

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 539.379.4

**К АНАЛИЗУ МЕХАНИЗМОВ, ОГРАНИЧИВАЮЩИХ
ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

© 2002 г. Л. С. Васильев*, С. Ф. Ломаева**

* Удмурдский госуниверситет, 426000 Ижевск, ул. Университетская, 1

** Физико-технический институт УрО РАН, 426000 Ижевск, ул. Кирова, 132

Поступила в редакцию 26.04.2001 г.

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 макродислокации – 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 актуальна для многих технических приложений. Однако для большинства из 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, понижающих свободную поверхностную энергию твердых тел, резко увеличивает интенсивность измельчения последних. Это явление было обнаружено и подробно изучено в 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 др. металлов.

Цель настоящего исследования – установление физико-химических механизмов, накладывающих ограничение на возможность измельчения в методе 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.

2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Одной из особенностей 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 повышение температуры T вплоть до температуры плавления $T_{пл}$ [7, 14]. При $T \leq 0.4T_{пл}$ наклеп приводит к образованию ячеистой дислокационной структуры с последующей предрекристаллизационной полигонизацией [11–12]. При достижении $T > 0.4T_{пл}$ доминирующими становятся процессы первичной рекристаллизации с центрами на скоплениях дефектов [11–12]. За время t они не успевают значительно вырасти, т.к. после окончания воздействия частица резко охлаждается в окружающей жидкой среде до температур, близ-

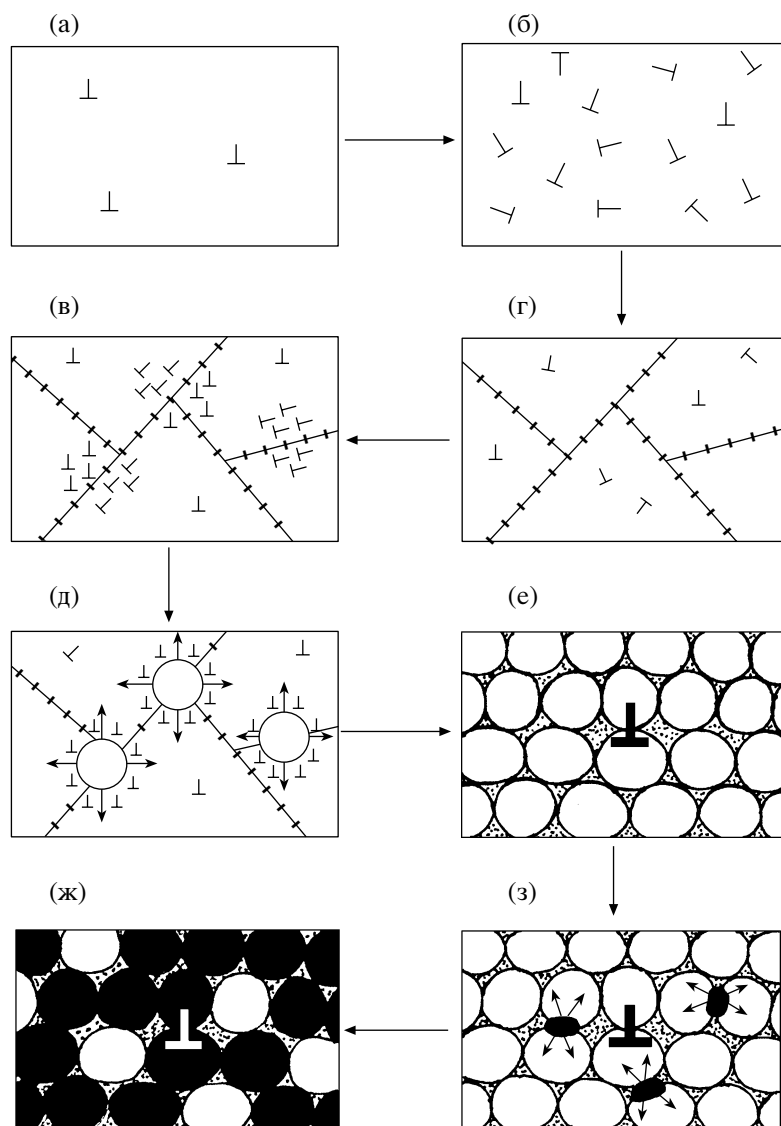


Рис. 1. Формирование наноструктуры и фазового состава частиц порошков, измельченных в шаровых мельницах: а – начальная дефектная структура одного из кристаллитов поликристаллической частицы порошка. До измельчения структура однофазна; б – рост плотности дислокаций в начале процесса измельчения; в – образование 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 \perp обозначено место локализации центра ядра макродислокации; ж – перенасыщение границ наноструктуры примесью. Зарождение и рост зерен новой фазы; з – многофазная наноструктура после длительного измельчения.

