

УДК 539.533; 539.8

DOI: 10.15372/KhUR2019130

Механоэмиссия и связанные явления: электрон-дырочный ферромагнетизм в немагнитных диэлектриках и газопылевая плазма. Возможные приложения

В. В. ЗЫРЯНОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: vladinetta@academ.org*

Аннотация

Приведен обзор полученных в ИХТТМ СО РАН данных, связанных с механоэмиссией, и наиболее важных результатов из литературы. Последствия интенсивной электронной эмиссии зафиксированы в спектрах ферромагнитного и парамагнитного резонанса при комнатной температуре. Анизотропные шумоподобные спектры ферромагнитного резонанса с отношением интенсивностей сигнала к шуму порядка 10^1 – 10^5 наблюдались после единичных актов ударного механического нагружения в ряду немагнитных диэлектриков, включая NaF, KBr, NH_4I , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др. Ферромагнетизм связан с образованием метастабильных электрон-дырочных состояний, возникающих в результате разделения заряда в плоскостях скольжения при механическом нагружении порошков. Освещена связь между явлениями интенсивной механоэмиссии электронов и образованием динамического состояния – плотных аэрозолей из заряженных частиц (газопылевой плазмы). Описаны особенности нового класса экологически чистой техники с общим названием “Электромассклассификатор” (ЭМК) на основе явления генерации и релаксации газопылевой плазмы. Приведены результаты модельных экспериментов на ЭМК, показывающие сложность происходящих процессов, но позволяющие в определенной степени прогнозировать тенденции, осуществлять масштабирование и оптимизацию техники. Перечислены наиболее перспективные области практических приложений ЭМК, включая сепарацию порошков диэлектриков, полупроводников и металлов в широком диапазоне размеров частиц $\sim 10^{-1}$ – 10^2 мкм. В комбинации с планетарными мельницами ЭМК используется для nanoархитектурного дизайна композиционных материалов. Эффективное удаление пыли из тонкого природного и техногенного сырья обеспечивает возможность сухого селективного разделения.

Ключевые слова: механоэмиссия, механохимия, ферромагнитный резонанс, ЭПР, заряженные аэрозоли, сепарация порошков

ВВЕДЕНИЕ

В 1982 г. в ИХТТМ СО РАН под руководством В. В. Болдырева началось формирование Механохимического центра. Участие в этом процессе автора статьи включало как разработку методологии фундаментального развития механохимии, так и закупку различного необходи-

мого оборудования. В то время в направлении исследований, которое сегодня принято относить к механохимии, преобладали механоэмиссия, трибохимия, механическое сплавление. Название наиболее представительного в этой области научного форума в СССР “Всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел” отражало состояние дел [1]. С тех

пор ситуация резко изменилась: интерес исследователей к собственно механохимии в десятки раз превышает другие близкие области, если оценивать по количеству публикуемых статей.

Механоэмиссия как научное направление стала активно развиваться после открытия в 1953 г. Б. В. Дерягиным, Н. А. Кротовой, В. В. Карасевым механоэмиссии электронов высоких энергий со свежобразованных поверхностей в вакууме [1, 2]. При разрушении твердых тел, отрыве пленок и, в целом, при создании дефектов в твердом теле или деформации под действием внешних или внутренних источников напряжений наблюдается взаимосвязанная акустическая и электромагнитная (фотоны, радиоволны) эмиссия, эмиссия заряженных (электроны, протоны, ионы) и нейтральных (в нормальном и возбужденном состоянии) частиц, включая нейтроны [1]. Пик исследований пришелся на 1980-е гг., но и в настоящее время количество публикаций остается значительным, что связано с практическими приложениями и прогрессом в области детектирования эмиссии. Эмиссия нейтронов [1, 3] является наиболее интересным, а также скандально известным явлением из-за невозможности воспроизводимости, которое, возможно, наблюдали по трансмутации ядер даже в биологических системах [4].

Исследования в механохимии носили в то время несистемный, разрозненный характер без количественной связи между параметрами механического нагружения и откликом системы [5]. Для механической обработки использовали различные аппараты, причем наиболее сильные эффекты наблюдались в энергонапряженных мельницах, включая планетарно-центробежные [6]. При обработке твердых тел в стальной среде неизбежно происходило загрязнение порошков, что создавало сильную неопределенность при интерпретации наблюдаемых эффектов. Поэтому задача получения фундаментально значимой количественной информации о механохимических процессах в чистых образцах была актуальной, в том числе и для оптимального выбора или разработки новых аппаратов для реализации механохимических технологий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для фундаментальных количественных исследований было предложено использование установок для одноактных нагрузок с изучением отклика инструментальными методами. Механическая обработка порошковых образцов производилась на установках типа “копра” (“имитатор”

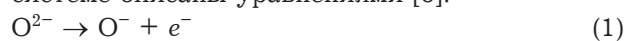
удара) и тяжело нагруженного ролика (“имитатор” прокатки) [7, 8]. Установки позволяли подводить механическую энергию к порошку разными способами с вариацией скорости и величины. Поскольку величина подведенной удельной энергии на установке была незначительной в сравнении с мельницами, то для получения отклика требовался инструментальный метод с высокой чувствительностью. Для этой цели наиболее подходил радиоспектрометр РЭ-1306, который выпускался в СССР серийно. Парамагнитные центры часто наблюдались в различных твердых телах в результате механической обработки [9]. В качестве теста на механическое воздействие было предложено уширение узких линий в спектре ЭПР Mn^{2+} в MgO [10]. Исследование отклика показало быстрое падение эффективности подведенной энергии с числом актов механической нагрузки. Однако при разрыхлении агрегированного порошка достигалась почти линейная зависимость отклика от количества подведенной энергии [10]. Полученные представления позволили разработать методику механической обработки порошков в планетарных мельницах [11]. По методике не имеющее физического смысла время механической обработки в аппарате связано линейно с подведенной энергией. Периодическое разрыхление загрузки в барабане мельницы позволяет держать на стационарном уровне степень агломерации порошков, а также возвращать материал из мертвой зоны в углах барабана. Предварительное создание и сохранение при работе стабильной футеровки из обрабатываемого материала на рабочих поверхностях стальной помольной среды обеспечило снижение загрязнения активированных порошков до минимального уровня [12]. Оптимизация методики позволила получать чистые нанопорошки даже для абразивных материалов с твердостью по Моосу 8–9 [13]. Использование корректной процедуры лежит в основе получения количественных данных по динамике сверхбыстрого механохимического синтеза в оксидных системах, что в итоге привело к разработке полуколичественной теории процесса [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механоэмиссия и связанные явления в твердом теле

Огромное влияние примесей и загрязнений на механохимические процессы, особенно на эмиссионные, было обнаружено нами в работе [16] и более детально проанализировано в [8].

