

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.762

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
И ГОМОГЕНИЗАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ РЕАГИРУЮЩИХ
ПОРОШКОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ АКТИВАТОРЕ

© 2021 г. О. В. Лапшин^{a,*}, В. В. Болдырев^{b,c,**}, Е. В. Болдырева^{b,d,***}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр, Томск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^c Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск, Россия

^d Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*e-mail: ovlap@mail.ru,

**e-mail: v.boldyrev1@g.nsu.ru,

***e-mail: eboldyрева@yahoo.com

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

На основе построенной математической модели в макроскопическом приближении проведено теоретическое исследование твердофазного механохимического синтеза в бинарной порошковой смеси при ее механической обработке в механоактиваторе (энергонапряженном смесителе). Получены аналитические соотношения для параметров, определяющих процесс. С использованием найденных формул предложен способ нахождения эффективной кинетической константы, характеризующей степень гомогенизации порошковой смеси (метод обратной задачи).

Ключевые слова: математическая модель, порошковая смесь, измельчение, смешение, механическая обработка, химическая реакция, межфазная поверхность

DOI: 10.31857/S0044453721110108

Исследования процессов механической обработки (МО) представляют большой интерес не только в научном плане, но и ввиду их практической значимости во многих областях промышленности. Несмотря на значительное количество накопленных к настоящему времени данных по МО, потребность в подобных изысканиях и в их систематизации остается актуальной в силу появления новых современных материалов, производство которых требует усовершенствования оборудования и технологий [1–9]. Вместе с тем можно отметить, что закономерности протекающих при МО механохимических и структурных превращений весьма разнообразны и определяются значительным количеством параметров, существенно усложняющих проведение данного процесса в контролируемых условиях.

На этапе механообработки исходной смеси происходит улучшение ее однородности за счет смешения компонентов, а также возможно механическое измельчение последних в результате дробления порошковых частиц деформирующей силой. В конечном итоге, гомогенизация смеси и

диспергирование частиц компонентов обеспечивают значительный рост величины межфазной поверхности, способствующей повышению глубины протекания химических реакций в порошковом составе [10–13].

Еще одним фактором, увеличивающим реакционную способность механообрабатываемых веществ, является их механическая активация, обусловленная накачкой избыточной энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах и уменьшает активационный барьер химической реакции [9, 13, 14].

Достаточно эффективным и экономически целесообразным методом изучения МО можно считать математическое моделирование, позволяющее с помощью оценочных расчетов не только расширить уровень понимания механизмов, лежащих в основе данного процесса, но и решать сугубо утилитарные задачи.

В работах [15, 16] была построена в макроскопическом приближении математическая модель МО для исходно гомогенизированной реакцион-

ной порошковой смеси. В работе [17] предложена модель МО состава инертных порошков, учитывающая стадию перемешивания компонентов.

Цель настоящей работы – в развитии исследований [15–17] построить в макроскопическом приближении математическую модель МО смеси реагирующих порошков, протекающей с одновременным измельчением и перемешиванием реагентов, и образованием продукта синтеза в энергонапряженном механическом активаторе.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается двухкомпонентная порошковая смесь реагентов А и В, образующих в необратимой химической реакции продукт F. Массовая доля А в смеси и продукте F – c_0 . Плотности реагентов и продукта синтеза – ρ_A , ρ_B и ρ_F , соответственно. Исходная пористость смеси m_0 . Механическая обработка порошкового состава в энергонапряженном аппарате приводит к его гомогенизации, измельчению, а также активации частиц реагентов и продукта синтеза.

Примем следующие допущения:

1) математическое моделирование процесса рассматривается в макроскопическом приближении, которое предполагает осредненное его описание в объеме смесителя;

2) частицы компонентов А, В и F сферические, измельчаются независимо друг от друга; частицы одного сорта имеют одинаковый размер;

3) продукт реакции образуется в момент контакта разнородных реагентов и находится в смесителе в виде отдельных частиц вместе с компонентами А и В;

4) процесс МО описывается в изотермическом приближении. Данное допущение, например, имеет место, если химические превращения при МО рассматривать не как химически активированные, которые зависят от температуры, а как механохимические. Они инициируются действием механических сил, протекают при низкой температуре и являются атермическими [18–20].

Кинетика химического превращения

Будем полагать, что интенсивность химической реакции прямо пропорциональна количеству межчастичных разнородных контактов типа А – В, в конечном итоге определяющих величину реакционной поверхности в механообрабатываемой порошковой смеси. В этом случае скорость образования продукта F из порошковой смеси А + В представим в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(S_{AB})f(\alpha)K(T), \quad (1)$$

t – время, T – температура, α – глубина химического превращения, определенная как отношение массы исходной смеси к массе продукта; R – универсальная газовая постоянная;

$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ – константа скорости химического превращения, в общем случае зависящая от температуры; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $f(\alpha)$ – кинетический закон; $F(S_{AB})$ – безразмерная (или относительная) функция реакционной поверхности, величину которой запишем следующим образом:

$$F(S_{AB}) = \frac{S_{AB}}{S_*}, \quad (2)$$

S_{AB} – значение удельной реакционной поверхности между компонентами А и В; S_* – параметр, по которому проведено обезразмеривание функции $F(S_{AB})$.

