

УДК 544.032+544.77.025.5+539.20

ГРАНУЛОМЕТРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОПОРОШКОВ, ОБРАБОТАННЫХ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

© 2022 г. В. И. Савенко¹, *, В. А. Ключев¹, А. И. Малкин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail:visavenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Промышленные микропорошки металлов (алюминия, вольфрама, гафния, магния, никеля, титана, циркония), а также полуметалла (аморфного бора) были механически обработаны в шаровой планетарной мельнице в течение разного времени. Для всех микропорошков до их механообработки и после нее экспериментально определены интегральные и дифференциальные функции распределения частиц по размерам. Показано, что найденные функции распределения во всех рассмотренных случаях могут быть представлены в логарифмически нормальном виде. Определены наиболее информативные статистические характеристики (моменты) полученных функций распределения. Проанализированы корреляции этих характеристик во времени. Предложена математическая анзац-модель процесса многоциклового механической обработки металлических микропорошков в планетарных мельницах. Модель позволяет корректно описать временную эволюцию статистических характеристик ансамбля микропорошковых частиц.

DOI: 10.31857/S0023291222010116

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, металлические и полуметаллические порошки являются исходным сырьем для многих промышленных металлургических технологий [1, 2]. Такие технологии включают, как правило, стадию механической обработки (механоактивацию) порошковых материалов в мельницах различного типа [3]. Механообработка используется, в частности, для получения заранее заданных гранулометрических характеристик порошка, которые зависят от физико-химических условий и продолжительности процесса (см., например, [4–7]).

В научной литературе опубликовано достаточное количество исследований, в которых этому вопросу уделяется должное внимание (см., например, [4–15]). Однако в большинстве из них рассматриваются лишь конкретные порошковые системы, а анализ временного поведения статистических характеристик ансамблей микрочастиц носит узко эмпирический характер. Такой подход не позволяет заранее предсказать влияние условий механической обработки порошковых материалов в каждом новом случае и, в частности, оптимизировать длительность процесса, или заранее выбрать подходящую размольную среду.

Исключение составляет цикл работ Малышева с сотрудниками (см. статьи [16, 17] и ссылки в них

на собственные работы группы). В этих статьях изложены результаты разработки вероятностно-статистической модели кинетики процесса измельчения руд, обладающей прогностическими возможностями. Такая модель позволяет успешно предсказывать временные изменения фракционного состава ансамбля упруго-хрупких частиц при их механообработке в мельницах различного типа. Однако физико-механические характеристики обрабатываемого материала, а, следовательно, и вероятностные параметры, определяющие гранулометрический состав отдельных фракций и межфракционные переходы в ансамбле частиц, предполагаются в данной модели не зависящими от времени). Такая модель не применима для описания процесса механической обработки металлических порошков, который включает пластической моду изменения формы частиц. Влияние этой моды на процесс механообработки порошка зачастую приводит к заметному изменению физико-механических характеристик материала частиц в этом процессе.

В данной работе для решения указанных выше проблем предлагается простейшая кинетическая модель процесса механообработки металлических и полуметаллических порошковых материалов, включающая в рассмотрение пластическую деформацию, а также учитывающая

динамический и стохастический факторы. Модель позволяет на основе знания физико-химических, кинетических и граничных условий процесса механообработки описать и/или заранее предсказать вариации во времени статистических характеристик функций распределения порошковых частиц по их объемным, или линейным размерам. Модель построена на базе массива экспериментальных данных, полученных авторами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали следующие кристаллические микропорошки промышленного производства: алюминий марки АСД-4 (средний объемно-взвешенный линейный размер (диаметр) частиц $d_v = 20-30$ мкм), вольфрам ПВ-2 ($d_v = 10-20$ мкм), гафний ГФМ ($d_v = 10-20$ мкм), магний МПФ-4 ($d_v = 150-250$ мкм), никель ПНК-УТ3 ($d_v = 8-15$ мкм), титан ПТМ-1 ($d_v = 50-60$ мкм), цирконий ИМП ($d_v = 10-20$ мкм), а также аморфный бор Б-99В ($d_v = 2-4$ мкм).

Механообработка микропорошков проводилась в лабораторной планетарно-центробежной шаровой мельнице АГО-2У с водяным охлаждением. Мелющими телами служили изготовленные из сплава ШХ-15 шары диаметром 6 мм и общей массой $M = 100$ г. Масса порошковой пробы в индивидуальном эксперименте составляла $m = 10$ г. Круговая скорость орбитального вращения цилиндрических барабанов-контейнеров $\Omega = 1062$ об./мин, частота этого вращения $\nu_0 = \Omega/2\pi = 169$ рад/мин. Продолжительность механообработки t индивидуальной порошковой пробы фиксировалась во временном интервале от 3 до 21 мин (в некоторых случаях – до 50 мин). В качестве размольной среды использовали очищенный неполярный гексан.

Гранулометрические характеристики порошков и их смесей определяли с помощью жидкофазного (в среде пропанола) трехлазерного дифрактометрического анализатора высокого разрешения Microtrac S3500. Для разрушения агрегатов слабосвязанных микрочастиц, образующихся в порошkovом материале в результате его “слеживания”, проводилось предварительное ультразвуковое вибрационное диспергирование загруженных в рабочий объем анализатора порошковых проб в течение 3–6 мин.

Для каждой исследованной порошковой пробы были построены интегральные и дифференциальные функции распределения микрочастиц по размерам и определены их моменты: средний объемно-взвешенный диаметр $\langle d_v \rangle \equiv mv(t)$, средний поверхностно-взвешенный диаметр $\langle d_s \rangle \equiv ma(t)$, средний численно-взвешенный диаметр $\langle d_n \rangle \equiv mn(t)$, а также стандартное среднеквадратичное отклонение $sd(t) = D(t)^{0.5}$, где $D(t)$ – дисперсия функции распределения. Вычисляли также времен-

ные зависимости медианы распределения $Dia(t)$, а также асимметрию $ski(t)$ и эксцесс $kg(t)$ этой функции [18]. В рамках модели сферических микрочастиц рассчитывали удельную поверхность порошка $cs(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рассмотрим одномодальную двухпараметрическую интегральную функцию распределения логарифмически нормального вида $LN(x, \mu, \sigma^2)$:

$$LN(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{1}{y} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln y - \mu}{\sigma}\right)^2\right] dy = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{Erf}\left[\frac{\ln(x) - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right], \quad (1)$$

со случайной безразмерной переменной $x > 0$, количественно характеризующей индивидуальную микрочастицу (например, ее приведенный объем v/v_0 или приведенный диаметр d/d_0) и имеющей два безразмерных параметра: $-\infty < \mu < +\infty$, $\sigma > 0$) [18–20]. Здесь величины v_0 и d_0 – заранее выбранные масштабирующие единицы объема и диаметра микрочастиц.

Соответствующая ей дифференциальная функция $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ (плотность вероятности значений переменной x такого распределения) имеет следующий вид:

$$\ln N(x, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\ln x - \mu)^2/2\sigma^2}. \quad (2)$$

Наиболее информативными статистическими характеристиками этого распределения являются [18–21]: математическое ожидание (среднее значение) случайной переменной $E[x] = \langle x \rangle = \exp(\mu + 0.5\sigma^2)$, медиана этого распределения $Dia[x] = e^\mu$, его мода $Mo[x] = \exp(\mu - \sigma^2)$ и дисперсия $D[x] = [\exp(\sigma^2) - 1 \exp(2\mu + \sigma^2)]$.

Начальные моменты k -того порядка указанной функции распределения рассчитываются по общей формуле: $E[x^k] = \exp(k\mu + 0.5k^2\sigma^2)$, $k \in [N]$.

