

На правах рукописи

УРАКАЕВ Фарит Хисамутдинович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

02.00.21 - химия твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

**Новосибирск
2005**

Работа выполнена в Институте минералогии и петрографии
Сибирского отделения Российской Академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Исупов Виталий Петрович

доктор технических наук, профессор
Козлов Владимир Игоревич

доктор химических наук
Молчанов Виктор Викторович

Ведущая организация: Московский государственный институт
стали и сплавов (МИСиС)

Защита состоится « _____ » _____ 200 5 г. в 10-00 на
заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии
твёрдого тела и механохимии СО РАН,
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
твёрдого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 200 5 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук _____ Шахтшнейдер Т.П.

48. Уракаев Ф.Х. Утилизация твердых отходов коксохимического производства в нанокompозитные порошки методом абразивно-реакционного износа материала мелющих тел механохимического реактора // *Кокс и химия*. - 2004. - № 8. - С. 29-34.
49. Уракаев Ф.Х. Синтез нанокompозитов методом абразивно-реакционного износа материала мелющих тел механохимического реактора // *Журнал прикладной химии*. - 2004. - Т. 77. - № 8. - С. 1256-1261.
50. Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S. Synthesis of boron-rich solids of light metals in mechanochemical reactors // *Journal of Materials Science*. - 2004. - Vol. 39. - Iss. 16-17. - P. 5507-5509.
51. Уракаев Ф.Х. Использование абразивных свойств стекол для механохимического получения нанокompозитов // *Физика и химия стекла*. - 2004. - Т. 30. - № 5. - С. 604-611.
52. Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., Байракова О.С., Уракаев Ф.Х. Особенности горения механически активированной системы SiO₂ – Al // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2005. - Т. 13. - № 2. - С. 217-223.
53. Уракаев Ф.Х., Орынбеков Е.С., Назаркулова Ш.Н., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Кетегенов Т.А. Перспективы применения методов механической активации для получения пигментов на основе диоксида титана из отходов титаномагниевого производства // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2005. - Т. 13. - № 2. - С. 317-323.
54. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Болдырев В.В. Теоретическое и экспериментальное изучение механосинтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2005. - Т. 13. - № 2. С. 325-341.
55. Savintsev Yu.P., Shevchenko V.S., Urakaev F.Kh. Investigation of the composite materials on the basis of nanoparticles of sulfur // *Journal of Crystal Growth*. - 2005. - Vol. 275. - Iss. 1-2. - P. e2345-e2350.
56. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Теоретический анализ условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах // *Журнал физической химии*. - 2005. - Т. 79. - № 4. - С. 651-661.
57. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Савинцев Ю.П. Изучение абразивно-реакционного взаимодействия минералов с материалом мелющих тел при их механохимической обработке // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2005. - Т. 13. - № 3. - С. 455-459.
58. Urakaev F.Kh. Numerical simulation of the new mechanochemical method of formation of amorphous solids and nanocomposites for the example of sulphur processing in a mill with steel accessories // *Mendeleev Communications*. - 2005. - Vol. 15. - No. 3. - P. 106-111.

Технический редактор О.М. Вараксина

Подписано к печати 09.08.2005 г.

Формат 60×84/16. Бумага офсет № 1. Гарнитура Таймс.

Печать офсетная. Печ. л. 2,5. Тираж 140. Зак. 230.

Издательство СО РАН. 630090, Новосибирск, Морской пр., 2.
Филиал «Гео». 630090, Новосибирск, пр. Акад. Коптюга, 3.

33. Urakaev F.Kh., Savintsev Yu.P., Shevchenko V.S., Gordeeva V.I., Bazarov L.Sh. Vapor deposition for the refinement, separation and production of high-purity ammonium thiocyanate and thiourea // *Mendeleev Communications*. - 2002. - Vol. 12. - No. 2. - P. 78-80.
34. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Шевченко В.С., Чупахин А.П., Болдырев В.В. Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы Zn-Sn-S // *Журнал физической химии*. - 2002. - Т. 76. - № 6. - С. 1052-1058.
35. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Нартиков В.Д., Рипинен О.И., Толстых О.Н., Чупахин А.П., Юсупов Т.С., Болдырев В.В. Механо-термитное вскрытие минерального сырья // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2002. - Т. 10. - № 3. - С. 365-373.
36. Urakaev F.Kh., Drebuschak T.N., Savintsev Yu.P., Drebuschak V.A. Mechanism and modeling of formation of amorphous sulfur nuclei // *Mendeleev Communications*. - 2003. - Vol. 13. - No. 1. - P. 37-39.
37. Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S., Boldyrev V.V. Influence of mechanical activation on synthesis of compounds in the B / C - Mg / Al / Ca system // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. - 2003. - Vol. 5. - No. 1. - P. 49-54.
51. Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., Уракаев Ф.Х., Мансуров З.А. Моделирование реакции взаимодействия материала мелющих тел с обрабатываемым веществом в механохимических реакторах // *Доклады НАН РК*. - 2003. - № 1. - С. 67-72.
53. Кетегенов Т.А., Уракаев Ф.Х., Тюменцева О.А., Мофа Н.Н., Мансуров З.А. Синтез силикатов железа на поверхности кварцевых частиц в процессе их механической обработки // *Доклады НАН РК*. - 2003. - № 2. - С. 66-72.
39. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Кетегенов Т.А. Новый механохимический способ получения пирита // *Известия НАН РК*. - 2003. - № 2. - С. 114-118.
38. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С. Механохимический синтез в системе В / С - Mg / Al / Ca // *Доклады Академии Наук*. - 2003. - Т. 389. - № 4. - С. 486-489.
40. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Петрушин Е.И., Савинцев Ю.П., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Болдырев В.В. Комплексное изучение абразивно-реакционного модифицирования поверхности частиц кварца аморфными соединениями железа в мельницах со стальной фурнитурой // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. - 2003. - № 3. - С. 110-122.
41. Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х. Осцилляционная кинетика механической активации VaO_2 // *Башкирский химический журнал*. - 2003. - Т. 10. - № 4. - С. 86-90.
55. Urakaev F.Kh., Massalimov I.A. Mechanism and intensity of chemical phenomena at the crack tip // *Mendeleev Communications*. - 2003. - Vol. 13. - No. 4. - P. 172-174.
42. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Тюменцева О.А., Акназаров С.Х., Кетегенов Т.А. Переработка тенорита и галенита с участием материала стальных мелющих тел в оксидно-сульфидные нанокompозиты // *Вестник НАН РК*. - 2003. - № 5. - С. 109-113.
43. Уракаев Ф.Х., Пальянов Ю.Н., Шевченко В.С., Соболев Н.В. Абразивно-реакционный механохимический синтез когенита с применением алмаза // *Доклады Академии Наук*. - 2004. - Т. 394. - № 5. - С. 677-681.
44. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Кетегенов Т.А. Синтез халькогенидных нанокompозитов // *Журнал физической химии*. - 2004. - Т. 78. - № 3. - С. 571-574.
45. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., В.В. Болдырев. Моделирование реакции материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработки кварца в мельнице со стальной фурнитурой // *Журнал физич. химии*. - 2004. - Т. 78. - № 5. - С. 828-834.
46. Urakaev F.Kh., Chupakhin A.P., Ketegenov T.A., Shevchenko V.S. Nanoabrasive wear. Prospects for obtaining new materials // *Физическая мезомеханика*. - 2004. - Т. 7. - Специальный выпуск. - Часть 2. - С. 53-55.
47. Савинцев Ю.П., Симоненко В.Н., Зарко В.Е., Уракаев Ф.Х. Исследование композитных материалов на основе наноразмерных частиц серы // *Физическая мезомеханика*. - 2004. - Т. 7. - Специальный выпуск. - Часть 2. - С. 85-88.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема численного описания процессов при механических воздействиях на твердые материалы привлекает внимание с момента становления механохимии как отдельной области науки и имеет три, в настоящее время мало пересекающихся, объекта исследования.

