

УДК 539.2

О пределе измельчения металлов методом механического диспергирования

Л. С. ВАСИЛЬЕВ¹, С. Ф. ЛОМАЕВА²¹Удмуртский государственный университет,
ул. Университетская, 1, Ижевск 426032 (Россия)

E-mail: lvas@uni.udm.ru

²Физико-технический институт Уральского отделения РАН,
ул. Кирова, 132, Ижевск 426001 (Россия)

E-mail: uds@pti.udm.ru

Аннотация

Обсуждаются механизмы, ограничивающие возможность увеличения дисперсности порошков, получаемых методом механического измельчения. Показано, что основным механизмом является переход нанокристаллических частиц порошка в сверхпластичное состояние, после чего измельчение прекращается, и вся дальнейшая обработка сводится к изменению формы частиц. Путем введения понятия макро-дислокации – линейного дефекта нарушения правильной упаковки зерен нанокристалла – описаны как процесс перехода в сверхпластичное состояние, так и процесс разрушения. Проведены оценки предела измельчения металлических порошков. Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом атомной силовой микроскопии на порошках железа, измельченных с добавками поверхностно-активных веществ. Предложена схема формирования и развития наноструктуры и фазового состава частиц порошков, измельчаемых в шаровых мельницах в жидких органических средах, учитывающая особенности процесса, связанные с многократным высокоскоростным наклепом, высокотемпературными полигонизацией и перекристаллизацией и многократной перезакалкой в жидкой фазе.

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы получения высокодисперсных порошковых систем актуально для многих технических приложений. Однако в большинстве известных в настоящее время методов получения порошков существуют ограничения, определяющие предельный размер частиц, начиная с которого дальнейшее измельчение становится невозможным. Известны попытки связать этот предельный размер с различными параметрами механического воздействия [1–3]. В связи с этим особое значение приобретает анализ способов диспергирования, позволяющих изменять параметры режимов обработки в широких пределах. Одним из таких способов является метод механоактивации (МА) в жидких органических средах с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 4–7].

Известно, что адсорбция веществ, сильно понижающих свободную поверхностную энергию твердых тел, резко увеличивает интенсивность измельчения последних. Это явление было обнаружено и подробно изучено уже в первых работах, посвященных исследованию адсорбционного понижения прочности [4, 5, 8]. Особенно перспективно применение ПАВ при механическом измельчении пластичных металлов, которые в отсутствие адсорбционно-активных сред не измельчаются. Так, в [9] было показано, что в присутствии органических ПАВ или растворов электролитов возможно измельчение меди, серебра и других металлов.

Цель настоящего исследования – установление физико-химических механизмов, накладывающих ограничение на возможность измельчения методом МА. Проведено теоретическое рассмотрение возможных механизмов

пластического деформирования и разрушения частиц порошков. Методами атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) были получены данные, в целом согласующиеся с модельными представлениями.

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Особенностью метода МА является то, что частица порошка подвергается ударной сжимающей нагрузке по схеме осадки [10]. Время воздействия t определяется скоростью вращения мельницы и лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-6} с. За счет интенсивной пластической деформации частицы испытывают сильный динамический наклеп [10] и разогреваются до высоких температур T (порядка температуры плавления $T_{пл}$) [7, 11]. При $T \approx 0.4T_{пл}$ наклеп приводит к образованию ячеистой дислокационной структуры с последующей предрекристаллизационной полигонизацией [12, 13]. При достижении $T > 0.4T_{пл}$ начинается первичная рекристаллизация, центры которой возникают на многочисленных скоплениях дефектов [12, 13]. За время t они не успевают значительно вырасти, так как после окончания воздействия частица резко охлаждается в окружающей жидкой среде до температур, близких к комнатным. Таким образом, после первого удара в структуре частицы содержатся многочисленные изолированные нанозерна, оставшиеся от неуспешных вырасти центров рекристаллизации. Нерекристаллизованная область частицы содержит остатки полигонизированной структуры. Последующие удары будут повторять такое механотермическое воздействие. Поскольку нанозерна не могут пластически деформироваться (причины этого рассмотрены ниже), за время t они практически не изменяются. В оставшейся области частицы будет происходить накопление следующих поколений нанозерен до тех пор, пока вся частица не приобретет нанокристаллическую структуру. Кроме того, частицы будут насыщаться примесями, являющимися продуктами распада среды измельчения [14]. Описанная здесь и представленная на рис. 1 схема формирования наноструктуры в порошках, получаемых методом

