

01;05;12

Модель размола порошков

© А.С. Курлов, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступило в Редакцию 26 октября 2010 г.)

Предложена модель размола порошков, устанавливающая связь между приложенной энергией и средним размером D частиц порошка. Показано, что энергия при размоле расходуется на разрыв межатомных связей в кристаллических частицах и на создание дополнительной поверхности при измельчении порошка. Возникновение микронапряжений ε замедляет измельчение порошка. При прочих равных условиях средний размер частиц D после размола тем меньше, чем больше продолжительность размола t и чем меньше размер частиц исходного порошка и его масса M . Проведено сопоставление модели с экспериментом, выполненным на порошке карбида вольфрама WC.

Введение

Изучению прочности и механического разрушения твердого тела посвящено много оригинальных и обобщающих работ (см., например, [1–9]), в которых основное внимание уделено описанию и анализу теории прочности и механизма разрушения (кинетика разрыва межатомных связей при упругой деформации, образование и рост трещин, релаксация напряжений и т.д.). Разрушение твердого тела в результате длительных механических деформаций сжатия, сдвига, изгиба сводится к его постепенному диспергированию, измельчению до порошкообразного состояния. Размер частиц порошка в зависимости от величины приложенной энергии может соответствовать микро- или нанометровому диапазону. Механическое измельчение порошков оказалось одним из эффективных и производительных методов получения различных веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии и широко используется в современном физическом материаловедении [10–13]. Механический размол (ball milling) позволяет достаточно просто получать нанокристаллические порошки [6,12,14] с размером частиц менее 20.

Изучение механического размола до сих пор выполняется на эмпирическом уровне, хотя в литературе имеются несколько моделей размола [7,15,16]. Согласно [7], при механическом истирании порошков деформация локализуется в полосах сдвига с высокой плотностью дислокаций. Дислокационная модель [15] базируется на предположении о том, что для каждого материала (вещества) существует некоторый минимальный размер D_{\min} частиц, который не может быть достигнут при размоле [17,18]. Согласно [15,17], размер D_{\min} определяется равновесием между возникновением дислокационной структуры при размоле и ее релаксацией при достижении определенного уровня напряжений вследствие аннигиляции и рекомбинации дислокаций в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна. В модели [15] учитываются также данные [17,18] о том, что размер частиц металлов, получаемых при размоле в одинаковых

условиях, обратно пропорционален температуре плавления T_{melt} , модулям сдвига и всестороннего сжатия G и K_c . Однако модель [15] лишь описывает имеющиеся экспериментальные результаты и постулирует зависимость D_{\min} от некоторых свойств материала (твердости, модуля сдвига, энергии активации миграции вакансий), но не устанавливает связь энергии или продолжительности размола с величиной размера частиц, достигнутого размолом. Авторы [16] на основе дифракционных данных описывали размерное распределение частиц порошка и оценивали степень его измельчения, не пытаясь предложить какую-либо предсказательную модель. Зависимость размера частиц нанокристаллических порошков от параметров размола была кратко рассмотрена в работе [19]. В целом в литературе нет моделей, устанавливающих связь между размером частиц получаемых нанокристаллических порошков и затраченной на размол энергией, а также учитывающих размер частиц и массу исходного порошка, его физические свойства.

В данной работе предложена модель механического размола порошков до частиц меньшего размера и рассмотрена ее применимость для оценки размера частиц полученного порошка как функции приложенной энергии, массы M исходного порошка и размера его частиц.

Модель размола

Рассмотрим исходный порошок с частицами, имеющими средний линейный размер D_{in} . Объем частицы исходного порошка и площадь ее поверхности равны $V_{\text{in}} = f_v D_{\text{in}}^3$ и $S_{\text{in}} = f_s D_{\text{in}}^2$, где f_v и f_s — формфакторы объема и площади поверхности (коэффициенты пропорциональности, зависящие от формы тела). Для сферических частиц формфакторы равны $f_v = \pi/6$ и $f_s = \pi$, откуда $f_s/f_v = 6$; для кубических частиц $f_v = 1$ и $f_s = 6$, поэтому тоже $f_s/f_v = 6$; для частиц в виде тонких пластинок $f_s/f_v \approx 2$. Если в первом приближении частицы исходного и размолотого порошков одинаковы по форме (или распределение частиц по форме в

исходном и размолотом порошках одинаково), то f_s/f_v есть постоянная величина.