Влияние запасенной в структурных дефектах активируемых веществ избыточной энергии на входящую в (1) энергию активации химической реакции E характеризует соотношение [15]

$$E = E_0 - \varphi_E. \quad (3)$$

Здесь E_0 – энергия активации химической реакции в бездефектной смеси; φ_E – доля избыточной энергии, влияющая на энергию активации химической реакции. Величину φ_E представим в виде суммы среднемассовых избыточных энергий реагентов, участвующих в реакции образования F

$$\varphi_E = \varphi_A c_0 + \varphi_B (1 - c_0).$$

Уравнения динамики избыточной энергии

Согласно [15], скорости изменения избыточной энергии в реагентах и продукте синтеза будут описываться следующими уравнениями, характеризующими возникновение структурных дефектов (увеличение избыточной энергии) в ходе МО и их релаксацию (уменьшение избыточной энергии):

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = I_i - \varphi_i y_i \exp\left(-\frac{U_i - \varphi_i}{RT}\right) \quad (i = A, B), \quad (4)$$

$$\frac{d\varphi_F}{dt} = I_F + \frac{1}{\alpha} [A_1 c_0 \varphi_A + B_1 (1 - c_0) \varphi_B - \varphi_F] \frac{d\alpha}{dt} - \varphi_F y_F \exp\left(-\frac{U_F - \varphi_F}{RT}\right). \quad (5)$$

В (4), (5) приняты следующие обозначения: φ_i , y_i , I_i , U_i – величины удельной избыточной энергии, предэкспоненциального множителя, константы удельной скорости накопления и энергии активации релаксации избыточной энергии в ве-

шестве ($i = A, B, F$); A_i и B_i – коэффициенты (при $A_i = B_i = 1$ продукт полностью наследует содержащиеся в реагентах структурные дефекты, а вместе с ними и избыточную энергию; при $A_i = B_i = 0$ продукт не наследует структурных дефектов реагентов). Также отметим, что в экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах компонентов и продукта, можно судить по уширению (Δh_i) пиков рентгеновской дифракции, считая относительное уширение пропорциональным избыточной энергии [14]: $\varphi_i = K_i \Delta h_i$, где K_i – коэффициент пропорциональности.

Соотношение, характеризующее константу скорости накопления удельной избыточной энергии в веществе (i) в ходе механической обработки в энергонапряженном смесителе, запишется в виде

$$I_i = a_{li} \frac{W}{M_c}, \quad (6)$$

a_{li} – коэффициент, W – мощность смесителя, $M_c = M_{A0} + M_{B0}$ – масса порошковой смеси, M_{A0} и M_{B0} – исходные массы компонентов А и В, соответственно. Отметим, что $\frac{M_{A0}}{M_{B0}} = \frac{c_0}{1 - c_0} M_{A0}$.

Величина текущего объема конденсированной фазы в смесителе равна

$$V_c = V_{c0}(1 + b\alpha), \quad (7)$$

где $V_{c0} = \frac{M_{A0}}{\rho_A} + \frac{M_{B0}}{\rho_B} = (1 - m_0)V$ – исходный объем

конденсированной фазы; $b = \frac{\rho_c - \rho_F}{\rho_F}$; $\rho_c =$

$= \frac{\rho_A \rho_B}{(1 - c_0)\rho_A + c_0\rho_B}$ – плотность исходной смеси

компонентов А и В; V – внутренний объем камеры смесителя без учета мелющих тел. В (7) и в дальнейшем член $1 + b\alpha$ учитывает изменение общего объема порошковой смеси вследствие химического превращения.

Выражение для текущей пористости механообработываемой смеси имеет вид:

$$m = \frac{V - V_c}{V} = 1 - (1 - m_0)(1 + b\alpha). \quad (8)$$

Величина осредненной избыточной энергии, содержащейся в единице объема порошковой смеси, составляет

$$\varphi = \sum_i v_i \varphi_i, \quad (9)$$

($i = A, B, F$), V_i , $v_i = \frac{V_i}{V_c}$ – объем и объемная доля компонента i .

Воспользовавшись законом баланса массы в реагирующей порошковой смеси, выражения для определения абсолютных объемов компонентов V_i , а также их объемных долей v_i в конденсированной фазе, представим следующим образом:

$$V_A = c_0(1 - \alpha)(1 - m_0) \frac{\rho_c}{\rho_A} V,$$

$$V_B = (1 - c_0)(1 - \alpha)(1 - m_0) \frac{\rho_c}{\rho_B} V, \quad (10)$$

$$V_F = \alpha(1 - m_0) \frac{\rho_c}{\rho_F} V;$$

$$v_A = \frac{c_0(1 - \alpha)\rho_c}{(1 + b\alpha)\rho_A}, \quad v_B = \frac{(1 - c_0)(1 - \alpha)\rho_c}{(1 + b\alpha)\rho_B}, \quad (11)$$

$$v_F = \frac{\alpha\rho_c}{(1 + b\alpha)\rho_F}.$$

Динамика измельчения и гомогенизации порошковой смеси

Согласно [15], уравнение измельчения частиц исходных компонентов в порошковой смеси можно записать в виде

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{k_i r_i}{(1 + b\alpha)} (r_{mi} - r_i), \quad i = A, B, \quad (12)$$

$k_i = a_i \frac{W}{V_{c0}}$ – коэффициент, характеризующий

скорость измельчения частиц компонента i . Отметим, что зависимость (12) получена из более общего уравнения [21] в предположении, что затрачиваемая на измельчение энергия расходуется, в основном, на неупругое деформирование частиц, работу сил трения и образование новых поверхностей.