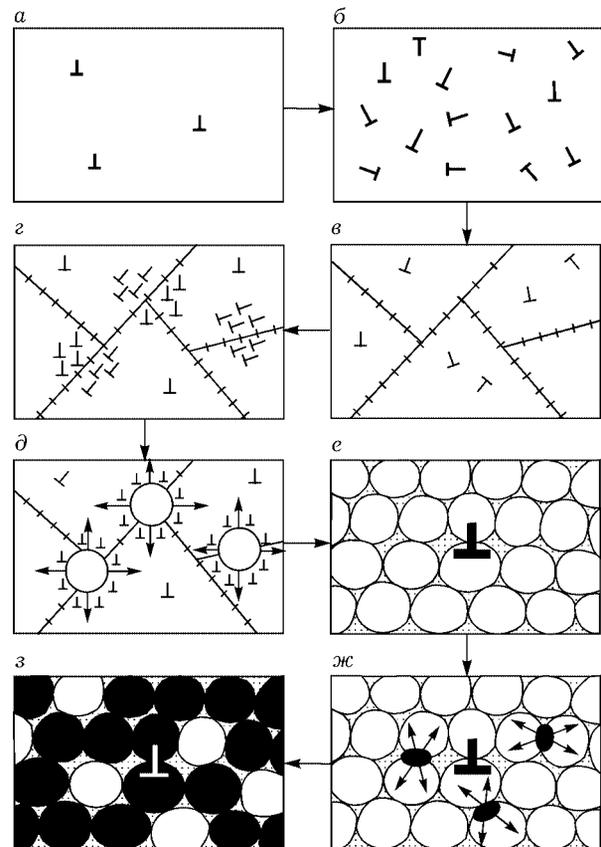


Рис. 1. Формирование наноструктуры и фазового состава частиц порошков, измельченных в шаровых мельницах: а – начальная дефектная структура одного из кристаллитов поликристаллической частицы порошка (до измельчения структура однофазна); б – рост плотности дислокаций в начале процесса измельчения; в – образование субструктуры кристаллита путем полигонизации при высоких температурах; г – появление очагов рекристаллизации в виде микрообластей, перенасыщенных дислокациями; д – образование и рост изолированных нанозерен; е – завершение процессов рекристаллизации, образование наноструктуры с подвижными макродислокациями (символом \wedge обозначено место локализации центра ядра макродислокации); жс – перенасыщение границ наноструктуры примесями; зарождение и рост зерен новой фазы; з – многофазная наноструктура после длительного измельчения.

МА, по-видимому, носит довольно общий характер и применима для многих пластически деформируемых материалов, в частности металлов и сплавов. Это связано с тем, что для ее построения были использованы только широко известные и надежно установленные факты из теории и практики механотермической обработки металлов [10, 12, 13, 15], а также особенности метода МА [6, 7]. Добавим к сказанному, что измельчение в шаровых мельницах является одним из мето-

дов получения материалов в нанокристаллическом состоянии [16].

Особенность нанокристаллического состояния заключается в том, что объем зерна нанокристалла практически бездефектен [17, 18]. Дислокации в этом случае выходят на границы зерен, образуя на них аморфноподобное тонкопленочное состояние вещества, обладающее при высоких температурах свойствами жидкой фазы [19, 20]. Действительно, коэффициенты диффузии и самодиффузии вдоль дислокационных трубок и на межкристаллитных границах очень близки к таковым в жидких расплавах [21], структура же в значительной мере разупорядочена. Это означает, что времена релаксации по отношению к механическому воздействию у такой среды должны быть близки к таковым в жидкости, т. е. среда на границах нанокристаллов должна обладать свойствами вязкой текучести под напряжением. Отметим, что нанозерна ввиду отсутствия дефектов должны быть жесткими [10, 12, 13], а форму их удобно считать шарообразной, так как только в этом случае достигается минимум поверхностной энергии. Таким образом, частицу порошка в условиях МА можно рассматривать как композит, состоящий из плотноупакованных недеформируемых шаров, скрепленных по границам жидкоподобной средой.

К такому материалу полностью применима теория макродислокаций, разработанная в [22] для объяснения пластичности поликристаллов с оплавленными границами зерен. Сущность модели состоит в том, что в рассматриваемых материалах пластическая деформация осуществляется не обычными дислокациями, построенными из атомов, а макродислокациями, являющимися линейными дефектами нарушения правильной упаковки нанозерен. Эта модель показана на рис. 2. Если бы нанокристалл представлял собой правильную упаковку нанозерен, то в плоском сечении он выглядел бы так, как это показано на рис. 2, а. Размещение на его границах жидкоподобной среды дало бы картину, изображенную на рис. 2, б. Однако такая структура очень прочна, поэтому была проведена некоторая модификация модели [22]. Правильная упаковка зерен содержит дефекты, подобные изображенному на рис. 2, в.

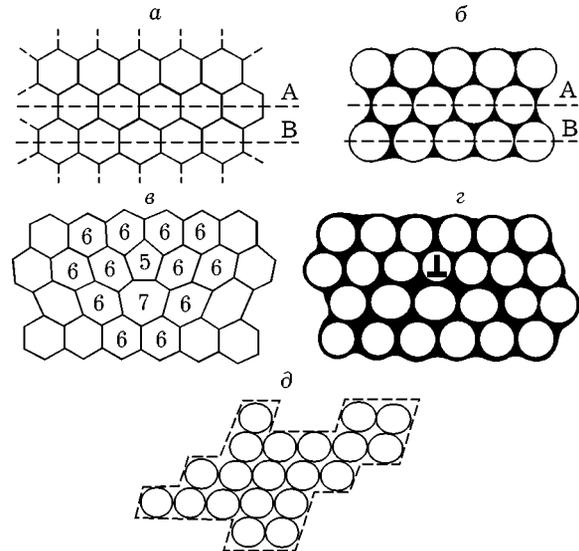


Рис. 2. Модель пластической деформации наноструктурного материала: а – фрагмент двумерной плоской модели поликристалла с периодической структурой расположения зерен; б – фрагмент двумерного кристалла с разрыхленными границами (структура расположения зерен периодична); в – простейший топологический дефект идеальной упаковки шестигранников на плоскости (цифрами указано количество граней в многограннике); г – структура, полученная после разрыхления границ у поликристалла, содержащего топологический дефект упаковки зерен, изображенный на рис. 2, в; д – ступени, образовавшиеся после выхода макродислокации на поверхность частицы.