При механической обработке анатаза TiO_2 особой чистоты (Merck, Германия) в планетарной мельнице АГО-2 были обнаружены три парамагнитных центра – дырочный типа O^- и электронные e^- и $\text{Ti}_{\text{is}}^{3+}$. Спектры межузельных парамагнитных центров $\text{Ti}_{\text{is}}^{3+}$ с узкими линиями при комнатной температуре были обнаружены впервые, а впоследствии наблюдались другими исследователями (ссылки приведены в [8]). При механической обработке анатаза с небольшим (~0.01 %) содержанием примесей типа Fe^{3+} , Cr^{3+} (Me^{3+}), указанные парамагнитные центры не наблюдались, как и в образцах TiO_2 со структурой рутила [16]. Наиболее вероятные реакции в системе описаны уравнениями [8]:



где реакция (1) – разделение заряда с образованием дырок и быстрых электронов, реакции (2)–(6) описывают превращения электронов с перезарядкой матричных (Ti^{4+} , $\text{Ti}_{\text{is}}^{3+}$) и примесных Me^{3+} ионов, захват в ловушки [] и обратную рекомбинацию, реакции (7), (8) относятся к превращениям дырок. Часть наиболее высокоэнергетических электронов с энергиями ~40 кэВ (согласно [17]), как и ионы, возбужденные атомы и молекулы, могут покидать твердое тело, что зафиксировано многими исследователями [1]. В работах [8, 16] было впервые обращено внимание на необходимость анализа баланса дырочных и электронных центров, возникающих при разделении заряда в твердом теле под внешним воздействием. Дефицит дырочных центров в [16] объясняется механолизмом TiO_2 , т. е. восстановлением оксида титана путем эмиссии кислорода.

В начале 1984 г. при изучении отклика в порошковых образцах ряда диэлектриков квалификации “х. ч.” и “ос. ч.”, обработанных единичными актами в имитаторе удара, были обнаружены необычные шумоподобные спектры поглощения СВЧ-энергии на радиоспектрометре РЭ-1306 (длина волны 3 см, частота 9.4 ГГц) при комнатной температуре [18]. Наиболее интенсивные спектры с отношением сигнала к шуму $I_s/I_n \sim 10^5$ были зафиксированы на образцах NaF, KBr. Кроме этого, подобные спектры наблюдались с $I_s/I_n \sim 10^1-10^4$ на TiO_2 со структурой анатаза и рутила, ZrO_2 , NH_4I , NH_4F , NaCl,

KCl, KI, LiF, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и других немагнитных диэлектриках, включая кварцевое стекло. Необычные спектры наблюдались при подведенной в одном акте нагружения энергии ~20 кДж/моль. Масса молота составляла ~7 кг, причем observable спектры появлялись только при заполнении молота свинцовой дробью, которая обеспечивала удар без отдачи со временем нагружения порошка $\sim 10^{-3}$ с. Для предотвращения разброса порошка ударное нагружение производилось в форвакууме. При указанных параметрах ударного нагружения порошковые образцы для записи спектров представляли собой плотно спрессованные диски, полупрозрачные в случае NaF, KBr, NH_4I . Интенсивные спектры наблюдались, как правило, после трех–четырех ударов. Исключение составлял очень пластичный NH_4I (твердость по Моосу 1), в котором интенсивный спектр наблюдался уже после первого акта нагружения. Для осуществления последующих актов нагружения диски разламывались до размеров менее 1 мм и укладывались на основание в форме усеченного конуса высотой порядка 5 мм. Для гарантированной защиты от магнитных загрязнений образцы закрывались титановой фольгой, пластинкой из монокристаллического корунда либо мусковита. Результаты по наблюдаемым спектрам были идентичны. Сильное снижение интенсивности спектра при отжиге некоторых образцов (ZrO_2) в течении 6 мин наблюдалось только при достижении 300 °С. Объяснить обнаруженное явление стало возможным благодаря достигнутому пониманию процессов с разделением заряда и последующих реакций при механической обработке анатаза в мельнице [16]. Проведение экспериментов с чистыми веществами в условиях, исключающих загрязнение посторонними примесями, позволило впервые обоснованно утверждать о наблюдении электрон-дырочного ферромагнетизма в немагнитных диэлектриках [18–21]. Первая публичная презентация обнаруженного явления состоялась в лаборатории радиоспектроскопии ИНХ СО АН СССР 15 ноября 1985 г., председателем семинара был д. ф.-м. н. С. П. Габуда, секретарем – Е. Г. Богуславский. Все особенности наблюдаемых спектров магнитного резонанса перечислены ниже:

1. Очень высокая амплитуда огибающей шумоподобных спектров при $T \sim 300$ К.

2. Немонотонное изменение интенсивности спектров, включая осцилляции с числом актов нагружения после достижения максимальной интенсивности.

3. Очень узкие “линии” – характерная ширина перегибов составляла $\sim 1-10$ Гс.

4. Ярко выраженная анизотропия в спектрах дисков, отражающая плоскость пластической деформации.

5. Наблюдение “линий” в широком диапазоне магнитных полей $\sim 1-4$ кГс.

Все известные ферромагнитные диэлектрики характеризуются температурой Кюри $T_C < 100$ К и дают широкие линии в спектрах. Оценка количества спинов в образцах с самыми интенсивными спектрами по чувствительности спектрометра и ширине линии огибающей дает значение порядка 0.1–1 мол. %. Однако, если учесть, что при комнатной температуре спектр поглощения СВЧ коллективного спина ферромагнетика примерно на 3 порядка интенсивнее того же количества индивидуальных спинов в парамагнетике из-за различной температурной зависимости намагниченности упорядоченных (закон $3/2$ Блоха) и неупорядоченных (закон Кюри) спиновых состояний, то наблюдаемые спектры обусловлены концентрацией спинов $10^{-4}-10^{-3}$ мол. %. Такая концентрация возникающих при механической обработке парамагнитных центров не противоречит литературным данным [9].

Подтверждая результаты независимым методом, образец анатаза, обработанный четырьмя ударами, с высокой интенсивностью линий в спектре поглощения был изучен также статическим методом – измерением намагниченности – в Ленинградском политехническом институте к. ф.-м. н. М. А. Квантовым (данные приведены в [8]). Был получен ожидаемый результат, т. е. в образце наблюдалась смесь парамагнитного и ферромагнитного состояний с характерной зависимостью намагниченности от магнитного поля. Измерения были проведены спустя одну неделю после получения образца, что свидетельствует о достаточно длительном времени жизни метастабильного электрон-дырочного ферромагнетизма. Существовали планы детального изучения кинетики гибели ферромагнитного состояния в результате обратной реакции рекомбинации электронных и дырочных центров, для чего была изготовлена усовершенствованная установка и подготовлен фундамент для нее в Механохимическом центре в Академгородке. Однако после переезда из города в новое здание чувствительность спектрометра упала на порядок, а научные планы резко изменились в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Отдельные эксперименты все же были проведены. Амплитуда огибающей сигнала

в спектре образца NH_4I , обработанного одним ударом, упала на 2 % за сутки, а после 3 мес хранения спектры не наблюдались. Образец окрасился в характерный цвет благодаря рекомбинации дырочных центров: $I^- + I^- = \text{I}_2$. Амплитуда сигнала в образце NaF, обработанном четырьмя ударами, упала на 2 % при хранении в течение 3 сут в резонаторе спектрометра.

