

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА МЕХАНОКОМПОЗИТОВ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

О. В. Лапшин, В. К. Смоляков

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск, ovlap@mail.ru  
vsmol52@mail.ru

Построена математическая модель неизотермического синтеза прекурсоров в смеси двух реагентов при механической обработке в мельницах. Модель учитывает измельчение и агломерацию частиц, формирование межфазной реакционной поверхности, кинетику химического превращения, изменение избыточной энергии в компонентах смеси и температуры.

Ключевые слова: механокомпозиты, бинарная смесь, измельчение, агломерация, синтез.

### ВВЕДЕНИЕ

В технологии нанесения покрытий эффективно использование прекурсоров — композиционных частиц, состоящих из различных веществ. Перспективный способ получения таких агломератов — механическая обработка смеси порошков в энергонапряженной мельнице. В результате механического воздействия происходит измельчение компонентов смеси, «намазывание» их друг на друга в местах фрикционного контакта и аккумуляция части энергии механообработки в образующихся структурных дефектах. Обработка по циклу измельчение — агломерация усложняет внутреннюю структуру механокомпозитов, в ней появляются продукты химического взаимодействия исходных реагентов. Ускорению химического превращения способствует запасенная в реагентах избыточная энергия, снижающая эффективную энергию активации химической реакции, а также повышение температуры смеси вследствие диссипации механической энергии и тепловыделения от химического превращения и релаксации структурных дефектов.

Характеристики образующихся механокомпозитов: размер частиц, состав, количество избыточной энергии в компонентах — зависят от многих факторов. Для использования прекурсоров в конкретных технологиях необходим выбор оптимальных условий их синтеза. Облегчить решение такой задачи позволяет математическое моделирование. В настоящей работе в макроскопическом приближении рассматривается механохимический синтез прекурсоров из бинарной порошковой смеси.

В макроскопическом приближении динамику формирования механокомпозитов характеризуют осредненные физико-химические величины. Масштаб их осреднения существенно больше размера отдельных частиц. Поэтому единица объема, для которой записываются уравнения математической модели, содержит статистически представительную совокупность всех частиц с любыми возможными частностями, включая разные размеры и форму частиц, различия в характере их взаимодействия и другие отклонения от средних значений. При макроскопическом описании механообработки, когда оперируют осредненными величинами, отмеченные детали и отклонения находятся вне рамок рассмотрения. Предполагается, что составляющие смесь частицы исходных компонентов и агломератов имеют сферическую форму, которая не меняется в процессе механической обработки. Размер всех частиц одного сорта одинаков.

В рамках макроскопического подхода для описания механохимических процессов [1, 2] математическая модель синтеза механокомпозитов должна включать уравнения формирования агломератов и межфазной реакционной поверхности в их объеме, изменения избыточной энергии в компонентах, кинетики химического превращения и теплового баланса. Предполагается, что независимо от природы компонентов смеси процесс их агломерации описывается одними и теми же феноменологическими зависимостями с помощью эффективных параметров, характеризующих скорость агломерации и реологические свойства смеси; эти параметры в первом приближении полагаются постоянными, не зависящими от времени механообработки.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 32.

## МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

Рассматривается порошковая смесь, исходно состоящая из частиц компонентов А и В. Пусть компонент А является более твердым, компонент В измельчается лучше. Будем полагать, что компоненты смеси, в том числе образующиеся разнородные агломераты, измельчаются независимо друг от друга (это допущение хорошо выполняется для двухкомпонентных минеральных смесей [3]), скорость их измельчения описывается известными уравнениями [4]. Считаем, что характеристики веществ, включая измельчительную способность и адгезию, не зависят от температуры.

Формирование агломератов происходит путем образования частиц, содержащих оба компонента смеси. Этот процесс заключается в передаче части вещества одного сорта частице вещества другого сорта, в объединении отдельных частиц или групп частиц. В рамках макроскопического подхода различие способов формирования агломератов не рассматривается, так как описывается агломерация не отдельных частиц компонентов, а объемов веществ. В процессе механообработки изменяются соотношения компонентов в агломератах и их размеры.

Уравнения, определяющие изменение удельных поверхностей компонентов смеси, запишем в виде

$$\frac{ds_i}{dt} = f_i, \quad i = A, B, AB, \quad (1)$$

где  $t$  — время;  $s_i = S_i/V_i$ ,  $S_i$  — удельные и абсолютные поверхности  $i$ -го компонента;  $V_i$  — объемная доля  $i$ -го компонента;  $f_i$  — искомые функции. Относительные объемы веществ компонентов  $\mu_i = V_i/V$ , где  $V = V_{0A} + V_{0B}$  — общий объем смеси, связаны равенством

$$\mu_A + \mu_B + \mu_{AB} = 1. \quad (2)$$

Начальные условия:

$$t = 0: \quad \mu_A = \mu_{0A}, \quad \mu_B = \mu_{0B}, \quad \mu_{AB} = 0, \quad (3)$$

$$s_A = s_{0A}, \quad s_B = s_{0B}, \quad s_{AB} = 0.$$

Не умаляя общности дальнейшего анализа, для упрощения выкладок пренебрежем различие плотностей веществ. Тогда концентрация компонента А в механокомпозитах определяется простой формулой:

$$C = \frac{\mu_{0A} - \mu_A}{\mu_{AB}}. \quad (4)$$

В общем случае вещество А находится в агломератах в двух состояниях: в свободном виде и в образующемся продукте F.

Найдем входящие в уравнения (1) функции  $f_i$ . Следуя [4], динамику изменения удельной поверхности частиц исходных веществ представим в виде

$$\frac{ds_A}{dt} = \left(1 - \frac{s_A}{s_{mA}}\right)k_A = f_A, \quad (5)$$

$$\frac{ds_B}{dt} = \left(1 - \frac{s_B}{s_{mB}}\right)k_B = f_B,$$

где  $s_{mA}$ ,  $s_{mB}$  — максимально достижимые величины удельных поверхностей;  $k_A = k'_A W/V$ ,  $k_B = k'_B W/V$ ;  $W$  — мощность мельницы;  $k'_A$ ,  $k'_B$  — размерные коэффициенты. Радиусы частиц А и В связаны с их удельными поверхностями соотношениями  $r_A = 3/s_A$ ,  $r_B = 3/s_B$ . Уравнения (5) обобщенно описывают измельчение однородных веществ с учетом их агломерации.

Определим функцию  $f_{AB}$ . Образование агломератов осуществляется двумя способами: 1) из вещества разнородных частиц А и В смеси, 2) в результате присоединения веществ исходных частиц смеси к уже существующим агломератам.