Размещение жидкоподобной среды на нанокристаллических границах приводит к появлению макродислокации, изображенной на рис. 2, г. При механическом воздействии эти макродислокации будут двигаться, осуществляя пластическую деформацию путем межзеренного скольжения. В [22] были рассмотрены условия, при которых пластическая деформация материала будет определяться в основном процессом перемещения макродислокаций.

В общем случае полная деформация ϵ под нагрузкой рассматриваемого композиционного материала с макродислокациями состоит из трех слагаемых:

$$\epsilon = \epsilon_{in} + \epsilon_{\tau} + \epsilon_{rot} \quad (1)$$

где ϵ_{in} – возможная внутренняя деформация зерен-шаров, искажающая их шарообразную форму, ϵ_{τ} – деформация поступательного сдвига плотноупакованных рядов шаров друг относительно друга, ϵ_{rot} – деформация, вносимая вращением шаров.

Рассмотрим эти слагаемые в отдельности с учетом особенностей строения нанокристал-

ла. Величина ϵ_{in} существенно зависит от уровня трения шаров на границах друг с другом. При высоких температурах жидкообразная среда на межкристаллитных границах не оказывает практически никакого сопротивления при проскальзывании, если оно осуществляется с невысокими скоростями. Поэтому эффектами трения на поверхности можно пренебречь. Отметим также, что любая деформация формы сферы всегда приводит к увеличению поверхностной энергии системы. Для нанокристалла это увеличение может быть значительным ввиду большой площади межкристаллитных границ.

Учитывая в дополнение к этому повышенную жесткость тела нанозерна, можно считать величину ϵ_{in} в рассматриваемых условиях практически равной нулю. В связи с этим и вклад ϵ_{rot} в общую деформацию также становится равным нулю, поскольку вращение сферы с неподвижным центром без трения на границе не деформирует материал в целом.

Таким образом, полная пластическая деформация в наших условиях определяется слагаемым ϵ_p , описывающим деформацию межзеренного проскальзывания при поступательном движении зерен без вращения.

Простой метод оценки величины ϵ_c на основе модели макродислокаций предложен в [22]. По своим механическим свойствам нанокристалл представляет собой композиционную двухфазную упруговязкую среду, поведение которой под нагрузкой существенно зависит от скорости деформирования. Описание свойств такой среды можно значительно упростить, используя некоторую эквивалентную ей в длинноволновом пределе сплошную изотропную среду с модулем сдвига G , коэффициентом Пуассона ν и пределом текучести s_T . Предварительно эти характеристики должны быть рассчитаны, исходя из конкретных особенностей структуры нанокристалла. В рамках такой среды теория макродислокаций ничем не отличается от теории обычных дислокаций [23].

Воспользовавшись этим, можно провести оценку предела текучести нанокристалла [22] в рамках известной модели Пайерса – Набарро:

$$\sigma_T = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \quad (2)$$

где b – вектор Бюргерса макродислокации, равный $2R$, R – радиус нанозерна, $x \gg b$ – ширина макродислокации.

Максимальные сдвиговые напряжения на ядре макродислокации не зависят от вектора Бюргерса и равны

$$\sigma_{\max} = \frac{G}{2\pi(1-\nu)} \quad (3)$$

Отсюда находим условие, при котором зерна всегда будут сохранять сферическую форму, и, следовательно, модель макродислокаций будет приемлема для описания пластической деформации нанокристаллов:

$$\sigma_{T,S} > \frac{G}{2\pi(1-\nu)} \quad (4)$$

где $s_{T,S}$ – предел текучести материала шаров-нанозерен.

Величина G вычислена в [22] для произвольного поликристалла со сферическими зернами, разделенными смачивающей жидкой фазой. В случае нанокристалла необходимо учесть следующие особенности. Жидкоподобная среда в этом случае имеет форму очень тонких слоев, поэтому она переносится между шарами не обычным для жидкости течением, а путем бародиффузии. В этом случае, используя формулы [22], легко получить

$$G = \frac{1}{3} \left\{ K_l \left[\frac{R}{V_l^2 \left(R + 4 \sqrt{\frac{D\Omega\delta K}{12kTRv_d}} \right)} - V_l \right] - K_s V_s \right\} \quad (5)$$

где K_l и K_s – модули сжатия жидкообразной и твердой фаз соответственно, V_l и V_s – объемные доли этих фаз, D – коэффициент самодиффузии в жидкой фазе, Ω – атомный объем, δ – толщина границы, k – постоянная Больцмана, T – температура, v_d – скорость движения макродислокаций.