ких комнатным. Таким образом, в структуре частицы содержатся многочисленные изолированные нанозерна. Нерекристаллизованная область частицы содержит остатки полигонизированной структуры. Поскольку нанозерна не могут пластически деформироваться (причины 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 приобретает нанокристаллическую структуру. Кроме того, частицы могут насыщаться примесями, являющимися

продуктами распада среды измельчения [15]. Описанная здесь и представленная на рис. 1 схема формирования наноструктуры в порошках, получаемых методом МА, по-видимому, носит общий характер, и применима для многих пластически деформируемых материалов, в частности, металлов и сплавов [6, 7, 10–13, 16].

Особенность НК-состояния заключается в том, что объем зерна нанокристалла практически бездефектен [17, 18]. Дислокации в этом случае выходят на границы зерен, образуя на них

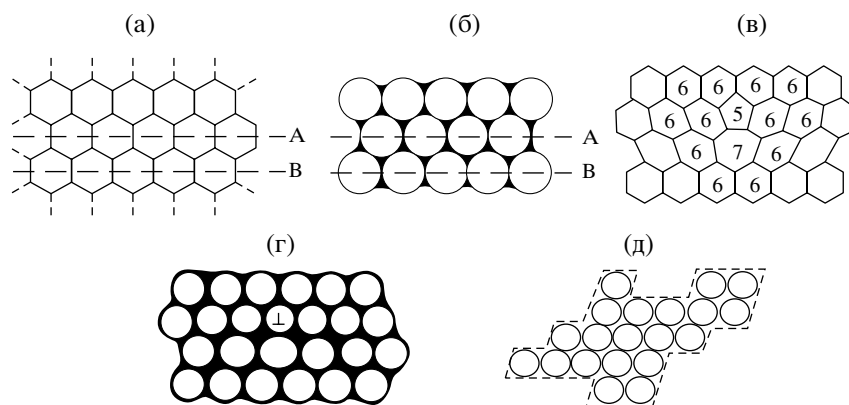


Рис. 2. Модель пластической деформации наноструктурного материала:

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. 2в; д – ступени, образовавшиеся после выхода макродислокации на поверхность частицы.

аморфноподобное тонкопленочное состояние вещества, обладающее при высоких температурах свойствами жидкой фазы [19, 20]. При значениях коэффициентов диффузии и самодиффузии вдоль дислокационных трубок и на межкристаллитных границах близких к таковым в жидких расплавах [21] 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. Ввиду отсутствия дефектов нанозерна можно рассматривать в виде жестких сфер [10–12] с минимумом поверхностной энергии. Таким образом, частицу порошка в условиях МА можно представить в виде 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 (а–д). Если бы нанокристалл представлял собой правильную упаковку нанозерен, то в плоском сечении он выглядел бы так, как это показано на рис. 2а. Размещение на его границах жидкоподобной среды дало бы картину, изображенную на рис. 2б. Правильная упаковка зерен содержит дефекты типа изображенного на рис. 2в. Размещение жидкоподобной среды на нанокристаллических границах приводит к появлению макродислокации, изобра-

женной на рис. 2г. 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 макродислокацией.

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 относительно друг друга, ϵ_{rot} – деформация, вносимая вращением шаров.

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 дополнении 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 цент-

ром без трения на границе не деформирует материал в целом.

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

Простой метод оценки величины ε_r на основе модели макродислокаций предложен в [22]. По своим механическим свойствам нанокристалл представляет собой композиционную двухфазную упруго-вязкую 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 σ_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 Пайера–Набарро

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

где b – вектор Бюргера макродислокации $b = 2R$, R – радиус нанозерна, $\xi \approx b$ – ширина макродислокации.