Для первичного анализа массива полученных экспериментальных данных проводили сопоставление их интервального ранжированного статистического ряда (выборки) с соответствующими значениями стандартной интегральной функции распределения (1).

На рис. 1 представлены примеры зафиксированных в статистических экспериментах интегральных функций распределения микрочастиц по их объемно-взвешенным линейным размерам $d_v = xd_{v0}$ [мкм] для исходных микропорошков. Графики на рисунке построены в функциональных координатах, спрямляющих логарифмически нормальные интегральные функции распределения ти-

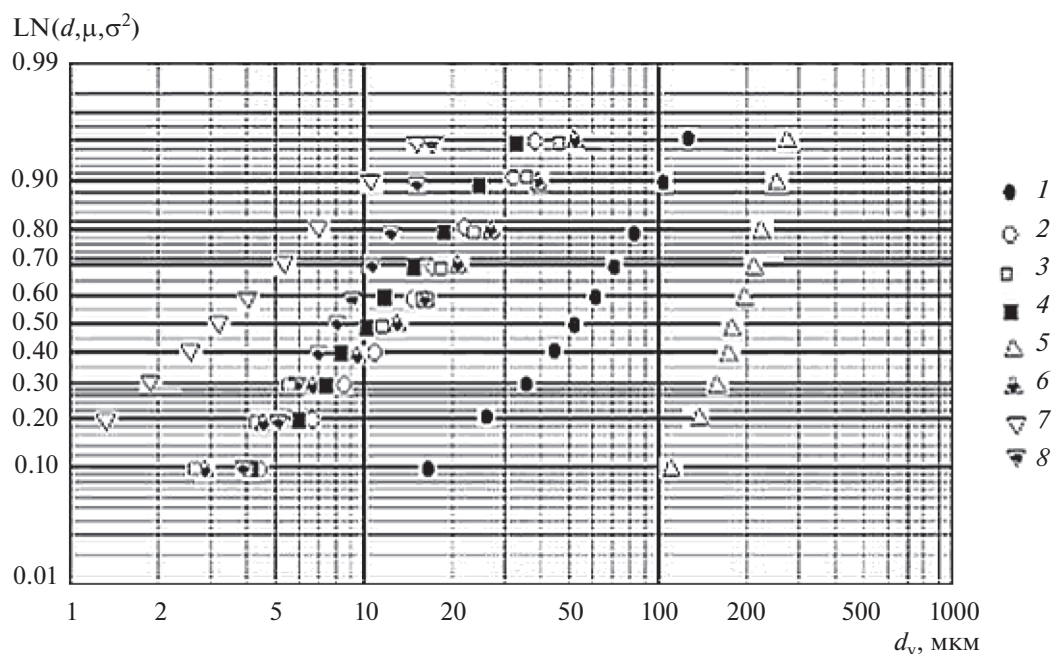


Рис. 1. Интегральные функции распределения $\text{LN}(d, \mu, \sigma^2)$ частиц по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v в исходных микропорошках: титан (1), вольфрам (2), цирконий (3), никель (4), магний (5), гафний (6), бор (7), алюминий (8).

па (1) (см. [22]). Соответствующие графоаналитические построения свидетельствуют о достаточной близости экспериментальных функций к логнормальной группе. На непротиворечивость этой гипотезы полученным экспериментальным данным указывают рассчитанные для каждого случая значения критериев согласия Колмогорова и χ^2 -Пирсона при уровне значимости 0.05 [19–21].

Опыты показали, что соответствующие функции распределения, как правило, являются логнормальными и одномодальными (в редких случаях – бимодальными). Такие их характеристики определяются методами промышленного получения указанных металлических порошков: физико-химическими – золь-гель технологиями, перекристаллизацией в пересыщенных растворах, или механическим – дроблением массивных полуфабрикатов. Теоретически доказано (см., например, [23, 24]), что при использовании этих методов получения порошков соответствующие функции распределения должны быть логнормальными и одномодальными.

Как показали наши многочисленные эксперименты, механообработка микропорошков в шаровой мельнице в размольной среде чистого гексана при разной длительности процесса не изменяет, вообще говоря, принятую для их статистического описания логнормальную математическую форму и структуру функций интегрального и дифференциального распределений частиц по их объемно-взвешенным линейным размерам. Вариации

граничных условий и длительности могут влиять лишь на количество мод, наклон прямолинейной графической линии в спрямляющих координатах (функционально зависящий от дисперсии распределения), а также на значение медианы и среднего значение линейных размеров микрочастиц $\langle d_v \rangle$ (сравните рис. 1 и 2).

Так, например, в том случае, когда твердость порошковых микрочастиц существенно превышает твердость тел, при их механообработке возможно царапающее “квазишлифование” микрочастицами поверхности инструмента с выделением продуктов износа в размольную среду. В таких нештатных ситуациях исходная интегральная одномодальная функция распределения (1), полученная, например, для механически необработанных частиц порошкового бора (см. рис. 1), может стать бимодальной, как это показано на рис. 2. Бимодальность функции распределения в данном случае появляется благодаря присутствию в такой порошковой пробе новой фракции микрочастиц продуктов износа. Однако при проведении экспериментов по механообработке микропорошков в шаровых мельницах таких случаев следует избегать как артефактов.

Обобщая полученные экспериментальные результаты, можно заключить, что изменение физико-химических условий и длительности процесса механообработки микропорошковых материалов в шаровой планетарной мельнице может сводиться лишь к влиянию указанных факторов на пара-

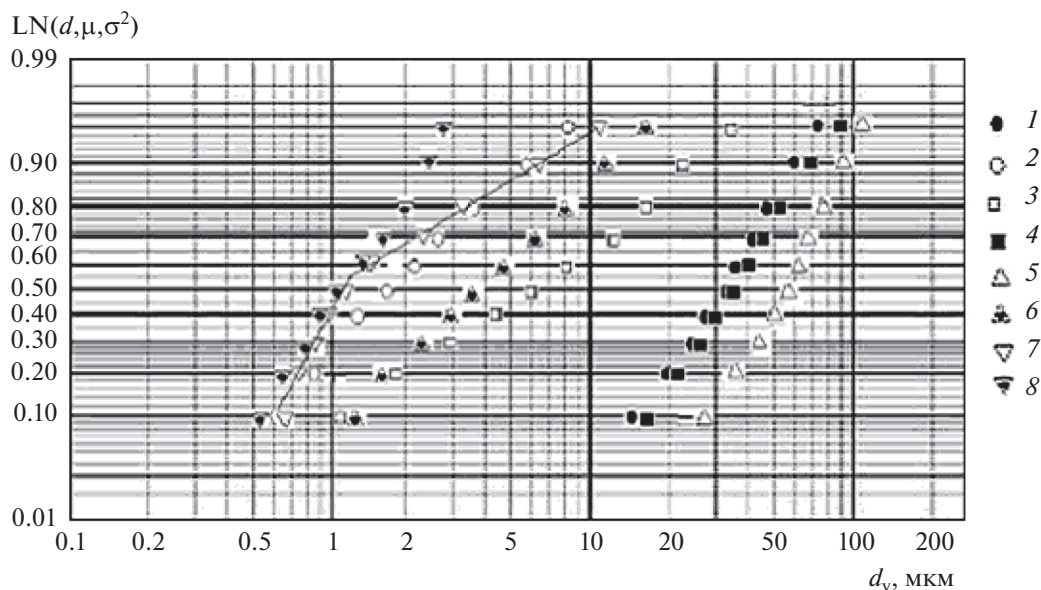


Рис. 2. Интегральные функции распределения $LN(d, \mu, \sigma^2)$ порошковых микрочастиц по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v после механообработки в мельнице в гексане в течение 15 мин: титан (1), вольфрам (2), цирконий (3), никель (4), магний (5), гафний (6), бор (7), алюминий (8).