Для реализации процесса сверхпластичности наноматериала необходимо, чтобы

$$G \leq 0 \quad (6)$$

при этом автоматически выполняется условие (4) [22]. Заметим, что соблюдение этого условия может оказаться недостаточно. Для осуществления режима сверхпластичности наряду с отсутствием сопротивления движению макродислокаций в объеме частицы не-

обходимо обеспечить их беспрепятственный выход на внешнюю поверхность. Реально всякий выход макродислокации из объема связан с увеличением площади внешней поверхности частицы, следовательно, всегда есть некоторый энергетический барьер, препятствующий этому процессу. ПАВ могут существенно снизить этот барьер, таким образом оказывая сильное влияние на переход в режим сверхпластичности. Это обстоятельство особенно важно учитывать при рассмотрении высокодисперсных систем с хорошо развитой внешней поверхностью. В дополнение отметим, что значительная дисперсия в распределении нанозерен по размерам также может существенно подавлять эффект сверхпластичности. Поэтому условие (6) можно рассматривать как критерий сверхпластичности лишь для однородных наноструктур с безбарьерным выходом макродислокации на внешнюю поверхность. Полагая, что эти условия соблюдены, оценим радиус нанозерен, для которых эффект сверхпластичности будет иметь место применительно к методу МА. Подставляя в (6), (5) $d \gg 10^{-9}$, $w \gg 10^{-29} \text{ м}^3$, $kT \gg 10^{-19} \text{ Дж}$ ($T \gg 10^3 \text{ К}$), $D \gg 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, $K_l \gg 10^{11} \text{ Дж} \times \text{м}^{-3}$, $K_l \gg K_s$, получим условие, связывающее R , V_l и v_d в виде

$$R \leq 10^{-5} V_l^{4/3} v_d^{-1/3} \quad (7)$$

Полагая здесь, что V_l равно объему границы

$$V_l = 3\delta / 2R \quad (8)$$

получим

$$R \leq 10^{-7} v_d^{-1/7} \text{ м} \quad (9)$$

Из оценки (9) видно, что зависимость от скорости деформирования достаточно слабая, и в интервале скоростей

$$10^{-3} \text{ м} \times \text{с}^{-1} \leq v_d \leq 10^3 \text{ м} \times \text{с}^{-1} \quad (10)$$

можно считать, что сверхпластичность, осуществляемая движением макродислокаций совместно с диффузионным массопереносом по границам, возможна при

$$R \leq 10^{-7} \text{ м} \quad (11)$$

Разумеется, условие (11) может служить критерием только для химически чистых наноматериалов.

Если в нанокристалле имеются подвижные поверхностно-активные примеси, для оценки величины R необходимо использовать другие соотношения. Однако, исходя из общих соображений, можно утверждать, что такие примеси могут лишь увеличить подвижность макродислокаций и расширить возможный интервал значений параметра R . Это следует из того, что подвижные поверхностно-активные примеси дают больший вклад в диффузионный массоперенос, чем атомы основного металла. В результате эффективный коэффициент диффузии в формуле (5) должен возрасти, а, следовательно, величина G должна уменьшиться при тех же значениях R .

Несмотря на кажущуюся очевидность эффекта, точный расчет величины G в этом случае провести сложно. Более подробное исследование этого вопроса заслуживает отдельного рассмотрения, сейчас же для наших целей вполне достаточно соблюдения условия (11). Из него следует, что при подходящем выборе ПАВ частицы порошков с наноструктурой могут быть сверхпластичны. Это означает, что их измельчение сразу же прекращается и вся дальнейшая обработка материала сводится к изменению формы частиц при постоянном объеме. Как правило, в результате должны получаться порошки с частицами дискообразной формы с очень малым отношением толщины к диаметру частиц. При выходе макродислокации на внешнюю поверхность частицы должны образовываться ступени, подобные тем, что изображены на рис. 1, δ штриховыми линиями. Здесь важно, что высота ступеней должна быть кратна среднему размеру нанозерна, и этот факт может быть исследован экспериментально.

Для определения размеров и формы частиц, а также исследования микроструктуры поверхности был использован метод атомной силовой микроскопии. Уникальность метода АСМ заключается в том, что он позволяет с очень высоким (нанометровым) разрешением получать 3-мерные (3D) изображения объектов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы получали измельчением порошка железа с размерами частиц $< 300 \text{ мкм}$ в

шаровой планетарной мельнице в среде гептана с добавками ПАВ (олеиновая кислота, массовая доля 0.3 %) в течение 1 и 99 ч. Раствор ПАВ через каждые 3 ч обработки заменялся на свежий, чтобы концентрация ПАВ не уменьшалась. Подробно методика измельчения описана в [24].

Функции распределения частиц по размерам получены на лазерном дифракционном микроанализаторе.

С использованием рентгеноструктурного анализа было показано, что частицы представляют собой ОЦК-железо в нанокристаллическом состоянии. Размер зерна, определенный по уширению линий, после 1 ч измельчения составляет (24 ± 4) нм, после 99 ч измельчения равен (4 ± 1.5) нм. В процессе измельчения происходит насыщение частиц порошка атомами углерода, кислорода и водорода [24].

АСМ-исследования выполнены на сканирующем зондовом микроскопе P4-SPM-МДТ фирмы НТ-МДТ. Использовались кремниевые кантилеверы с радиусом кривизны иглы меньше 10 нм и углом схождения иглы на вершине менее 20° фирмы "Silicon". Измерения проводили на воздухе в контактном режиме измерения топографии и боковых сил трения.

Крепление частиц к подложке осуществлялось двумя способами: для исследования топографических особенностей крепили в полистироле; для корректного определения формы и измерения размеров использовали метод плазменной полимеризации в атмосфере остаточного воздуха [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 приведено распределение по размерам частиц, полученных измельчением железа в растворе ПАВ в течение 24 и 99 ч. Видно, что минимальный размер частиц, который можно получить (0.2–0.25 мкм), достигается после 24 ч измельчения и не изменяется в течение последующих 75 ч обработки, что свидетельствует о наличии механизмов, ограничивающих увеличение дисперсности.