Максимальные сдвиговые напряжения на ядре макродислокации не зависят от вектора Бюргера 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 $\sigma_{T,s}$ – предел текучести материала шаров-нанозерен.

Величина G вычислена в [22] для произвольного поликристалла со сферическими зёрнами, разделёнными смачивающей жидкой фазой. В случае нанокристалла необходимо учесть следующие особенности. Жидкоподобная среда имеет форму тонких слоев, и переносится между шарами путем бародиффузии. В этом случае, используя формулы [22]:

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

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 соблюдения этого условия может оказаться недостаточным.

Для осуществления режима сверхпластичности наряду с отсутствием сопротивления движению макродислокаций в объеме частицы необходимо обеспечить их выход на внешнюю поверхность. Реально всякий выход макродислокации из объема связан с увеличением площади внешней поверхности частицы, и, 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) $\delta \approx 10^{-9}$, $\Omega \approx 10^{-29}$ м³, $kT \approx 10^{-19}$ Дж ($T \approx 10^3$ К), $D \approx 10^{-9}$ м²с⁻¹, $K_l \approx 10^{11}$ Дж м⁻³, $K_l \approx K_s$, получим условие, связывающее R , V_s 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

$$V_l = \frac{3\delta}{2R}, \quad (8)$$

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

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

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

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

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 получаются порошки с частицами дискообразной формы с малым отношением толщины к диаметру частиц. При выходе макродислокации на внешнюю поверхность частицы образуются ступени, подобные тем, что изображены на рис. 1 д пунктирными линиями. Отметим, что высота ступеней должна быть кратна среднему размеру нанозерна и может быть исследована экспериментально.

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

Образцы получали измельчением порошка железа с размерами частиц < 300 мкм в шаровой планетарной мельнице в среде гептана с добавками ПАВ (0,3 вес. % олеиновой кислоты) в течение 1 и 99 ч. Раствор ПАВ через каждые 3 ч обработ-

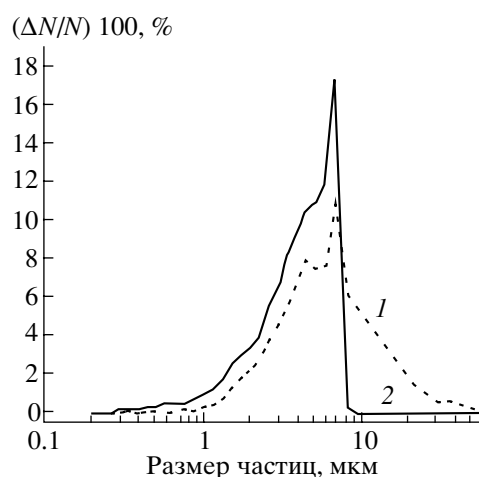


Рис. 3. Распределения по размерам частиц, полученных измельчением железа в растворе ПАВ в течение 24 ч (1) и 99 ч (2).

ки заменялся на свежий, чтобы концентрации 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 час измельчения равен $4 \pm 1,5$ 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". Использовали 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 АСМ-ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 3 приведены распределения по размерам частиц, полученных измельчением железа в растворе ПАВ в течение 24 ч (1) и 99 ч (2). Сравнивая их, видим, что минимальный размер частиц, который можно получить (0,2–0,25 мкм) до-