Двумерный характер ферромагнитных образований был независимо подтвержден наблюдением аналогичных спектров в обожженном при 500°C каолине Ангренского месторождения [8, 22, 23]. Каолин из этого месторождения характеризуется повышенным содержанием железа (до 2–3 мас. %), которое не входит в структуру каолинита и образует смешаннослойные структуры. Более того, на основе полученных результатов в 1999 г. была выполнена совместная работа сотрудниками ИХТТМ СО РАН и ИНХ СО РАН “Поиск, исследование и разработка радиопоглощающих материалов на основе термостойких полимерных матриц и наполнителей различных классов”. В качестве радиопоглощающего материала использовался глинистый сланец черного цвета, содержащий минерал, близкий по структуре к нонтрониту, но с низким содержанием железа (~ 6 %). После специальной обработки доля 2D-ферромагнетика возрастала. Потенциально очень дешевый материал представлял интерес в стелс-технологии для наземных и водных объектов. Отчет по работе был сдан заказчику, но в силу не зависящих от исполнителей причин обратной связи с потенциальными пользователями не было.

В настоящее время можно предложить более детальную квази-двумерную модель электрон-дырочного ферромагнетизма [8]. При ударном механическом нагружении образец с накопленной высокой плотностью дислокаций (например, после трех импульсов) и относительной плотностью, близкой к 1, подвергается пластической деформации скольжением по границам наноразмерных зерен. Подводимая механическая энергия расходуется в том числе на разделение заряда – электронную эмиссию из анионной подрешетки в области зернограницного скольжения. Уменьшение объема слоя из дырок с уменьшенными атомными размерами относительно ионов в условиях давления со сдвигом стимулирует процесс согласно принципу Ле-Шателье. По интенсивности спектров и подведенной энергии несложно оценить, что на один спин расходуется не менее 1–10 эВ подведенной механической энергии, или более 2–20 эВ на один акт разде-



Рис. 1. Спектр поглощения образца NaF после четырех актов нагружения: сверху – параллельная, внизу – перпендикулярная ориентация оси диска в магнитном поле. Секстет узких линий – спектр ЭПР Mn^{2+} в эталоне MgO.

ления заряда, что не противоречит физическим представлениям и здравому смыслу.

Без ферромагнитного упорядочения дырочных центров в плоскости скольжения неизбежна обратная реакция рекомбинации с электронами. Например, в NaF собственные парамагнитные центры сохраняются лишь при $T < 100$ К. Единственным возможным объяснением наблюдаемых ферромагнитных свойств немагнитных диэлектриков является ферромагнитное упорядочение дырок (h). Только в этом случае возвращение электронов к месту генерации с формированием трехслойной структуры $e-h-e$ приведет к закреплению ферромагнитного упорядочения спинов из-за спинового запрета реакции рекомбинации [24]. Причина ферромагнитного упорядочения дырок с минимальным расстоянием для обменного взаимодействия 2.6 \AA для атомов F в NaF и 2.7 \AA для O^- в оксидах не известна. Для сравнения: в железе, где обменное взаимодействие имеет место между электронами внутренних d -оболочек, межатомное расстояние составляет 2.8 \AA . Среди возможных факторов, влияющих на ферромагнитное упорядочение дырок, можно назвать влияние магнитного поля Земли и стерический фактор (так как обменное взаимодействие сильно зависит от расстояния).

На рис. 1–4 показаны оригинальные спектры магнитного резонанса в наиболее интересных

системах: NaF (самый чистый исходный материал и самый интенсивный спектр после четырех импульсов), KBr (интенсивный спектр с ярко выраженной анизотропией), NH_4I (состоит только из металлоидов, а интенсивный спектр поглощения наблюдался после одного импульса), ана-

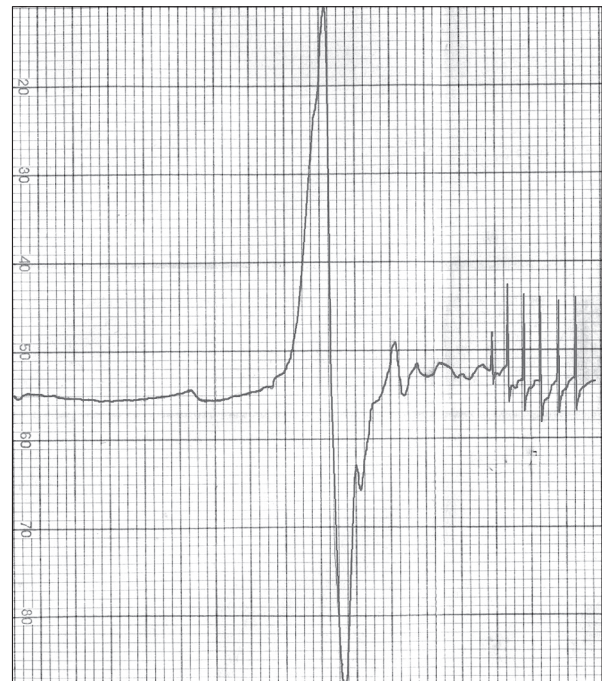


Рис. 2. Спектр поглощения образца KBr после пяти актов нагружения.

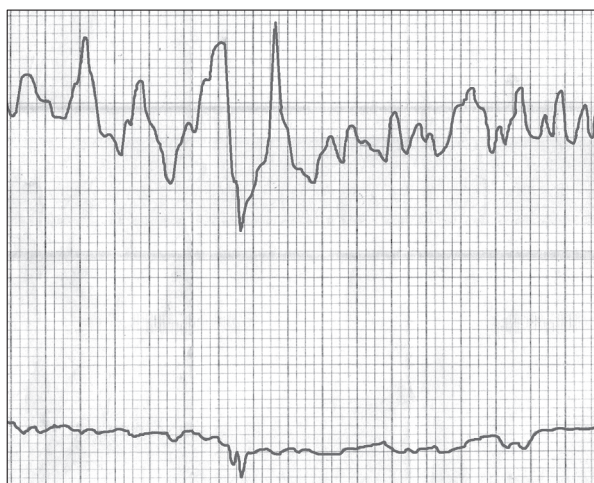


Рис. 3. Участок спектра поглощения (центр – 3300 Гс, диапазон – 400 Гс) образца NH_4I после трех актов нагружения: вверху – параллельная, внизу – перпендикулярная ориентация образца в форме диска в магнитном поле.