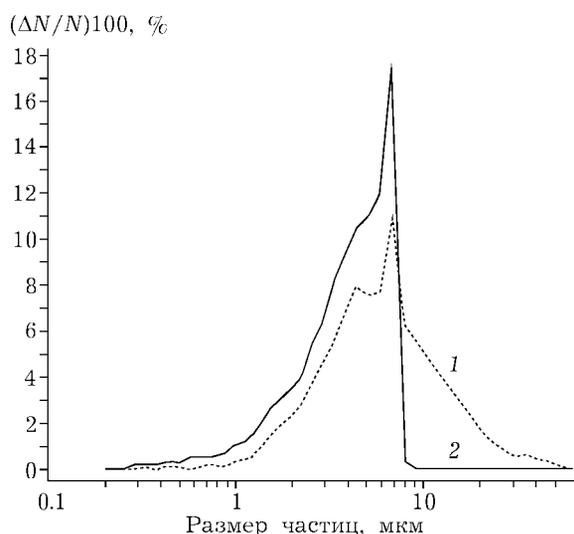


Рис. 3. Распределение по размерам частиц, полученных измельчением железа в растворе ПАВ в течение 24 (1) и 99 ч (2).

На рис. 4 представлены изображения в боковых силах трения поверхности различных частиц после 1 ч измельчения и профили боковых сил. Плоскость сечения указана линией на кадре. Шаг сканирования изменялся в пределах от 0.6 до 1 нм. Ширина ступеней на рис. 4, а составляет около 20 нм и соответствует размеру одного зерна, на рис. 4, б — 100 нм.

На рис. 5 приведены 3D-изображение типичной частицы, полученной после 99 ч измельчения, и профиль частицы. Плоскость сечения проведена через вершину частицы. Частица имеет дискообразную форму с отношением высоты к диаметру 1:7, что согласуется с модельными представлениями. Здесь же даны 3D-изображение участка поверхности этой частицы и профиль участка. Ширина ступеней равна 50 нм и соответствует 10 размерам зерна, высота ступеней — около 5 нм и соответствует размеру одного зерна.

На рис. 6 показаны 3D-изображение и профиль одной из самых маленьких из обнаруженных частиц. Она имеет форму эллипсоида с отношением осей 1:4:8. Минимальный диаметр частиц, по данным АСМ, — 150–200 нм при высоте 70–100 нм. Следует отметить, что метод АСМ и лазерная дифрактометрия (см. рис. 3) дают близкие результаты определения минимальных размеров частиц.