Скорость образования агломератов зависит от размеров, формы, количества частиц, их реологических свойств, вероятности их «намазывания» друг на друга в местах фрикционного контакта, количества вещества, остающегося в местах соударений, и поглощаемой мощности мельницы, изменяющей физико-химические характеристики смеси. В общем случае все указанные величины меняются при механообработке. Учесть в полной мере изменение всех параметров смеси не удастся. Поэтому для определения динамики агломерации принята вероятностная модель, в соответствии с которой скорость агломерации пропорциональна объемным долям веществ и мощности мельницы. Для отражения реологических свойств компонентов смеси (которые полагаются неизменными) и вероятностного характера процесса вводятся соответствующие коэффициенты. Так как объемные доли веществ, количество, размеры частиц, площади поверхностей связаны введенными соотношениями, то

записать скорость агломерации можно также через соответствующие площади. Однако для того, чтобы оценить размер и количество агломератов, более удобна запись через объемные доли.

### Агломерация компонентов А и В

В связи с вышеизложенным скорость увеличения объема вещества АВ за счет агломерации А с В представим в виде

$$\frac{d\mu_{AB1}}{dt} = \mu_A \mu_B q_1, \quad (6)$$

где  $\mu_{AB1} = (V_{A1} + V_{B1})/V = \mu_{A1} + \mu_{B1}$ ;  $\mu_{A1}$ ,  $\mu_{B1}$ ,  $V_{A1}$ ,  $V_{B1}$  — относительные и абсолютные доли веществ А и В, принявших участие в агломерации;  $q_1 = q'_1 W/V$  — константа скорости агломерации;  $q'_1$  — коэффициент, зависящий от физико-химических свойств участвующих в агломерации компонентов. В каждый момент времени выполняется равенство  $dV_{A1}/dV_{B1} = \lambda_1 V_A/V_B$ , т. е. объемы агломерировавшихся в данный момент частиц А и В пропорциональны их общим объемам в смеси. Коэффициент  $\lambda_1$  учитывает различие реологических свойств компонентов А и В. Так как в качестве лучше измельчаемого компонента выбран В, то величина  $\lambda_1$  изменяется в пределах от 0 (агломераты из разнородных частиц не образуются) до 1 (равное участие обоих компонентов в образовании агломератов в предельном случае одинаковых реологических свойств).

Таким образом, имеем

$$\frac{d\mu_{A1}}{d\mu_{B1}} = \lambda_1 \frac{\mu_A}{\mu_B}. \quad (7)$$

Используя (6) и определение  $\mu_{AB1} = \mu_{A1} + \mu_{B1}$ , из (7) получаем уравнения, описывающие динамику изменения объемных долей компонентов в случае образования агломератов по типу А + В:

$$\frac{d\mu_{A1}}{dt} = \frac{\lambda_1 \mu_A^2 \mu_B}{\lambda_1 \mu_A + \mu_B} q_1, \quad (8)$$

$$\frac{d\mu_{B1}}{dt} = \frac{\mu_A \mu_B^2}{\lambda_1 \mu_A + \mu_B} q_1.$$

### Агломерация частиц АВ с частицами смеси А + В

Следуя тем же рассуждениям, что и в предыдущем случае, для скорости увеличения объема смеси агломератов за счет агломерации второго типа (А + АВ и В + АВ) имеем

$$\frac{d\mu_{AB2}}{dt} = (\mu_A + \mu_B) \mu_{AB} q_2, \quad (9)$$

где  $\mu_{AB} = V_{AB}/V$ ,  $V_{AB}$  — относительный и абсолютный объемы смеси агломератов АВ;  $\mu_{AB2} = (V_{A2} + V_{B2})/V = \mu_{A2} + \mu_{B2}$ ;  $\mu_{A2}$ ,  $\mu_{B2}$ ,  $V_{A2}$ ,  $V_{B2}$  — относительные и абсолютные доли веществ А и В, принявших участие в агломерации второго типа;  $q_2 = q'_2 W/V$  — константа скорости агломерации;  $q'_2$  — коэффициент.

Из (2) вытекает, что

$$\mu_{AB} = 1 - \mu_A - \mu_B. \quad (10)$$

Предполагая, что в данном случае тоже выполняется равенство

$$\frac{d\mu_{A2}}{d\mu_{B2}} = \lambda_2 \frac{\mu_A}{\mu_B},$$

где коэффициент  $\lambda_2$  имеет тот же смысл, что и  $\lambda_1$ , и используя (9), (10), получаем уравнения, описывающие изменения объемных долей компонентов для второго типа агломерации:

$$\frac{d\mu_{A2}}{dt} = \lambda_2 \left( \frac{\mu_A + \mu_B}{\lambda_2 \mu_A + \mu_B} \right) \mu_A \mu_{AB} q_2, \quad (11)$$

$$\frac{d\mu_{B2}}{dt} = \left( \frac{\mu_A + \mu_B}{\lambda_2 \mu_A + \mu_B} \right) \mu_B \mu_{AB} q_2.$$

Используя (8) и (11), уравнения для скоростей изменения объемных долей А и В в случае действия обоих типов агломерации представим в виде

$$\frac{d\mu_A}{dt} = -\frac{d(\mu_{A1} + \mu_{A2})}{dt} = -\left[ \frac{\lambda_1 \mu_A^2 \mu_B q_1}{\lambda_1 \mu_A + \mu_B} + \lambda_2 \mu_A \mu_{AB} \left( \frac{\mu_A + \mu_B}{\lambda_2 \mu_A + \mu_B} \right) q_2 \right], \quad (12)$$

$$\frac{d\mu_B}{dt} = -\frac{d(\mu_{B1} + \mu_{B2})}{dt} = -\left[ \frac{\mu_B^2 \mu_A q_1}{\lambda_1 \mu_A + \mu_B} + \mu_B \mu_{AB} \left( \frac{\mu_A + \mu_B}{\lambda_2 \mu_A + \mu_B} \right) q_2 \right].$$

Изменение площади поверхности частиц агломератов зависит как от их агломерации, так и от их измельчения:

$$\frac{dS_{AB}(\omega, \mu_{AB1}, \mu_{AB2})}{dt} = \frac{\partial S_{AB}}{\partial \omega} \frac{d\omega}{dt} + \frac{\partial S_{AB}}{\partial \mu_{AB1}} \frac{d\mu_{AB1}}{dt} + \frac{\partial S_{AB}}{\partial \mu_{AB2}} \frac{d\mu_{AB2}}{dt}, \quad (13)$$

где  $\omega = Wt$  — работа мельницы. Соотношение (13) представляет собой разложение полной скорости изменения площади поверхности по частным производным от величин  $\mu_{AB}$  и  $\omega$ .