таз (комбинация ферромагнитного резонанса и ЭПР от парамагнитных центров $\text{Ti}_{\text{is}}^{3+}$).

В литературе имеется огромное число работ по наблюдению различного рода магнитно упорядоченных состояний в немагнитных диэлектриках. Однако все они выполнены статическими методами и имеют невысокое отношение сигнала к шуму. Общим недостатком этих методов в сравнении со спектроскопией является отсутствие доказательности – возможные эффекты и микропримеси разной природы, включая случайно привнесенные в образцы, практически неразличимы по магнитной восприимчивости. Одной из наиболее известных и качественно выполненных является работа [25], в которой обнаружены ферромагнитные свойства в кри-

сталлах NaCl и KCl , приписанные электронам на статичных дислокациях. Намагниченность кристаллов подчиняется закону Блоха с температурой Кюри $T_C = 462 \pm 1$ К для двух кристаллов NaCl и 545 К для кристалла KCl . Появление свободных электронов, по-видимому, связано с механическими напряжениями в кристаллах при охлаждении. Эта экспериментальная работа, не воспроизведенная другими авторами, стимулировала теоретическое рассмотрение дислокационного ферромагнетизма [26]. Было показано, что ферромагнитное упорядочение в линейных цепочках спинов при $T \sim 300$ К возможно лишь при закреплении концов и образовании плоской или пространственной сетки. По нашему мнению, закрепление концов линейных цепочек могут выполнять ионы Fe , содержание которых составляет в кристаллах единицы м. д. [25]. Большой обзор интересных работ (279 ссылок, включая нашу работу), но с небольшими по величине эффектами, приведен в монографии Ю. И. Головина [27]. Представлены результаты по влиянию магнитных полей на движение дислокаций и механические свойства твердых тел, а также возможные механизмы типа “спускового крючка”. Активационный барьер преодоления стопора на дислокациях составляет ~ 1 эВ, а характерная величина магнитного взаимодействия лишь 10^{-4} эВ [27]. Обзор современных работ по ферромагнетизму нанопорошков приведен в работе С. N. R. Rao с соавт. [28]. На примере таких немагнитных веществ, как CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 и SnO_2 с размерами частиц 7–30 нм, делается заключение, что ферромагнетизм является универсальной особенностью наночастиц. Ферромагнетизм при отсутствии магнитных при-

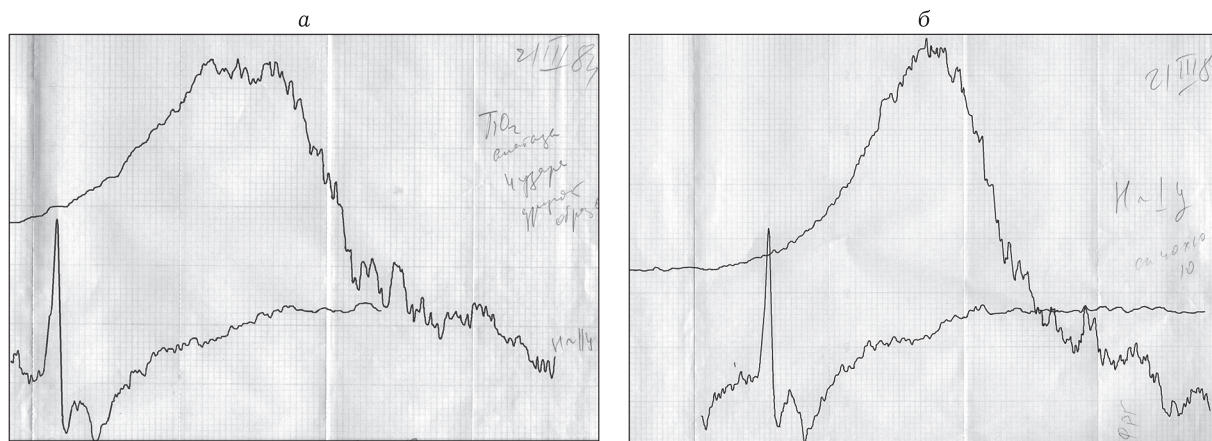
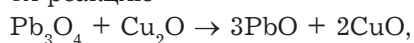


Рис. 4. Спектры поглощения образца анатаза TiO_2 после четырех актов нагружения (центр – 3300 Гс, диапазон – 1400 Гс): а – параллельная, б – перпендикулярная ориентация оси диска в магнитном поле. Внизу – спектр ЭПР $\text{Ti}_{\text{is}}^{3+}$ из увеличенного фрагмента спектров в верхней части.

месей, исчезающий при спекании, приписывается обменно-связанным электронам в ловушках на поверхности наночастиц.

Полученные нами результаты по электрон-дырочному ферромагнетизму были впервые представлены на Международной школе по магнитному резонансу в Новосибирске в 1987 г. [19]. Работа вызвала большой интерес, а детальное обсуждение результатов с академиком А. Л. Бучаченко закончилось ответом на его вопрос: каковы секреты сделанной работы, позволившие наблюдать интенсивные спектры? Вопрос можно расширить: почему тысячи исследователей не обнаружили столь сильные эффекты ранее? Главных причин две. Первая заключается в том, что в установке для механического нагружения были опции регулирования условий нагружения, включая энергию и длительность (заполнение молота свинцовой дробью), что позволило оптимизировать условия и наблюдать в итоге сильные эффекты. Исследователи в подобных экспериментах использовали аппараты типа мельниц или наковален, что не позволяло ни получить сильные эффекты, ни доказать их происхождение. По существу, именно фундаментальная постановка задачи – изучение отклика при одноактных механических нагружениях вещества – лежала в основе успеха. Вторая причина – измерения спектров в порошковых образцах производились после механического нагружения на дисках, сохранявших память о направлении ударного воздействия (или плоскости скольжения). Дело в том, что в спектрометрах благодаря высокочастотной модуляции для снижения уровня шума фиксируется производная сигнала поглощения. По этой причине при усреднении сильно анизотропного спектра ферромагнитного резонанса в порошке наблюдается резкое уменьшение амплитуды сигнала огибающей и исчезновение шумоподобного спектра. В этом случае спектр представлял бы собой очень широкую огибающую на фоне обычного шума, который практически невозможно заметить и отличить от фонового спектра резонатора. Следствие: невозможно оптимизировать условия нагружения и осуществить выбор веществ с максимальным эффектом. Наше исследование начиналось на самом чистом порошке NaF с размерами кристаллов ~1 мкм, который и показал в итоге максимальный эффект, а первые спектры с едва отличимой от шума интенсивностью были получены после четырех актов нагружения. Оптимизация условий нагружения и привела к обсуждаемым результатам.