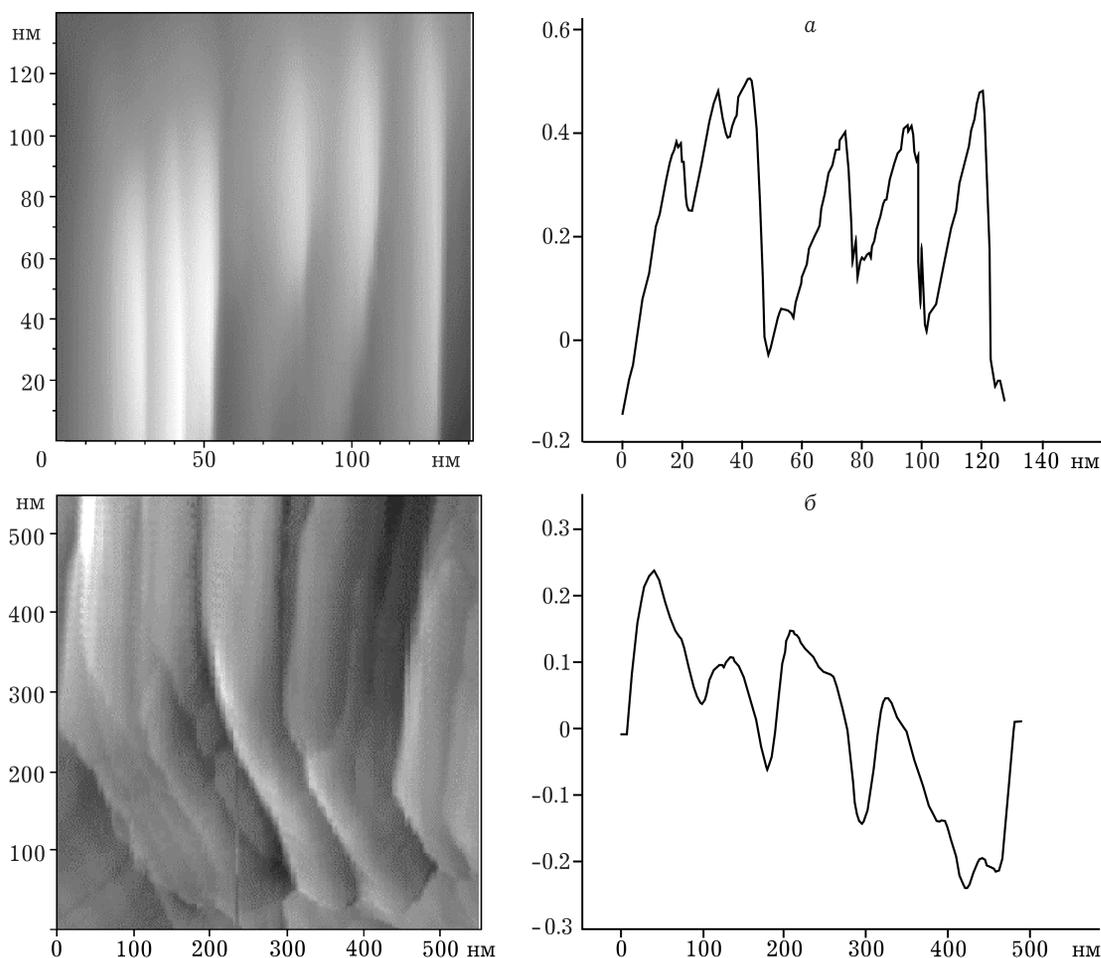


Рис. 4. АСМ-изображения в боковых силах трения и профили участков поверхности частиц, полученных после 1 ч измельчения: а – ступени шириной в одно зерно, б – в пять зерен.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанный выше механизм ограничения дисперсности благодаря эффекту сверхпластичности не является универсальным. При достаточно низких температурах, высокой неоднородности нанокристаллической структуры или не слишком высокой подвижности атомов на межзеренных границах условия, необходимые для эффекта сверхпластичности, могут не возникнуть. В этом случае частица порошка будет деформироваться путем переноса макродислокаций, однако последние могут теперь тормозиться различными препятствиями в объеме частицы или на внешней границе. При этом могут возникнуть условия для дальнейшего разрушения частицы.

Всю картину измельчения теперь можно представить следующим образом. При достаточно больших размерах частицы порошка

макродислокации не всегда могут выходить на поверхность частицы – различные неоднородности структуры или барьер на внешней поверхности могут их тормозить. При этом будут создаваться застопоренные скопления макродислокаций, на которых концентрируются высокие напряжения, способные привести к разрушениям [26]. В результате частица будет измельчаться до тех пор, пока ее размер не станет меньше макродислокационного скопления, способного производить разрушения. Из этого условия можно оценить минимальные размеры порошков, получаемых методом МА.

Минимальное по длине скопление может состоять только из двух макродислокаций, следовательно, минимальный размер частицы не может быть меньше размера этого скопления. Из теории дислокационных скоплений известно, что их длина l однозначно связана с коли-