Первый связан с изучением протекания фразкоэмиссионных (ФЭ) явлений [1] в процессе динамического деформирования и разрушения твердых тел [1-3], рассматриваемых как макрообъекты. Второй, промежуточный, имеющий глобальный практический интерес и поэтому наиболее изученный, связан с различными аспектами науки об измельчении материалов.

Третий, *являющийся предметом исследования*, связан с проблемой механической активации (МА) различных процессов в механохимических реакторах (МР), имеющих место, как правило, после установления динамического квазиравновесия по размерам частиц на микро- и мезо уровне.

Современные направления и полученные результаты изучения МА, требующие некоторого численного обобщения и изложенные в достаточно большом числе монографий, обзоров и статей, можно разбить на следующие классы и разделы: традиционные способы проведения МА; механическое сплавление; комбинирование МА с термитными и др. процессами; мягкий механохимический синтез; проблемы разработки, описания, сопоставления и применения различных МР, включая роль среды, материала мелющих тел и их формы в процессах МА; прикладные аспекты (переработка минерального и техногенного сырья, катализ, медицина, нанотехнологии, и др.).

Дискуссионными аспектами в настоящее время являются три следующих воззрения на механизм МА в МР: кинетический [3-5], деформационный [6] и диффузионный [7]. С другой стороны можно утверждать, что в современной механохимии не существуют модельные представления, позволяющие *ab initio* рассчитать и численно предсказать результаты экспериментальных исследований не только по классам, но и по отдельным разделам. На взгляд автора универсальна только кинетическая концепция. Поэтому работа посвящена развитию, применению, теоретическому и опытно-материальному обоснованию кинетической гипотезы.

Цель работы состоит в построении расчетных моделей для численной оценки скоростей механохимических процессов и целенаправленном проведении комплексных экспериментальных исследований для подтверждения полученных теоретических результатов для ряда разделов механохимии.

Направления исследования.

1. Анализ плоского напряженно-деформированного состояния в вершине движущейся трещины применительно к изучению механизма ФЭ. Обобщение количественных данных по интенсивности ФЭ при раскалывании монокристаллов с целью их корреляции с физико-химическими свойствами ис-

следованных объектов. Установление численных значения корреляционных параметров и использование полученных результатов для предсказания интенсивности ФЭ при динамическом разрушении твердых тел.

2. Адаптация существующих теорий соударения твердых тел для расчета t (время) – P (давление) – T (температура) условий на ударно-фрикционных контактах, как мелющих тел, так и обрабатываемых частиц в МР.

3. Применение t – P – T условий для моделирования скорости МА в МР на основе известной кинетики их протекания в термических реакторах.

4. Сопоставление теоретических оценок с результатами экспериментального исследования скоростей механохимических процессов в МР.

5. Развитие полученных результатов для изучения механически стимулированных реакций горения (МСР) и абразивно-реакционного износа (АРИ).

6. Определение оптимальных условия синтеза наночастиц в МР методом разбавления конечным продуктом (МРКП) обменных реакций.

7. Рассмотрение научно-прикладных аспектов проведенных исследований.

Методы исследования и фактический материал. Для теоретического анализа процессов МА в МР автором использована нелинейно-упругая теория Герца соударения твердых тел с учетом « ξ -гипотезы» Рауса для нецентральных (косых) ударно-фрикционных взаимодействий с минимальным привлечением волновых теорий. Экспериментальные результаты для численного моделирования процессов механического воздействия на неорганические вещества и системы были получены автором совместно с соавторами с применением современных методов физико-химического эксперимента в известных отечественных и зарубежных лабораториях.

На защиту выносятся:

1) Результаты линейной корреляции интенсивности фрактоэмиссии с рядом механических и физико-химических характеристик твердого тела.

2) Метод расчета t – P – T условий МА в МР и его применение для моделирования механизма и численной оценки констант скоростей механохимических процессов. Результаты комплексного экспериментального исследования кинетики механохимических реакций в зависимости от условий МА.

3) Экспериментальные результаты исследования МСР в системе Zn-S-Sn с применением ряда МР. Определение условий полимеризации серы, как компонента МСР. Расчет плотностей тепловых источников для протекания МСР и теоретическую оценку зависимости индукционного периода загорания МСР от условий механической активации смеси Zn + S.

4) Обнаружение, исследование, возможные области применения и моделирование кинетики АРИ материала мелющих тел МР и частиц МА образца.

5) Модель для расчета оптимального значения параметра разбавления $z = z^*$ и кинетики механосинтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом. Результаты экспериментального подтверждения модели и опытной оценки коэффициента массопереноса в механохимическом реакторе АГО-2.