Найдем скорость изменения размера частиц продукта реакции F в условиях их измельчения в высоконапряженном смесителе. Для этого обозначим $r_F(t)$ – средний размер частиц продукта, находящихся в камере смесителя в момент времени t . Размер частиц F будет зависеть от двух факторов: измельчения, а также от химического превращения, за счет которого осуществляется прибавление количества частиц продукта с размерами, отличными от r_F . В этом случае для скорости изменения среднего размера частиц продукта можно записать следующее выражение:

$$\frac{dr_F}{dt} = \frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial r_F}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (13)$$

В (13) частная производная $\frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon}$ определяет динамику размера частиц вследствие измельчения,

производная $\frac{\partial r_F}{\partial \alpha}$ обуславливает влияние химического превращения на размер r_F . Параметр ε – энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого компонента за время t через мощность W , которую запишем следующим образом:

$$\varepsilon = \int_0^t a_\varepsilon \frac{W}{V_c} dt, \quad (14)$$

a_ε – коэффициент, характеризующий затраты энергии на измельчение вследствие работы смесителя. Частная производная $\frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon}$ находится из уравнения измельчения, не учитывающего химическую реакцию [21]

$$\frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon} = \frac{r_F(r_{mF} - r_F)}{A_F}, \quad (15)$$

r_{mF} – предельный размер частиц продукта, достигаемый при измельчении; A_F – коэффициент.

Определим частную производную $\frac{\partial r_F}{\partial \alpha}$. Для этого рассмотрим химическую реакцию между А и В без учета измельчения и найдем виртуальное приращение количества и размера частиц F из подвергшихся химическому превращению частиц исходных компонентов за промежуток времени dt . Обозначим $\partial N_A = \frac{3c_0 M_c}{4\pi r_A^3 \rho_A} \partial \alpha$, $\partial N_B = \frac{3(1-c_0)M_c}{4\pi r_B^3 \rho_B} \partial \alpha$ – число частиц А и В, превращенных в количество $\partial \alpha$ продукта за время dt ; $N_F = \frac{3\alpha M_c}{4\pi r_F^3 \rho_F}$ – число частиц продукта в момент времени t . Количество частиц продукта ∂N_A и ∂N_B имеют размеры $r'_F = r_A \left(\frac{\rho_A}{c_0 \rho_F}\right)^{1/3}$ и $r''_F = r_B \left[\frac{\rho_B}{(1-c_0)\rho_F}\right]^{1/3}$, соответственно. Так как средний размер частицы F, изменившийся за время dt в ходе химической реакции, составит величину

$$\begin{aligned} r_F(t+dt) &= r_F(t) + \\ &+ \frac{Nr_F(t) + \partial N_A r'_F + \partial N_B r''_F}{N + \partial N_A + \partial N_B} \partial \alpha = r_F(t) + \\ &+ \frac{Nr_F(t) + \partial N_A r'_F + \partial N_B r''_F}{N} \partial \alpha, \end{aligned} \quad (16)$$

то преобразовав (16) с учетом записанных выше соотношений, получаем

$$\frac{\partial r_F}{\partial \alpha} = \left[\frac{c_0}{r_A^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_A}\right)^{2/3} + \frac{(1-c_0)}{r_B^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_B}\right)^{2/3} \right] r_F^3. \quad (17)$$

Воспользовавшись (13)–(15) и (17), в конечном итоге для полной скорости измельчения частиц продукта в процессе механической обработки порошковой смеси можно записать уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dr_F}{dt} &= \frac{k_F}{(1+b\alpha)} r_F(r_{mF} - r_F) + \\ &+ \left[\frac{c_0}{r_A^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_A}\right)^{2/3} + \frac{(1-c_0)}{r_B^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_B}\right)^{2/3} \right] r_F^3 \frac{d\alpha}{dt}, \end{aligned} \quad (18)$$

$k_F = a_\varepsilon \frac{W}{A_F V_{c0}}$ – коэффициент, характеризующий константу скорости измельчения частиц продукта F.

Запишем уравнение, определяющее перемешивание многокомпонентной смеси (в нашем случае трехкомпонентной), следуя методологии, изложенной в [22]. В этом случае выделим условно основной (или ключевой) компонент (например, А), компоненты В и F объединим в условно второй (общий) компонент. Тогда для скорости перемешивания частиц компонентов в процессе механообработки имеем следующее уравнение:

$$\frac{ds_f}{dt} = \frac{k_G}{(1+b\alpha)} (s_A - s_f), \quad (19)$$

s_f – величина удельной поверхности раздела между ключевым компонентом А и остальной смесью; $k_G = a_G \frac{W}{V_{c0}}$ – константа скорости гомогенизации смеси; a_G – коэффициент, определяющий затраты мощности смесителя на гомогенизацию; $s_A = \frac{3}{r_A}$.