метры логнормальной функции распределения μ и σ или, что то же самое (согласно приведенным выше определениям статистических характеристик – моментов), на среднее значение $E_1[x] = \langle x \rangle = \langle (v/\theta)^{1/3} \rangle$ соответствующей функции распределения, на ее медиану $Dia[x]$, дисперсию $D[x] = (sd[x])^2 = E_2[x] = E[(x - \langle x \rangle)^2]$, а также на приведенные центральные моменты более высокого порядка: коэффициенты асимметрии $ski(x) = E_3[x] = E[(x - \langle x \rangle)^3] / (sd[x])^3$ и эксцесса $Ex(x) = E_4[x] = \{E[(x - \langle x \rangle)^4] / (D[x])^2\} - 3$. В приведенных формулах символом E обозначена операция усреднения по ансамблю микрочастиц, а коэффициент θ является фактором формы индивидуальной микрочастицы. Для микрочастиц анализируемых порошковых ансамблей значение θ по порядку величины близко к единице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для того чтобы выявить влияние длительности и физико-химических условий механообработки на указанные выше характеристики функций распределения, необходимо построить кинетическую модель этого процесса. При этом необходимо учесть физическое содержание процесса: вид, характер и последовательность элементарных актов механического воздействия на любую микрочастицу, приводящих к изменению ее состояния. Последовательность таких изменений формально можно представить как марковский процесс случайных блужданий выделенной i -той микрочасти-

цы между фиксированными (дискретными) ее состояниями в обобщенной одномерной модели Изинга [25]. Эти блуждания характеризуются единственной стохастической переменной – объемом микрочастицы $v_i(t)$ или ее линейным размером – приведенным диаметром $d_i(t)$. Простейшей математической моделью такого процесса может служить механохимический аналог уравнения Ланжевена – обобщенное кинетическое уравнение обратимой псевдохимической реакции, содержащее динамические и стохастические члены [26–29]. Для эвристической анзац-формулировки такого уравнения применительно к рассматриваемой задаче необходимо дать несколько дополнительных определений.

Пусть $v_i(t)$ – объем некоторой фиксированной (i -той) порошковой микрочастицы в момент времени t , τ_p – предел текучести материала этой микрочастицы, τ_s – предел его прочности, ν_1 – частота успешного (т.е. приводящего к изменению объема микрочастицы) квазирегулярного ударного воздействия инструмента (шаров) на выбранную микрочастицу, ν_2 – частота успешных (результативных) взаимных столкновений двух микрочастиц ансамбля, приводящих к их слипанию и обусловленных перемешиванием микрочастиц при вращении мельницы, γ – поверхностная энергия материала микрочастицы, λ – нормирующий множитель, характеризующий максимально возможную энергонапряженность упругого контакта микрочастиц, ν_3 – основная частота в частотном спектре стохастического силового воздействия на микрочасти-

цу, $\Delta v_i(t)$ – флуктуирующая (стохастическая) добавка к объему $v_i(t)$ выбранной i -той микрочастицы, для изменения объема которой во времени выполняются условия винеровского типа: 1) $\langle \Delta v_i(t) \rangle = 0$ и 2) $[\langle \Delta v_i(t_1) \Delta v_i(t_2) \rangle]^{1/2} = \Phi_0 \delta(t_1 - t_2)$ [29, 30]. В приведенных соотношениях величина Φ_0 – не зависящая от времени механическая характеристика стохастического процесса, имеющая размерность объема (м^3) и носящая название интенсивности ланжевеновского источника, а $\delta(t_1 - t_2)$ – дельта-функция Дирака. Тогда обобщенное дифференциальное стохастическое уравнение для случая объемной переменной $v_i(t)$ при механообработке *однокомпонентного* порошка примет следующий вид:

$$dv_i(t)/dt = v_1 \left(1 - \frac{\tau_p}{\tau_s} \right) \frac{M}{m} v_i(t) + v_2 (\gamma/\lambda) v_i^{2/3}(t) + v_3 \Delta v_i(t). \quad (3)$$

Здесь первый (динамический) член справа от знака равенства представляет собой успешный результат регулярно действующей на микрочастицы внешней периодической (с частотой $v_1 \neq v_0$) ударной силы. С формальной точки зрения этот член является аналогом обратимой псевдохимической реакции первого порядка, направление которой зависит от соотношения величин τ_p и τ_s .

Второй (тоже динамический) член в выражении (3) описывает процесс взаимного прилипания микрочастиц, обладающих поверхностной энергией γ [Дж/м²] и плотностью максимальной возможной упругой энергии λ [Н/м²], запасенной в микрочастицах при их взаимном прилипании. Этот член по существу является термодинамическим аналогом удельной (т.е. отнесенной к величине максимально возможного контактного давления на микрочастицу $\lambda \approx \tau_s$) работы коньюгативной силы притяжения $F \approx \gamma v^{1/3} > 0$, действующей между соседними частицами на расстояниях порядка $v^{1/3}$ и меньше. Отношение γ/λ в этом члене играет роль условно линейной (с размерностью [м]) характеристики взаимного прилипания микрочастиц с частотой v_2 .

Третий (стохастический) член $v_3 \Delta v_i$ отображает флуктуационный микроструктурный (микрообъемный) “шум”, возникающий в ансамбле микрочастиц при работе мельницы в результате их многочисленных случайных взаимных столкновений с основной (несущей) частотой v_3 . Размерность этого члена – м³/с, размерность сомножителей v_1 , v_2 и v_3 – 1/мин. В соответствии с общепринятой формулировкой ланжевеновского стохастического процесса $v_3 \gg v_1$ и $v_3 \gg v_2$.

Сопоставительный анализ математической структуры членов уравнения (3) показывает, что его

возможные решения не являются автомодельными. Поэтому для достижения масштабной инвариантности этих решений уравнение (3) следует привести к безразмерному виду [31, 32].

Для этой цели необходимо ввести новые безразмерные переменные: время $\tau = v_0 t$, где $v_0 = \Omega/2\pi = 169$ рад/мин – частота орбитального вращения барабанов мельницы вокруг ее оси, а также объем $u(\tau) = v_i(\tau/v_0)/v_{0i}$, где v_{0i} – объем некоторой случайно выбранной i -той порошковой микрочастицы перед механообработкой ансамбля (т.е. при $t = \tau = 0$), а $v_i(\tau/v_0)$ – ее объем в момент времени τ . Тогда уравнение (3) в безразмерных переменных $u(\tau)$ и τ примет вид

$$du(\tau)/d\tau = \alpha q u(\tau) + b[u(\tau)]^{2/3} + \beta \Delta u(\tau). \quad (4)$$

Здесь введены следующие безразмерные критерии подобия: комплекс $\alpha = M v_1 / m v_0 > 0$ и критерий Иоффе–Давиденкова–Фридмана (**ИДФ**): $q = f(\tau_p/\tau_s) = (1 - \tau_p/\tau_s)$. Знак последнего определяет тип (моду) разрушения материала микрочастицы (или характер изменения ее объема) – хрупкий (при $q < 0$) или пластический (при $q > 0$) [33–35]. Комплекс b и симплекс β также являются критериями подобия процесса и выражаются соответственно в виде $b = [v_2 \gamma / (\lambda v_{0i}^{1/3} v_0)] > 0$ и $\beta = (v_3/v_0) > 0$.

Дифференциальное уравнение первого порядка (4) – это частный случай уравнения Бернулли со стохастическим членом. Его общее решение имеет следующий вид:

$$u(\tau) = \int_0^\tau \exp \left\{ \frac{[\alpha q + b u(\xi)^{2/3}](\tau - \xi)}{\beta \Delta u(\xi)} \right\} \beta \Delta u(\xi) d\xi. \quad (5)$$

В решении (5) переменная ξ обозначает новое безразмерное время.