Первый член в правой части (12) определяет изменение  $S_{AB}$  за счет измельчения при постоянном объеме агломератов, согласно [4] его можно представить в виде

$$\frac{\partial S_{AB}}{\partial \omega} \frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial S_{AB}}{\partial t} = \left(1 - \frac{S_{AB}}{S_{mAB}}\right) k_{AB} V_{AB}, \quad (14)$$

где  $k_{AB}$  — коэффициент,  $S_{mAB}$  — максимально достижимая в процессе измельчения поверхность агломератов АВ.

Рассмотрим второй член в уравнении (13). Он определяет изменение  $S_{AB}$  за счет агломерации первого типа. Пусть при добавлении в смесь АВ объема  $dV_{AB1}$  количество агломератов увеличивается на количество частиц  $\delta N_{AB}$  радиусом  $\tilde{r}_{AB}$ . Здесь и далее символом  $\delta$  обозначены виртуальные величины. Полагая, что в одном сформированном агломерате за счет добавки  $dV_{AB1} = dV_{A1} + dV_{B1}$  содержится объем  $\delta V'_{A1}$ , состоящий из частиц компонента А радиусом  $r_A$ , и объем  $\delta V'_{B1}$ , состоящий из частиц компонента В радиусом  $r_B$ , имеем

$$\tilde{r}_{AB} = \frac{r_A \delta V'_{A1} + r_B \delta V'_{B1}}{\delta V'_{A1} + \delta V'_{B1}}. \quad (15)$$

Зная величину  $\tilde{r}_{AB}$ , найдем объем добавки в смесь агломератов за счет  $\delta N_{AB}$  вновь образованных частиц:

$$dV_{AB1} = \frac{4}{3} \pi \tilde{r}_{AB}^3 \delta N_{AB}. \quad (16)$$

Так как все  $\delta N_{AB}$  частиц одинаковы, то выполняется равенство

$$\frac{\delta V'_{A1}}{\delta V'_{B1}} = \frac{dV_{A1}}{dV_{B1}}. \quad (17)$$

Подставляя следующее из (17) определение  $\delta V'_{A1}$  в (15), получаем

$$\tilde{r}_{AB} = \frac{r_A dV_{A1} + r_B dV_{B1}}{dV_{A1} + dV_{B1}}. \quad (18)$$

Поделив числитель и знаменатель в (18) на  $dt$  и  $V$ , в конечном итоге приходим к следующему выражению:

$$\tilde{r}_{AB} = \frac{r_A d\mu_{A1}/dt + r_B d\mu_{B1}/dt}{d\mu_{A1}/dt + d\mu_{B1}/dt}. \quad (19)$$

За счет образования  $\delta N_{AB}$  новых частиц площадь поверхности и объем смеси агломератов возрастают на величину

$$\partial S_{AB} = 4\pi \tilde{r}_{AB}^2 \delta N_{AB}, \quad \partial V_{AB} = \frac{4}{3} \pi \tilde{r}_{AB}^3 \delta N_{AB}.$$

Тогда

$$\frac{\partial S_{AB}}{\partial V_{AB1}} = \frac{3}{\tilde{r}_{AB}}, \quad \frac{\partial S_{AB}}{\partial \mu_{AB1}} = \frac{3V}{\tilde{r}_{AB}}. \quad (20)$$

Рассмотрим третий член в уравнении (13), определяющий прирост площади  $S_{AB}$  за счет агломерации второго типа. При добавлении в смесь АВ объема  $dV_{AB2}$  радиус ее частиц  $r_{AB}$  увеличивается на  $\delta r_{AB}$ . Так как объем смеси АВ можно представить в виде  $V_{AB} = N_{AB} \frac{4}{3} \pi r_{AB}^3$  ( $N_{AB}$  — общее количество частиц агломератов), то

$$dV_{AB2} = N_{AB} 4\pi r_{AB}^2 \delta r_{AB}. \quad (21)$$

С другой стороны, площадь поверхности смеси частиц АВ равна  $S_{AB} = N_{AB} 4\pi r_{AB}^2$ , поэтому ее изменение можно представить в виде

$$\partial S_{AB} = N_{AB} 8\pi r_{AB} \delta r_{AB}. \quad (22)$$

Так как здесь  $d \equiv \partial$  и  $\partial \mu_{AB2} = \partial V_{AB2}/V$ , то, используя (21) и (22), получаем

$$\frac{\partial S_{AB}}{\partial \mu_{AB2}} = V \frac{\partial S_{AB}}{\partial V_{AB2}} = V \frac{2}{r_{AB}}. \quad (23)$$

С учетом (14), (20) и (23) уравнение (13) перепишем в виде

$$\frac{dS_{AB}}{dt} = (S_{mAB} - S_{AB}) \frac{k_{AB}}{S_{mAB}} + \frac{3V}{\tilde{r}_{AB}} \frac{d\mu_{AB1}}{dt} + \frac{2V}{r_{AB}} \frac{d\mu_{AB2}}{dt}. \quad (24)$$

Преобразуем (24) с помощью замены  $s_{AB} = S_{AB}/V_{AB} = 3/r_{AB}$ . Подставляя в полученное уравнение соотношение (19), имеем

$$\frac{d(s_{AB})}{dt} = (s_{mAB} - s_{AB}) \frac{k_{AB}}{s_{mAB}} - \frac{s_{AB}}{3\mu_{AB}} \frac{d\mu_{AB2}}{dt} + \frac{s_A s_B}{\mu_{AB} \left( s_B \frac{d\mu_{A1}}{dt} + s_A \frac{d\mu_{B1}}{dt} \right)} \left( \frac{d\mu_{AB1}}{dt} \right)^2. \quad (25)$$

Наконец, используя (6), (8), (9), уравнение (25) приводим к виду

$$\frac{d(s_{AB})}{dt} = (s_{mAB} - s_{AB}) \frac{k_{AB}}{s_{mAB}} + \frac{s_A s_B \mu_A \mu_B (\lambda_1 \mu_A + \mu_B)}{\mu_{AB} (s_A \mu_B + \lambda_1 s_B \mu_A)} q_1 - \frac{s_{AB} (\mu_A + \mu_B)}{3} q_2 = f_{AB}. \quad (26)$$