По степени распределения ключевого (основного) компонента в смеси (т.е. во втором условном компоненте) можно судить о качестве смешения. Поэтому величину степени гомогенизации смеси в момент времени t выразим соотношением

$$G = \frac{s_f}{s_A}. \quad (20)$$

В первом приближении будем полагать, что площадь поверхности раздела s_f распределена между А и В пропорционально их объемным долям, составляющим второй общий компонент. Тогда для

используемой в (1) площади поверхности s_{AB} можно записать

$$s_{AB} = s_f \left(\frac{v_B}{v_B + v_F} \right). \quad (21)$$

С учетом (11) соотношение (21) перепишем в виде

$$s_{AB} = s_f \frac{(1 - c_0)(1 - \alpha)}{[1 - (1 - \alpha)c_0]}. \quad (22)$$

Начальные условия, соответствующие построенной математической модели, имеют вид

$$\begin{aligned} t = 0: \quad m &= m_0, \quad r_A = r_{A,0}, \quad r_B = r_{B,0}, \\ r_F &= r_{F,0}, \quad \alpha = 0, \quad \varphi_A = \varphi_B = \varphi_F = 0, \\ s_f &= 0, \quad T = T_0. \end{aligned} \quad (23)$$

В начальных условиях (23) указан исходный размер частиц продукта для бесконечно малого количества фазы F ($\alpha \rightarrow 0$), который необходимо оценить дополнительно. В связи с этим положим, что в данном бесконечно малом объеме смеси имеет место полная ее гомогенизация. Тогда размер частицы продукта $r_{F,0}$ можно вычислить из соотношений, определяющих диаметр элементарной ячейки в полностью гомогенизированном порошковом составе [16].

Приближенные соотношения и аналитические оценки

Чтобы получить аналитические оценки примем следующие упрощения: скорость увеличения избыточной энергии в веществах намного выше скорости ее релаксации; разностью плотностей исходной смеси и продукта пренебрегаем ($b \approx 0$). Интегрируя (12) при $b = 0$, для динамики размеров исходных частиц реагентов запишем аналитическое решение

$$r_i = \frac{r_{i,0} r_{mi} \exp(r_{mi} k_i t)}{r_{mi} + r_{i,0} [\exp(r_{mi} k_i t) - 1]}, \quad (i = A, B). \quad (24)$$

Интегрируя (4) и (5) с учетом сделанных выше допущений, оценку степени активации в реагентах можно провести с помощью следующей зависимости:

$$\varphi_i \approx I_i t, \quad (i = A, B). \quad (25)$$

С использованием (12) представим (19) в виде дифференциального однородного уравнения

$$\frac{ds_f}{dt} + s_f k_G = k_G s_{mA} [1 - \exp(-k_A t)]. \quad (26)$$

Интегрируя (26), получаем аналитическое выражение, определяющее величину удельной по-

верхности раздела между ключевым и общим компонентами в смеси

$$s_f = s_{mA} \left[1 + \frac{k'_A \exp(-k_G t) - k_G \exp(-k'_A t)}{k_G - k'_A} \right], \quad (27)$$

$$k_G \neq k'_A, \quad s_{mA} = \frac{3}{r_{mA}}, \quad k'_A = k_A r_{mA}$$

Применяя соотношения (12), (20) и (27), в конечном итоге получаем выражение для вычисления степени гомогенизации

$$G = \frac{k'_A [\exp(-k_G t) - 1] - k_G [\exp(-k'_A t) - 1]}{(k_G - k'_A) [1 - \exp(-k'_A t)]}, \quad (28)$$

$$k_G \neq k'_A.$$

Отметим, что в случае $k'_A = k_G$ в (27) и (28) возникает неопределенность типа 0/0, которая раскрывается с помощью правила Бернулли–Лопиталья. После несложных преобразований при $k'_A = k_G$ записи для параметров s_f и G представим в виде

$$s_f = s_{mA} [1 + (1 + k_G t) \exp(-k_G t)], \quad (29)$$

$$G = 1 - \frac{k_G t}{\exp(k_G t) - 1}. \quad (30)$$

Упрощенными соотношениями (29) и (30) можно воспользоваться в случае, если константы скоростей измельчения ключевого компонента и гомогенизации смеси примерно одинаковы.

Если измельчение пренебрежимо мало, то полагая в (28) $k'_A \rightarrow 0$, с учетом правила Бернулли–Лопиталья в конечном итоге получаем формулу, описывающую динамику гомогенизации смеси при перемешивании без измельчения компонентов

$$G = \frac{\exp(-k_G t) + k_G t - 1}{k_G t}. \quad (31)$$

Структура реакционной порошковой смеси в условиях механообработки

Структуру порошковой смеси в различные моменты времени механической обработки демонстрирует рис. 1. В исходном состоянии порошковая смесь представляет собой слабо гомогенизированный состав из частиц реагентов А и В (рис. 1а). В этом случае: $s_f \sim 0$, $G \sim 0$, $r_A = r_{A,0}$, $r_B = r_{B,0}$, продукт реакции практически отсутствует ($\alpha \sim 0$).

В начальной стадии механообработки осуществляется измельчение компонентов с неполной гомогенизацией состава ($0 < s_f \ll s_A$, $0 < G \ll 1$) и образованием продукта реакции F ($0 < \alpha \ll 1$) в зоне перемешивания реагентов