14. Уракаев Ф.Х., Малышкин Б.И., Жогин И.Л. Лабораторная вибрационная мельница // *Патент RU 2049559*, С1, 6В 02 С 19/16, 10.12.1995. - Бюл. № 34.
15. Уракаев Ф.Х. Резонансная вибрационная мельница - прибор для количественного измерения распределения подведенной механической энергии по различным каналам диссипации // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 1998. - Т. 6. - № 2-3. - С. 267-269.
16. Уракаев Ф.Х., Базаров Л.Ш. О получении тиомочевины при механической активации коксохимического роданида аммония // *Кокс и химия*. - 1999. - № 8. - С. 25-26.
17. Urakaev F.Kh., Bazarov L.Sh., Meshcheryakov I.N., Feklistov V.V., Drebuschak T.N., Savintsev Yu.P., Gordeeva V.I., Shevchenko V.S. Kinetics of homogeneous nucleation of monodisperse spherical sulphur and anatase particles in water-acid systems // *Journal of Crystal Growth*. - 1999. - Vol. 205. - Iss. 1-2. - P. 223-232.
18. Bazarov L.Sh., Drebuschak T.N., Gordeeva V.I., Urakaev F.Kh. Character of change in the work of nucleation of β -quartz, diamond, and aluminum hydride (α -AlH₃) crystals in homogeneous media // *Journal of Crystal Growth*. - 1999. - Vol. 206. - Iss. 1-2. - P. 75-80.
19. Уракаев Ф.Х., Базаров Л.Ш., Мещеряков И.Н., Феклистов В.В., Дребущак Т.Н., Савинцев Ю.П., Гордеева В.И., Шевченко В.С. Изучение гомогенной нуклеации сферических частиц серы и анатаза в водно-кислотных системах // *Коллоидный журнал*. - 1999. - Т. 61. - № 5. - С. 697-704.
20. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов // *Неорганич. материалы*. - 1999. - Т. 35. - № 2. - С. 248-256.
21. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Механизм образования ренгеноаморфного состояния веществ при механической обработке (на примере NaCl) // *Неорганические материалы*. - 1999. - Т. 35. - № 3. - С. 377-381.
22. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Кинетика механохимических процессов в диспергирующих аппаратах // *Неорганические материалы*. - 1999. - Т. 35. - № 4. - С. 495-503.
23. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Кинетики газовыделения при раскалывании и измельчении монокристаллов кальцита // *Журнал физич. химии*. - 2000. - Т. 74. - № 8. - С. 1478-1482.
24. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Корреляция выхода летучих продуктов с параметрами распространения хрупкой трещины в кристаллах // *Журнал физической химии*. - 2000. Т. 74. - № 8. - С. 1483-1488.
25. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory // *Powder Technology*. - 2000. - Vol. 107. - Iss. 1-2. - P. 93-107.
26. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 2. Applications of the theory. Experiment // *Powder Technology*. - 2000. - Vol. 107. - Iss. 3. - P. 197-206.
27. Уракаев Ф.Х., Базаров Л.Ш. Взаимная изомеризация в системе NH₄CNS – (NH₂)₂CS при механической активации // *Журнал неорганической химии*. - 2001. - Т. 46. - № 1. - С. 54-55.
28. Уракаев Ф.Х., Базаров Л.Ш., Шевченко В.С., Гордеева В.И., Савинцев Ю.П., Чупахин А.П. Производство чистых роданида аммония и тиомочевины из коксохимического роданида аммония // *Кокс и химия*. - 2001. - № 8. - С. 26-32.
29. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Чупахин А.П., Юсупов Т.С., Болдырев В.В. Применение механически стимулированных реакций горения для переработки геологических материалов // *Физико-технич. проблемы разраб. полезных ископаемых*. - 2001. - № 6. - С. 78-88.
30. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Болдырев В.В. Роль теплового эффекта реакций при моделировании механохимических процессов // *ДАН*. - 2001. - Т. 377. - № 1. - С. 69-71.
31. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В., Шевченко В.С., Болдырев В.В. Механизмы образования "горячих пятен" в механохимических реакциях металлов с серой // *Журнал физической химии*. - 2001. - Т. 75. - № 12. - С. 2174-2179.
32. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В., Шевченко В.С., Чупахин А.П., Болдырев В.В. Феноменологическое описание реакций горения термитных составов в механохимических реакторах на примере синтеза сульфидов металлов // *Химия в интересах устойчив. развития*. - 2002. - Т. 10. - № 1-2. - С. 255-259.

33. Baláz P., Takacs L., Jiang J.Z., Luxova M., Godocikova E., Bastl Z., Briancin J. Preparation of Cu/FeS nanoparticles by mechanochemical reduction of copper sulphide // *Kovove Materialy (Metallic Materials)*. 2002. Vol. 40. Iss. 4. P. 268-280.
34. Koch C.B., Jiang J.Z., Mørup S. Mechanical milling of Fe₃O₄/SiO₂: formation of an amorphous Fe(II)-Si-O-containing phase // *Nanostructured Materials*. 1999. Vol. 12. Nos. 1-4. P. 233-236.
35. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, Marcel Dekker Inc., 2004: - см. статьи: Miani F., Maurigh F. "Mechanosynthesis..." и Koch C.C. "Nanostructured..."
36. Tsuzuki T., Ding J., McCormick P.G. Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles // *Physica B: Condensed Matter*. 1997. Vol. 239. Iss. 3-4. P. 378-387.
37. Tsuzuki T., McCormick P.G. Synthesis of CdS quantum dots by mechanochemical reaction // *Applied Physics A: Materials Sciences and Processes*. 1997. Vol. 65. No. 6. P. 607-609.
38. Лейцин В.Н. Модель реагирующей порошковой среды // *Вестник Томского государственного университета / Бюллетень оперативной научной информации*. 2001. № 5. - 42 с.
39. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. - Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 1997, 102 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПО ДИСЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В:

1. Копылов А.В., Аввакумов Е.Г., Уракаев Ф.Х. Механохимическое взаимодействие карбоната бария с оксидами элементов IV, V и VI групп системы элементов // *Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химических наук*. - 1979. - № 9. - Вып. 4. - С. 8-14.
2. Болдырев В.В., Закревский В.А., Уракаев Ф.Х. Изучение методом ЭПР процесса механической обработки ионных кристаллов // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. - 1979. - Т. 15. - № 12. - С. 2154-2158.
3. Уракаев Ф.Х. Термодинамическая трактовка механохимических реакций на фрикционном контакте обрабатываемых частиц в шаровых мельницах // *Трение и износ*. - 1980 - Т. 1. - № 6. - С. 1078-1088.
4. Закревский В.А., Политов А.А., Уракаев Ф.Х. Изучение методом ЭПР процесса образования и отжига радикалов в механически разрушенном K₂S₂O₈ // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1981. - № 2. - Вып. 4. - С. 64-66.
5. Уракаев Ф.Х., Аввакумов Е.Г., Йост Х. Кинетика механохимического разложения оксалата серебра // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1982. - № 7. - Вып. 3. - С. 9-14.
6. Аввакумов Е.Г., Уракаев Ф.Х., Татаринцева М.И. О двух режимах протекания механохимических твердофазных реакций в зависимости от условий диспергирования // *Кинетика и катализ*. - 1983. - Т. 24. - Вып. 1. - С. 227-229.
7. Уракаев Ф.Х., Жогин И.Л., Гольдберг Е.Л. Описание процесса обработки частиц в дезинтеграторе // *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*. - 1985. - № 8. - Вып. 3. - С. 124-131.
8. Жогин И.Л., Уракаев Ф.Х. Описание движения частиц в дезинтеграторе // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1985. - № 11. - Вып. 4. - С. 129-132.
9. Уракаев Ф.Х., Гольдберг Е.Л., Еремин А.Ф., Павлов С.В. Механическая активация фторида натрия. V. Критерий для описания скорости растворения активированного NaF в этаноле // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1985. - № 17. - Вып. 6. - С. 22-26.
10. Уракаев Ф.Х., Аввакумов Е.Г., Чумаченко Ю.В., Болдырев В.В. Механохимический синтез в многокомпонентных системах. 1. Синтез барийлантанового вольфрамата BaLa₄(WO₄)₇ // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1985. - № 15. - Вып. 5. - С. 59-65.
11. Гольдберг Е.Л., Павлов С.В., Еремин А.Ф., Уракаев Ф.Х. Механическая активация фторида натрия. VI. Особенности кинетики растворения активированных порошков NaF в этаноле // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1986. - № 7. - Вып. 5. - С. 41-44.
12. Шапкин В.Л., Уракаев Ф.Х., Вахрамеев А.М., Болдырев В.В. Механохимический синтез в многокомпонентных системах. 2. Стабилизация аморфного состояния при твердофазном механохимическом синтезе // *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*. - 1989. - Вып. 5. - С. 125-129.
13. Уракаев Ф.Х., Чумаченко Ю.В., Шевченко В.С., Таранова И.В. Механохимический синтез в многокомпонентных системах. 3. Синтез калийгадолиниевого вольфрамата KGd(WO₄)₂ // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук*. - 1989. - Вып. 5. - С. 130-133.

Научная новизна результатов исследования. Личный вклад.

Автором впервые разработан эмпирический метод для оценки интенсивности фразкоэмиссии при динамическом разрушении твердого тела.

Созданы основы численного расчета параметров ударно-фрикционных взаимодействий в МР. Впервые выведены уравнения для вычисления:

- 1) импульсов давления и температуры на ударно-фрикционных контактах;
- 2) параметров контактного плавления и наноразмерного абразивно-реакционного износа материала мелющих тел и МА частиц;
- 3) константы скорости механохимических процессов;
- 4) плотностей тепловых источников на контакте МА частиц и индукционного периода зажигания горения МСР в экзотермических системах;
- 5) оптимального состава смесей солей для механосинтеза наночастиц.

Получены и описаны новые экспериментальные данные, обосновывающие и подтверждающие результаты моделирования процессов МА в МР.

Практическая полезность работы. Предложены непротиворечивые концепции оценки интенсивности ФЭ и моделирования процессов МА в МР. На обширном экспериментальном материале изучения механизма и кинетики ФЭ и МА в неорганических веществах и системах показаны предсказательные возможности разработанных модельных представлений. Полученные результаты могут найти применение для интерпретации результатов по различным классам и разделам механохимии. Представлены прикладные аспекты проведенных исследований, а именно: оптимизация конструкции дезинтегратора и принципа работы вибромельниц; возможности СВС, МСР и АРИ для переработки минерального и техногенного сырья; особенности механической активации веществ и процессов в многокомпонентных системах; методика одновременного определения размера и числа наночастиц.

Апробация работы. Результаты исследования были доложены на:

Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Ташкент, 1979; Чернигов, 1990, Liberec, 1991); Всес. совещ. по химии твердого тела (Свердловск, 1981); Всес. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле (Кемерово, 1981; Алма-Ата, 1986); Всесоюзн. совещ. «Механохимия неорганических веществ» (Новосибирск, 1982); IX Symp. für Mechanoemission und Mechanochemie (Berlin, 1983); УДА-технология (Тамбов, 1984); Девятом годичном заседании Секции масс-спектрометрии Сибирского аналитического семинара (Новосибирск, 1985); Дезинтеграторная технология (Таллин, 1987; Киев, 1991); VI Всес. симп. по изоморфизму (М., 1988); Высокотемпературная химия силикатов (Шестое Всес. совещ., Л., 1988); Механосинтез в неорганической химии (Всесоюзн. семинар, Душанбе, 1988); Всесоюзн. научно-технич. конф. «Механохимический синтез» (Владивосток, 1990); Первой конф. «Материалы Сибири» (Новосибирск, 1995); Дисперсное и ультрадисперсное состояние минерального вещества (Годичная сессия Минералог. об-ва при РАН, СПб., 1995); Энергетические методы управления свой-

ствами минералов в процессах комплексной переработки труднообогатимых руд и алмазов (Межд. совещ. «Плаксинские чтения», Новосибирск, 1997); 2nd Int. conf. on Mechanochemistry and Mechanical Activation (Novosibirsk, 1997); Int. conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics (Moscow, 1998); 3rd and 4th INCOME (Prague, 2000; Braunschweig, Germany, 2003); IX, X и XI Национальн. конф. по росту кристаллов (М., 2000, 2002 и 2004); Int. conf. "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (Novosibirsk, 2001); Некристаллическое состояние твердого минерального вещества (Межд. минерал. семинар, Сыктывкар, 2001); Crystallogenesis and mineralogy (Int. conf., Saint Petersburg, 2001); 4th and 5th Int. conf. "Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer" (Obninsk, 2001 and 2003); 13th and 14th Intern. conf. on Crystal Growth (Kyoto, Japan, 2001 and Grenoble, France, 2004); Межд. научн. конф. «Кристаллизация в наносистемах» (Иваново, 2002); Всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов» (М., 2002); VI Всерос. (Межд.) конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Томск., 2003); II и III Межд. симп. «Физика и химия углеродных материалов» (Алматы, 2002 и 2004); Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков (Всерос. науч. конф., Иркутск, 2002); Premier congrès interdisciplinaire sur les matériaux en France (Tours, 2002); XVIII и XX Межд. конф. "Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество" (п. Эльбрус, 2003 и 2005); Ежегод. семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (М., 2003); Науч. сессии МИФИ-2003 (М., 2003); Экологические проблемы промышленных регионов (Екатеринбург, 2003); X APAM Topical Seminar and III conf. "Materials of Siberia" "Nanoscience and technology" (Novosibirsk, 2003); Int. symp. on Fracture Modeling and Assessment of Structural Integrity (FMASI'2003, Chungbuk National University, Korea, 2003); II Межд. научно-техн. конф. «Современные проблемы геологии, минерагении и комплексного освоения месторождений полезных ископаемых Большого Алтая» (Усть-Каменогорск, 2003); Металлургия цветных и редких металлов: (II Межд. конф., Красноярск, 2003); Второй Межд. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (М., 2003); Рентгенография и кристаллография минералов (XV Межд. совещ., Санкт-Петербург, 2003); II и III Межд. симп. «Горение и плазмохимия» (Алматы, 2003, 2005); Региональные проблемы устойчивого развития природоресурсных регионов и пути их решения (IV Всерос. научно-практ. конф. (Кемерово, 2003); VIII сессии науч. совета по новым материалам МААН (Киев, 2003); X-Ray Diffraction & Crystal Chemistry of Minerals (XV Intern. conf., Saint Petersburg, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); Геофизика XXI века - прорыв в будущее: Межд. геофизическая конф. и выставка (М., 2003); XVI Межд. научно-техн. конф. «РЕАКТИВ - 2003» (М., 2003); First Int. Meeting on Applied Physics (Badajoz,