Система уравнений (1)–(5), (12), (26) образует математическую модель формирования механокомпозитов из частиц исходных веществ. Уравнения (5) и (26) определяют изменение площади удельной поверхности в смеси исходных веществ и образующихся агломератов. Зависимости (12) выражают скорость агломерации компонентов А и В в механокомпози́тах. Концентрацию компонента А в механокомпози́тах можно найти из соотношения (4). Из приведенных выше уравнений для объемов измельчаемых веществ  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_{AB}$  и радиусов частиц  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_{AB}$  находится число частиц  $N_i$   $i$ -го компонента по формуле

$$N_i = \frac{V_i}{(4/3)\pi r_i^3} \quad (i = A, B, AB). \quad (27)$$

#### Уравнение динамики площади реакционной поверхности

Величина межфазной поверхности — основной параметр, характеризующий не только интенсивность химического превращения в гетерогенных системах, но и саму возможность реагирования. В настоящей работе для оценки площади межфазной поверхности и динамики ее изменения безразмерную функцию, характеризующую изменение площади реакционной поверхности, примем в виде

$$F(S) \approx \frac{s_{AB}}{s_{mAB}} F(V_{AB}). \quad (28)$$

Функция  $F(V_{AB})$  определяет влияние объемных долей реагентов А и В на образование межфазной поверхности между ними. По физическому смыслу  $F(V_{AB})$  характеризует вероятность образования поверхностей раздела между А и В в системе, содержащей три вещества: А, В, F. В первом приближении примем следующий вид функции:

$$F(V_{AB}) \approx K_{AB} v_A v_B, \quad (29)$$

т. е. вероятность образования реакционной межфазной поверхности будем считать пропорциональной произведению удельных объемов реагентов в агломерате ( $K_{AB}$  — коэффициент). В рассматриваемом случае, когда плотности всех веществ равны, удельные объемы определяются соотношениями

$$v_A = (C - \alpha C_*), \quad v_B = (1 - C) - \alpha(1 - C_*), \quad v_F = \alpha, \quad (30)$$

где концентрация  $C$  компонента А в механокомпози́те определяется соотношением (4);  $C_*$  — концентрация компонента А в F;  $v_i = V_i^*/V_{AB}$ ,  $V_i^*$  — объем компонента  $i$ , содержащегося в агломератах,  $i = A, B, F$ ;  $\alpha$  — глубина превращения, определяемая как массовая доля продукта F в агломератах:

$$\alpha = \frac{m_F}{m_A^* + m_B^*}, \quad (31)$$

где  $m_F^*$ ,  $m_A^*$ ,  $m_B^*$  — массы продукта и реагентов А, В в агломерате. С использованием (30) функция (29) преобразуется к виду

$$F(V_{AB}) \approx \approx K_{AB} (C - \alpha C_*) [(1 - C) - \alpha(1 - C_*)]. \quad (32)$$

Средние размеры частиц — агломератов, включающих все конденсированные вещества, оцениваются из уравнения (26) и соотношения  $r_{AB} = 3/s_{AB}$ . Несмотря на ограничения минимального размера микрокомпози́тов, определяемого мощностью мельницы и реологическими характеристиками веществ, их внутренняя структура, образованная компонентами исходной смеси и продуктом синтеза, может постоянно усложняться в результате циклов измельчение — агломерация.

### Уравнение химического превращения

С течением времени в агломератах образуется продукт реакции. Для глубины превращения (с учетом неизменности плотности конденсированной фазы) запишем уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial\alpha}{\partial t} - \frac{\alpha}{\mu_{AB}} \frac{d\mu_{AB}}{dt}.$$

Скорость синтеза продукта F из смеси реагентов A + B в одностадийной необратимой реакции представим в виде

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = k(T)f(\alpha)F(S),$$

где  $T$  — температура;  $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$ ,  $k_0$ ,  $E$  — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции;  $R$  — газовая постоянная;  $f(\alpha)$  — кинетический закон реакции. Глубина превращения  $\alpha$  задана соотношением (31), а безразмерная функция, характеризующая изменение межфазной реакционной поверхности  $F(S)$ , — формулами (26), (28), (32).

Отсюда полная скорость синтеза определяется уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)F(S) - \frac{\alpha}{\mu_{AB}} \frac{d\mu_{AB}}{dt}. \quad (33)$$

Влияние избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах реагентов, на уменьшение эффективной энергии активации химической реакции опишем следующим образом [1]:

$$E = E_0 - \varphi_E, \quad (34)$$

где  $E_0$  — энергия активации химической реакции без механической обработки;  $\varphi_E$  — доля избыточной энергии, влияющая на энергию активации химической реакции. Избыточная энергия единицы объема агломерата равна сумме избыточных энергий в реагентах и продукте  $\varphi_F$ , умноженных на их объемные доли  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_F$ :

$$\varphi = v_A\varphi_A + v_B\varphi_B + v_F\varphi_F. \quad (35)$$

В экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах, можно судить по уширению пиков рентгеновской дифракции [5, 6], считая относительное уширение пропорциональным избыточной энергии. Таким образом, если относительное уширение равно  $\Delta h_i$ , то  $\varphi_i = K_i\Delta h_i$

( $K_i$  — коэффициенты,  $i = A, B, F$ ). При макроскопическом описании химического превращения в качестве величины  $\varphi_E$  выбираем среднemasсовую сумму избыточных энергий реагентов при образовании стехиометрического продукта:

$$\varphi_E = a_E[\varphi_A C_* + \varphi_B(1 - C_*)], \quad (36)$$

где  $a_E$  — коэффициент.

В гетерогенных системах лимитирующая стадия химического превращения зависит от масштаба гетерогенности — характерного размера частиц. Если масштаб гетерогенности превышает молекулярно-кинетический размер ( $\approx 10^{-9}$  м), то наиболее медленная стадия химической реакции — диффузионный перенос реагентов к межфазной реакционной поверхности. С уменьшением масштаба гетерогенности скорость химического превращения начинает контролироваться собственно химической реакцией. При диффузионном переносе типичный кинетический закон параболический:  $f(\alpha) = 1/\alpha$ ; если скорость превращения лимитируется химической реакцией, то в (33) можно использовать кинетику первого порядка:  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ .

### Уравнения динамики избыточной энергии

В ходе механообработки параллельно происходят два процесса: возникновение структурных несовершенств (а с ними и «накачка» дополнительной энергии) и их релаксация (снижение избыточной энергии — «залечивание» дефектов).