Вариативный анализ этого решения показывает, что направление изменения во времени объема $u(\tau)$ любой микрочастицы и, следовательно, его среднего значения по ансамблю микрочастиц $\langle u(\tau) \rangle$ при механообработке заданной продолжительности τ будет определяться знаком и величиной параметрического критерия q , который управляет ходом процесса. Пусть $\tau_p < \tau_s$, т.е. значение критерия $q > 0$, и в процессе механообработки оно не изменяется. В этом случае при механообработке реализуется деформационно-пластическая мода процесса, сопровождающаяся укрупнением объема каждой микрочастицы $u(\tau)$. Тогда и средний объем микрочастиц в ансамбле $\langle u(\tau) \rangle$ будет со временем возрастать. Иными словами, вместо измельчения микрочастиц в мельнице будет происходить их агломерация. Классическим примером, многократно описанным в научной литературе (см., например, [13]), является процесс механообработки в шаровой мельнице микропорошка достаточно чистого алюминия (см. рис. 3), для которого $\tau_p \approx 20$ –50 МПа и $\tau_s \approx$

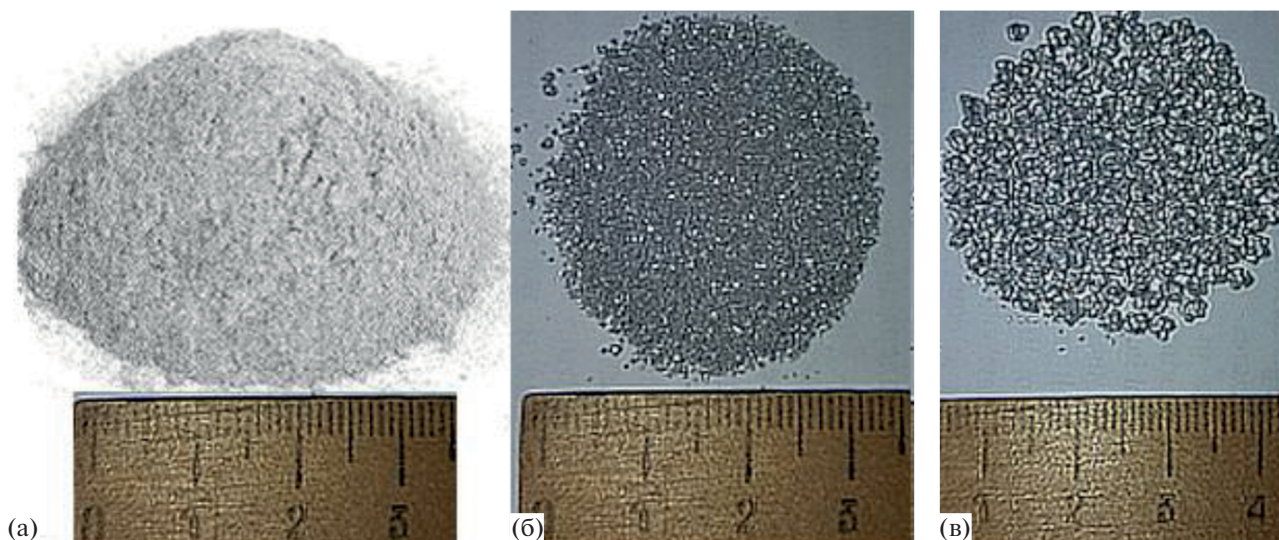


Рис. 3. Необработанный алюминиевый микропорошок (а) и он же после механообработки в шаровой планетарной мельнице в среде гексана в течение 3 (б) и 12 мин (в).

150–160 МПа [36], а коэффициент деформационного упрочнения минимален: $d\tau_p/d\varepsilon \leq 0.005$ МПа/% [37]. Столь малое его значение обусловлено тем обстоятельством, что в кристаллической ГЦК-решетке этого металла имеется 12 независимых систем легкого скольжения для дислокаций. Поэтому в данном случае критерий $q \approx 0.7-0.9 > 0$, и при механообработке длительностью до 60 мин (или при деформации ε микрочастиц вплоть до $\varepsilon_{cr} \approx 0.25$) его численное значение практически не изменяется.

Если же экспериментально найденная величина управляющего критерия $q = \text{const} < 0$, то в зависимости от соотношения коэффициентов, входящих в уравнение (5), временная эволюция характеристик ансамбля микрочастиц может происходить по разным траекториям. Чтобы качественно проанализировать их вид, следует записать решение (5) уравнения (4) при нормированных начальных условиях $u(\tau = 0) = 1$ и $\Phi_0(\tau = 0) = 0$ в явном виде:

$$u(\tau) = \left\{ \left[(1 + b/\alpha q) \exp(\alpha q \tau / 3) \right] - b/\alpha q \right\}^3 + \beta(\text{sign}\Phi_0)|\Phi_0|. \quad (6)$$

Если соблюдены оба винеровских темпоральных ограничения, последний член соотношения (6) при усреднении по времени обнуляется благодаря равной вероятности периодической смены знака ($\text{sign}\Phi_0$) у ланжевеновского источника Φ_0 с течением времени на противоположный. Однако в том случае, когда первое винеровское ограничение не выполняется и $\langle \Delta u(\tau) \rangle = \beta(\text{sign}\Phi_0)|\Phi_0| \neq 0$, процесс перестает быть марковским и последний член в соотношении (6), соответствующий стохастической “шумовой” функции какого либо одного знака (т.е. когда знак ланжевеновского источ-

ника Φ_0 оказывается в среднем устойчиво больше или меньше нуля), становится линейно зависящим от времени механообработки: $\pm\beta|\Phi_0|\tau$. Тем не менее, если при механообработке порошка выполняется соотношение $\beta|\Phi_0|\tau \ll b/(\alpha|q|)$, последним членом в соотношении (6) в первом приближении можно пренебречь. В этом случае процесс механообработки порошковых микрочастиц становится полностью динамическим, и его направление будет по-прежнему определяться отрицательным знаком критерия ИДФ, приводя со временем к уменьшению средних размеров микрочастиц до минимального в данных условиях равновесного значения $u_{st} = b/(\alpha|q|(\tau_p, \tau_s))$. На рис. 4 в качестве примера реализации такого процесса представлены в безразмерных координатах соответствующие зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции (2) от времени, полученные для микропорошкового гафния.

Однако для того, чтобы обеспечить непротиворечивую интерпретацию приведенных выше зависимостей, следует принять во внимание то обстоятельство, что для сверхчистых отожженных (деформационно не упрочненных) макрообразцов гафния $\tau_s = 230$ МПа $>$ $\tau_p = 180$ МПа [38, 39] и $q(\tau_p/\tau_s) = 0.83 > 0$. Тем не менее, при механообработке ансамбля порошковых микрочастиц этого металла, имеющего кристаллическую ГПУ-решетку и всего 3 независимые системы скольжения для дислокаций [40], уже в течение первой минуты механического воздействия (при $\tau \leq 5 \times 10^2$) происходит быстрое деформационное упрочнение микрочастиц и достигаются условия $\tau_s < \tau_p$, и $q(\tau_p, \tau_s) < 0$ (рис. 4а).