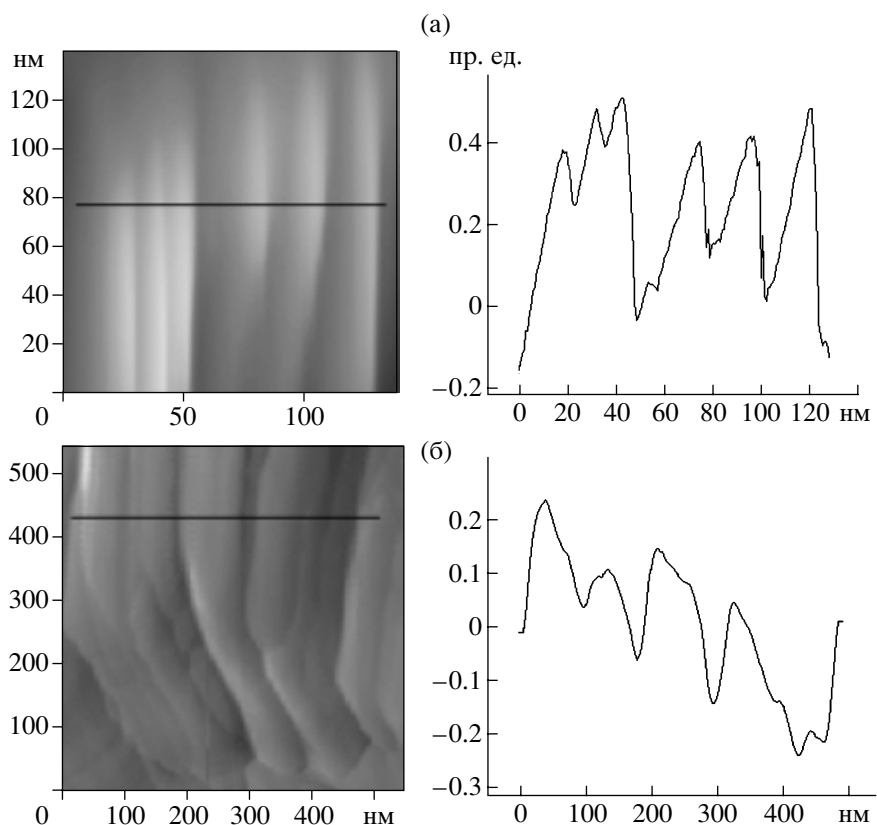


Рис. 4. АСМ-изображения в боковых силах трения и профили участков поверхности частиц, полученных после 1 ч измельчения (а – ступени шириной в одно зерно: б – в пять зерен).

стигается после 24 ч измельчения и не изменяется в течение последующих 75 ч обработки, что свидетельствует о наличии механизмов, ограничивающих увеличение дисперсности.

На рис. 4а,б приведены 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. 4а составляет около 20 нм и соответствует размеру одного зерна. На рис. 4б ширина ступеней равна 100 нм и является кратной 5 размерам зерна.

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

На рис. 6 приведено 3D-изображение (а) и профиль (б) одной из самых маленьких из обнаруженных частиц. Они имеют 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 по минимальным размерам частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанный выше механизм ограничения дисперсности эффектом сверхпластичности не является универсальным. При достаточно низких температурах, высокой неоднородности нанокристаллической структуры или низкой подвижности атомов на межзеренных границах условия, необходимые для эффекта сверхпластичности, могут не возникнуть. В этом случае частица порошка будет деформироваться путем переноса макродислокаций.