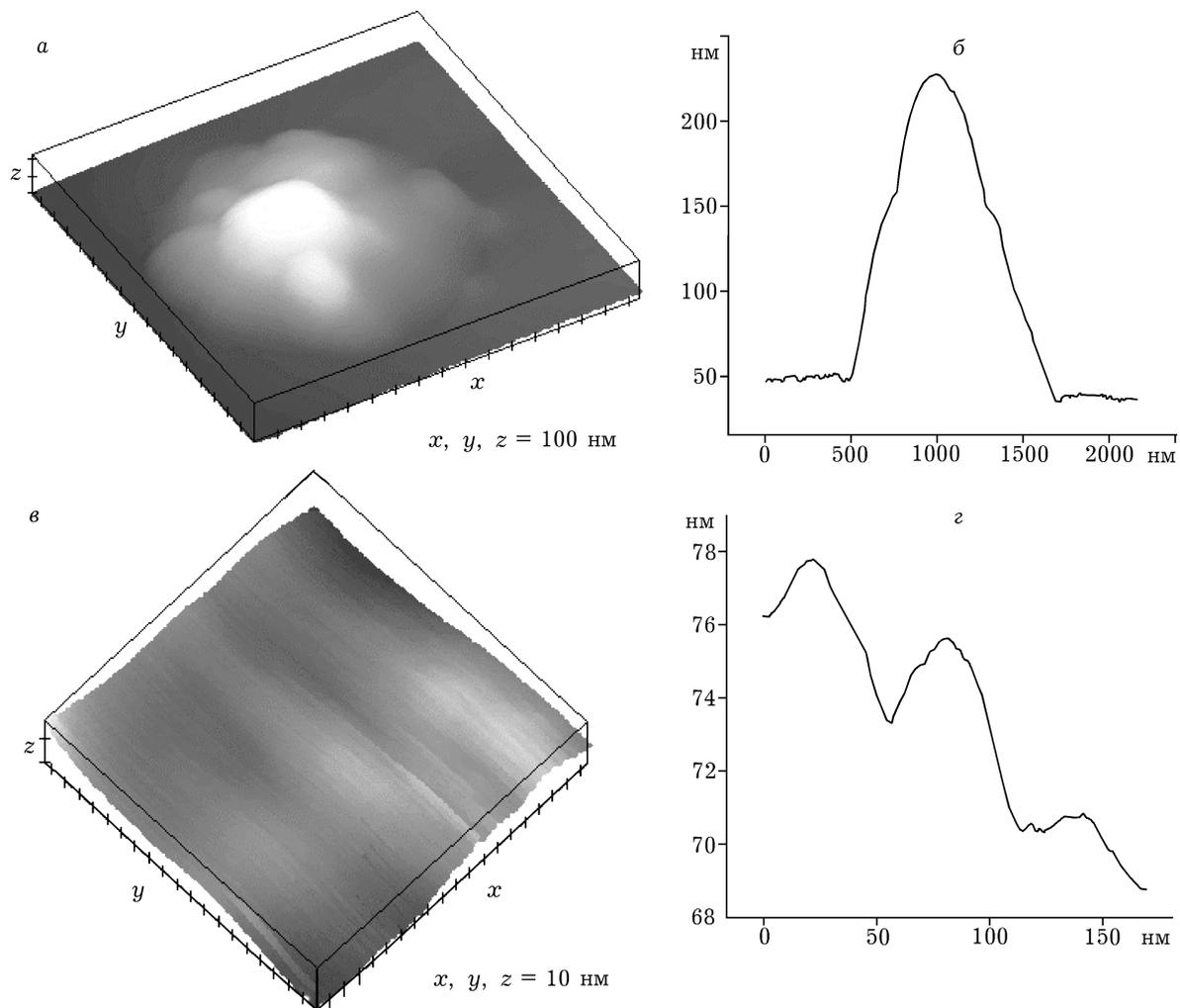


Рис. 5. 3D-изображение (а) и профиль частицы (б), полученной после 99 ч измельчения, а также 3D-изображение участка поверхности частицы (в) и профиль этого участка (г).

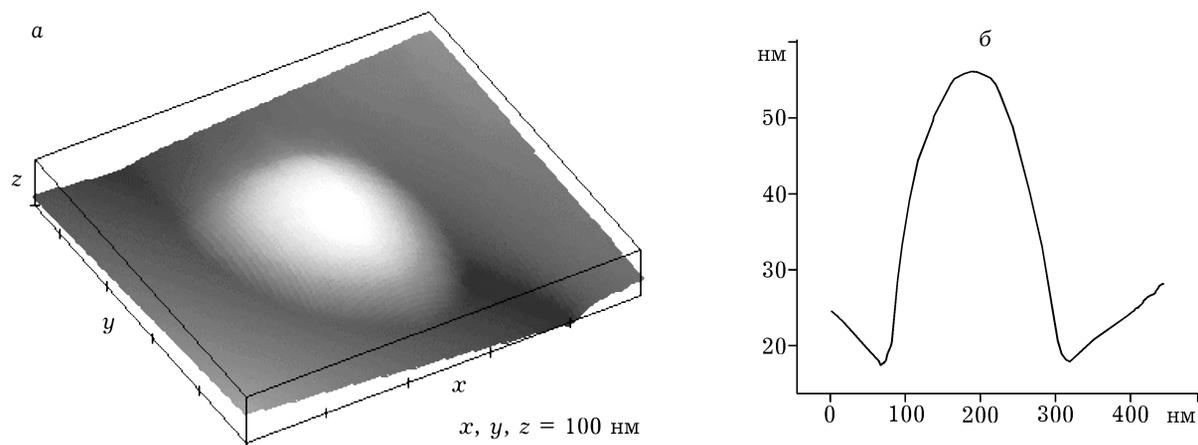


Рис. 6. 3D-изображение одной из наиболее мелких частиц, полученных после 99 ч измельчения (а), и профиль частицы (б).

чеством дислокаций и запирающим напряжением τ [26]. Для скопления из двух дислокаций

$$l = \frac{bG}{2\pi(1-\nu)\tau} \quad (12)$$

Значение минимальной длины можно получить, положив $\tau = s_B$ – напряжению разрушения

$$l_{\min} = \frac{bG}{2\pi(1-\nu)\sigma_B} \quad (13)$$

Прямое доказательство этого соотношения для скопления макродислокаций провести трудно, однако, имея в виду аналогию между теориями обычных дислокаций и макродислокаций, соотношение (12) можно принять как оценочное и для макродислокационных скоплений.

Отношение G/s_B обычно находится в интервале $10-10^3$ [26]. Для среднего значения из этого интервала $G/s_B \gg 10^2$ и $n \gg 0.5$ формула (12) дает $l_{\min} \approx 30b$.

Таким образом, минимальный размер частицы порошка, получаемый методом МА, не может быть меньше размера куба со стороной $30b$, а ее минимальный объем составляет

$$V_{\min} = l_{\min}^3 = 30^3 V_{HK} \quad (14)$$

где V_{HK} – объем одного нанозерна диаметром $b = 2R$. Размер зерна в частицах, полученных после 99 ч измельчения, по данным рентгеноструктурного анализа, равен 4 нм, следовательно, минимальный размер частиц должен быть около 120 нм. Для этих же порошков методом АСМ получено, что минимальный размер частиц равен 150–200 нм, что хорошо согласуется с теоретическими выводами.

Формула (13) может быть использована и для оценки минимальной толщины h_{\min} частиц дискообразной формы, получаемых в режиме сверхпластичности. Действительно, известно, что полосы скольжения при осадке ориентированы под углом $\pi/4$ к поверхности. Отсюда находим

$$h_{\min} \approx l_{\min} \cos \frac{\pi}{4} \approx 20b \quad (15)$$

Полученная величина также хорошо согласуется с экспериментом. Методом АСМ обнаружено, что после 99 ч измельчения, когда

размер зерна достигает 4 нм, минимальная высота частиц составляет около 80 нм.

