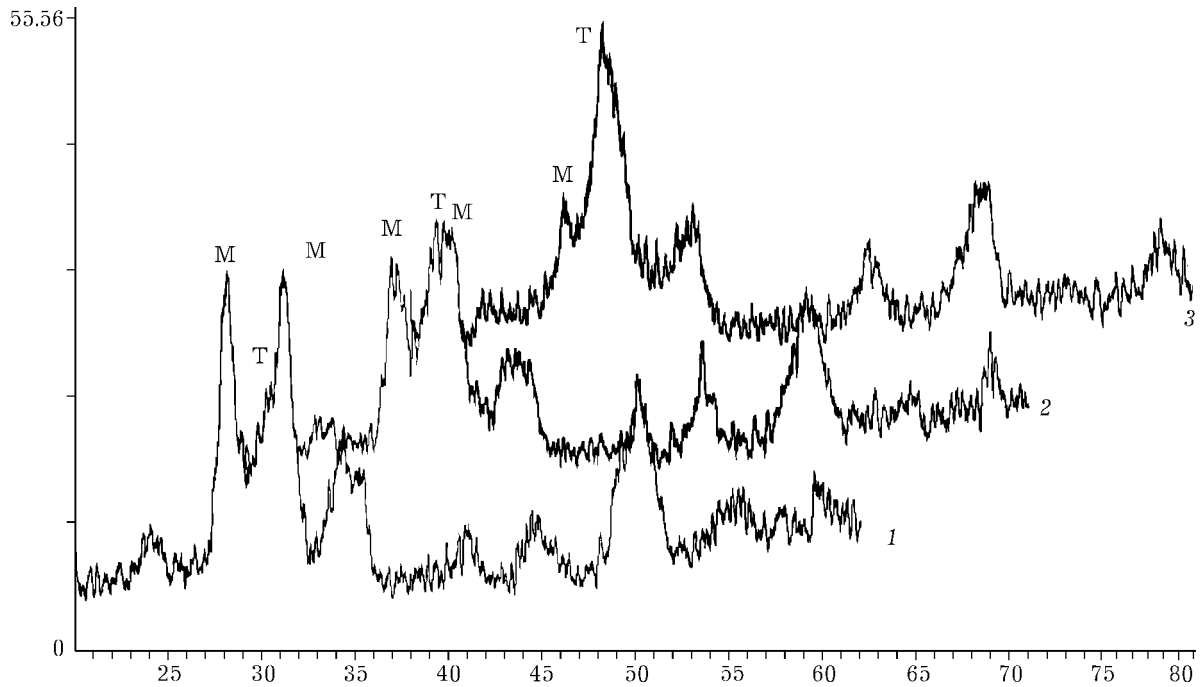


Рис. 3. Рентгенограммы механически обработанного (40 g) в течение 5 (1), 10 (2) и 15 мин (3) ZrO_2 . М – основные рефлексы моноклинной модификации, Т – тетрагональной.