Протекание в твердом теле интенсивных процессов механоэмиссии, сильно недооцененных, было независимо подтверждено прохождением окислительно-восстановительных реакций при механохимическом синтезе [8, 15]. В теории механохимического синтеза оксидов был выделен даже отдельный класс реакций, протекающих благодаря механоэмиссии, которые характеризуются пониженным на два порядка выходом относительно самых быстрых реакций. К наиболее ярким представителям этого класса можно отнести реакцию



в которой исходные реагенты и продукты являются кристаллическими фазами, а смешанных оксидов не существует.

Газопылевая плазма

Размеры элементарного 2D-магнетика в образцах, демонстрирующих электрон-дырочный ферромагнетизм, оценивались величиной ~1 мкм, поэтому возникла идея измельчить образцы и извлечь ферромагнитные частицы в концентрированном виде. Идея оказалась не очень корректной, но для ее реализации был разработан новый воздушно-центробежный классификатор, в котором воздушный поток между камерой генерации аэрозоля и коллекторами тонких фракций был зациклен и допускал регулировку скорости потока для сепарации субмикронных частиц [29]. Принцип действия всех центробежных классификаторов основан на конкуренции силы вязкости Стокса и центробежной силы. Однако работа на классификаторе неожиданно показала, что регулировка скорости потока, уносящей тонкие частицы через центр против действия центробежной силы, практически не влияет на процесс разделения порошков. Более того, производительность классификатора осталась неизменной при нулевой скорости потока. Изучение работы устройства привело к созданию простой модели, в которой сила Кулона уносит частицы с максимальным отношением заряда к массе q/m против действия комбинации сил Стокса, центробежной и гравитации (при удалении вверх). Реализация нового принципа работы классификаторов в установках с различным исполнением привела к созданию нового класса техники, названного “Электромассклассификатор” (ЭМК) [30]. Кулоновская сила возникает только в случае появления в камере генерации аэрозоля из заряженных частиц одного знака, который выталкивает частицы с максимальным

отношением заряда к массе q/m через центр в камеру релаксации. Плотный аэрозоль из заряженных частиц ведет себя во многом подобно пылевой плазме в вакууме [31], поэтому он получил также название газопылевой плазмы [32]. Наличие заряженных частиц в аэрозолях известно давно [33], но заряды частиц, находящихся в динамическом электрическом равновесии, очень малы и составляют ~ 2 элементарных заряда на частицах размером 1 мкм. В то же время ионный и электронный предел для такой частицы составляет $\sim 3 \cdot 10^6$ и $\sim 2 \cdot 10^5$ элементарных зарядов соответственно [33]. Наука об аэрозолях в основном имеет дело с сильно разбавленными системами, поэтому кулоновские взаимодействия между частицами практически не отражаются на свойствах аэрозоля. Количество работ, в которых обращалось внимание на заряженные частицы в аэрозолях, очень ограничено [34, 35]. В ЭМК производительность процесса в основном зависит от плотности генерируемого аэрозоля, в котором кулоновские взаимодействия становятся определяющими. Например, в ЭМК субмикронные частицы оксидов типа BaTiO_3 удалялись против действия центробежной силы 6000g. Грубые оценки показывают, что в характерных условиях для лабораторных микросепараторов ЭМК для процесса сепарации достаточно $n \times 10$ избыточных зарядов на частицу размером 1 мкм. Известно много механизмов зарядки частиц [33], которые приводят к разным знакам в зависимости от условий и материалов, в том числе материалов стенки камеры генерации и лопастей ротора. Однако за 35 лет эксплуатации ЭМК на многих тысячах порошков разной природы не было замечено случаев, когда в процессе сепарации менялся бы знак заряда улетающих в тонкую фракцию частиц (следствием этого было бы снижение производительности до нуля и затем снова рост). Это означает, что существует преобладающий механизм зарядки частиц, а все остальные вносят определенный вклад, влияющий на производительность в ту или иную сторону. На основе полученных результатов по ферромагнетизму в немагнитных диэлектриках можно полагать, что главный вклад в зарядку частиц вносит механоэмиссия электронов. В этом случае тонкие частицы уносят положительный заряд в камеру релаксации, а в камере генерации должен накапливаться отрицательный заряд. Если в ЭМК электрически изолировать камеры друг от друга, то перенос аэрозоля должен сопровождаться появлением разницы потенциалов. Неоднократные попытки измерить электрический

ток между камерами при разделении материалов оканчивались неудачей. Однако в 2014 г. при разделении порошка полупроводника SiC с размерами кристаллических частиц в единицы микрон было зафиксировано наличие значительной разности потенциалов. Дело в том, что разрядка частиц и обмен зарядами между камерами идут по нескольким каналам, включая газовую среду. При разделении порошков диэлектриков оставшийся на осевших частицах избыточный заряд релаксирует слишком медленно и в основном через газовую среду. При разделении металлических порошков избыточный заряд невелик, а газовая среда достаточно эффективно его устраняет. В порошках твердых полупроводников типа SiC с оптимальным размером частиц происходит эффективная зарядка и быстрая разрядка на металлической поверхности камеры релаксации, что обеспечивает появление разности потенциалов и однозначно доказывает принцип работы ЭМК.

Моделирование процессов генерации и релаксации газопылевой плазмы является слишком сложной задачей даже при использовании суперкомпьютеров. Количество параметров и в предельно упрощенной модели неприемлемо велико. В реальных порошках с несферической формой частиц появление сильных электрических взаимодействий между частицами в плотном аэрозоле возможно даже при отсутствии избыточного заряда из-за того, что энергия выхода электронов зависит от кривизны поверхности. В то же время накопленный опыт и ряд модельных экспериментов в значительной степени позволяют прогнозировать результаты. При масштабировании от диаметра ротора 0.2 м в лабораторном ЭМК до пилотных установок с диаметром ротора ~ 0.6 м отклонения параметров сепарации от ожидаемых оказались приемлемыми.

Приведем наиболее показательные результаты модельных экспериментов на ЭМК.

1. В ЭМК осуществляется стохастический процесс разделения относительно плотной газопылевой плазмы. Заряженные частицы в обычных центробежных классификаторах вносят решающий вклад в процесс разделения при размерах частиц порядка 10 мкм и менее, но пока заряд частиц не принимается во внимание при стандартном описании процесса и расчетах оборудования.