Пусть исходный порошок имеет плотность d и его масса равна M , тогда число частиц исходного порошка равно $M/dV_{in} = M/(df_v D_{in}^3)$. Согласно [8], при разрушении твердого тела энергия расходуется на совершение работы по разрыву межатомных связей в кристалле и на создание дополнительной поверхности, возникающей при раскалывании кристаллических частиц. С учетом этого энергию E_{mill} , расходуемую на размол, можно представить как

$$E_{mill} = \frac{M}{df_v D_{in}^3} (E_{rupt} + E_{surf}), \quad (1)$$

где E_{rupt} — энергия, расходуемая на разрыв межатомных связей в одной частице исходного порошка, E_{surf} — энергия, расходуемая на создание дополнительной поверхности при измельчении одной частицы исходного порошка.

При размоле одной частицы исходного порошка образуется $n = D_{in}^3/D^3$ меньших частиц со средним линейным размером D , объемом и площадью поверхности одной частицы $f_v D^3$ и $f_s D^2$. Площадь поверхности всех частиц, возникших при размоле, равна $S = n f_s D^2 = f_s D_{in}^3/D$, а увеличение площади поверхности $\Delta S = S - S_{in} = f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/D$.

Раскалывание кристалла происходит по плоскостям скольжения. Пусть площадь плоскости скольжения, приходящейся на одну элементарную ячейку рассматриваемого кристалла, равна s_f , тогда число плоскостей, по которым произошло раскалывание, равно $\Delta S/s_f$. Если через каждую плоскость скольжения, отнесенную к элементарной ячейке, проходило q межатомных связей с энергией u , то энергия, затраченная на разрыв связей при измельчении одной частицы исходного порошка, равна

$$E_{rupt} = qu \Delta S/s_f = qu f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/s_f D. \quad (2)$$

Приращение поверхностной энергии, связанное с увеличением площади поверхности частиц на величину ΔS , равно $\Delta E_s = \gamma \Delta S$, где γ — удельная (приходящаяся на единицу площади границы раздела) избыточная энергия, обусловленная неупорядоченной сеткой краевых дислокаций. Согласно [8,20], энергия E_{surf} , затраченная на создание дополнительной поверхности, возникающей при раскалывании кристаллических частиц, в сотни раз больше, чем приращение ΔE_s поверхностной энергии, т.е. $E_{surf} = \beta \Delta E_s = \beta \gamma \Delta S$, где β — коэффициент пропорциональности, поэтому

$$E_{surf} = \beta \gamma \Delta S = \beta \gamma f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/D. \quad (3)$$

При размоле, как и других методах механической деформации, границы частиц или зерен (т.е. границы раздела) являются неравновесными. Авторы [21] предложили модель неравновесных границ, учитывающую наличие в них хаотических ансамблей внесенных

зернограничных дислокаций. Это позволило получить выражение для величины среднеквадратичной деформации и оценить избыточную энергию границ раздела, непосредственно связанную с появлением полей упругих напряжений. В частности, было получено выражение для удельной избыточной энергии границ раздела γ , создаваемой хаотичной сеткой краевых дислокаций, имеющих вектор Бюргерса $\mathbf{b} = (\pm b, 0, 0)$:

$$\gamma = \frac{G b^2 \rho \ln(D_{in}/2b)}{4\pi(1-\nu)}. \quad (4)$$

В (4) величины G и ν — модуль сдвига и коэффициент Пуассона вещества, $\rho \approx \rho_v D/3$ и ρ_v — линейная и объемная плотность дислокаций.

Согласно [22], объемная плотность дислокаций, хаотически распределенных в теле зерна, равна среднему геометрическому от плотности дислокаций $\rho_D = 3/D^2$, связанных с размером D зерна, и плотности дислокаций $\rho_s = C \varepsilon^2/b^2$, связанных с микронапряжениями ε , т.е.

$$\rho_v = (\rho_D/\rho_s)^{1/2}. \quad (5)$$

С учетом (5) линейная плотность дислокаций ρ равна

$$\begin{aligned} \rho &\approx \rho_v D/3 = [(3/D^2)(C \varepsilon^2/b^2)]^{1/2} D/3 \\ &= \sqrt{3C} \varepsilon/3b, \end{aligned} \quad (6)$$

где C — постоянная для данного вещества величина, лежащая в пределах от 2 до 25 [22].