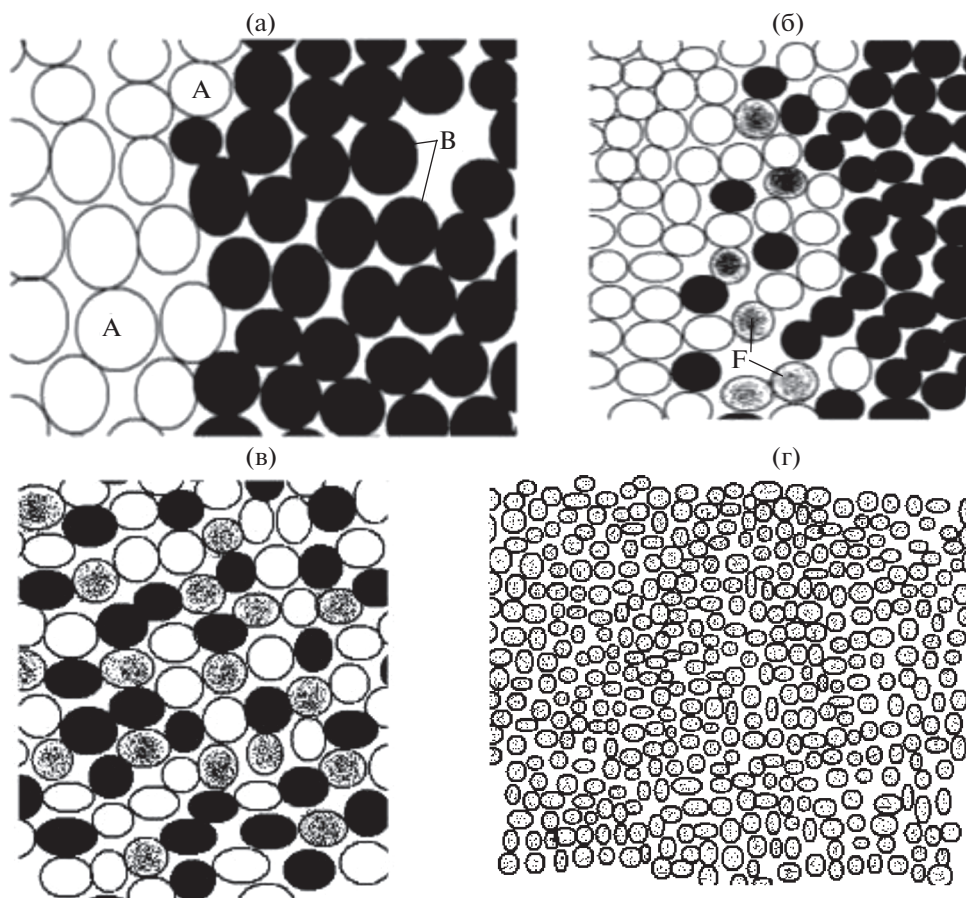


Рис. 1. Эволюция структуры порошковой смеси в процессе механической обработки: а – исходное состояние, б – начальный период МО, в – длительное МО с высокой гомогенизацией состава, г – мелкодисперсный и активированный конечный продукт синтеза.

(рис. 1б). Причем здесь для размеров частиц компонентов смеси выполняется следующее условие: $r_{mi} \ll r_i$ ($i=A, B, F$). С продлением механообработки достигается полная гомогенизация смеси ($s_f \sim s_A$, $G \sim 1$) с максимальным измельчением компонентов ($r_i \sim r_{mi}$) и существенной долей превращенного вещества (рис. 1в). При дальнейшем перемешивании и измельчении порошковой смеси происходит ее дореагирование. В конечном итоге, продукт механообработки будет представлять собой смесь, состоящую из мелких активированных частиц F (рис. 1г). В этом случае $r_F \approx r_{mF}$, $\alpha \approx 1$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства вычислений и проведения теоретического анализа сократим количество используемых параметров и выделим основные из них.

Поэтому введем некоторые допущения, позволяющие упростить сформулированную выше математическую модель:

– минимально достижимые при МО величины размеров частиц компонентов А, В и продукта F равны ($r_{mi} = r_m$). Отсюда следует, что $s_{mi} = s_m$;

– плотности исходной смеси и продукта реакции одинаковы ($b = 0$);

– скорость увеличения избыточной энергии в веществах намного выше скорости ее релаксации, продукт не наследует структурных дефектов реагентов ($A_1 = B_1 = 0$);

– константы скоростей измельчения и роста избыточной энергии в веществах А, В и F равны: $k_i = k$, $I_i = I$;

– химическая реакция между А и В имеет первый порядок, т.е. $f(\alpha) = 1 - \alpha$.

Также для наглядного представления и обобщения теоретических результатов перейдем к относительным (или безразмерным) параметрам, которые можно записать в следующем виде:

$$\bar{k}_G = \frac{k_G}{K}, \bar{k} = \frac{kr_m}{K}, \bar{T} = \frac{I}{K\varphi_*}, \text{ размер частиц } \bar{r}_i = \frac{r_i}{r_m},$$

удельная поверхность частиц $\bar{s}_i = \frac{s_i}{s_m}$, время

$\tau = tK$, запасенная избыточная энергия в веще-

ствах $\bar{\varphi}_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_*}$ и в смеси $\bar{\varphi} = \frac{\varphi}{\varphi_*}$. Величины \bar{k}_G , \bar{k} и

\bar{T} определяют отношение характерных времен

смешения порошковой смеси $\left(\frac{1}{k_G}\right)$, измельчения

$\left(\frac{1}{k}\right)$ и накопления избыточной энергии в компо-

нентах $\left(\frac{\varphi_*}{I}\right)$ к характерному времени химической

реакции $\frac{1}{K}$. Отметим, что на практике изменять

величины \bar{k}_G , \bar{k} и \bar{T} можно, варьируя параметры механического активатора, например, его мощность. Значения параметров, не варьирувавшихся в процессе численных расчетов: $c_0 = 0.5$, $\bar{r}_{0,A} = 50$, $\bar{r}_{0,B} = 10$. Так как $\bar{r}_{0,A} > \bar{r}_{0,B}$, то исходный размер частиц продукта F, воспользовавшись [16], будем оценивать по размеру частицы A:

$$\bar{r}_{0,F} = \bar{r}_{0,A} \left(\frac{1}{1-c_0}\right)^{1/3} = 62.$$

На рис. 2 показаны кинетические зависимости структурных параметров веществ и порошковой смеси в целом, изменяющихся в процессе МО. Динамика избыточной энергии в реагентах (кривые 1, 2), продукте синтеза (кривая 3), а также суммарной избыточной энергии в системе (кривая 4) показана на рис. 2а. Можно констатировать, что с увеличением времени МО наблюдается монотонное возрастание величин избыточных энергий $\bar{\varphi}_A$, $\bar{\varphi}_B$, $\bar{\varphi}_F$ и $\bar{\varphi}$, повышающих скорость химической реакции. В продукте скорость роста избыточной энергии меньше, чем в реагентах, вследствие того, что в процессе механохимического синтеза происходит нормализация структуры той доли исходного вещества, которая подверглась химическому превращению.

Видно, что механическая обработка способствует равномерному перемешиванию веществ в энергонапряженном аппарате, структура порошковой смеси становится более однородной, что увеличивает степень ее гомогенизации (рис. 2б, линия 1). Также можно констатировать, что с продлением МО осуществляется диспергирование реагентов (кривые 2 и 3) и продукта

(кривая 4), вследствие чего размеры частиц уменьшаются, приближаясь к своему минимальному значению, ограниченному пределом измельчения веществ.

Суперпозиция процессов измельчения исходных компонентов и гомогенизации порошкового состава приводит к быстрому увеличению площади межфазной поверхности $F(s_{AB})$ (рис. 2в, кривая 1). Развитая межфазная поверхность интенсифицирует реакцию синтеза, поэтому глубина химического превращения резко возрастает до своего максимального значения, а затем остается практически постоянной (кривая 2). Отметим, что по мере протекания химической реакции величина $F(s_{AB})$ начинает уменьшаться вследствие затенения межфазной поверхности продуктами синтеза.

Таким образом, учет в модели стадии перемешивания компонентов увеличивает время химического превращения исходной смеси в конечный продукт. Без учета перемешивания (т.е. в изначально гомогенизированном составе), химическое превращение осуществляется значительно быстрее (рис. 2в, кривая 2').

Более детально влияние процессов смешения и диспергирования компонентов при МО на длительность механохимического синтеза τ_{chem} отражает рис. 3. Видно, что увеличение константы скорости гомогенизации смеси \bar{k}_G (при фиксированном значении $\bar{k} = 0.005$) приводит к существенному снижению времени механохимического синтеза (линия 1). Причем при малых \bar{k}_G , когда смешение компонентов незначительно либо отсутствует, химическое превращение исходной смеси в продукт реакции практически останавливается ($\tau_{chem} \rightarrow \infty$). Увеличение константы скорости измельчения при неизменном значении $\bar{k}_G = 0.01$ также приводит к быстрому сокращению времени механохимического синтеза (линия 2). Однако в условиях МО без измельчения ($\bar{k} = 0$) химическое превращение реагентов в продукт F все же осуществляется до конца, но только при больших временных затратах ($\tau_{chem} = 448$).

На рис. 4 приведена диаграмма в координатах “время механической обработки (τ_{chem}) – константа скорости гомогенизации (\bar{k}_G)”, характеризующая различные режимы механической обработки реакционной смеси. Линии 1, 2 и 3 – геометрическое место точек параметров МО, соответствующих следующим условиям: 1 – глубина химического превращения максимальна ($\alpha \approx 1$); 2 – достигается предельное измельчение компонентов (средний размер частиц в смеси)