2. Генерация газопылевой плазмы носит вырванный пороговый характер. Величина пороговой скорости потока зависит от материала, дисперсности, конструкции ротора (степени тур-

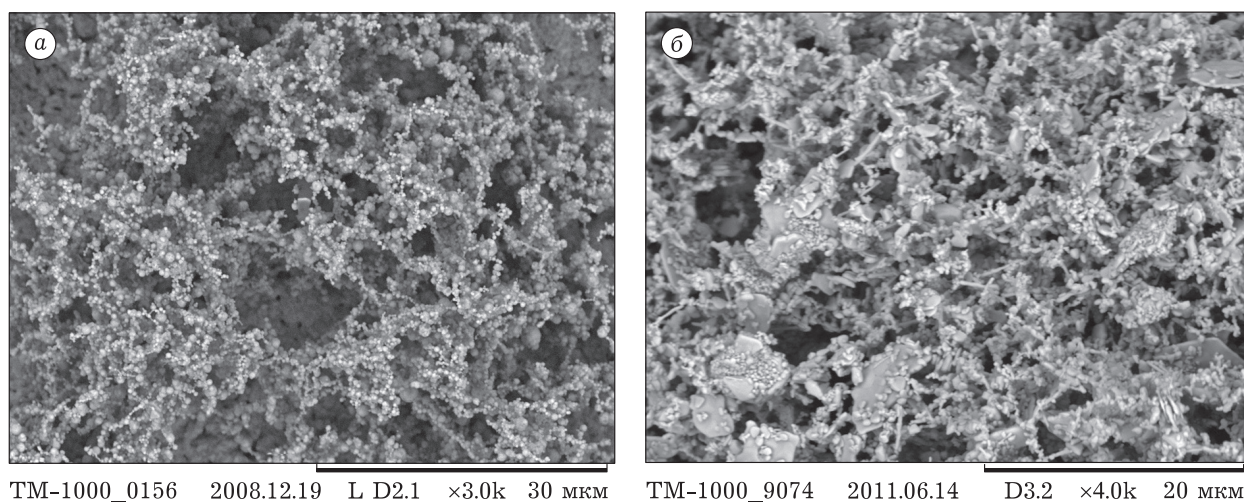


Рис. 5. Собранные в коллекторе тонких фракций в ЭМК порошки никеля (а) и серебра (б) с каркасной структурой низкой плотности.

булентности) и исполнения камеры генерации, но характерная величина составляет ~ 10 м/с.

3. Генерация газопылевой плазмы и её разделение наблюдается во всех типах материалов – диэлектриках, полупроводниках, металлах, включая серебро.

4. Увеличение объема камеры релаксации повышает производительность процесса сепарации при сохранении других параметров. Газопылевая плазма имеет своеобразное *давление*, падающее при удалении от зоны генерации и со временем из-за передачи избыточных зарядов в газовую среду эмиссией или взаимодействием с аэроионами.

5. Влияние газовой среды оказалось очень заметным. При высокой влажности процесс сепарации не идет, так как генерация газопылевой плазмы невозможна. При очень низкой влажности генерация аэрозоля максимально эффективна, однако релаксация заряда идет медленно – в основном через металлические поверхности из-за малой концентрации аэроионов. Существует оптимальная для производительности и качества сепарации влажность, которая зависит от природы материала и его дисперсности. Влияние паров полярных органических растворителей носит очень сложный характер.

6. Осаждение заряженных частиц в камере релаксации на электроды с напряженностью электрического поля 6 кВ/см не показало заметных различий, но в тех же условиях магнитные частицы осаждались преимущественно на постоянный магнит. Другими словами, влияние избыточных зарядов частиц на осаждение существенно меньше, чем их дипольных моментов. Этот вывод независимо подтверждается появлением

нитей дендритной формы длиной ~ 1 см из микронных частиц в камере релаксации и формированием при осаждении высокопористых каркасных структур с относительной плотностью $\geq 1-2\%$ (рис. 5) [32, 36]. Появление на частицах большого дипольного момента можно объяснить для кристаллических частиц – часть электронов эмиттирует из области удара, а часть уносится внутри твердого тела по дислокационному механизму. Однако большой дипольный момент наблюдается в том числе в бездислокационных частицах. По-видимому, дипольный момент формируется как в момент механического нагружения, так и в процессе коагуляции частиц в аэрозоле перед их осаждением (рис. 6).

7. При разделении смеси порошков инсулина с размерами кристаллов ~ 100 мкм и Fe_2O_3 с размерами частиц ~ 1 мкм в приемнике собра-

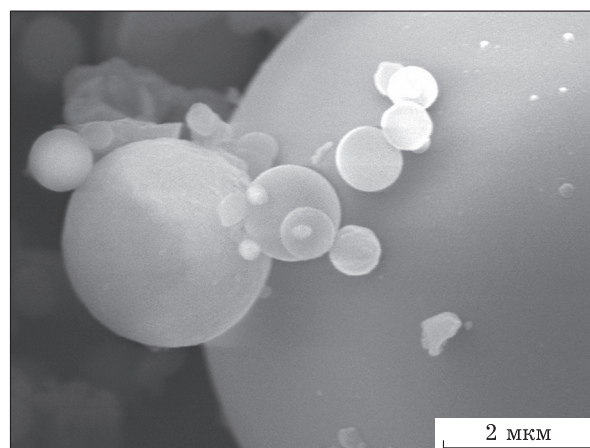


Рис. 6. Демонстрация коагуляции тонких частиц на образце стеклянных микросфер из золы уноса.

лись тонкие фракции обоих компонентов. Это можно понять, если преобладающим механизмом зарядки частиц является механоэмиссия электронов.

Приложения ЭМК

Возможно различное исполнение установок – выход плазмы вверх, выход плазмы вниз и даже во все стороны, что позволяет квалифицировать ЭМК как уникальную полифункциональную технику для переработки сухих порошковых мате-

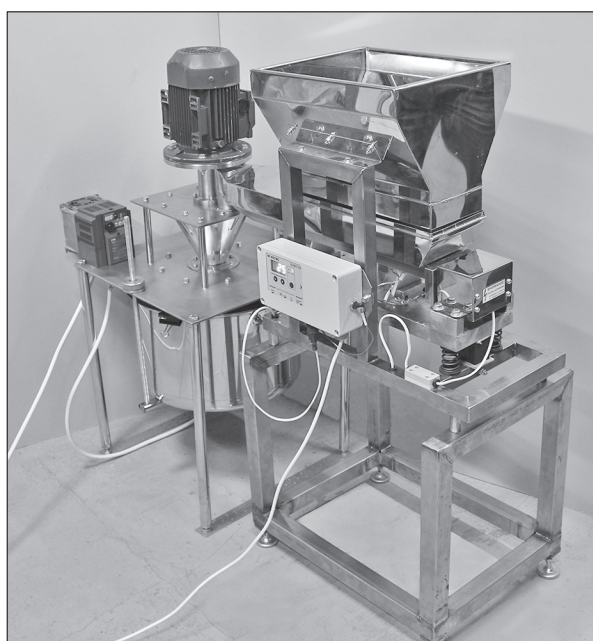


Рис. 7. Установка ЭМК для переработки шунгита – природного источника наноуглеродных материалов.

риалов. Наиболее важные особенности и характеристики, определяющие возможные приложения:

1. Комбинация различных опций в зависимости от исполнения – разделение по размерам, сепарация материалов по свойствам, измельчение, механическая активация поверхности, сфероидизация частиц пластичных материалов, гомогенизация, дезагрегация, создание особо плотных (в камере генерации) и высокопористых (в камере релаксации) покрытий.