Записав удельную избыточную энергию γ (4) с учетом (6) и подставив ее в формулу (3), найдем энергию E_{surf} , затраченную на создание дополнительной поверхности при измельчении кристаллической частицы:

$$\begin{aligned} E_{surf} &= \beta \gamma f_s D_{in}^2 (D_{in} - D)/D \\ &= \frac{\sqrt{3C} \beta f_s}{12\pi} \frac{G b D_{in}^2 (D_{in} - D) \ln(D_{in}/2b)}{(1-\nu)} \frac{\varepsilon}{D}. \end{aligned} \quad (7)$$

После подстановки (2) и (7) в (1) получим формулу, связывающую энергию размола E_{mill} со средним размером частиц D , получаемых в результате размола:

$$\begin{aligned} E_{mill} &= \frac{M f_s}{d f_v} \frac{(D_{in} - D)}{D D_{in}} \\ &\times \left[\frac{12\pi(1-\nu)qu + \sqrt{3C} \beta G b s_f \varepsilon \ln(D_{in}/2b)}{12\pi(1-\nu)s_f} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Как видно из выражения (8), при размоле наряду с уменьшением размера частиц, т.е. измельчением, в частицы вносятся микронапряжения.

Для конкретного вещества величины d , f_s , f_v , q , u , C , β , G , ν , b , s_f фиксированы, энергия размола пропорциональна продолжительности размола t , а размер частиц и микронапряжения являются функциями

продолжительности размола t и массы порошка M , поэтому выражение (8) можно преобразовать к виду

$$E_{\text{mill}}(t) = M[D_{\text{in}} - D(t, M)] \times [A + B\varepsilon(t, M) \ln(D_{\text{in}}/2b)]/D(t, M)D_{\text{in}}, \quad (9)$$

откуда

$$D(t, M) = \frac{M[A + B\varepsilon(t, M) \ln(D_{\text{in}}/2b)]}{E_{\text{mill}}(t) + M[A + B\varepsilon(t, M) \ln(D_{\text{in}}/2b)]/D_{\text{in}}}, \quad (10)$$

где $A = (f_s/f_v)qu/s_f d$, $B = (f_s/f_v)\sqrt{3C}\beta Gb/[12\pi \times (1-\nu)d]$ — некоторые постоянные, характерные для данного вещества. Формула (10) удовлетворяет краевому условию $D(0, M) = D_{\text{in}}$, так как в начальный момент времени $t = 0$ энергия размола $E_{\text{mill}}(0) = 0$ и микронапряжения $\varepsilon(0, M) = 0$. Как видно из (10), возникновение микронапряжений ε замедляет измельчение порошка. Формула (10) является основным выражением модели размола, устанавливающей средний размер частиц порошка как функцию приложенной энергии размола $E_{\text{mill}}(t) \sim kt$. В зависимости от конструкции размольного устройства (высокоэнергетические планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, дезинтеграторы) и механики движения мелющих тел коэффициент k в энергии размола $E_{\text{mill}}(t)$ будет иметь разный вид.

При известном начальном размере D_{in} частиц и фиксированной продолжительности времени размола t зависимость D частиц размолотого порошка от массы M (величины загрузки) исходного вещества описывается функцией

$$D(t = \text{const}, M) = D_{\text{in}}M/(KM + M), \quad (11)$$

где

$$K = \frac{E(t = \text{const})}{A + B[\ln(D_{\text{in}}/2b)]\varepsilon(t = \text{const}, M)}$$

— постоянная величина для заданного времени t . Таким образом, чем меньше масса загруженного вещества при одинаковой продолжительности размола, тем меньше размер частиц полученного порошка.

Величина микронапряжений $\varepsilon = \Delta l/l \equiv \Delta d/d$ характеризует усредненную по объему кристалла однородную деформацию, т.е. относительное изменение Δd межплоскостного расстояния d в сравнении с идеальным кристаллом. В соответствии с законом Гука в общем случае $\Delta l/l = \sigma/E$. Разрушение начинается при достижении критической величины напряжения σ_{max} , равной прочности вещества при данном виде деформации, поэтому $\varepsilon_{\text{max}} = \sigma_{\text{max}}/E$, где E — соответствующий модуль упругости. Микронапряжения ε меняются от нуля при $t = 0$ до предельной величины ε_{max} , при превышении которой разрушается кристаллическая решетка размалываемого вещества, а при одинаковой продолжительности размола величина микронапряжений тем меньше, чем больше масса размалываемого вещества. С учетом этого

зависимость микронапряжений ε от продолжительности размола t и массы вещества M можно описать функцией

$$\varepsilon(t, M) = \varepsilon_{\text{max}}[t/(t + \tau)][M/(M + p)] \equiv (\sigma_{\text{max}}/E)[t/(t + \tau)][M/(M + p)],$$

где τ и p — нормирующие параметры.