$\bar{r} = \sum_{i=A,B,F} v_i \bar{r}_i \approx 1$, 3 – степень активации смеси

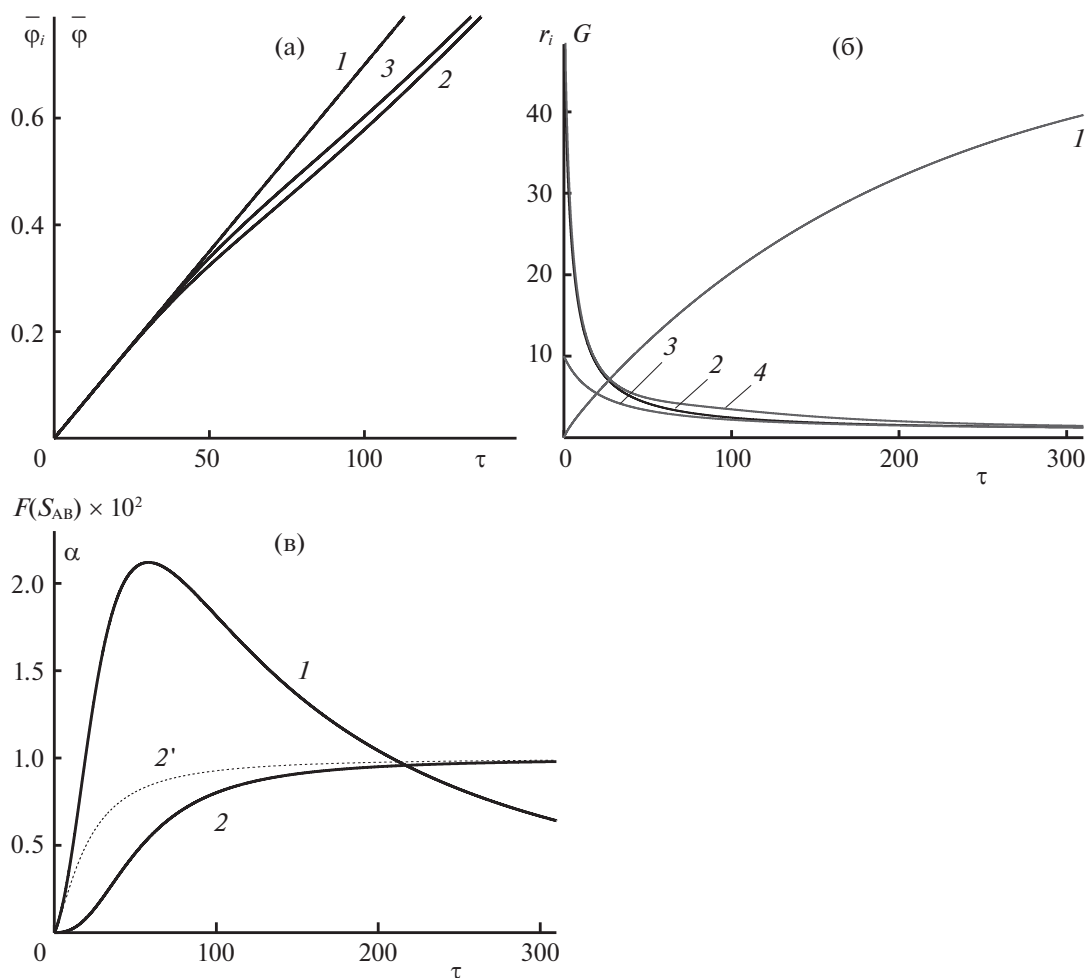


Рис. 2. Динамика основных параметров, изменяющихся в процессе МО бинарной порошковой смеси: а – величина избыточной энергии в реагентах (1), продукте реакции (2) и в общей смеси (3); б – степень гомогенизации смеси G (1), размеры частиц реагентов А (2), В (3) и продукта F (4); в – относительная величина межфазной поверхности $F(S)$ (1), глубина химического превращения α с учетом (2) и без учета (2') стадии смешения компонентов; Используемые параметры: $\bar{k} = 0.005$, $\bar{K} = 1$, $\bar{I} = 0.007$, $\bar{k}_G = 0.01$.

равна заданной ($\bar{\varphi} = 1$). В областях, расположенных ниже линий 1–3, имеет место неполнота химического превращения в подвергнувшейся механической обработке смеси, недостаточное измельчение частиц и слабая степень их активации, соответственно.

В заштрихованной области находятся оптимальные режимы МО, способствующие получению предельно измельченных мелкодисперсных и высокоактивных частиц продукта, в которых полнота химического превращения максимальна. Отметим, что при $\bar{k}_G \rightarrow \infty$ кривая 1 асимптотически приближается к фиксированному значению, соответствующему случаю, когда полная гомогенизация смеси происходит уже на начальном этапе механической обработки (горизонтальная линия 4).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

При решении теоретических и практических задач механической обработки и механохимического синтеза существенная проблема – знание эффективных кинетических констант, характеризующих данный процесс. Определить их можно на основании результатов экспериментов с использованием построенной математической модели.

В работе [15] приведены методики нахождения кинетических констант, которые позволяют находить параметры измельчения компонентов, скорости роста избыточной энергии в активированном веществе, скорости агломерации исходных компонентов в механокомпозиты. В данной статье рассмотрим методику вычисления методом

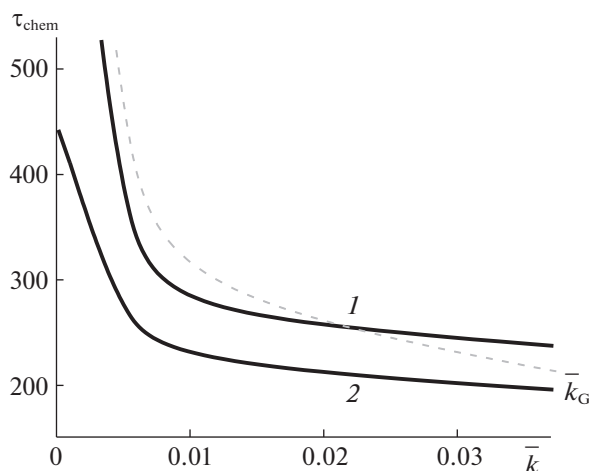


Рис. 3. Зависимости времени механохимического синтеза τ_{chem} в механообрабатываемой порошковой смеси от значений констант скоростей гомогенизации \bar{k}_G и диспергирования \bar{k} при $\bar{K} = 1$, $\bar{T} = 0.007$.

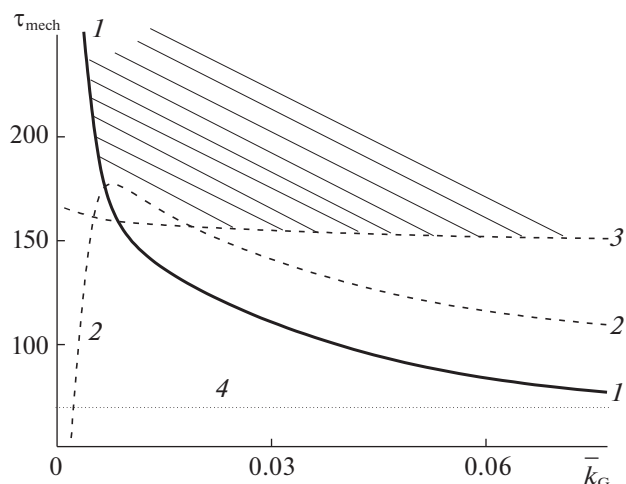


Рис. 4. Диаграмма в координатах “константа скорости гомогенизации – время механической обработки”, определяющая различные режимы МО бинарной порошковой смеси при $\bar{k} = 1$, $\bar{K} = 1$, $\bar{T} = 0.007$.