Структурные несовершенства при механоактивации чрезвычайно разнообразны, что затрудняет выбор кинетики нормализации структуры. В дальнейшем анализе будем полагать, что релаксацию структурных несовершенств можно описать одним эффективным кинетическим уравнением вида [7]:  $dg/dt = -gL_0 \exp[-(E_L - ag)/RT]$ , где  $g$  — структурное несовершенство,  $L_0$ ,  $E_L$  — предэкспонент и энергия активации,  $a$  — коэффициент. Поэтому изменение избыточной энергии в реагентах и продукте представим в виде [1]

$$\frac{d\varphi_A}{dt} = I_A - \varphi_A m_A \exp\left(-\frac{U_A - a_A\varphi_A}{RT}\right), \quad (37)$$

$$\frac{d\varphi_B}{dt} = I_B - \varphi_B m_B \exp\left(-\frac{U_B - a_B\varphi_B}{RT}\right), \quad (38)$$

$$\frac{d\varphi_F}{dt} = I_F - \varphi_F m_F \exp\left(-\frac{U_F - a_F \varphi_F}{RT}\right) - \frac{1}{\alpha} \varphi_F \frac{d\alpha}{dt}. \quad (39)$$

Здесь  $I_i, m_i, U_i, a_i$  ( $i = A, B, F$ ) — скорость накопления избыточной энергии, предэкспонент, энергия активации и коэффициент. Определение  $I_i$  сопряжено со значительными трудностями, так как скорость накопления избыточной энергии в компонентах смеси зависит не только от мощности мельницы, но и от количества измельчаемой смеси и реологических свойств каждого вещества. В настоящей работе полагаем  $I_i = W a_{Ii} / V$ , где  $a_{Ii}$  — коэффициенты, т. е. скорость накопления избыточной энергии пропорциональна мощности мельницы.

Таким образом, первый член в уравнениях (37)–(39) отражает изменение избыточной энергии за счет механического воздействия, второй — за счет релаксации структуры вещества, третий (в уравнении (39)) — вследствие химической реакции. Здесь предполагалось, что продукт не наследует избыточную энергию реагентов в ходе синтеза.

Изменение полной избыточной энергии в системе приводит к тепловыделению, скорость которого в результате изменения  $\varphi$  равна

$$I = -a_\varphi V \frac{d\varphi}{dt}, \quad (40)$$

где  $a_\varphi$  — коэффициент.

### Уравнение теплового баланса

В простейшем случае, когда отсутствуют распределения температуры в мелющих телах и на стенках мельницы, что имеет место при времени тепловой релаксации в мелющих телах и на стенках мельницы меньше характерных времен химического и диссипативного тепловыделения, тепловой баланс системы описывается следующим уравнением:

$$[V_k(m_g c_g \rho_g + m_{mix} c_k \rho) + n_m V_m c_m \rho_m + V_w c_w \rho_w] \frac{dT}{dt} = V_k Q J + W a_w + I - \chi S_w (T - T_w). \quad (41)$$

Здесь  $V_k$  — внутренний объем мельницы за исключением объема мелющих тел;  $V_m, V_w$  —

объемы мелющего тела и стенок камеры;  $S_w$  — площадь поверхности камеры;  $n_m$  — количество мелющих тел;  $c_g, c_k, c_m, c_w$  — теплоемкости газа, конденсированного вещества, материалов мелющих тел и стенок камеры;  $\rho_g, \rho_m, \rho_w$  — плотности газа, материалов мелющих тел и стенок камеры;  $m_g, m_{mix}$  — объемные доли газа и порошковой смеси в камере ( $m_g + m_{mix} = 1$ );  $Q$  — тепловой эффект реакции на единицу массы продукта;  $J$  — массовая скорость образования продукта в единице объема смеси;  $a_w$  — размерный коэффициент, характеризующий тепловую диссипацию мощности;  $T_w$  — температура окружающей среды;  $\chi$  — коэффициент теплообмена камеры мельницы с окружающей средой. В соответствии с принятыми обозначениями  $V = V_k m_{mix}$ .

Теплоемкость порошковой смеси

$$c = c_{mix}(1 - \alpha) + c_F \alpha, \quad (42)$$

где  $c_{mix}, c_F$  — теплоемкости смеси реагентов и продукта реакции.

Из уравнений баланса массы конденсированного вещества и продукта реакции

$$\frac{d}{dt}(m_{mix} \rho) = 0, \quad \frac{d}{dt}(m_{mix} \rho \eta) = J,$$

где  $\eta$  — глубина превращения, определенная как отношение массы продукта к общей массе конденсированного вещества, следует соотношение для массовой скорости образования продукта:

$$J = m_{mix} \rho \frac{d\eta}{dt}. \quad (43)$$

В соответствии с принятым определением

$$\eta = \frac{m_F}{m_A^0 + m_B^0}, \quad (44)$$

где  $m_A^0 + m_B^0$  — полная масса вещества в механореакторе. При равенстве плотностей всех компонентов смеси и принятых определениях их относительных объемов из (44), (31) следует связь между  $\alpha$  и  $\eta$ :

$$\eta = (\mu_{0A} - \mu_A + \mu_{0B} - \mu_B) \alpha = \mu_{AB} \alpha. \quad (45)$$

Уравнение (41) по виду не отличается от рассматриваемого ранее в теории теплового взрыва уравнения теплового баланса с дополнительными источниками тепловыделения нехимической природы [8–10]. Основная специфика исследуемого процесса определяется кинетикой реагирования.

К начальным условиям (3) необходимо добавить следующие:

$$t = 0: \quad T = T_w; \quad \alpha = 0; \quad \varphi = \varphi_i = 0. \quad (46)$$

Построенная математическая модель применима для исследования общей задачи механохимического синтеза в бинарной порошковой системе. Исследовать такую модель можно только численными методами. В то же время модель включает ряд более простых, имеющих самостоятельный интерес задач.

Так, пренебрегая химическим взаимодействием, можно рассмотреть задачу измельчения и агломерации частиц в бинарной смеси инертных компонентов. Другая предельная ситуация — пренебрежение этапом формирования агломератов, когда предполагается, что в начальный момент механохимического синтеза частиц отдельных компонентов смеси нет, а имеются состоящие из них механокомпози́ты. Такое допущение часто оправданно в случаях механохимического синтеза в смеси порошков металлов. Например, согласно [8] в смеси Ni + 13 % Al исходные частицы никеля и алюминия не удается найти уже после 30 с механообработки, хотя общая длительность механосинтеза существенно превышает это время. Значительно облегчает анализ процесса допущение об изотермичности, которое удовлетворительно выполняется в случае охлаждаемого механореактора.