Построим теоретическую зависимость среднего размера частиц D от продолжительности размола t и массы M измельчаемого вещества на примере карбида вольфрама WC.

Гексагональный (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбид вольфрама WC с периодами элементарной ячейки $a = 0.29060$ и $c = 0.28375$ nm имеет плотность $d = 15.8$ g · cm⁻³, модуль всестороннего сжатия $K_c = 630$ GPa, модуль сдвига $G = 274$ GPa, предел прочности при сжатии $\sigma_c \approx 2.7$ GPa и коэффициент Пуассона $\nu = 0.31$ [23,24]. С учетом этого для WC предельная величина микронапряжений лежит в интервале $0.0045 < \varepsilon_{\text{max}} < 0.01$. Электронно-микроскопическое исследование образования дислокаций при пластической деформации WC [25] показало, что в нем основной системой скольжения является $\{10\text{-}10\}\langle 0001 \rangle$, т.е. деформация по плоскости $\{10\text{-}10\}$ в направлении $\langle 0001 \rangle$. Кроме того, в этой же плоскости $\{10\text{-}10\}$ возможно скольжение в направлениях $\langle 11\text{-}23 \rangle$ и $\langle 2\text{-}1\text{-}10 \rangle$. С учетом периодов a и c элементарной ячейки WC для гексагонального карбида вольфрама $s_f \approx 0.084$ nm². Векторы Бюргерса, соответствующие скольжению в указанных направлениях, равны $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$, $(1/3)\langle 11\text{-}23 \rangle$ и $(1/3)\langle 2\text{-}1\text{-}10 \rangle$ и для гексагонального WC по абсолютной величине составляют $b \approx 0.28\text{--}0.29$ nm [25].

Величину qu можно оценить из энергии атомизации E_{at} . Элементарная ячейка карбида вольфрама включает одну формульную единицу WC и имеет 6 граней, поэтому $qu \sim E_{\text{at}}/6N_A$ (N_A — число Авогадро). Энергия атомизации гексагонального карбида WC, определенная из термодинамических данных [23,26–28], равна $E_{\text{at}} = 1600 \pm 50$ kJ · mol⁻¹, поэтому $qu = 4.43 \cdot 10^{-19}$ J. С учетом этих значений при $f_s/f_v = 6$, $C = 18$ и $\beta = 100$ для гексагонального карбида вольфрама постоянные $A = 0.002$ и $B = 0.85$ J · m · kg⁻¹ [19].

Анализ механики движения мелющих шаров, выполненный ранее [29] на примере высокоэнергетической планетарной шаровой мельницы PM-200 Retsch, показал, что при одинаковых условиях размола энергия, расходуемая на измельчение порошка, пропорциональна кубу угловой скорости вращения мельницы, ω^3 , и продолжительности размола t , т.е. $E_{\text{mill}}(t) = \kappa\omega^3 t$, где $\kappa \approx 0.0015$ kg · m².

Зависимость $D_{\text{theor}}(t, M)$, рассчитанная по формуле (10) с учетом теоретически найденных параметров A и B при $\varepsilon_{\text{max}} = 0.008$, угловой скорости вращения $\omega = 8.33$ s⁻¹ и исходном размере частиц карбида вольфрама $D_{\text{in}} = 6000$ nm, показана на рис. 1. Видно, что размер D частиц после размола тем меньше, чем больше продолжительность размола t , меньше масса M

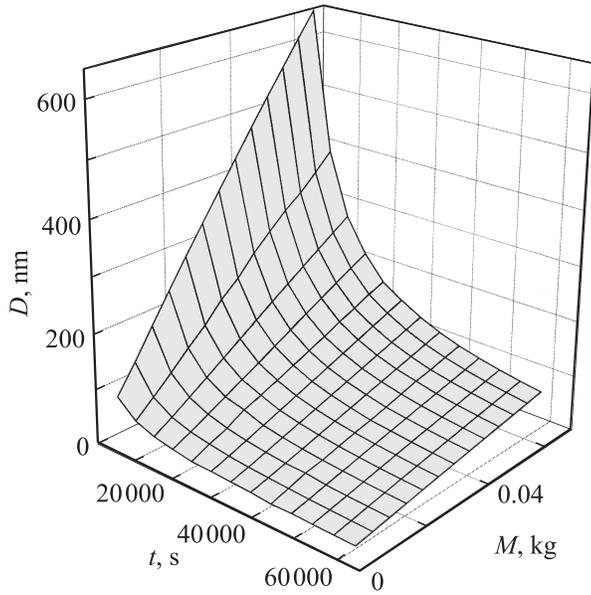


Рис. 1. Теоретическая зависимость $D(t, M)$ размера частиц порошка карбида вольфрама от массы M исходного порошка и продолжительности размола t .