обратной задачи нового параметра, введенного в математическую модель механической обработки и механохимического синтеза, – коэффициента гомогенизации \bar{k}_G , определяющего степень смешения компонентов смеси. Для этого, преобразуя (28) и (31), итерационным методом находим параметр \bar{k}_G в случае механообработки с измельчением компонентов

$$k_G^{(n)} = -\frac{1}{t} \times \ln \left\{ 1 + \frac{[1 - \exp(-k_A' t)] [G(k_G^{(n-1)} - k_A') + k_G^{(n-1)}]}{k_A'} \right\}, \quad (32)$$

а также для перемешивания компонентов без их измельчения

$$k_G^{(n)} = -\frac{1}{t} \ln[k_G^{(n-1)}(G - 1)t + 1]. \quad (33)$$

В (32) и (33) величина n – номер итерации. В качестве первого приближения для коэффициента k_G можно взять величину

$$k_G^{(0)} \approx \frac{1 - G}{t}, \quad (34)$$

полученную из соотношения (31) в пренебрежении $\exp(-k_G t) \ll 1$, которое выполняется при достаточно больших временах МО.

Для вычисления с помощью формул (32)–(34) коэффициента \bar{k}_G необходимо знать эмпирическую зависимость $G(t)$. Экспериментально степень гомогенизации G гетерогенных смесей можно определить, например, способом дистанционного сканирования поверхности смеси [23, 24], а

также с помощью получения цифрового изображения смешиваемого порошкового состава и его сравнения с эталонным аналогом [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В макроскопическом приближении разработана математическая модель механической обработки бинарной реакционной смеси в механоактиваторе, учитывающая процесс гомогенизации порошкового состава. Исследована динамика МО и синтеза в смеси. Выявлена первостепенная роль процесса смешения компонентов в образовании конечного продукта. Обнаружено, что в зависимости от основных параметров, характеризующих скорости измельчения, химического превращения и гомогенизации, могут реализоваться различные сценарии МО. Показана возможность нахождения оптимальных режимов МО, при которых происходят предельное измельчение и значительная активация частиц, а также полная гомогенизация активированного порошкового состава, способствующая достижению максимальной глубины реакции синтеза исходных компонентов в конечный продукт.

Получены приближенные аналитические формулы для расчета степени смешения компонентов в порошковой смеси при ее механической обработке. Предложен метод, позволяющий на основе найденных аналитических соотношений и данных экспериментов определять константу, характеризующую скорость гомогенизации смеси. Практическое применение предложенной модели и полученных результатов заключается в возможности анализа опытных данных для поиска

оптимальных режимов МО порошковой смеси. Такую возможность дает, например, использование диаграмм, подобных представленной диаграмме на рис. 3.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки для ТНЦ СО РАН при частичной поддержке (ЕВБ) российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-29-1202).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. Сер. Экология. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. В. 79. 221 с.
2. Boldyrev V.V. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2018. V. 88. № 2. P. 142.
3. Cagnetta G., Intini G., Liberti L. et al. // J. Soils Sediments. 2015. V. 15. № 3. P. 240.
4. Métro T.X., Colacino E., Martinez et al. // RSC Green Chemistry. 2015. P. 114.
5. Frišćić T., James S.L., Boldyreva E.V. et al. // Chem-Comm. 2015. V. 51. № 29. P. 6248.
6. Boldyreva E. // Chem.Soc.Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7719.
7. Yung-I Chen, Yu-Xiang Gao, Li-Chun Chang et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 350. P. 831.
8. Yueling Guo, Lina Jia, Huarui Zhang et al. // Intermetallics. 2018. V. 101. P. 165.
9. Pollock T.M. // Nat. Mater. 2016. V. 15. P. 809.
10. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
11. Болдырев В.В. // Вестн. РФФИ. 2004. № 3 (37). С. 38.
12. Shi H., Mohanty R., Chakravarty S. et al. // KONA. 2018. V. 35. P. 226.
13. Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 433.
14. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
15. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Томск. научн. Центр. Отд. структур. макрокинетики. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы, 2011. 191 с.
16. Lapshin O.V., Smolyakov V.K., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 1. P. 66.
17. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V., Boldyreva E.V. // Ibid. 2018. V. 92. № 12. P. 1966.
18. Бутягин П.Ю., Юценко В.С. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1249.
19. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Авакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
20. Lapshin O.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 349.
21. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
22. Еремин Н.Ф. Процессы и аппараты в технологии строительных материалов. М.: Высш. школа, 1986. 280 с.
23. Сташков С.И., Сокольчик П.Ю., Шумихин А.Г. Способ определения степени гомогенизации многокомпонентных гетерогенных смесей. Патент № 16.013.805а.
24. Малимон М.Е., Сташков С.И., Сокольчик П.Ю., Шумихин А.Г. Способ определения качества гомогенизации гетерогенных смесей. Патент № 216.013.320f.
25. Однюлько В.Г., Першин В.Ф., Смолин Д.О., Демин О.В. Способ определения качества смешивания сыпучих материалов. Патент № 216.012.54e9.