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 макродис-

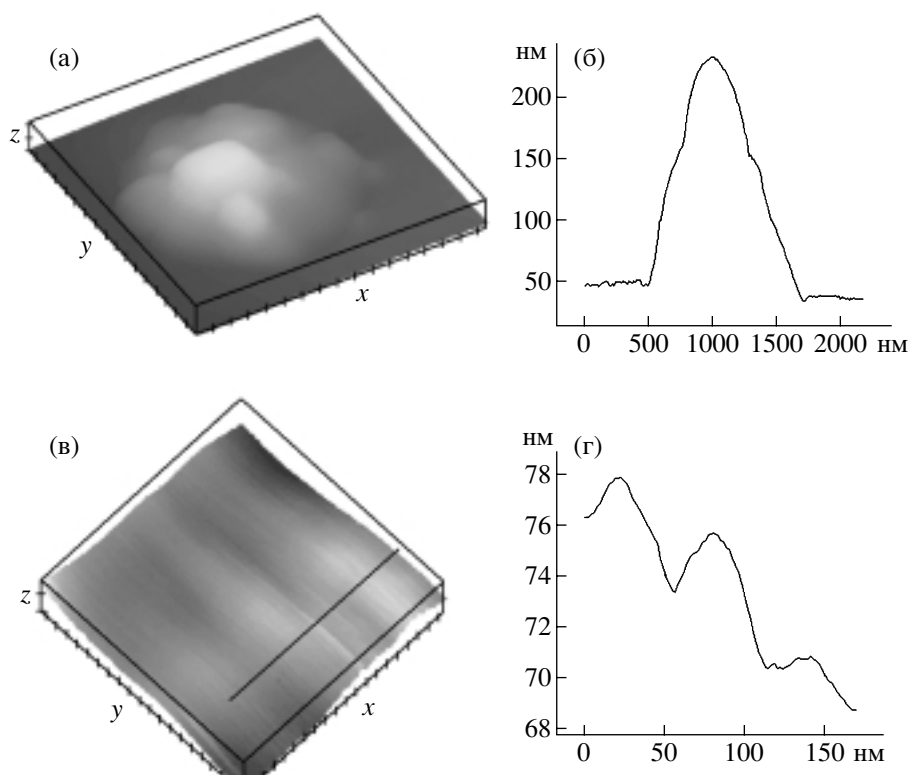


Рис. 5. 3D-изображение частицы (а) и профиль частицы (б), полученной после 99 ч измельчения, 3D-изображение участка поверхности (в) частицы и профиль этого участка (г).

локаций, 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 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 количеством 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 $\tau = \sigma_b$ – напряжению разрушения

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

Прямое доказательство этого соотношения для скопления макродислокаций провести трудно, однако по аналогии между теориями обычных дис-

локаций и макродислокаций, соотношение (12) можно принять как оценочное и для макродислокационных скоплений.

Отношение G/σ_b обычно находится в интервале $(10-10^3)$ [26]. Для среднего значения из этого интервала $G/\sigma_b \approx 10^2$ и $\nu \approx 0.5$, 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

$$V_{\min} = l_{\min}^3 = 30^3 V_{\text{нк}}, \quad (14)$$

где $V_{\text{нк}}$ – 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 и 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

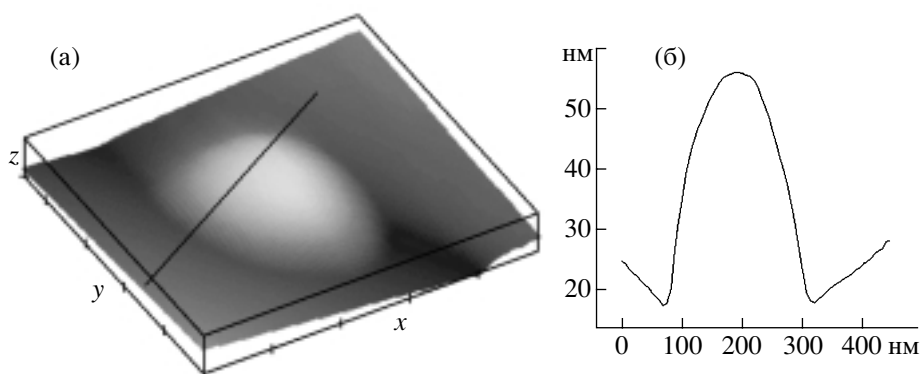


Рис. 6. 3D-изображение одной из наиболее мелких частиц, полученных после 99 ч измельчения (а) и профиль частицы (б).

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

Полученная величина также хорошо согласуется с экспериментом. Методом АСМ обнаружено, что после 99 ч измельчения, когда размер зерна достигает 4 нм, минимальная высота частиц 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 (а–е). В приведенном здесь эксперименте структура 1е 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 [15, 24, 27–31] в такой степени, что наблюдается выделение частиц новых фаз, имеющих в своем составе атомы примеси (рис. 1ж). Дальнейшая обработка приводит к росту их объемной доли. В результате в ходе дальнейшего измельчения структура частиц представляет собой наноструктурную многофазную смесь (рис. 1з).

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, переносящим пластическую деформацию в поликристаллах с нанозернами, являются макродислокации.

3. При высокой активности ПАВ и развитой зернограничной диффузии частицы порошков могут переходить в сверхпластичное состояние. Дальнейшее их измельчение прекращается, а частицы приобретают форму дисков с минимальной толщиной $h_{\min} \approx 20b$.

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, приводящее к разрушению. В этих условиях минимальный объем частицы $V_{\min} = l_{\min}$; $l_{\min} \approx 30b$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
2. *Ходаков Г.С.* Физико-химическая механика измельчения твердых тел // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. № 57 С. 684–697.
3. *Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саков Д.М.* О пределе измельчения кристаллов // Журнал физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 782–786.
4. *Рибиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. 381 с.

5. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 304 с.
6. Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 150 с.
7. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
8. Reh binder P.A. // Z. Phys. 1931. V. 72. P. 191.
9. Quatinetz M., Schafer R.I. // Res. Rep. 1962. V. 37. № 11. P. 37.
10. Гун Г.Я. Теоретические основы обработки металлов давлением. М.: Металлургия, 1980. 455 с.
11. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 479 с.
12. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. М.: Металлургия, 1982. 583 с.
13. Гуляев П.А. Металловедение. М.: Металлургия, 1977. 646 с.
14. Schulz R., Trudeau M., Huot J.Y. Interdiffusion during the formation of amorphous alloys by mechanical alloying // Phys. Rev. Letters. 1989. V. 62. № 24. P. 2849–2852.
15. Yelsukov E.P., Lomayeva S.F., Konygin G.N. Structure, phase composition and magnetic characteristic of the nanocrystalline iron powders obtained by mechanical milling in heptane // Nano-Struct. Mater. 1999. V. 12. P. 483–486.
16. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nano-Struct. Mater. 1995. V. 6. P. 3–14.
17. Конева Н.А. Физика пластической деформации поликристаллов / Тез. докл. 14 Междун. конф. “Физика прочности и пластичности материалов”. Самара 27–30 июня 1995. Самара: СГУ, 1995. С. 95–96.
18. Trudeau M., Schulz R. High resolution electron microscopy study of Ni–Mo nanocrystals prepared by high-energy mechanical alloying // Mater. Sci. Eng. 1991. V. A134. P. 1361–1367.
19. Олемский А.И., Валиев Р.З., Хоменко А.В. О возбужденном состоянии границы зерна в нано и субмикроструктурах // Металлофизика и новейшие технологии. 199. Т. 21. № 4. С. 43–58.
20. Смирнов О.М. Сверхпластичность нанокристаллических и аморфных материалов // Металлургия. 1999. № 8. С. 19–23.
21. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Металлургия, 1971. 495 с.
22. Васильев Л.С. О взаимосвязи явлений хрупкости и сверхпластичности металлов при высоких температурах / Физика процессов деформации и разрушения и прогнозирование механического поведения материалов. Труды 36 Междун. сем. “Актуальные проблемы прочности”, Витебск 26–29 сент. 2000. Витебск, 2000. С. 197–203.
23. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
24. Ломаева С.Ф., Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н. и др. Фазово-структурное состояние и магнитные характеристики высокодисперсных порошков, полученных механической активацией в органической среде в присутствии поверхностно-активного вещества // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. № 5. С. 644–653.
25. Ломаева С.Ф., Повстугар В.И., Быстров С.Н., Михайлова С.С. Исследование высокодисперсных нанокристаллических порошков железа методом атомной силовой микроскопии // Поверхность. 2000. № 11. С. 30–33.
26. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: 1984. 280 с.
27. Yelsukov E.P., Varinov V.F., Ovetchkin. Synthesis of disordered Fe₃C alloy by mechanical alloying of iron powder with liquid hydrocarbon (toluence) // J. Mater. Science Letters. 1992. V.11. P. 662–663.
28. Nagumo M. Reaction Milling of Metals with Hydrocarbon or Ceramics // mater. Trans. JIM. 1995. V. 36. P. 170–181.
29. Wang G.J., Campbell S.J., Kaczmarek. Thermal treatment of ironball milled with pyrazine (C₄H₄N₂) // Mater. Science Forum. 1997. V. 235–238. P. 433–438.
30. Елсуков Е.П., Ломаева С.Ф., Коньгин Г.Н. и др. Влияние углерода на магнитные свойства нанокристаллического железа, полученного механическим измельчением в гептане // ФММ. 1999. Т. 87. № 2. С. 33–38.
31. Ульянов А.И., Горкунов Э.С., Загайнов А.В. и др. Влияние структурно-фазового состава на магнитные свойства порошков железа, измельченных в углеродсодержащей среде с добавками поверхностно-активного вещества // Дефектоскопия. 2001. № 1. С. 3–14.