размалываемого порошка и меньше размер D_{in} частиц исходного порошка. Быстрое уменьшение размера частиц происходит на начальном этапе, когда продолжительность размола t не превышает 10 000 с. При дальнейшем увеличении длительности размола и фиксированной массе M зависимость $D(t, M)$ асимптотически стремится к некоторому предельному значению.

Сопоставление эксперимента и модели

Для сравнения предлагаемой модели с экспериментом был изучен размол исходного крупнозернистого (со средним размером частиц $D_{in} \approx 6 \mu\text{m}$) порошка карбида вольфрама до нанокристаллического (с размером частиц до 10 nm) состояния.

Размол проводили в планетарной шаровой мельнице РМ-200 Retsch. Как уже было отмечено, при одинаковых условиях размола энергия, расходуемая на измельчение порошка, равна $E_{\text{mill}}(t) = \kappa\omega^3 t$ [29], где

$$\kappa = 8\pi^3 a_k N_b m (R_c^2 + r^2)^{1/2} R_c \frac{64 - 3(r/R_c)^4}{64 - 16(r/R_c)^2}$$

— параметр, характерный для данной мельницы, ω — угловая скорость вращения мельницы, R_c — радиус окружности, по которой движется ось стакана, r — внутренний радиус стакана, N_b — количество мелющих шаров, m — масса каждого шара, a_k — коэффициент, показывающий, какая часть энергии расходуется на размол порошка.

При дроблении и размоле большая часть энергии расходуется на упругую деформацию мелющей системы,

т.е. на взаимодействие мелющих тел со стенками размольной камеры, а на размол порошка идет менее 3–5% общей кинетической энергии [7,10], поэтому $a_k \ll 1$. Для мельницы РМ-20 Retsch $R_c = 0.075 \text{ m}$, $r = 0.0225 \text{ m}$, общая масса мелющих шаров $N_b m = 0.1 \text{ kg}$; если принять $a_k = 0.01$, то коэффициент $\kappa \approx 0.0015 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$.

С учетом $E_{\text{mill}}(t) = \kappa\omega^3 t$ и зависимости микронапряжений ε от продолжительности размола t и массы вещества M формулу (10) можно записать в следующем виде:

$$D(t, M) = \frac{M \{A+B [\ln(D_{in}/2b)] \varepsilon_{\text{max}} [t/(t+\tau)] [M/(M+p)]\}}{\kappa\omega^3 t + M \{A+B [\ln(D_{in}/2b)] \varepsilon_{\text{max}} [t/(t+\tau)] [M/(M+p)]\}} / D_{in} \quad (12)$$

Размол происходил в автоматическом режиме со скоростью вращения $\omega = 8.33 \text{ s}^{-1}$ с изменением направления вращения через каждые 15 min и остановкой на 5 s между изменениями направления вращения. Общая масса мелющих шаров была равна $\sim 100 \text{ g}$, количество шаров $N_b \sim 450$ штук. Размол вели с добавлением от 5 до 15 ml изопропилового спирта, после размола порошки высушивали. Величина загрузки M , т.е. масса порошка, взятого для размола, в разных опытах составляла 10, 20, 25 и 33.3 g.

Средний размер $\langle D \rangle$ частиц (более точно — средний размер областей когерентного рассеяния) и величину микронапряжений ε в размолотых порошках карбида вольфрама определяли рентгеновским методом по уширению дифракционных отражений. Дифракционные измерения проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга-Брентано в интервале углов 2θ от 10° до 140° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем экспозиции 2 s в точке в излучении $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта.

В дифракционном эксперименте средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния равен $\langle D \rangle = \lambda / [\cos \theta \beta_d(2\theta)]$, где $\beta_d(2\theta)$ — размерное уширение дифракционных отражений, λ — длина волны излучения, θ — угол рассеяния [12,31]. Для оценки уширения в специальном дифракционном эксперименте на гексабориде лантана LaB_6 (NIST Standart Reference Powder 660a) нашли инструментальную функцию разрешения дифрактометра Shimadzu XDR-7000, равную $FWHM_R(2\theta) = (u \text{tg}^2 \theta + v \text{tg} \theta + w)^{1/2}$ с параметрами $u = 0.00618$, $v = -0.00457$ и $w = 0.00778$. Уширение находили как $\beta(2\theta) = \sqrt{FWHM_{\text{exp}}^2 - FWHM_R^2}$, сравнивая экспериментальную ширину $FWHM_{\text{exp}}$ отражений WC с инструментальной функцией разрешения $FWHM_R$.