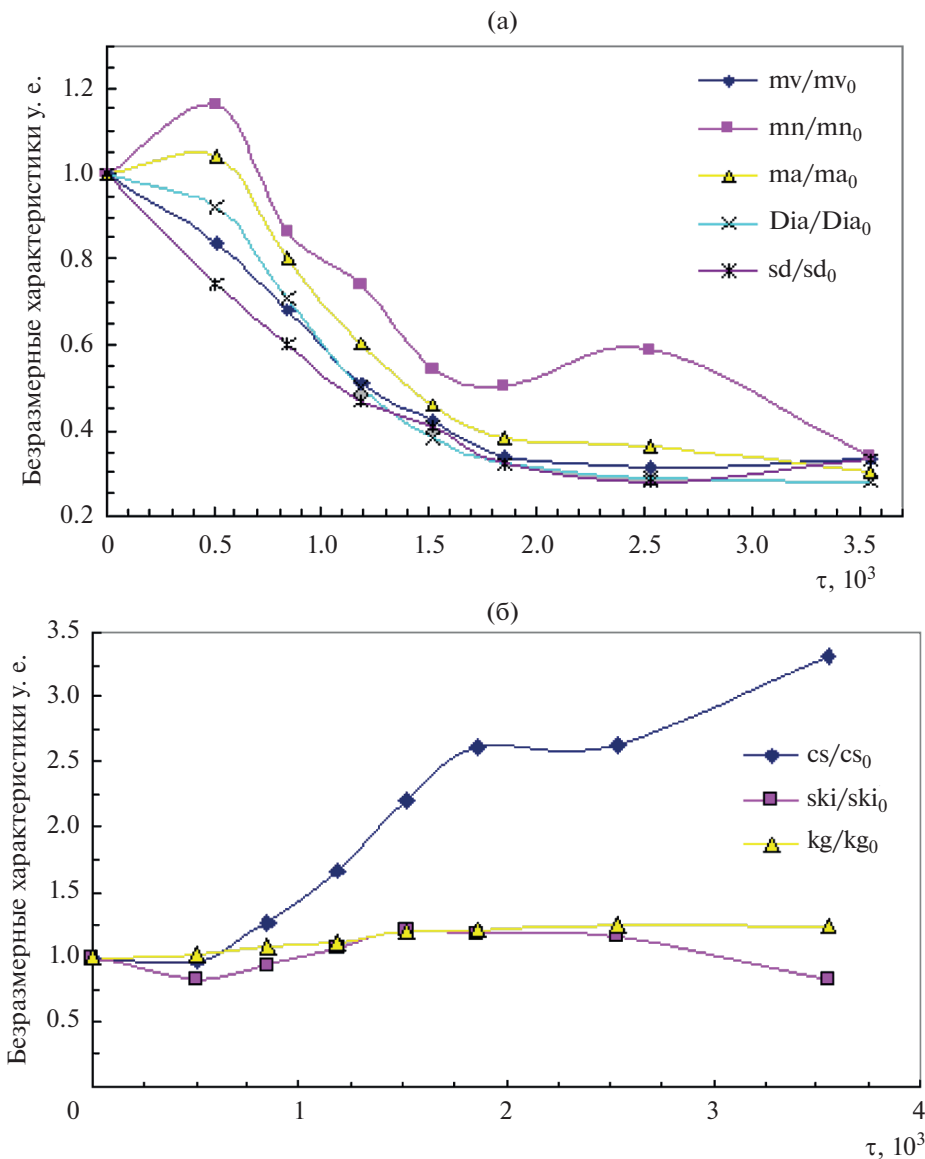


Рис. 4. Зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(d, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц порошкового гафния по размерам от времени механообработки в среде гексана.

Графоаналитическая обработка экспериментальных данных, приведенных на рис. 4, позволяет получить количественные оценки параметров, входящих в уравнение (4) и в его решение (6). При временах механообработки $\tau > 2 \times 10^3$ процесс измельчения микрочастиц почти полностью прекращается и достигается стационарное значение их средних *объемно-взвешенных* размеров $(mv/mv_0)_{st} = u_{st}$. В этом случае можно получить следующие параметрические оценки этого процесса: для критерия ИДФ – $q = (1 - \tau_p/\tau_s) = -(0.01-0.1)$, для комплексов – $\alpha \approx (1.5-15) \times 10^{-2}$ и $b \approx 5.2 \times 10^{-3}$, для частот – $\nu_1 \approx 1.26-2.5 \text{ мин}^{-1} \approx (0.71-1.4) \times 10^{-2} \nu_0$ и $\nu_2 \approx 1.9 \times 10^3 \text{ мин}^{-1} \approx 11 \nu_0$ при $\nu_0 = 169 \text{ мин}^{-1}$. Ка-

жушееся на первый взгляд нереально малым найденное значение частоты ν_1 , ответственной за взаимодействие отдельной микрочастицы с возникающим в порошке динамическим силовым полем, созданным мелющим инструментом, можно объяснить достаточно малой вероятностью этого события¹.

Действительно, в стандартной навеске металлического микропорошка, имеющего массу 10 г, перед механообработкой содержится порядка $n_\mu \approx 10^9-10^{10}$ микрочастиц гафния, причем в режиме

¹ Теоретико-вероятностное обоснование этого заключения приведено в работе [17].

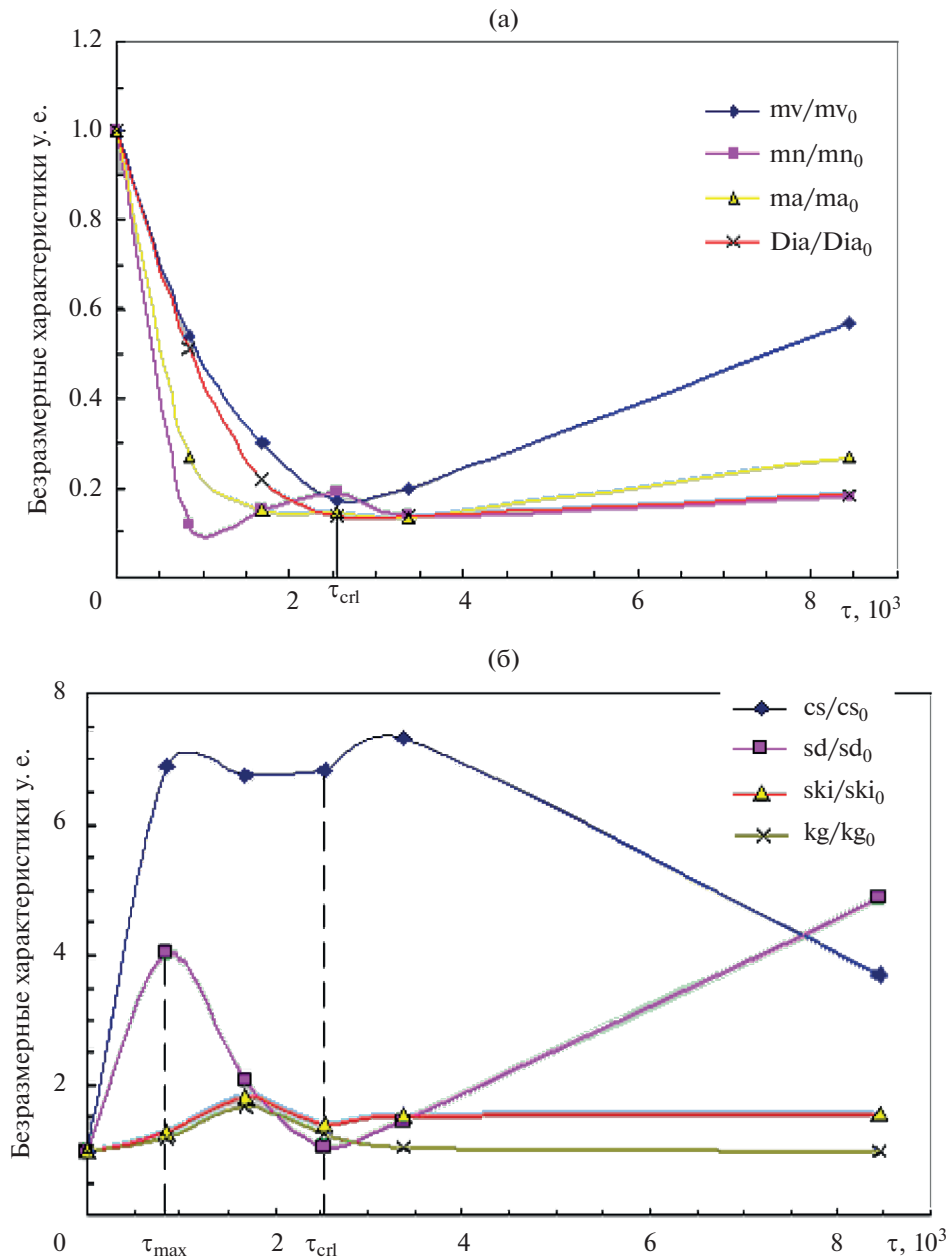


Рис. 5. Зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(d, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц порошкового вольфрама по размерам от времени механообработки в среде гексана.