Таким образом, можно утверждать, что процесс измельчения и формирования наноструктуры порошков, получаемых с применением шаровых мельниц, в целом укладывается в схему, показанную на рис. 1. В приведенном здесь эксперименте структура, показанная на рис. 1, е, образуется после 1 ч измельчения. Дальнейшее воздействие на порошок приводит не только к его механическому измельчению, но и к интенсивному насыщению примесями, являющимися продуктами распада органической среды, – углеродом, кислородом, водородом. Очевидно, что насыщение происходит по границам наноструктуры и зависит от степени ее развития, однако конкретные механизмы пока остаются не вполне ясными и требуют отдельного обсуждения. Тем не менее эффект насыщения примесями наблюдался и рядом других авторов [2, 27–30]. Следует отметить, что сравнительно быстро происходит перенасыщение [14, 24, 27–31] в такой степени, что наблюдается выделение частиц новых фаз, имеющих в своем составе атомы примеси (см. рис. 1, ж). Дальнейшая обработка приводит к росту их объемной доли. В результате, в ходе дальнейшего измельчения структура частиц представляет собой наноструктурную многофазную смесь (см. рис. 1, з).

ВЫВОДЫ

1. Предложена схема формирования и развития наноструктуры и фазового состава частиц порошков, получаемых механоактивацией в шаровых мельницах с использованием ПАВ, учитывающая особенности процесса, связанные с многократным высокоскоростным наклепом, высокотемпературными полигонизацией и перекристаллизацией и многократной перезакалкой в жидкой фазе.

2. Основным элементом структуры, переносщим пластическую деформацию в поликристаллах с нанозернами, являются макродислокации.

3. При высокой активности ПАВ и развитой зернограницной диффузии частицы порошков могут переходить в сверхпластичное

состояние. Дальнейшее их измельчение прекращается, а частицы приобретают форму дисков с минимальной толщиной $h_{\min} = 20b$.

4. При слабой активности ПАВ или/и невысокой диффузионной подвижности атомов на границе зерен явление сверхпластичности может не наступить. В этом случае пластичность также осуществляется путем переноса макродислокаций, однако теперь они могут быть остановлены на барьерах, связанных с неоднородностями структуры, образуя скопления макродислокаций, приводящие к разрушению. В этих условиях минимальный объем частицы $V_{\min} = l_{\min}^3$, $l_{\min} \approx 30b$.

Авторы выражают благодарность Е. П. Елсукову, Г. А. Дорофееву за прочтение и обсуждение рукописи. Данная работа частично поддержана грантом РФФИ (№ 01-02-96463).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. С. Ходаков, Физика измельчения, Наука, Москва, 1972.
- 2 Г. С. Ходаков, *Коллоид. журн.*, 60, 5 (1998) 684.
- 3 В. А. Кузнецов, А. Г. Липсон, Д. М. Саков, *Журн. физ. химии*, 67, 4 (1993) 782.
- 4 П. А. Ребиндер, Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика, Наука, Москва, 1979.
- 5 В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1962.
- 6 Г. А. Гороховский, Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов, Наукова думка, Киев, 1972.
- 7 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 8 Р. А. Rehbinder, *Z. Phys.*, 72 (1931) 191.
- 9 М. Quatinetz, R. I. Schafer, *Res. Rep.*, 37, 11 (1962) 37.
- 10 Г. Я. Гун, Теоретические основы обработки металлов давлением, Металлургия, Москва, 1980.
- 11 R. Schulz, M. Trudeau, J. Y. Huot, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 24 (1989) 2849.
- 12 И. И. Новиков, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва, 1986.
- 13 П. И. Полухин, С. С. Горелик, В. К. Воронцов, Физические основы пластической деформации, Металлургия, Москва, 1982.
- 14 Е. Р. Yelsukov, S. F. Lomayeva, G. N. Konygin *et al.*, *Nanostruct. Mater.*, 12 (1999) 483.
- 15 П. А. Гуляев, Металловедение, Металлургия, Москва, 1977.
- 16 Н. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, 6 (1995) 3.
- 17 Н. А. Конева, Тез. докл. 14-й Междунар. конф. "Физика прочности и пластичности материалов", Самара, 27-30 июня 1995, СГУ, Самара, 1995, с. 95-96.
- 18 M. Trudeau, R. Schulz, *Mater. Sci. Eng.*, A134 (1991) 1361.
- 19 А. И. Олемской, Р. З. Валиев, А. В. Хоменко, *Металлофизика и новейшие технологии*, 21, 4 (1999) 43.
- 20 О. М. Смирнов, *Металлургия*, 8 (1999) 19.
- 21 С. З. Бокштейн, Строение и свойства металлических сплавов, Металлургия, Москва, 1971.
- 22 Л. С. Васильев, Труды 36-го Междунар. сем. "Актуальные проблемы прочности", Витебск, 26-29 сент. 2000, Витебск, 2000, с. 197-203.
- 23 Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва, 1972.
- 24 С. Ф. Ломаева, Е. П. Елсуков, Г. Н. Коныгин и др., *Коллоид. журн.*, 62, 5 (2000) 644.
- 25 С. Ф. Ломаева, В. И. Повстугар, С. Н. Быстров, С. С. Михайлова, *Поверхность*, 11 (2000) 30.
- 26 В. И. Владимиров, Физическая природа разрушения металлов, Металлургия, Москва, 1984.
- 27 Е. Р. Yelsukov, V. F. Varinov, L. V. Ovetchkin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11 (1992) 662.
- 28 M. Nagumo, *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) 170.
- 29 G. J. Wang, S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, *Mater. Sci. Forum*, 235-238 (1997) 433.
- 30 Е. П. Елсуков, С. Ф. Ломаева, Г. Н. Коныгин и др., *ФММ*, 87, 2 (1999) 33.
- 31 А. И. Ульянов, Э. С. Горкунов, А. В. Загайнов и др., *Дефектоскопия*, 1 (2001) 3.