и энергетический баланс в механохимических превращениях // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 830-836.
7. Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. Механизм насыщения нанокристаллических порошков примесями внедрения при механическом диспергировании // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 5. С. 697-705.
8. Vanderslice T.A., Whetten N.R. Cleavage of alkali halide single crystals in high vacua. Analysis of evolved gases // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. № 3. P. 535-539.
9. Fox P.G., Soria-Ruiz J. Fracture-induced thermal decomposition in brittle crystalline solids // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1970. Vol. 317. No. 1528. P. 79-90.
10. Gallon T.E., Higginbotham J.H., Prutton M., Tokutaka H. The (100) surface of alkali halides. I. The air and vacuum cleavage surfaces // Surface Science. 1970. Vol. 21. No. 2. P. 224-232.
11. Хайнике Г. Трибохимия. Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 584 с.
12. Field J.E. Brittle fracture: Its study and application // Contemp. Phys. 1971. V. 12. No. 1. P. 1-31.
13. Зержда С.А. Соударение упругих твердых тел. - СПб.: СПбГУ, 1997, 316 с.
14. Динник А.Н. Избранные труды. - Киев: Изд-во АН УССР, 1952. - Т. 1, 152 с.
15. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress Materials Science. 2001. Vol. 46. No. 1-2. P. 1-184.
16. Pustov L.Yu., Kaloshkin S.D., Cherdynstev V.V., Tomilin I.A., Shelekhov E.V., Salimon A.I. Experimental measurement and theoretical computation of milling intensity and temperature for the purpose of mechanical alloying kinetics description // Materials Science Forum. 2001. Vols. 360-362. P. 373-378.
17. Cleary P.W. Modeling comminution devices using DEM // Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech. 2001. Vol. 25. Iss. 1. P. 83-105; Djordjevic N., Shi F.N., Morrison R. Determination of lifter design, speed and filling effects in AG mills by 3D DEM // Minerals Engineering (Communion '04). 2004. Vol. 17. Iss. 11-12. P. 1135-1142.
18. Bowden F.P., Persson P.A. Deformation, heating and melting of solids in high-speed friction // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1961. Vol. 260. No. 1303. P. 433-458.
19. Андерсон О. Определение и некоторые применения изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов // Динамика решетки / Физическая Акустика. Под. ред. У. Мэзона. - М.: Мир, 1968. - Т. III. - Ч. Б. - С. 62-121.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. - М.: Наука, 1987. - 248 с.
21. Schneider U. Makroskopische und mikroskopische Eigenschaftsänderungen von Feststoffpulvern infolge starker mechanischer Beanspruchung in Mühlen // Aufbereitung Technik. 1968. Bd. 9. No. 11. S. 567-573.
22. Belyaev E.Yu., Lomovsky O.I., Tolochko B.P. Investigation of the reaction zone structure under mechanochemical synthesis of metal disilicides by a method of local diffractometry // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. Sec. A. 1998. Vol. 405. P. 435-439.
23. Лыков А.В. Теория теплопроводности. - М.: Высшая школа, 1967, 599 с.
24. Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. М.: ГИЗ, 1954. С. 49, 104.
25. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1976, 400 с. - С. 152.
26. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М.: Мир, 1972, 554 с. - С. 281, 414.
27. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд., перераб. и доп. - Новосибирск: Наука, 1986, 306 с.
28. Регель В.Р., Слудцер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. - М.: Наука, 1974, 560 с.
29. Takacs L. Self-sustaining reactions induced by ball milling // Progress Materials Science. 2002. Vol. 47. No.4. P. 355-414.
30. Elemental sulfur. Chemistry and Physics / Ed. by B. Meyer and N. Kharasch. - New York-London-Sydney: Intersci. Publ. a Division Wiley & Sons, 1965, 390 p.
31. Сирота Н.Н., Корень Н.Н. Изучение кинетики образования пленок ZnS в процессе реактивной диффузии серы в цинк // Доклады Академии Наук БССР. 1962. Т. 6. № 10. С. 626-628.
32. Jiang J.Z., Larsen R.K., Lin R., Mørup S., Chorkendorff I. Mechanochemical synthesis of Fe-S materials // Journal of Solid State Chemistry. 1998. Vol. 138. No. 1. P. 114-125.

вимы с плотностью источника "сухого трения".

6. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование механически стимулированных реакций горения в порошковой системе цинк-сера-олово. Для различных составов и условий механической активации этой системы в ряде механохимических реакторов измерены значения индукционного периода зажигания горения. Полученные величины сопоставлены и согласуются с теоретически рассчитанными значениями индукционного периода зажигания горения в стехиометрических смесях цинка с серой при моделировании механически стимулированных реакций горения.

7. Обнаружено и проведено комплексное, с численным моделированием, изучение явления абразивно-реакционного износа материала мелющих тел механохимических реакторов. При механической активации кварца в планетарных мельницах со стальной фурнитурой установлено образование силикатов железа. Проведен синтез металл-сера-углерод содержащих нанокмпозитов и вскрытие ряда минералов в мельнице АГО-2 со стальной фурнитурой с использованием в качестве реагентов серы и графита, а в качестве абразивов алмаза и различных модификаций бора и кварца. Определены количественные характеристики износа стальных мелющих тел.

8. Методом абразивно-реакционного износа установлен механизм аморфизации α -серы как компонента механохимических процессов.

9. Проведено теоретическое и опытное исследование механосинтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом. Для модельной обменной реакции $KBr + TlCl + zKCl = (z+1)KCl + TlBr$ рассчитаны оптимальные значения параметра разбавления $z = z^*$ и кинетика протекания в мельницах АГО-2 и SPEX8000. Результаты теории подтверждены изучением реакции $2NaCl + Ti_2SO_4 + zNa_2SO_4 = (z+1)Na_2SO_4 + 2TiCl$ в АГО-2. Впервые опытным путем оценено значение коэффициента массопереноса сопоставлением опытной кинетической кривой синтеза наночастиц $TiCl$ с теоретически рассчитанной. Установлена динамика изменения размеров наночастиц от времени механической активации исследуемой смеси реагентов и разбавителя.