измельчения порошка n_μ с увеличением длительности эксперимента τ значительно (на порядки) возрастает. В то же время количество стальных шаров общей массой 100 г, находящихся в одном барабане мельницы, не превышает 25–26 штук.

Предельные физико-механические характеристики приповерхностного слоя материала τ_p и τ_s , вообще говоря, являются нелинейными функциями его поверхностной энергии γ (эффект Ребиндера, см. [41, 42]). Поэтому квазиравновесное численное значение u_{st} можно варьировать, проводя механообработку порошка в технологических (размольных)

средах, содержащих органические поверхностно-активные вещества в разной концентрации [42]. Однако при этом следует помнить, что стохастический член $\beta(\text{sign } \Phi_0)|\Phi_0|\tau$ в решении (6) при преобладании положительного знака интенсивности ланжевеновского источника $\Phi_0 > 0$ со временем растет. Его включение при достаточно больших значениях $\tau \geq \tau_{cr1}$ (или при реальных временах механообработки $t \geq t_{cr1} = \tau_{cr1}/v_0 \approx 15$ мин для вольфрама и $t_{cr1} \approx 8$ мин для циркония) может превратить режим измельчения, переведя систему в режим агломерации микрочастиц (см. рис. 5 и 6).

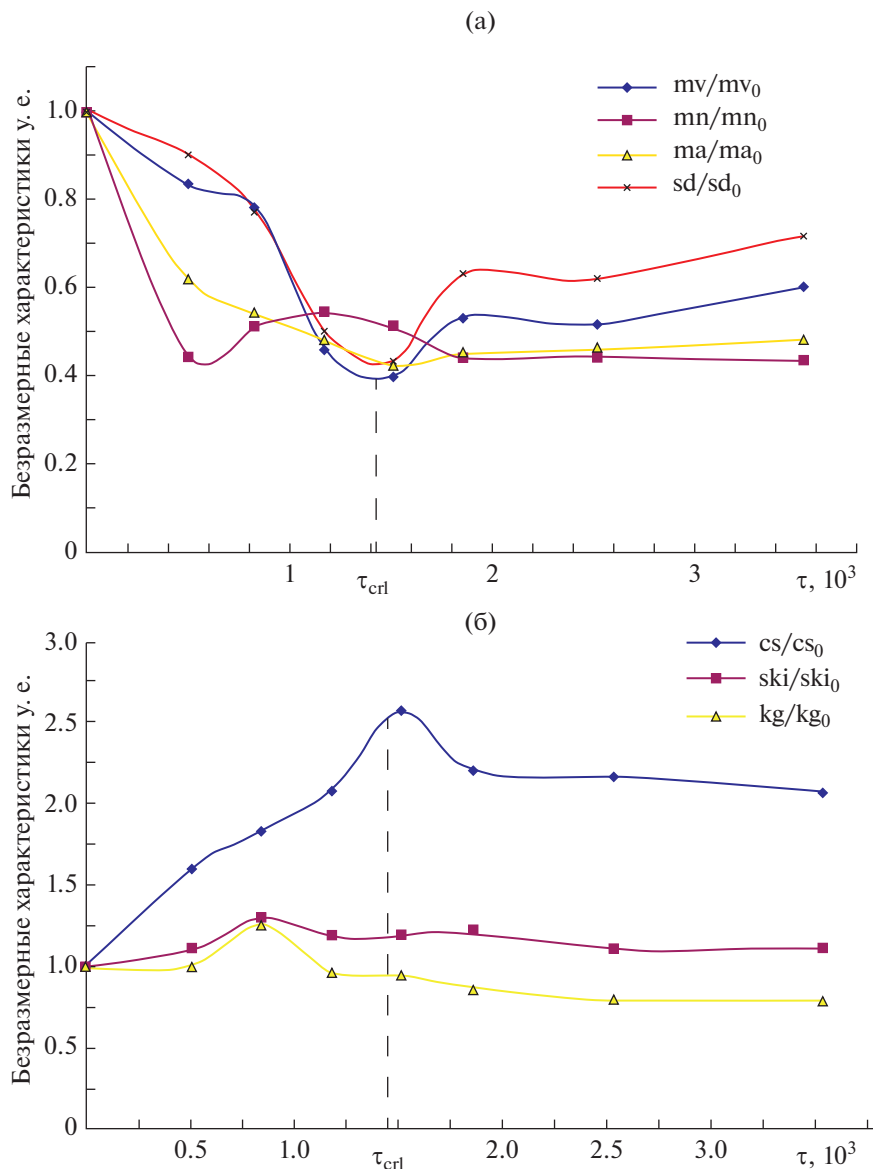


Рис. 6. Зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(d, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц циркония по размерам от времени механообработки в среде гексана.

Вместе с тем, на практике часто встречаются ситуации, когда материал металлических микрочастиц в процессе механического воздействия, в отличие от случаев, приведенных на рис. 4–6, упрочняется достаточно медленно и постепенно, а его предел текучести τ_p зависит от деформации ϵ (или от безразмерного времени τ) по слабо выраженному степенному закону: $\tau_p = \phi(\epsilon) \sim \tau^n$, где $0 < n < 1$ [35, 36]. При этом предел прочности τ_s материала микрочастиц практически не изменяется. В таких случаях, несмотря на первоначальные соотношения $(\tau_p/\tau_s) < 1$ и $q(\tau_p/\tau_s) > 0$, величина управляющего параметра $q(\tau_p/\tau_s)$ при достижении некоторого критического значения τ_{cr2} меняет знак: $q(\tau \geq \tau_{cr2}) < 0$,

и режим агломерации порошковых микрочастиц немедленно переходит в режим их измельчения. Так, для микропорошкового магния $t_{cr2} = \tau_{cr2}/V_0 = 2.6$ мин (рис. 7). Аналогичное поведение наблюдается и при механообработке микропорошкового никеля, для которого $t_{cr2} = 12$ мин.

Очевидно, что чем больше величина коэффициента упрочнения металла $d\tau_p/d\epsilon \sim n\tau^{(n-1)}$, тем значительнее рост параметра $|q(\tau)|$ и тем быстрее начинается и заканчивается процесс измельчения порошка. При этом также уменьшается и равновесное значение u_{st} .