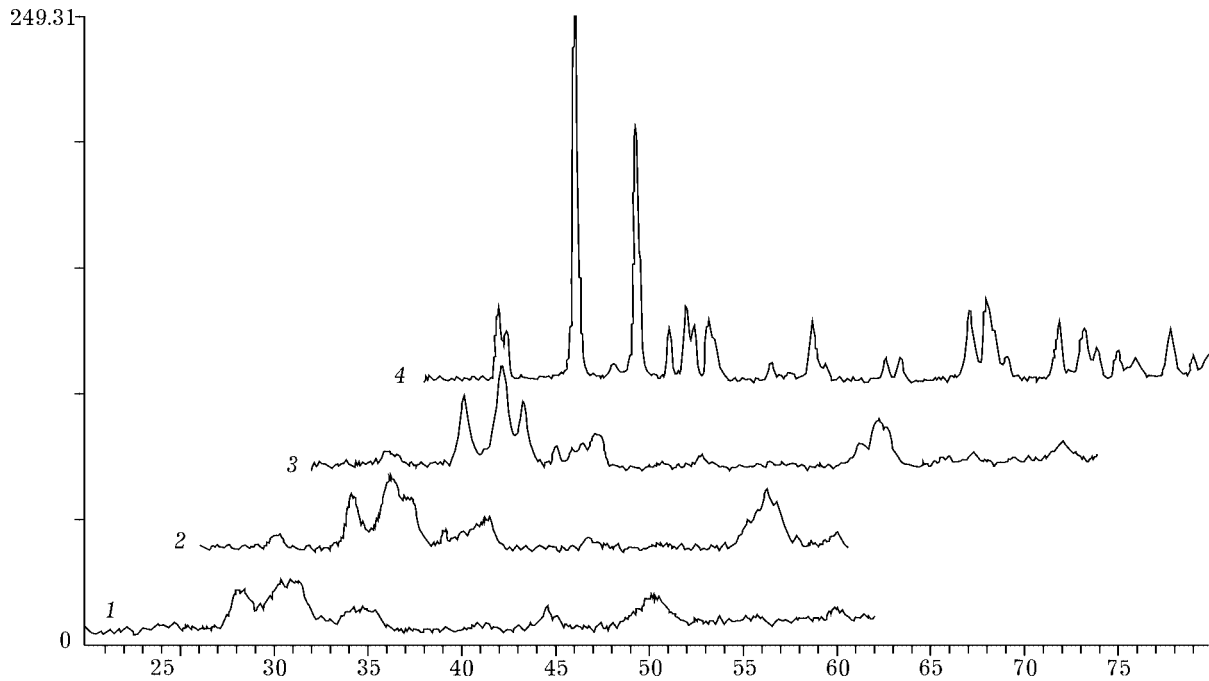


Рис. 4. Рентгенограммы механически обработанного (40 g) в течение 10 мин ZrO_2 (1) и затем отожженного в течение 1 (2, 3) и 3 ч (4) при 700 (2), 800 (3) и 900 °C (4).

Подобные явления наблюдались и ранее, причем в [18] отмечена их корреляция с изменением размеров кристаллитов: с ростом размера кристаллитов наблюдался переход в моноклинную модификацию и наоборот.

Однако только представляя совокупность процессов, протекающих при интенсивной механической обработке (см. рис. 1), можно удовлетворительно объяснить следующие экспериментальные факты:

– механическая обработка тетрагональной модификации ZrO_2 приводит к быстрому 100 % превращению ее в моноклинную [18];

– механическая обработка моноклинной модификации, наоборот, приводит к ее переходу в тетрагональную модификацию, при этом степень превращения при обработке шарами из карбида вольфрама даже после 50 ч составляет лишь 45 % [18], в то время как интенсивная обработка стальными шарами приводит к 100 % тетрагональной модификации уже за ~20 мин [19];

– термическая обработка механохимически синтезированной тетрагональной модификации уже при 800–900 °С переводит ее в моноклинную ([18], см. рис. 4), тогда как мы специальными экспериментами показали, что объемное спекание образца механически измельченного в планетарной мельнице диоксида циркония начинается не ранее 1000–1050 °С.

На наш взгляд, эти факты удовлетворительно могут быть объяснены лишь в предположении, что интенсивная или длительная механическая обработка приводит к состоянию динамического равновесия между процессами измельчения кристаллитов и их коалесценции (зона минимума на кривой 1–3, см. рис. 1). Кристаллиты, имеющие размер выше критического и, следовательно, находящиеся в моноклинной фазе, измельчаются и переходят в более стабильную для частиц с размерами меньше критического тетрагональную модификацию. Противоположный процесс коалесценции мелких частиц вызывает обратный фазовый переход. Скорости этих процессов в состоянии динамического равновесия равны, именно поэтому в [18] не удалось получить степень фазового превращения более 45 %.

Противоречие с данными авторов [19] кажущееся. При интенсивной обработке стальными шарами происходит значительное загрязнение оксида железом, окисление последнего кислородом воздуха и, весьма вероятно, образование на поверхности частиц сложного оксида железа и циркония, который отделяет частички ZrO_2 друг от друга и препятствует их коалесценции.

Можно предположить также и обычную стабилизацию тетрагональной модификации

ионами железа, как это происходит при введении в диоксид циркония ионов иттрия или кальция. В этом случае, правда, для объяснения обратного перехода при нагревании приходится допустить также выравнивание концентрации ионов железа в образце при термической обработке и снижение ее среднего значения (в объеме или на поверхности) ниже уровня, вызывающего стабилизацию.

Проведенные нами в условиях, исключающих появление примесных соединений (керамические шары и барабаны), эксперименты показали, что уже через 10 мин (ускорение 20 g) механической обработки моноклинной модификации ZrO_2 степень фазового превращения в тетрагональную модификацию составляет около 30 %. Увеличение времени обработки до 1 ч или изменение интенсивности до 40 g на это значение практически не влияет.

Понятно, что если механически обрабатывать высокодисперсную тетрагональную модификацию, то это соответствует левому краю кривых 2 и 3 (см. рис. 1). Уже незначительное механическое воздействие должно вызывать значительный рост кристаллитов и сопровождающий его переход в моноклинную модификацию, что и наблюдается [18, 20].