Цитированная литература

1. Dickinson J.T. Fracto-emission // Non-Destructive Testing of Fibre-Reinforced Plastics Composites / J. Summerscales, ed. - L. - N. Y.: Elsevier Applied Science, 1990. - Vol. 2. Ch. 10. P. 429-482.
2. Zakrevskii V.A., Shuldiner A.V. Electron emission and luminescence owing to plastic deformation of ionic crystals // Phil. Magazine B. 1995. Vol. 71. No. 2. P. 127-138.
3. Уракаев Ф.Х. Изучение механизма инициирования химических реакций при механических воздействиях на кристаллические ионные неорганические соединения // Диссертация (Автореферат) на соиск. ученой ст. канд. хим. наук. - Новосибирск-Ленинград-(Свердловск: УрГУ), 1978. - 178 с. (20 с.).
4. Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических реакций в неорганических системах // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. Вып. 6. С. 1411-1427.
5. Ляхов Н.З., Болдырев В.В. Кинетика механохимических реакций // Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химических наук. 1982. № 12. Вып. 5. С. 3-8.
6. Бутягин П.Ю. Диффузионная и деформационная модели механохимического синтеза // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 5. С. 706-709; Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. Кинетика

Spain, 2003); XIX Межд. конф. "Уравнения состояния вещества" (п. Эльбрус, 2004); Современные технологии добычи и производства цветных металлов "Конф. MinTech-2004, Усть-Каменогорск, 2004); Int. Symp. SMICS'2004 and KIEEME'2005 (Myong-ji University, Korea, 2004 and 2005); VIII Int. Conf. on Sintering and II Int. Conf. on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies "Mechanochemical Synthesis and Sintering" (Novosibirsk, 2004); Межд. конф. по физической мезомеханике ("Mesomech'2004", Томск, 2004); Fourth Int. conf. on Inorganic Materials (Antverp, Belgium, 2004); Int. conf. on "Crystal Materials'2005" (Kharkov, Ukraine, 2005).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 68 статьях, 62 Трудах и 45 Тезисах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Содержит 335 страниц текста, включая 129 рисунков, 33 таблицы и цитируемые публикации (1003 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы, поставлены цель и задачи исследования, сформулированы защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость представленной работы. Даны благодарности.

В первой главе проведен обзор литературных данных по современному состоянию проблемы моделирования МА твердых тел. Качественные характеристики ФЭ хорошо известны. Значительно сложнее определить количественные параметры (интенсивность) ФЭ и ее зависимость от механических и физико-химических свойств горных пород, природных и синтетических монокристаллов. Это обусловлено тем, что в природных условиях ФЭ протекает при неизвестных характеристиках механических процессов, а в обычных лабораторных условиях осложняется газоразрядными явлениями. Поэтому корректное определение интенсивности ФЭ возможно только в модельных высоковакуумных экспериментах при контролируемых механических нагрузках с применением малоинерционных физических методов. Первые такие сведения были получены в середине 1950-х годов и суммированы в [8]. В связи с недостаточно высокими характеристиками первых масс-спектрометров, объяснения выделения летучих продуктов при раскалывании различных кристаллов сводились к трению движущихся устройств или окклюдируемым примесям. Впервые, с применением более чувствительных и быстродействующих квадрупольных масс-спектрометров, явление ФЭ количественно было описано в [9,10]. За рубежом исследования ФЭ получили широкое развитие школами Тиссена (Германия [11]), Филда (Кавендишская лаборатория [12]) и Диккинсона (США [1]), а в России школами Беляева, Болдырева, Бутягина, Дерягина и Журкова. Использование зарубежными исследователями квадрупольных масс-спектрометров не позволило им получить данные по кинетике ФЭ, были получены данные только по ее составу и интенсивности. В России же для изучения ФЭ использова-

лись самые быстродействующие времяпролетные масс-спектрометры (ВПМС). Это позволило из анализа состава и кинетики выхода летучих продуктов при сколе монокристаллов, получить следующие результаты [3]: протекание параллельных химических реакции и закалку промежуточных продуктов, если реакция допускает ряд последовательных стадий; эффекты временной развертки, задержки и наличие 2-го максимума на кинетических кривых ФЭ. Несмотря на значительное число гипотез о природе ФЭ, совокупность полученных данных по ФЭ не нашла должного объяснения. Поэтому дальнейшее экспериментальное и теоретическое исследование механизма и кинетики ФЭ не потеряло своей актуальности и в настоящее время.

Как уже упоминалось выше, новизна нашего подхода для моделирования МА в МР заключается в использовании существующих теорий ударно-го взаимодействия твердых тел [13]. Они подразделяются на три группы: классическая теория Ньютона с коэффициентом восстановления $0 \leq \gamma \leq 1$; волновые теории, использующиеся преимущественно для изучения соударения балок и стержней; теория Герца, применимая для описания ударных процессов с произвольными значениями кривизны твердых тел в точке контакта $L_k = 1 / R_k$ (R_k - радиусы кривизны). Современные тенденции синтеза этих теорий осуществляются на основе теории Герца и "ξ-гипотезы" Раусса для нецентральных (косых) столкновений, согласно которой связь между величинами касательного (I_t) и нормального (I_n) импульсов при ударе формулируется подобно закону трения: $I_t = \xi I_n$, где ξ - динамический коэффициент трения. В нелинейно-упругой модели Герца принимается следующая связь между ударной силой f_{ij} и общей деформацией $\epsilon_{ij} = \epsilon_i + \epsilon_j$ соударяющихся тел: $f_{ij} = V \epsilon_{ij}^{3/2}$. Коэффициент V зависит от свойств материалов тел и L_k в точке контакта. Подтверждение теории имеет место только при достаточно малых относительных скоростях W соударения ($W \leq 10$ м/с, бильярд). Тот же порядок величины имеют скорости мелющих тел и в МР.