Особый случай реализуется, когда исходные порошковые микрочастицы достаточно велики (на-

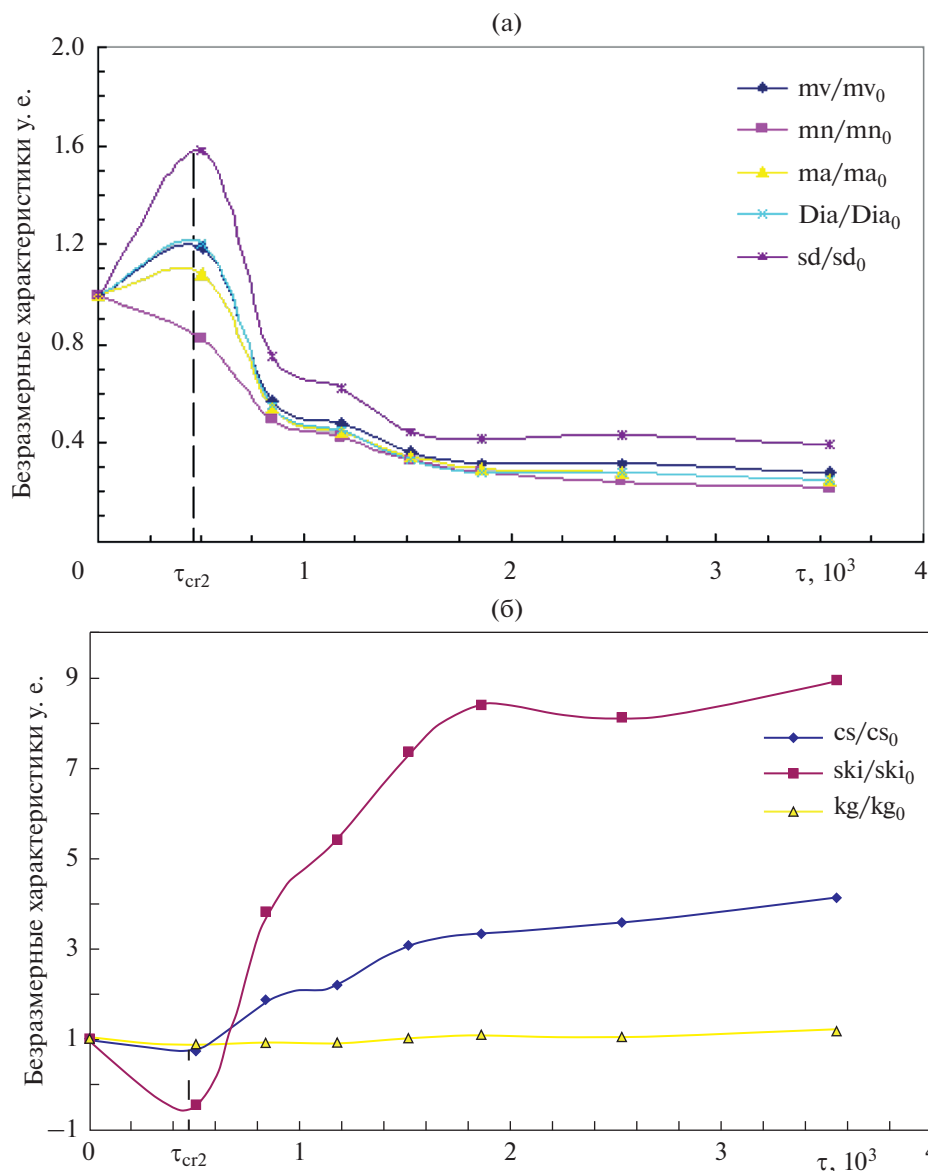


Рис. 7. Зависимости основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(d, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц порошкового магния по размерам от времени механообработки в среде гексана.

пример, при $\langle d_{v0} \rangle \geq 100-300$ мкм) и разрушение их внешнего слоя сопровождается обнажением глубинных слоев материала, менее “наклепанных” (т.е. менее упрочненных), чем поверхностный слой микрочастиц. При многократном повторении этого процесса возможен периодический, или квазипериодический режим изменения управляющего параметра $q(\tau)$. Разлагая его в ряд Фурье по безразмерному времени τ в виде $q(\tau) = q_0 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k \exp(ik\omega\tau)$, можно получить следующие выражения для объемной функции $u(\tau)$ и линейной функции $x(\tau) = [u(\tau)]^{1/3}/\theta$ в “бесшум-

ном” приближении при экспериментально найденных условиях $\theta \approx 1, q_0 < 0$ и $|q_0| \equiv |q(\tau = 0)| \gg \left| \sum_k C_k \right|$:

$$u(\tau) = \left\{ \left(1 + \frac{b}{\alpha q_0} \right) \exp \left[\frac{\alpha q_0 \tau}{3} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\alpha C_k \exp(ik\omega\tau)}{i\omega k} \right] - \frac{b}{\alpha q_0} \right\}^3, \quad x(\tau) \approx [u(\tau)]^{1/3}.$$

В таком случае средние по ансамблю микрочастиц значения $\langle u(\tau) \rangle, \langle x(\tau) \rangle$, а также другие гомоморфные им характеристики соответствующей