2. Работа в закрытом объеме с контролируемой атмосферой, давлением и температурой, т. е. ЭМК является в полной мере экологически чистой техникой, позволяющей работать даже с опасными веществами.

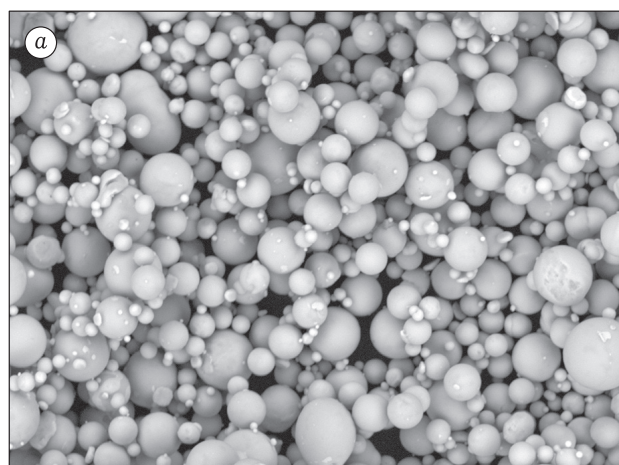
3. Работоспособность ЭМК для подавляющего числа материалов лежит в диапазоне размеров частиц от 100 нм до 100 мкм (рис. 7). ЭМК неэффективен в случае рыхлых и высокодисперсных агломерированных порошков из-за невозможности генерации аэрозоля ввиду сильной обратной агрегации. Для ряда систем введение в порошок крупных частиц активатора позволяет обеспечить генерацию аэрозоля.

4. Различные режимы работы – непрерывный, дискретный и дискретно-непрерывный.

5. Неограниченное количество фракций продукта.

6. ЭМК, благодаря регулируемой турбулентности и закрытому объему является лучшей техникой для обеспыливания материалов (рис. 8), после чего возможны реализация селективного разделения (рис. 9) и разработка аддитивных технологий [37–40].

7. Огромный диапазон по производительности – от 1 г образцов в дискретном режиме, что



TM-1000_2799 2009.09.30 D2.3 ×3.0k 30 мкм



TM-1000_2794 2009.09.30 D2.2 ×300 300 мкм

Рис. 8. Пример эффективного обеспыливания порошков олова на ЭМК: а – пылевая, б – крупная фракция.

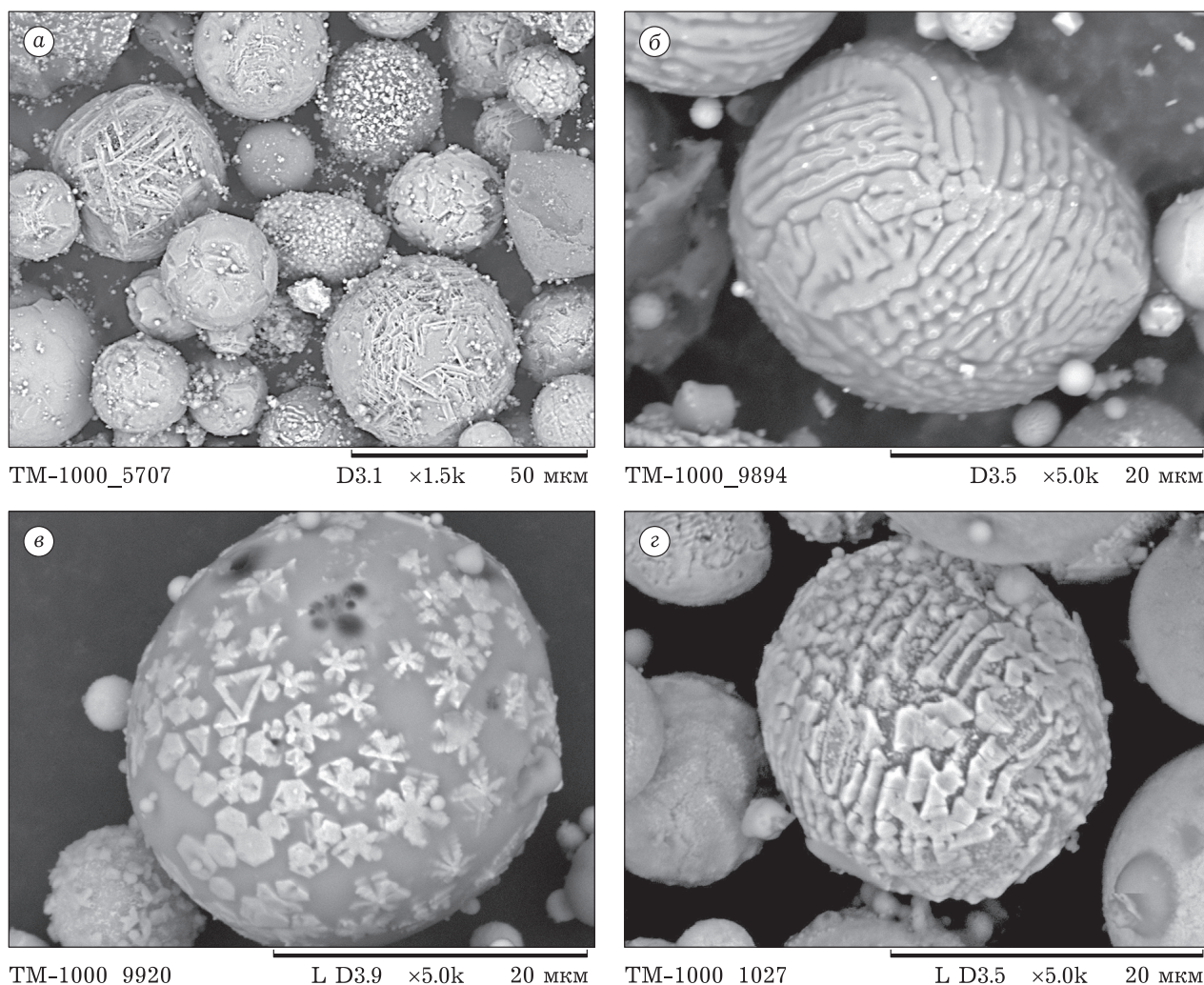


Рис. 9. Демонстрация селективного выделения магнитосфер с общим содержанием около 2 % на трибоэлектрическом сепараторе с магнитной опцией после удаления пыли из золы уноса на ЭМК: а – из бурогоугольной золы (Красноярск); из каменноугольной золы: б – Новосибирск, в – Китай, г – США.

крайне важно для научных исследований, до 5–10 т/ч в непрерывном производстве. Даже переработка пылевидного природного и техногенного сырья технически и экономически возможна на батарее из ЭМК с общими системами подачи сырья и сбора продуктов.

8. Относительно небольшое энергопотребление из-за совмещения функций на роторе.