Формулы для расчетов значимых параметров столкновения твердых тел в наиболее удобной форме можно найти в трудах Динника [14]:

- время t_{ij} взаимодействия соударяющихся тел,

$$t_{ij} = (\pi/4)(10\pi)^{0.4} \{W_n^{-1} (\theta_i + \theta_j)^2 (L_i + L_j) [\rho_i \rho_j / (\rho_i L_j^3 + \rho_j L_i^3)]^2\}^{0.2} \quad (1)$$

- максимальная сила f_{ij} взаимодействия тел,

$$f_{ij} = (2/3)(10\pi)^{0.6} \{W_n^6 (\theta_i + \theta_j)^{-2} (L_i + L_j)^{-1} [\rho_i \rho_j / (\rho_i L_j^3 + \rho_j L_i^3)]^3\}^{0.2} \quad (2)$$

- максимальное напряжение σ_{ij} в центре площади контакта тел,

$$\sigma_{ij} = 4(10\pi)^{0.2} [W_n^2 (\theta_i + \theta_j)^{-4} (L_i + L_j)^3 \rho_i \rho_j / (\rho_i L_j^3 + \rho_j L_i^3)]^{0.2} \quad (3)$$

- среднее механическое напряжение $\langle \sigma_{ij} \rangle = f_{ij} / s_{ij}$ на контакте тел,

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = (8/3\pi)(10\pi)^{0.2} [W_n^2 (\theta_i + \theta_j)^{-4} (L_i + L_j)^3 \rho_i \rho_j / (\rho_i L_j^3 + \rho_j L_i^3)]^{0.2} \quad (3a)$$

- максимальный радиус r_{ij} площади контакта тел,

$$r_{ij} = (1/2) [(3/2) f_{ij} (\theta_i + \theta_j) / (L_i + L_j)]^{1/3} \quad (4)$$

- максимальная площадь s_{ij} контакта тел,

$$s_{ij} = \pi r_{ij}^2 = (\pi/4) [(3/2) f_{ij} (\theta_i + \theta_j) / (L_i + L_j)]^{2/3} \quad (4a)$$

МА твердофазных систем, или могут быть использованы с такой целью.

Приложение 6. На примере трансформации шара в эллипсоиды вращения оценено влияние формы мелющих тел на параметры ударно-фрикционной МА твердых материалов в МР. Численные расчеты проведены для МА кварца во вращающейся барабанной мельнице. Показано, что относительно t (время) - s (ударная площадь контакта) - T (температура) условий МА ($t - s - T$ условия) мелющие тела в форме эллипсоидов (цельпебсы) существенно превосходят обычно используемую в МР шаровую загрузку.

ВЫВОДЫ

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть представлены в виде следующих основных заключений.

1. На основе количественных результатов по механодеструкции природных и синтетических монокристаллов в носке трещины, установлены критерии отбора для проведения корреляции выхода летучих продуктов с механическими и кристаллохимическими характеристиками исследованных кристаллов. Показано, что интенсивность выхода летучих продуктов химических реакции пропорциональна скорости трещины и количеству разорванных и/или возбужденных связей по фронту трещины, нормированных на энергию единичной фрактоэмиссии.
2. Показана определяющая роль временного фактора (импульсов температуры и напряжения) на механизм и скорость механодеструкции кальцита ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) в вершине трещины при сколе монокристаллов.
3. Создана модель численного расчета для процессов механической активации неорганических веществ и систем в механохимических реакторах. С использованием нелинейно-упругой теории нецентрального соударения твердых тел проведен расчет параметров ударно-фрикционного взаимодействия мелющих тел и частиц механически активируемого порошкового образца для различных механохимических реакторов. Теоретически рассчитаны импульсы давления и температуры на контакте мелющих тел и механически активируемых частиц в механохимических реакторах. Предложен механизм и выведены уравнения для расчета констант скоростей механохимических процессов в зависимости от условий механической активации.
4. Проведено комплексное экспериментальное изучение механохимических процессов разложения оксалата серебра, обменных реакций в смесях солей и синтеза вольфраматов щелочноземельных металлов. Определены константы скоростей их протекания, которые сопоставлены и в пределах порядка величины согласуются с результатами их теоретической оценки.
5. На примере механолиза оксалата серебра и механосинтеза сульфида цинка в системе Zn-S даны численные оценки влияния энтальпии реакции на плотность теплового источника на контакте механически активируемых частиц в механохимических реакторах. Показано, что значения плотностей тепловых источников "вязкого течения" и "химической реакции" сопоста-

эффектов Δ и Y с использованием вторых порядков отражений (222, 444) неоднозначно вследствие очень слабой их интенсивности.

Таблица 10. Расчет ОКР и микродеформаций в решетке TiCl от времени МА τ .

τ, c	300	600	900	1200	1800	2100	3600	5400	7200
для рефлекса (111) по Шерреру $\Delta = 0.9\lambda / V \cos\Theta$ и Уоррену $V^2 = V_s^2 - V_{st}^2$									
$V \times 10^3, \text{ рад}$	5.6	7.1	7.8	4.8	8.9	7.3	9.0	11.0	2.9
$\Delta, \text{ нм}$	26	21	19	31	17	20	16	13	50
по Фойгту или интегральной интенсивности рефлекса от плоскости (111)									
$V_i \times 10^3, \text{ рад}$	9	11	12	11	13	10	12	14	6
$\Delta, \text{ нм}$	47	28	24	30	34	48	80	80	85
$Y \times 10^3$	2.5	2.6	2.8	3.1	4.6	3.8	5.6	7.5	7.7

В седьмой главе показаны научно-методические и прикладные аспекты проведенных исследований в виде приложений к соответствующим Главам. **Приложение 1.** На основе результатов **Главы 3** дана целостная картина МА веществ и процессов в дезинтеграторе. Оценены кинематические и динамические параметры МА образцов, решен ряд конструктивных задач дезинтегратора в плане оптимизации процессов МА. На примере МА кристаллов BaO_2 изучен процесс МА и установлена его осцилляционная кинетика.

Приложение 2. Проведен расчет осциллятора с заполнением подвижными телами. Разработана новая лабораторная резонансная вибромельница. На этой мельнице, с шаровой загрузкой из сплава ВК 8, определены амплитуды и частоты резонансных колебаний и приводятся количественные расчеты, иллюстрирующие основные возможности консольно-резонансной конструкции при изучении МА и измельчении кварца. На вибростенде изучена возможность образования парамагнитных центров при МА кристаллов. На примере МА в различных условиях $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_8$ исследованы особенности возникновения ПМЦ и релаксации радикалов.

Приложение 3. Рассмотрено применение процессов СВС и МСР для переработки и анализа геологических и техногенных материалов. Приведен литературный и опытный материал по влиянию МА на переработку отходов титаномагниевого производства (ильменит) в пигментный диоксид титана. С применением кокса в качестве восстановителя по модифицированной термохимической схеме обычным сернокислотным выщелачиванием получен пигмент, который по ряду показателей превосходит параметры ГОСТа.