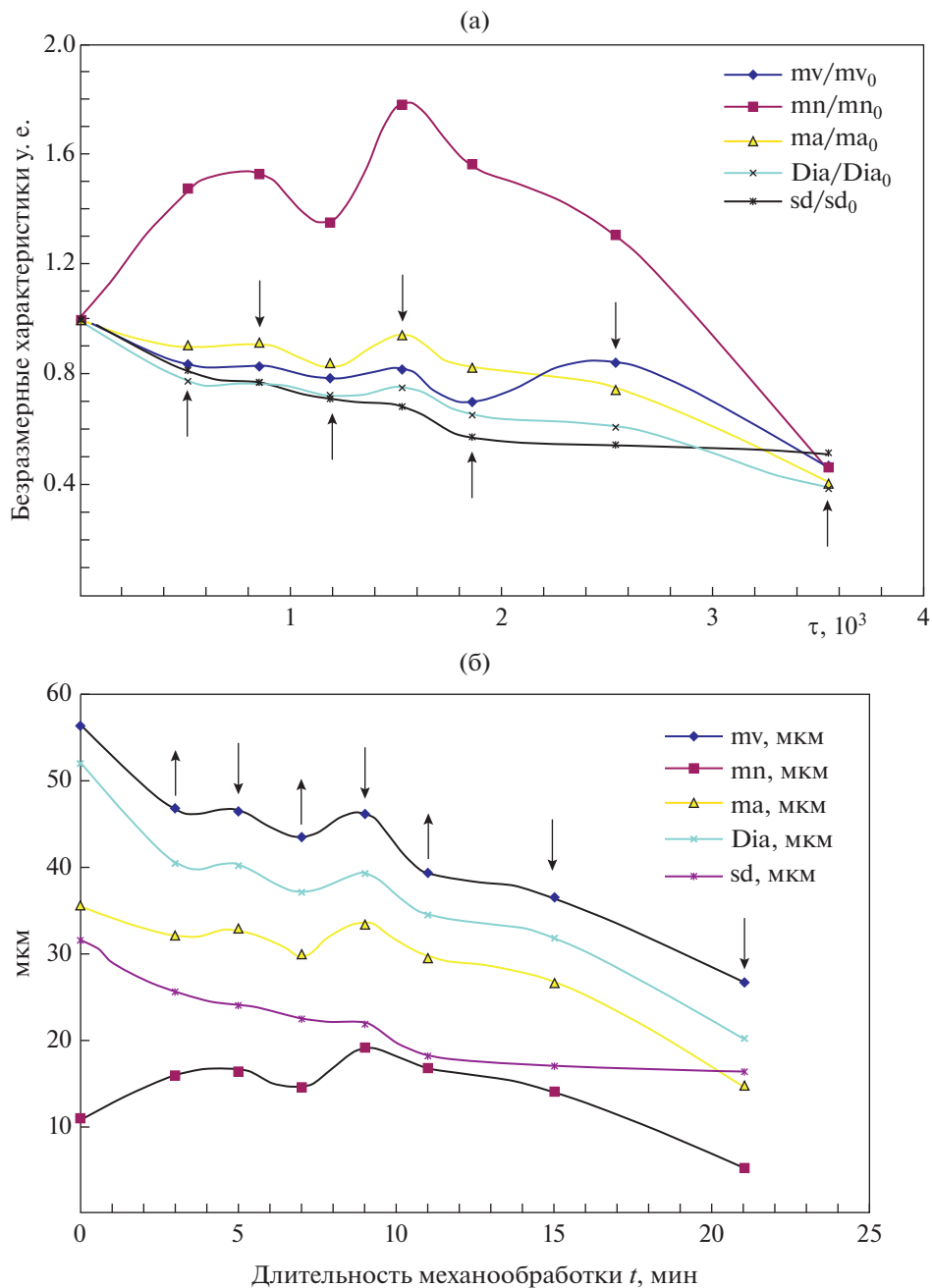


Рис. 8. Вариации во времени основных статистических характеристик дифференциальной функции распределения $\ln N(d, \mu, \sigma^2)$ микрочастиц порошкового титана по размерам, полученные при его механической обработке в среде гексана, в безразмерных (а) и в размерных (б) переменных. Стрелками показаны моменты $\tau_{cr1}^i(\uparrow)$ и $\tau_{cr2}^i(\downarrow)$, соответствующие смене знака добавки к управляющему параметру $\Delta q = f(\tau_p, \tau_s) = \sum_k \frac{C_k \exp(ik\omega\tau)}{i\omega k} \tau$.

функции распределения также будут периодическими или квазипериодическими функциями от времени τ механообработки порошка. Очевидно, что эти характеристики будут менять знак скорости своего изменения (т.е. знак первой производной) на

противоположный в точках $t_{crj}^i = \tau_{crj}^i/v_0$, где $j = 1$ или 2 .

В качестве примера можно привести временные зависимости статистических характеристик дифференциальной функции распределения ансамбля изначально сравнительно крупных микрочастиц ти-

тана при их механообработке в размольной среде чистого гексана (рис. 8).

ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование гранулометрического состава микропорошков ряда металлов 2-ой, 3-ей, 4-ой и 6-ой групп таблицы Менделеева, подвергнутых механической обработке в шаровой планетарной мельнице при различной длительности процесса.

2. Показано, что механообработка исследованных микропорошков не изменяет общую математическую форму и структуру соответствующих статистических функций распределения микрочастиц по размерам, характерную для необработанных микропорошков. Во всех случаях указанные функции принадлежат к группе логнормальных распределений.

3. Для всех исследованных металлических микропорошков рассчитаны основные статистические характеристики (моменты) логнормальных функций распределения микрочастиц по размерам, которые полностью определяют фракционный состав этих микропорошков.

4. Изучены вариации указанных статистических характеристик, наблюдающиеся при изменении времени механообработки микропорошков.

5. Построена эвристическая математическая анзац-модель процесса механической обработки металлических микропорошков в шаровой планетарной мельнице, позволяющая получить масштабно инвариантные временные и микроструктурные характеристики этого процесса при различных граничных и начальных условиях экспериментов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Н.Н. Лознецовой и Ю.П. Топорову за помощь в приготовлении порошковых материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *German R.M.* Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2005.
2. V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", FBMT-2018. Book of Abstracts / Ed. by Lyakhov N., Šepelák V., Shakhtshneider T., Dudina D. Novosibirsk: IPC NSU-Publishing, 2018.
3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических техноло-

гий / Отв. ред. Аввакумов Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.

4. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
5. *Стрелецкий А.Н., Борунова А.Б., Колбанев И.В., Сивак М.В., Долгобородов А.Ю.* // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 2. С. 100.
6. *Сметкин А.А., Ярмонов А.И.* // Проблемы современных материалов и технологий. Вестник ПГТУ. 2001. № 7. С. 48.
7. *Иванов Н.В., Ломаева С.Ф., Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 5. С. 59.
8. *Курзина И.А., Божко И.А., Калашиников М.П., Ерошенко А.Ю., Шаркеев Ю.П.* // Материаловедение. 2010. № 5. С. 48.
9. *Малкин А.И., Клюев В.А., Рязанцева А.А., Савенко В.И.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 703.
10. *Малкин А.И., Алиев А.Д., Клюев В.А., Савенко В.И., Ширяев А.А., Рязанцева А.А.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 451.
11. *Богатырева Е.В., Ермилов А.Г., Свиридова Т.А., Савина О.С., Подшибякина К.В.* // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. С. 877.
12. *Ломаева С.Ф.* // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 3. С. 9.
13. *Дорофеев Р.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 710.
14. *Васильев Л.С., Ломаева С.Ф.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 13.
15. *Григорьев О.К., Крячко Л.А., Бега Н.Д., Лантев А.В., Головкова М.Е., Роженко Н.Н., Берсудский Е.И.* // Электронная микроскопия и прочность материалов. 2013. Вып. 19. С. 115.
16. *Мальшиев В.П., Бектурганов Н.С., Макашева А.М., Зубрина Ю.С.* // Цветные металлы. 2016. № 2. С. 33.
17. *Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Y.S.* // Am. J. Phys. Chem. 2015. V. 4. P. 42.
18. *Balakrishnan N., Chen W.W.S.* Handbook of Tables for Order Statistics from Lognormal Distributions with Applications. Amsterdam: Kluwer, 1999.
19. *Манита А.Д.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: МГУ, 2001.
20. *Лемешко Б.Ю., Лемешко С.Б., Постовалов С.Н., Чимитова Е.В.* Статистический анализ данных, моделирование и исследование вероятностных закономерностей. Компьютерный подход. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. Раздел 4.9.
21. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 2003.
22. *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
23. *Колмогоров А.Н.* // ДАН СССР. 1941. Т. 31. № 2. С. 99.
24. *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. Математика. 1937. № 3. С. 355.
25. *Белавин А.А., Кулаков А.Г., Тарнопольский Г.М.* Лекции по теоретической физике. М.: МЦНМО, 2015.

26. *Бродский Р.Е., Вирченко Ю.П.* // Научные ведомости Белгородского университета. Сер. Математика. 2008. № 13. С. 23.
27. *Романовский Б.В.* Основы химической кинетики: М.: Экзамен, 2006.
28. *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods: For Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Berlin: Springer, 2004.
29. *Stepanov S.S.* Stochastic World. Heidelberg: Springer, 2013.
30. *Хакен Г.* Синергетика. Принципы и основы, перспективы и приложения. В 2 т. М.: ЛЕНАНД, 2015.
31. *Седов Л.И.* Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1977.
32. *Гухман А.А.* Введение в теорию подобия. М.: Высшая школа, 1973.
33. *Иоффе А.Ф.* Избранные труды. Т. 1. Механические и электрические свойства кристаллов. Л.: Наука, 1974.
34. *Давиденков Н.Н.* Избранные труды. В 2-х т. / Отв. ред. Писаренко Г.С. Киев: Институт проблем прочности АН УССР, 1981.
35. *Фридман Я.Б.* Механические свойства металлов. В двух частях. Изд. 3-е. М.: Машиностроение, 1974.
36. *Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.* Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990.
37. *Данилов В.И., Зуев Л.Б.* // Успехи физики металлов. 2008. Т. 9. С. 371.
38. *Пилипенко Н.Н., Доля И.Б., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Ажажа Р.В.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. С. 684.
39. *Ожигов Л.С., Вьюгов П.Н., Савченко В.И., Кожевников О.Е., Руденко А.Г.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2014. № 1. С. 60.
40. *Черняева Т.П., Грицина В.М.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. № 2. С. 15.
41. *Shchukin E.D., Savenko V.I.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 716.
42. *Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель Пресс, 2015.