Хотя точка на рис. 1, соответствующая измельчаемому диоксиду циркония, при интенсивной механической обработке быстро достигает минимума кривой 1–3, ее положение на кривой 1–2 продолжает сдвигаться вправо в область все более прочных и плотных агрегатов. Об этом свидетельствуют, например, приводимые авторами [19] размеры кристаллитов, определенные по уширению рентгеновских линий (16 нм) и рассчитанные по значениям удельной поверхности (49 нм).

Интенсивное спекание и рост зерен в таких агрегатах должны начинаться при температурах существенно более низких, чем температура объемного спекания образца. Это и объясняет наблюдаемый фазовый переход в механически обработанных образцах при температурах ниже температуры спекания.

Подтверждением служит эксперимент по измельчению ZrO_2 с добавлением 15 % металлического алюминия. Ни алюминий, ни его оксиды не взаимодействуют с диоксидом циркония, следовательно, можно ожидать, что,

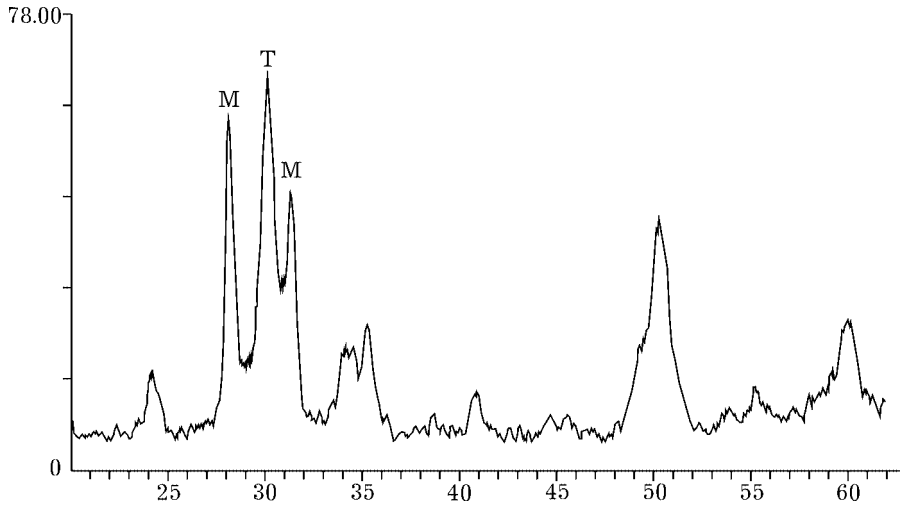


Рис. 5. Рентгенограмма механически обработанной (40 g) в течение 10 мин и отожженной при 1000 °С в течение 3 ч смеси ZrO_2 и Al (массовая доля 15 %).

разделив частицы высокодисперсной тетрагональной модификации в агрегате, алюминий предотвратит рост кристаллитов и обратный фазовый переход при нагревании. Сравнение фазового состава после отжига при 900 °С (см. рис. 4) и при 1000 °С (рис. 5) убедительно доказывает, что алюминий действительно затрудняет обратный переход в моноклинную модификацию, подтверждая правильность наших представлений.

Интересно отметить, что вещество, отделяющее кристаллиты друг от друга, выполняет свою функцию, даже если оно присутствует только на стадии измельчения. Так, использование нами вместо алюминия поливинилового спирта, который удаляется из по-

рошка задолго до 800–900 °С, также затрудняет переход в моноклинную модификацию при нагревании. Понятно, что рост кристаллитов в неагрегированном порошке возможен только при температурах выше температуры начала спекания, т. е. выше 1000 °С.

Из изложенного выше следует, что получить высокодисперсный диоксид циркония простым интенсивным измельчением без использования специальных методик и “катализаторов измельчения” невозможно. Однако те же особенности механизма механохимического измельчения, которые препятствуют получению нанопорошка, могут быть использованы со значительным положительным эффектом.