Размерное и деформационное уширения разделяли и средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния и величину микронапряжений ε находили методом Вильямсона–Холла [12,31,32], используя зависимость приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta] / \lambda$ отражений (hkl) от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta) / \lambda$.

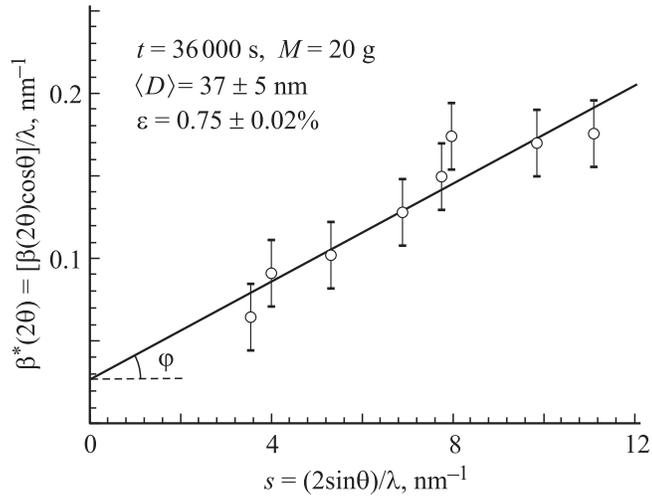


Рис. 2. Оценка среднего размера частиц $\langle D \rangle$ и микронапряжений ε в нанокристаллическом порошке карбида вольфрама, полученном в течение 10 h высокоэнергетического размола 20 g исходного порошка: $D = 37 \pm 5$ nm, $\varepsilon = 0.75 \pm 0.02\%$.

В этом случае средний размер D находят экстраполяцией зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ от величины вектора рассеяния s на значение $s = 0$, т.е. $\langle D \rangle = 1/\beta^*(2\theta) = \lambda/[\cos\theta\beta(2\theta)]$ при $\theta = 0$, так как $\beta(2\theta)|_{\theta=0} \equiv \beta_d(2\theta)$. Величина микронапряжений ε характеризует относительное изменение межплоскостного расстояния и ее в относительных единицах находят из угла наклона φ прямой, аппроксимирующей зависимость β^* от s , по формуле

$$\varepsilon = \left\{ \frac{\beta^*(2\theta)}{2s} \right\} \equiv \frac{(\operatorname{tg} \varphi)}{2}.$$

В качестве примера на рис. 2 показана оценка среднего размера $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния после 10 h размола 20 g исходного порошка WC: $\langle D \rangle = 37 \pm 5$ nm, а величина микронапряжений составляет $\varepsilon = 0.0075 \pm 0.0002$, или $0.75 \pm 0.02\%$.

Распределение частиц по размеру в нанопорошке карбида вольфрама WC, полученном механическим высокоэнергетическим размолом, определяли также на лазерном анализаторе Laser Scattering Particle Distribution Analyzer HORIBA-Laser LA-920. По этим данным, наименьший размер частиц в нанопорошке WC составляет ~ 80 nm, а половина всех частиц имеет размер менее 170 nm. Это означает, что частицы нанопорошка агломерированы. То, что размолотый порошок легко агломерируется, следует из данных сканирующей электронной микроскопии: согласно им, размер агломератов составляет от 0.1 до 0.4 μm .

В целом оценки среднего размера частиц по уширению дифракционных отражений в нанопорошке карбида вольфрама качественно согласуются с данными электронной микроскопии и размерного распределения. Дифракционное определение дает меньший размер частиц,

так как в микроскопическом и лазерном методах оценивается размер не отдельных частиц, а их агломератов. Заметим также, что дифракционный метод является объемным и потому определяет размер частиц, усредненный по всему объему. Кроме того, в дифракционном методе наряду с размером частиц количественно определяется величина микронапряжений, что нельзя сделать другими методами.

Экспериментальные зависимости среднего размера D частиц порошка WC и микронапряжений ε от продолжительности t размола и массы M исходного порошка показаны на рис. 3. Как видно, при использованных параметрах размола быстрое уменьшение размера частиц и рост микронапряжений происходят в первые 100–150 min.