Для корректного описания важно, чтобы введенные параметры модели можно было определить экспериментально. Это условие выполняется, и все параметры модели и константы определяются опытным путем [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследуем макрокинетику механохимического синтеза механокомпози́тов, используя построенную математическую модель. С целью сокращения числа параметров, выделения основных из них, удобства анализа и вычислений введем следующие безразмерные величины:

$$\begin{aligned} \tau &= tk_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT_*}\right) = tk(T_*), \\ \theta &= \frac{E_0}{RT_*^2}(T - T_*), \quad \theta_w = \frac{E_0}{RT_*^2}(T_w - T_*), \\ \psi &= \frac{\varphi}{RT_*}, \quad \psi_i = \frac{\varphi_i}{RT_*}, \quad \Delta = \frac{Wa_{Ii}}{VRT_*k(T_*)}, \end{aligned}$$

$$\psi_E = \frac{\varphi_E}{RT_*}, \quad \gamma = \frac{c_k RT_*^2}{E_0 Q}, \quad \gamma^* = \frac{c_k \rho T_*}{E_0 a_\varphi},$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E_0}, \quad \mu'_i = \frac{m_i(T_*)}{k(T_*)}, \quad \varepsilon_i = \frac{U_i}{E_0},$$

$$\Omega_1 = \frac{q_1}{k(T_*)}, \quad \Omega_2 = \frac{q_2}{k(T_*)},$$

$$\omega = \frac{a_w W E_0}{RT_*^2 k(T_*) c_k \rho m_{mix} V_k},$$

$$Se = \frac{\rho c_k k(T_*) m_{mix} V_k}{\chi S w},$$

$$P = 1 + \frac{V_k m_g c_g \rho_g + V_m c_m \rho_m + V_w c_w \rho_w}{V_k m_{mix} c_k \rho},$$

$$\varpi_i = \frac{k_i}{s_{mix} k(T_*)}, \quad \bar{s}_i = \frac{s_i}{s_{mix}}, \quad \bar{s}_{i0} = \frac{s_{i0}}{s_{mix}},$$

$$\bar{r}_i = \frac{r_i}{r_{mix}}, \quad \bar{r}_{i0} = \frac{r_{i0}}{r_{mix}}.$$

Математическая модель (1)–(5), (12), (26), (28)–(46) принимает вид

$$P \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \left( \alpha \frac{d\mu_{AB}}{d\tau} + \mu_{AB} \frac{d\alpha}{d\tau} \right) - \frac{1}{\gamma^*} \frac{d\psi}{d\tau} + \omega - \frac{\theta - \theta_W}{Se},$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = f(\alpha) F(S) \exp \frac{\theta + \psi_E}{1 + \beta\theta} - \frac{\alpha}{\mu_{AB}} \frac{d\mu_{AB}}{d\tau},$$

$$F(S) = \bar{s}_{AB} F(v_{AB}),$$

$$F(v_{AB}) = K_{AB} (C - \alpha C_*) [1 - C - \alpha(1 - C_*)],$$

$$\mu_{AB} = 1 - \mu_A - \mu_B, \quad C = \frac{\mu_{0A} - \mu_A}{\mu_{AB}},$$

$$\psi = \sum_i \psi_i v_i,$$

$$\frac{d\psi_i}{d\tau} = \Delta_i - \psi_i \mu'_i \exp \frac{\theta \varepsilon_i + a_i \psi_i}{1 + \beta\theta}, \quad i = A, B,$$

$$\frac{d\psi_F}{d\tau} = \Delta_F - \psi_F \mu'_F \exp \frac{\theta \varepsilon_F + a_F \psi_F}{1 + \beta\theta} - \frac{\psi_F}{\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau},$$

$$\frac{d\mu_A}{d\tau} = - \left( \frac{\lambda_1 \mu_A^2 \mu_B}{\lambda_1 \mu_A + \mu_B} \Omega_1 + \right.$$



$$\begin{aligned}
 & + \lambda_2 \mu_A \mu_{AB} \frac{\mu_A + \mu_B}{\lambda_2 \mu_A + \mu_B} \Omega_2 \Big), \\
 \frac{d\mu_B}{d\tau} = & - \left( \frac{\mu_B^2 \mu_A}{\lambda_1 \mu_A + \mu_B} \Omega_1 + \right. \\
 & \left. + \mu_B \mu_{AB} \frac{\mu_A + \mu_B}{\lambda_2 \mu_A + \mu_B} \Omega_2 \right), \\
 \frac{d\bar{s}_i}{d\tau} = & (1 - \bar{s}_i) \varpi_i, \quad i = A, B, \\
 \frac{d(\bar{s}_{AB})}{dt} = & (1 - \bar{s}_{AB}) \varpi_{AB} + \\
 & + \frac{\bar{s}_A \bar{s}_B \mu_A \mu_B (\lambda_1 \mu_A + \mu_B)}{\mu_{AB} (\bar{s}_A \gamma_B \mu_B + \lambda_1 \bar{s}_B \gamma_A \mu_A)} \Omega_1 - \\
 & - \frac{\bar{s}_{AB} (\mu_A + \mu_B)}{3} \Omega_2, \\
 \gamma_A = & \frac{s_{mAB}}{s_{mA}}, \quad \gamma_B = \frac{s_{mAB}}{s_{mB}}.
 \end{aligned}$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned}
 \tau = 0: \quad \mu_A = & \mu_{0A}, \quad \mu_B = \mu_{0B}, \quad \mu_{AB} = 0, \\
 \bar{s}_A = \bar{s}_{0A} = & \frac{3}{\bar{r}_{0A}}, \quad \bar{s}_B = \bar{s}_{0B} = \frac{3}{\bar{r}_{0B}}, \\
 \bar{s}_{AB} = 0, \quad \theta = & \theta_w, \quad \alpha = 0, \quad \psi = \psi_i = 0.
 \end{aligned}$$

При решении задачи использовался метод Эйлера с переменным по времени шагом [10] при следующих исходных параметрах:  $\theta_0 = -8.9$ ,  $Se = 37.4$ ,  $\mu'_i = 0.017$ ,  $\varepsilon_i = 0.1$ ,  $\omega = 0.1$ ,  $P = 6$ ,  $\gamma = 0.01$ ,  $\gamma^* = 1$ ,  $\beta = 0.02$ ,  $\Delta_i = 0.1$ ,  $\varpi_i = 0.06$ ,  $\bar{r}_{0A} = \bar{r}_{0B} = 100$ , которые соответствуют типичным значениям.