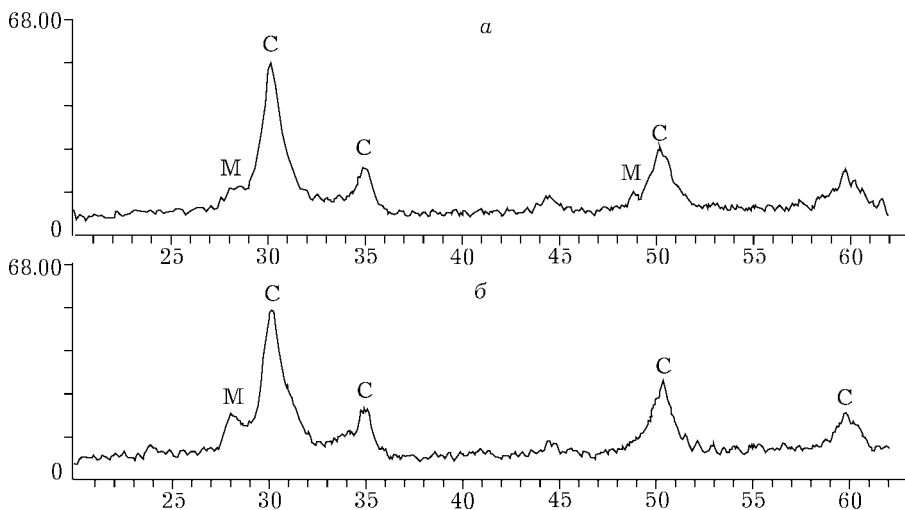


Рис. 6. Рентгенограммы механически обработанных (40 g) в течение 15 мин смесей $ZrO_2 + Y_2O_3$ (молярная доля 6 %) (а) и $ZrO_2 + CaO$ (молярная доля 15 %) (б).

Серьезной проблемой в керамическом производстве изделий из ZrO_2 является сложность получения стабилизированной иттрием или кальцием тетрагональной или кубической модификации. В то же время, очевидно, что, добавляя соединения иттрия или кальция в механически обрабатываемый оксид циркония, можно осуществить получение агрегированного композита, где очень мелкие кристаллиты ZrO_2 разделены прослойками стабилизаторов.

На рис. 6 приведены результаты таких экспериментов. Однозначно судить о том, является ли образование тетрагональной модификации следствием nanoизмельчения, где роль “катализатора” играет добавленный стабилизатор, или процесс идет дальше и мы наблюдаем продукт реакции механохимического синтеза, на основании этих данных нельзя. Однако в любом случае, получен ли стабилизированный оксид циркония или лишь высокорекреационный прекурсор, его можно непосредственно использовать в керамическом производстве. Спеченные образцы представляют собой плотные материалы, состоящие из 100 % кубической модификации ZrO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На наш взгляд, обсуждавшиеся экспериментальные результаты весьма успешно интерпретируются в рамках грубой, но, как оказалось, исключительно полезной схемы. Совокупность процессов, имеющих место при интенсивном механическом воздействии на неорганические порошки в планетарных, вибрационных, шаровых мельницах и т. д., описывается динамическим равновесием между измельчением составляющих порошков наночастиц и их слиянием под воздействием внеш-

него давления. Направленно воздействуя на это равновесие путем создания препятствий на пути слияния частиц либо, наоборот, облегчая слияние, можно получать нанокомпозиты или продукты механохимических реакций. При этом, если в первом случае предусмотреть возможность последующего удаления препятствия, можно обеспечить получение весьма тонкодисперсного порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature*, 330 (1987) 556.
- 2 H. Hahn, *Nanstruct. Mater.*, 2 (1993) 251.
- 3 R. W. Siegel, *Ibid.*, 4 (1994) 121.
- 4 В. Н. Kear, P. R. Strutt, *Kona*, 13 (1995) 45.
- 5 А. И. Гусев, Нанокристаллические материалы: Методы получения и свойства, Екатеринбург, 1998.
- 6 P. G. McCormick, T. Tsuzuki, ISMANAM 2001: Abstr., p. 50.
- 7 G. Jimbo, Q. Q. Zhao, T. Yokoyama, Y. Taniyama, Proc. 2nd World Cong. Particle Technology, Kyoto, Japan, 1990, pp. 305–312.
- 8 В. В. Bokhonov, A. L. Rykov, S. M. Paramsin *et al.*, *Intern. J. Mater. Processing*, 1 (1993) 501.
- 9 В. В. Алексеевко, Г. Р. Карагедов, *Неорган. материалы*, 30 (1994) 1279.
- 10 В. В. Bokhonov, I. G. Konstanchuk, V. V. Boldyrev, *Mater. Res. Bull.*, 30 (1995) 1277.
- 11 В. В. Алексеевко, Г. Р. Карагедов, *Неорган. материалы*, 33 (1997) 817.
- 12 А. А. Русаков, Рентгенография металлов, Атомиздат, Москва, 1977, с. 317.
- 13 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 14 Г. Р. Карагедов, Н. З. Ляхов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 6 (1998) 263.
- 15 G. R. Karagedov, Proc. 4th Japan-Russia Symp. on Mechanochemistry, Nagoya, 1992, pp. 137–147.
- 16 Г. Р. Карагедов, Н. З. Ляхов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 229.
- 17 K. Okada, A. Kuriki, S. Hayashi *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 (1993) 862.
- 18 J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant, L. J. Porter, *J. Brit. Ceram. Soc.*, 71 (1972) 25.
- 19 П. Н. Кузнецов, Л. И. Кузнецова, А. М. Жижжаев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 135.
- 20 E. D. Whitney, *Trans. Fraday Soc.*, 61 (1965) 1991.