9. Возможность исполнения крупных ЭМК как строительных конструкций с низкой стоимостью оборудования.

10. Совместимость с другими аппаратами в технологической линии.

По накопленному опыту и анализу рынка только техника ЭМК способна решить проблему утилизации с прибылью пылевидных техногенных отходов путем их комплексной переработки [38, 39], а также сухого обогащения природного сырья [40, 41]. С другой стороны, лабораторные

микросепараторы ЭМК в комбинации с планетарными мельницами позволяют разрабатывать новые композиционные наноматериалы и реализовать наноархитектурный подход в материаловедении [42–43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы механоэмиссии твердого тела явно недооцениваются научным сообществом. Значительная доля подведенной механической энергии к твердому телу идет на разделение заряда с последующими превращениями. Наблюдение интенсивных спектров электрон-дырочного ферромагнитного резонанса повышает достоверность многих обнаруженных слабых магнитных эффектов и заставляет внимательнее относиться к возможной механоэмиссии нейтронов. Связанное

с механоэмиссией образование в ЭМК динамического состояния – газопылевой плазмы – можно использовать для решения множества сложных прикладных задач, лежащих в диапазоне от дизайна наноматериалов с различной архитектурой до комплексной сухой переработки пылевидного сырья и отходов.

Автор выражает признательность РФФИ за поддержку ряда проектов (14-03-801, 09-03-00364, 06-03-32131 и др.), основанных на использовании ЭМК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 X Юбилейный Всесоюзный симпозиум по механоэмиссии и механохимии твердых тел. 24–26 сентября 1986 г., Ростов-на-Дону. Тезисы докладов (под ред. Б. В. Дерягина). М. 1986. 234 с.
- 2 Кротова Н. А., Карасев В. В., Дерягин Б. В. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 83. С. 777–780.
- 3 Carpinteri A., Lacidogna G. // Convegno Nazionale IGF XX, Torino 24–26 giugno 2009. ISBN 978-88-95940-25-0.
- 4 Высоцкий В. И., Корнилова А. А. Ядерный синтез и трансмутация изотопов в биологических системах. М.: Мир, 2003. 161 с.
- 5 Болдырев В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 100 с.
- 6 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979. 305 с.
- 7 Зырянов В. В. Тез. докл. 3 Семинара “УДА-технология”, Тамбов, 1984. С. 23.
- 8 Зырянов В. В. Механохимические явления в оксидных системах: дисс... докт. хим. наук. Новосибирск., 2000. 314 с.
- 9 Власова М. В., Казакей Н. Г. ЭПР в механически разрушенных твердых телах. Киев: Наукова Думка, 1979. 198 с.
- 10 Зырянов В. В., Исакова О. Б. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. В. 3. С. 50–53.
- 11 А.с. СССР 1375328. Б. И. 1988. No. 7.
- 12 Zyryanov V. V. // Interferam. 2003. V. 52. No. 1. P. 22–27.
- 13 Зырянов В. В., Уваров Н. Ф., Улихин А. С., Костровский А. Г., Бохонов Б. Б., Иванов В. П., Садыков В. А., Титов А. Т., Пайчадзе К. С. // Неорган. Матер. 2009. Т. 45, № 1. С. 94–101.
- 14 Зырянов В. В. // Неорган. Матер. 2005. Т. 41, №4. С. 450–464.
- 15 Zyryanov V. V. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77, No. 2. P. 105–135.
- 16 Зырянов В. В., Ляхов Н. З., Болдырев В. В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258, № 2. С. 394–397.
- 17 Кротова Н. А., Линке Э., Хрусталева Ю. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208, № 1. С. 138–141.
- 18 Зырянов В. В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. В. 6, № 19. С. 9–13.
- 19 Zyryanov V. V. Abstracts IX AMPERE Summer School. 20–26.09.1987. Novosibirsk, 1987. P. 158.
- 20 Zyryanov V. V. Abstracts XXIV Congress AMPERE “Magnetic resonance and related phenomena”. Poznan, 1988. В–109.
- 21 Зырянов В. В. Тез. докл. 5 Всесоюзного Совещания “Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела”. Черноголовка, 1990. С. 108–109.
- 22 Зырянов В. В. Труды Всерос. конф. “Химия твердого тела и новые материалы”. Екатеринбург, 1996. Т. 2. С. 277–278.
- 23 Зырянов В. В., Политов А. А. // Хим. уст. разв. 1999. № 1. С. 39–47.
- 24 Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
- 25 Sharp E. J., Avery D. A. // Phys. Rev. 1967. V. 158, No. 2. P. 511–514.
- 26 Косевич А. М., Шкловский В. А. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55, № 3. С. 1131–1141.
- 27 Головин Ю. И. Магнитоупругость твердых тел. М.: Издательство Машиностроение–1, 2003. 108 с.
- 28 Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C. N. R. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. 161306(R). doi: 10.1103/PhysRevB.74.161306.
- 29 А.с. СССР № 1422480, 1988.
- 30 А.с. СССР № 1403439, 1988.
- 31 Цытович В. Н. // УФН. 2007. Т. 177, № 4. С. 427–472.
- 32 Зырянов В. В., Зырянов Д. В., Садыков В. А. // Росс. нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 5–6. С. 68–76.
- 33 Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. М.: Мир, 1987. 278 с.
- 34 Onischuk A. A., di Stasio S., Strunin V. P., Karasev V. V., Baklanov A. M., Panfilov V. N. // J. Aerosol Sci. 2000. V. 31. P. S948–S949.
- 35 Onischuk A. A., di Stasio S., Karasev V. V., Strunin V. P., Baklanov A. M., Panfilov V. N. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 10426–10434.
- 36 Зырянов В. В., Матвиенко А. А. // Хим. уст. разв. 2009. Т. 17, № 6. С. 559–565.
- 37 Зырянов В. В. // Наука – производству. 2002. Т. 2. С. 52.
- 38 Зырянов В. В., Зырянов Д. В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: Маска, 2009. 320 с.
- 39 Zyryanov V. V., Zyryanov D. V. // J. Environ. Protect. 2010. Vol. 1. P. 293–301. doi:10.4236/jep.2010.13035.
- 40 Зырянов В. В., Ковалевский В. В., Петров С. А., Матвиенко А. А. // Неорган. Матер. 2012. Т. 48, № 11. С. 1234–1242.
- 41 Зырянов В. В. Материалы X Междунар. научно-практ. конф. “Оборудование для обогащения рудных и нерудных материалов. Технологии обогащения”. Новосибирск, 2013. С. 129–135.
- 42 Зырянов В. В., Матвиенко А. А., Булина Н. В., Улихин А. С., Попов М. П. // Хим. уст. разв. 2016. № 2. С. 141–147. <http://dx.doi.org/10.15372/KhUR20160204>.
- 43 Zyryanov V. V. Book of Abstracts IX International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical processes”, Novosibirsk, June 25–30, 2017. P. 98.