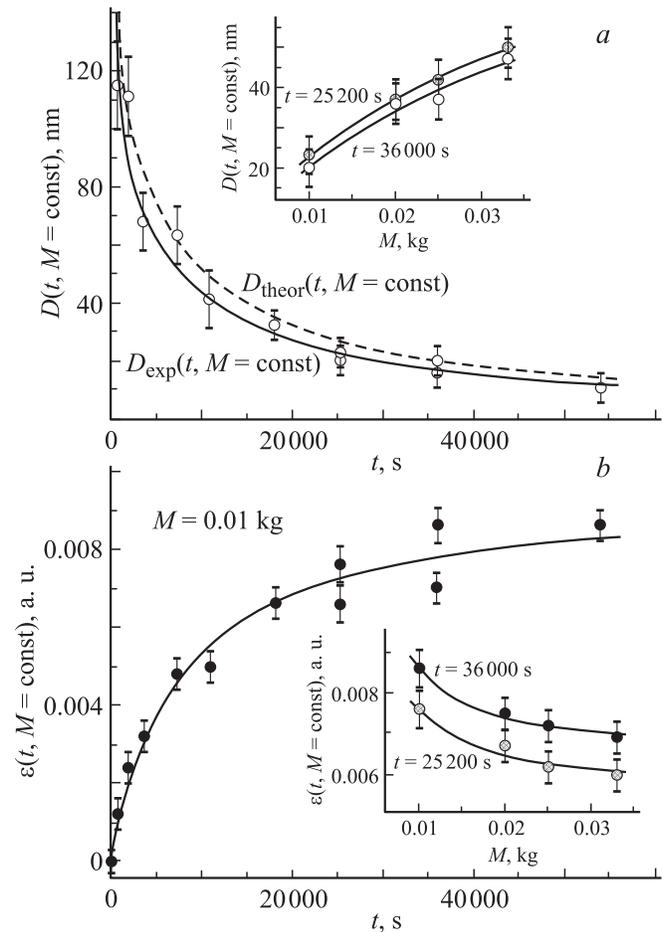


Рис. 3. Зависимости среднего размера частиц D (○) и микронапряжений ε (●) от продолжительности высокоэнергетического размола t и массы M исходного крупнозернистого порошка WC в планетарной шаровой мельнице PM-200 Retsch (масса шаров 100 g, скорость вращения 8.33 s^{-1}). Экспериментальные данные по размеру частиц D_{exp} аппроксимированы функцией (13) с параметрами $a_D = 0.00199$ и $b_D = 7.6514 \text{ m} \cdot \text{s}/\text{kg}$ (при измерении ε в а.е.). Изменение микронапряжений описано эмпирической зависимостью $\varepsilon(t, M) = \varepsilon_{\text{max}}[t/(t + \tau)][M/(M + p)]$, где $\varepsilon_{\text{max}} = 0.007842$, $\tau = 7335$ s и $p = -0.00164$ kg. Теоретическая зависимость $D_{\text{theor}}(t)$ показана пунктиром.

При дальнейшем увеличении длительности размола зависимости $D(t)$ и $\varepsilon(t)$ асимптотически приближаются к некоторым предельным значениям. Уменьшение величины загрузки M исходного вещества при одинаковой продолжительности размола сопровождается уменьшением размера частиц и ростом микронапряжений.

При одинаковой угловой скорости вращения ω соотношение (12) приобретает вид

$$D(t, M) = \frac{M[a_D + b_D \varepsilon(t, M)]}{t + M[a_D + b_D \varepsilon(t, M)]/D_{in}}, \quad (13)$$

где

$$b_D = B/\kappa\omega^3 = [B \ln(D_{in}/2b)]/\kappa\omega^3 \\ = \sqrt{3C} (f_s/f_v)\beta G b \ln(D_{in}/2b)/[12\pi(1-\nu)d\kappa\omega^3]$$

и

$$a_D = A/\kappa\omega^3 = (f_s/f_v)qu/(s_f d\kappa\omega^3).$$

При $\kappa \approx 0.0015 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, угловой скорости вращения $\omega = 8.33 \text{ s}^{-1}$ и исходном размере частиц $D_{in} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ из теоретической оценки величин A и B следует, что $a_D = 0.00232 \text{ m} \cdot \text{s/kg}$ и $b_D = 9.0899 \text{ m} \cdot \text{s/kg}$.

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные $D_{\text{exp}}(t, M = \text{const})$ хорошо аппроксимируются функцией (13) с параметрами $a_D = 0.00199 \text{ m} \cdot \text{s/kg}$ и $b_D = 7.6514 \text{ m} \cdot \text{s/kg}$ (при измерении ε в а.е.). Согласие теоретически оцененных параметров a_D и b_D со значениями, найденными из эксперимента, вполне удовлетворительное. Микронапряжения ε (а.е.) описаны эмпирической зависимостью $\varepsilon(t, M) = \varepsilon_{\text{max}}[t/(t + \tau)][M/(M + p)]$, где $\varepsilon_{\text{max}} = 0.007842$, $\tau = 7335 \text{ s}$ и $p = -0.00164 \text{ kg}$.