На рис. 1 представлена динамика основных характеристик синтеза механокомпозитов, определяющих полноту агломерации и размер агломератов (*a*), температуру (*b*), глубину химического превращения (*в*) и величину запасенной в компонентах избыточной энергии (*г*). С уменьшением константы скорости агломерации ее влияние на кинетику механосинтеза становится более заметным, а интенсивность химического превращения начинает лимитироваться процессом агломерации (рис. 1, *a*, кривая 1). При этом медленно увеличиваются температура механосинтеза (рис. 1, *b*, кривая 1) и глубина превращения (рис. 1, *в*, кривая 1). С

увеличением  $\Omega$  агломерация начинает оказывать менее заметное влияние на механосинтез (кривые 2 на рис. 1, *a-в*), и при быстром формировании частиц механокомпозитов агломерация практически перестает влиять на химическое превращение. В ходе механообработки сначала наблюдается быстрый рост избыточной энергии в смеси (рис. 1, *г*). Однако по мере интенсификации химического превращения и повышения температуры избыточная энергия уменьшается как за счет отжига, так и в результате химического превращения при образовании бездефектного продукта. Причем в условиях медленной агломерации, когда температуры разогрева и химического превращения малы, скорость релаксации избыточной энергии в компонентах смеси невысока (рис. 1, *г*, кривая 1).

На рис. 2 представлена диаграмма в координатах «константа скорости агломерации ( $\Omega$ ) — время механической обработки ( $\tau_{м.о}$ )», отражающая различные сценарии развития синтеза механокомпозитов. Кривая 1 является геометрическим местом параметров  $\Omega$  и  $\tau_{м.о}$ , при которых достигается требуемая глубина химического превращения в смеси. Кривая 2 — геометрическое место тех же параметров, обеспечивающих практически полную агломерацию исходных частиц. Вертикальная линия 3 соответствует величине  $\Omega$ , при которой скорости агломерации и химического превращения примерно равны. В областях I–III кинетику процесса лимитирует скорость агломерации, в областях I'–III' влияние агломерации на динамику синтеза незначительно.

Области I и I' соответствуют режимам механохимического синтеза, в которых степень агломерации недостаточна, так же как и химического превращения. В областях II и II' порошковая смесь полностью агломерирована, что дает возможность протеканию химической реакции в смеси после механообработки. В областях III и III' полнота агломерации и полнота химического превращения в порошковой смеси максимальны. Здесь происходят дальнейшее измельчение и активация конечного продукта реакции.

Наиболее перспективным в практическом отношении является механохимический синтез, протекающий в контролируемых условиях, приближенных к изотермическим (под пределом воспламенения). Контролируемые условия измельчения и активации реакционной сме-

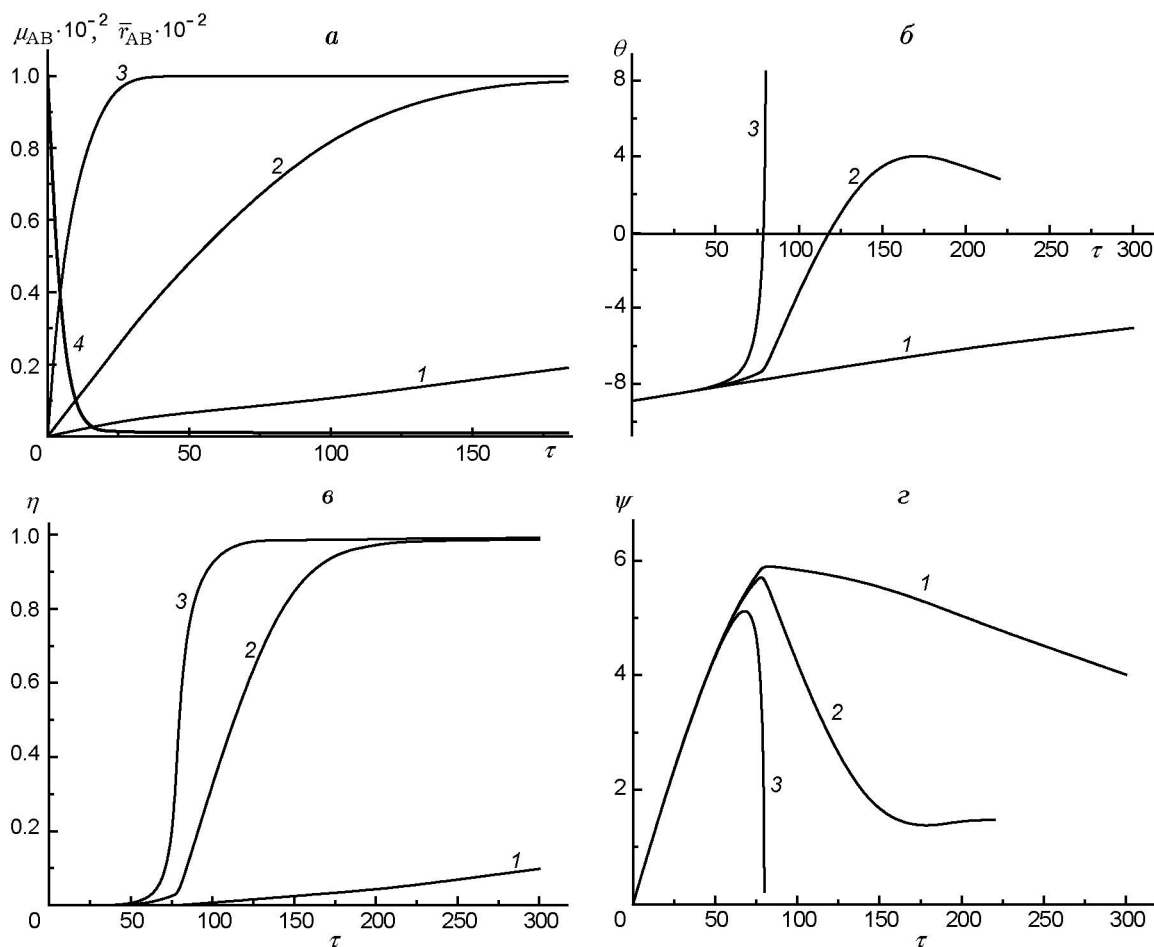


Рис. 1. Динамика измельчения и агломерации (а), температуры (б), глубины химического превращения (в), избыточной энергии (г) в механоактивируемой системе при различных значениях константы скорости агломерации  $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$ :

1 — 0.0032, 2 — 0.032, 3 — 0.32; 4 — размер агломератов

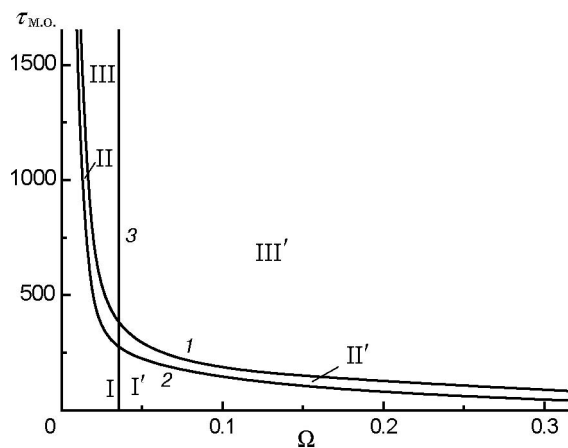


Рис. 2. Диаграмма  $\Omega$ - $\tau_{м.о.}$ , отражающая сценарии синтеза механокомпозиатов

си позволяют получать прекурсоры — высокоактивные и малоразмерные частицы — механокомпозиаты с глубиной превращения, не превышающей заданную. В дальнейшем механокомпозиаты, имеющие заданные характеристики, можно применять в технологиях нанесения покрытий, а также использовать для синтеза материалов вне механореактора.