Зависимость $D_{\text{theor}}(t, M = \text{const})$ (рис. 3), найденная по формуле (13) с учетом теоретических значений параметров a_D и b_D , лежит несколько выше экспериментальной зависимости. Наблюдаемое расхождение эксперимента и расчета обусловлено приближенной оценкой величины qu и эмпирических коэффициентов a , f_s/f_v , C и β .

Заключение

Предложенная модель механического размола порошков позволяет перейти от эмпирического подбора условий размола к теоретическому определению параметров размола исходя из физических характеристик исходного порошка. Модель размола применима к однофазным твердым веществам. В случае порошковых смесей нужно специальным образом учитывать их многофазность.

Работа поддержана проектом РФФИ № 10-03-00023а, совместным проектом № 09-С-3-1014 Уральского и Сибирского отделений РАН и проектом ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН № 00-3-11-УТ.

Список литературы

- [1] Журков С.Н., Нарзулаев Б.Н. // ЖТФ. 1953. Т. 23. Вып. 10. С. 1677–1689.
- [2] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // УФН. 1972. Т. 106. № 2. С. 193–228.
- [3] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [4] Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769–1789.
- [5] Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович В.А., Белоус О.А. // Порошк. металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.
- [6] Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.
- [7] Fecht H.-J. // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. N 1–4. P. 33–42.
- [8] Butyagin P.Yu. // Advances in Mechanochemistry, Physical and Chemical Processes under Deformation. Harward: Harward Acad. Publ., 1998; Chem. Rev. 1998. Vol. 23. P. 2. P. 91–165.
- [9] Fracture and Strength of Solids VI. Proc. 6th Int. Conf. on Fracture and Strength of Solids (FEOS 2005). April 4–6, 2005, Bali, Indonesia / Ed. by Ichsan Setya Putra and Djoko Suharto. Key Eng. Mater. 2006. Vol. 306–308. 1600 p.
- [10] Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988. 305 с.
- [11] Gusev A.I. // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by J.A. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera. NY: Marcel Dekker Inc., 2004. Vol. 3. P. 2289–2304.
- [12] Gusev A.I., Rempel A.A. Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Int. Science Publ., 2004. 351 p.
- [13] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
- [14] Balogh J., Bujdosó L., Faigel G., Gránásy L., Kemény T., Vincze I., Szabó S., Bakker H. // Nanostruct. Mater. 1993. Vol. 2. N 1. P. 11–18.
- [15] Mohamed F.A. // Acta Materialia. 2003. Vol. 51. N 14. P. 4107–4119.
- [16] Бойко В.Ф., Верхотуров А.Д. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 84–87.
- [17] Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., Johnson W.L. // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 7. P. 1751–1761.
- [18] Oleszak D., Shingu P.H. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. N 6. P. 2975–2981.
- [19] Курлов А.С., Гусев А.И. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 19. С. 46–54.
- [20] Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 830–835.
- [21] Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. // Nanostruct. Mater. 1994. Vol. 4. N 1. P. 93–102.
- [22] Williamson G.K., Smallman R.E. // Phil. Mag. 1956. Ser 8. Vol. 1. N 1. P. 34–46.
- [23] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений (справочник) / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
- [24] Gubicza J., Ribárik G., Goren-Muginstein G.R., Rosen A.R., Ungár T. // Mat. Sci. Eng. A. 2001. Vol. A309–310. P. 60–63.
- [25] Bolton J.D., Redington M. // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. N 12. P. 3150–3156.

- [26] *Wicks C.E., Block F.E.* Thermodynamic Properties of 65 Elements, Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides. Washington: US Government Printing Office, 1963. 240 p.
- [27] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1979. Т. II. кн. 2, 340 с.: 1982. Т. IV. кн. 2. 560 с.
- [28] *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substance, 3rd ed. Weinheim; VCH, 1995. 1880 p.
- [29] *Гусев А.И., Курлов А.С.* // Неорган. матер. 2009. Т. 45. № 1. С. 38–45.
- [30] *Бутягин П.Ю.* // Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Авакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 32–52.
- [31] *Warren B.E.* X-Ray Diffraction. NY: Dower Publications, 1990. 381 p.
- [32] *Williason G.K., Hall W.H.* // Acta Metal. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22–31.