Использование прекурсоров в реальных технологиях предъявляет определенные требования к их свойствам. Будем считать, что характеристики синтезированной смеси, состоящей из высокоактивированных малоразмерных частиц механокомпозиатов, должны удовлетворять следующим условиям:  $\mu_{AB} \geq \mu_{AB}^*$ ,  $\bar{r}_{AB} \leq \bar{r}_{AB}^*$ ,  $\eta \leq \eta^*$ ,  $\psi \geq \psi^*$ .

На рис. 3 представлена диаграмма в координатах  $\Omega$ - $\tau_{м.о.}$ , отражающая различные слу-

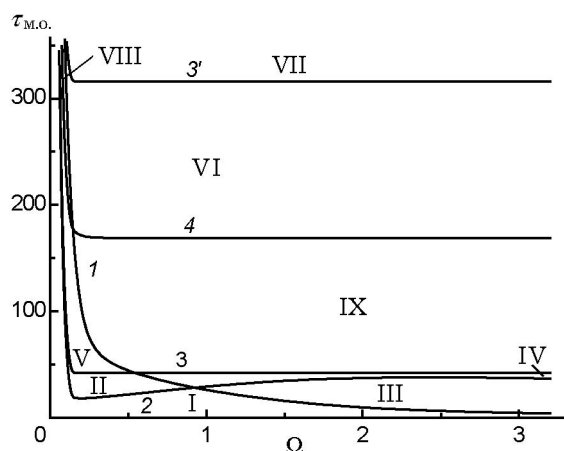


Рис. 3. Диаграмма  $\Omega-\tau_{\text{м.о.}}$  для изотермического случая ( $\mu_{\text{AB}}^* = 0.99$ ,  $\bar{r}_{\text{AB}}^* = 0.9$ ,  $\psi^* = 4$ ,  $\eta^* = 0.3$ )

чаи синтеза в изотермических условиях. Линиями 1–4, 3' обозначено геометрическое место точек, соответствующих следующим условиям: 1 — полнота агломерации равна  $\mu_{\text{AB}}^*$ ; 2 — размер агломератов  $r_{\text{AB}}^*$ ; 3, 3' — величина избыточной энергии  $\psi^*$ : в области ниже кривой 3 избыточная энергия в смеси меньше заданной, поскольку не успела накопиться, в области выше кривой 3' она меньше заданной вследствие релаксации; 4 — глубина химического превращения  $\eta = \eta^*$ .

В областях I, II, V степень агломерации мала; в I, III порошковая смесь недостаточно измельчена; в областях I–V и VII величина запасенной избыточной энергии в смеси меньше заданной; в областях VI–VIII глубина превращения в механокомпозитах больше заданной. Оптимальным режимом синтеза механокомпозитов с заданными характеристиками соответствует область IX.

Практическое использование предложенной модели и полученных результатов заключается в возможности анализа опытных данных и возможной оптимизации поиска оптимальных условий синтеза. Таковую возможность дает использование предлагаемых диаграмм.

Принятые в модели упрощения и отсутствие многих данных по кинетике химических и реологических процессов не позволяют получать надежные количественные результаты. В то же время диаграммы  $\Omega-\tau_{\text{м.о.}}$  дают возможность целенаправленно изменять исходные параметры, чтобы попасть в область с требуемыми свойствами механокомпозитов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе макроскопического подхода построена математическая модель неизотермического синтеза механокомпозитов в смеси двух реагентов при механической обработке в мельницах. Модель учитывает измельчение и агломерацию частиц, формирование межфазной реакционной поверхности, кинетику химического превращения, изменение избыточной энергии в компонентах смеси, изменение температуры. Выявлена динамика основных характеристик механокомпозитов: степени агломерации, размеров частиц, глубины химического превращения, избыточной энергии.

В зависимости от параметров смеси и механообработки реализуются два основных режима синтеза механокомпозитов, лимитируемые процессами агломерации или химического превращения. В первом случае после механообработки порошковая смесь может содержать частицы исходных реагентов, во втором — выход механокомпозитов и полнота химической реакции максимальны.

Предложены диаграммы синтеза, обобщающие действие параметров механической обработки на синтез механокомпозитов и определяющие условия формирования продукта с заданными характеристиками. Использование диаграмм дает возможность для целенаправленного поиска оптимальных режимов получения тонкодисперсных, высокоактивированных частиц прекурсоров с максимальной степенью агломерации и заданной полнотой химического превращения в них. Для этого необходимо определить область диаграммы, в которую попадают характеристики продукта в пробных экспериментах и скорректировать условия механической обработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Математическая модель механохимического синтеза в макроскопическом приближении // Теорет. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 1. — С. 57–62.
2. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Динамика неизотермического механохимического синтеза в гетерогенных системах // Теорет. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 2. — С. 1–10.
3. Перов В. А., Васильева А. А. Кинетика измельчения двухкомпонентных смесей в шаро-

- вой мельнице // Горн. журн. — 1961. — № 7. — С. 69–70.
4. **Ходаков Г. С.** Физика измельчения. — М.: Наука, 1972.
  5. **Болдырев В. В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. — Новосибирск: Наука, 1983.
  6. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2000. — Т. 372, № 1. — С. 40–42.
  7. **Бивер М. Б.** О термодинамике и кинетике возврата // Ползучесть и возврат. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цв. металлургии, 1961. — С. 21–61.
  8. **Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z.** The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
  9. **Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М.** Механохимический синтез прекурсоров (часть II). Определение эффективных кинетических констант // Горение и плазмохимия. — 2009. — Т. 7, № 1. — С. 31–36.
  10. **Самарский А.А.** Теория разностных схем. — М.: Наука, 1977.

*Поступила в редакцию 28/VII 2010 г.,  
в окончательном варианте — 24/II 2011 г.*

---