Приложение 4. Показана возможность вскрытия минералов АРИ стального материала мелющих тел МР. При МА смесей реагентов (галенит, тенорит) с кварцем получены нанокompозиты за времена на 1-2 порядка меньшие, чем при традиционной МА порошковых смесей железа и реагентов. Изучено влияние МА кварца (раздельной и совместной с алюминием) на индукционный период и температуру СВС / МСР / АРИ получения керамики.

Приложение 5. Представлены методы и результаты их применения, которые имеют либо непосредственное отношение к исследованию процессов

-максимальная общая деформация (сближение) ε_{ij} тел,

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i + \varepsilon_j = (1/4) [(9/4) f_{ij}^2 (\theta_i + \theta_j)^2 (L_i + L_j)]^{1/3} \quad (5)$$

$$\varepsilon_i \theta_j = \varepsilon_j \theta_i \text{ и из (5) следует } \varepsilon_i = \varepsilon_{ij} \theta_j / (\theta_i + \theta_j); \varepsilon_j = \varepsilon_{ij} \theta_i / (\theta_i + \theta_j) \quad (5a)$$

Здесь ρ_i и ρ_j - плотности, $\theta_i = 4(1-\nu_i^2)/E_i$ и $\theta_j = 4(1-\nu_j^2)/E_j$ - податливости, ν_i и ν_j - коэффициенты Пуассона, E_i и E_j - модули Юнга твердых тел i и j .

Из (1)-(3) следует, что наиболее значимым параметром для МР будет являться относительная скорость W взаимодействия мелющих тел. В качестве МР широко используются следующие мельницы, имеющие ударный режим МА (Рис. 1): планетарные, вибрационные и SPEX 8000 [15,16].

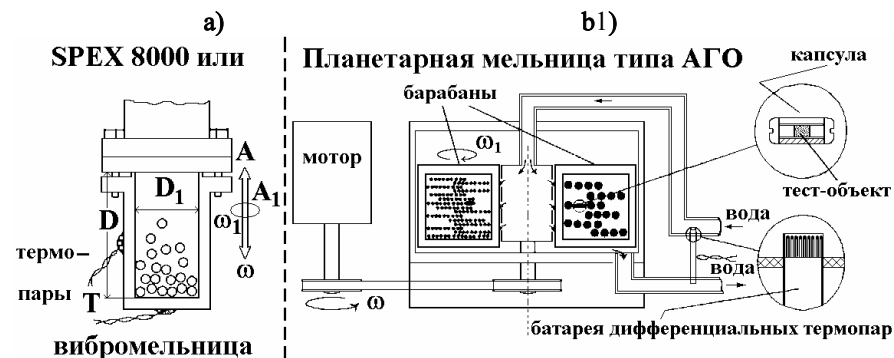


Рис. 1. Мельницы вибрационного (а) и планетарного (б) принципа действия: б1)- осевой вертикальный разрез; б2)- горизонтальный разрез для АГО-2. Здесь D и D_1 - размеры, A и A_1 - амплитуды, ω и ω_1 - частоты вращения.

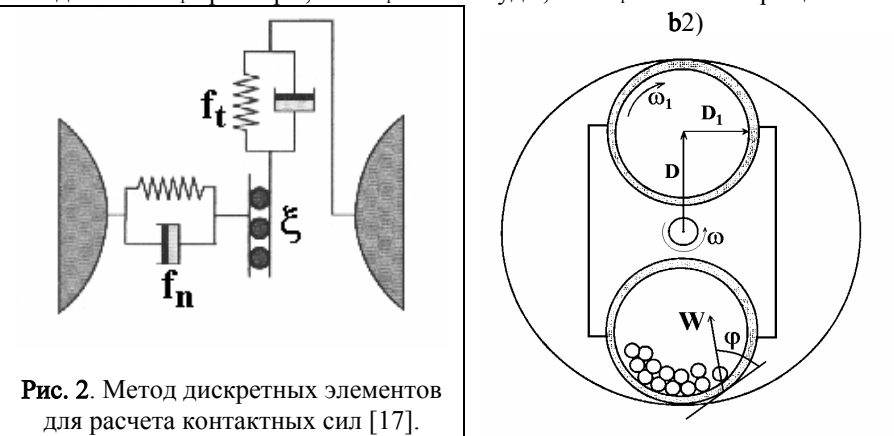


Рис. 2. Метод дискретных элементов для расчета контактных сил [17].

Отметим, что для этих МР кинематика и динамика мелющих тел хорошо исследована опытно и имеются формулы для оценки W . Например, для планетарных мельниц Голосова автор рекомендует графоаналитический

метод Жирнова, приводящий к малым погрешностям по сравнению с известным аналитическим решением задачи:

$$|\mathbf{W}| = 2\omega D_1 [(\kappa + 1)^2 + \Gamma^2 - 2\Gamma(\kappa - 1) \cos \varphi + (\Gamma + 1)^2]^{0.5} \quad (6)$$

$$W_n = |\mathbf{W}| \cos \varphi \quad \text{и} \quad W_t = |\mathbf{W}| \sin \varphi \quad (7)$$

Здесь D и D_1 - радиусы водила и барабана, ω и ω_1 - частоты вращения водила и барабанов (как правило, оппозитные), $\Gamma = D / D_1$ - геометрический фактор, $\kappa = \omega / \omega_1$ - кинематический, φ - угол отрыва шара, $\cos \varphi = (1 + \kappa) / \Gamma$, а W_n и W_t - нормальная и тангенциальная составляющие \mathbf{W} .

В обзоре отмечены основные направления моделирования МА в МР:

- 1) Формально-кинетическое описание процессов МА с вовлечением различных модельных представлений взаимодействия и активации частиц обрабатываемого материала и параметров работы МР;
- 2) Эффективный энергетический подход, основанный на модели активных короткоживущих центров и деформационном перемешивании [6];
- 3) Зарубежные трактовки энергетического подхода, основанные на полуэмпирических закономерностях протекания МА в различных МР;
- 4) Подходы, основанные на Р-Т условиях МА, в той или иной мере учитывающие временные (время соударения мелющих тел) и термодиффузионные аспекты, обусловленные периодичностью процессов МА в МР;
- 5) Работы, преимущественно связанные с процессом измельчения и посвященные кинематике и динамике движения мелющих тел в различных МР;
- 6) Метод дискретных элементов для численного моделирования процессов измельчения и МА в МР, основанный на использовании известных нелинейных уравнений для упруго-пластического взаимодействия твердых тел, моделируемых пружинами, демпферами и контактным трением (Рис. 2). Недостатки метода обусловлены трудностями построения адекватных моделей МА, а решение задач, как правило, основано на опытных данных.

Критический анализ цитированной литературы позволяет автору утвердиться в правоте использования концепции т-Р-Т условий для описания механохимических процессов. Наличие высоких механических напряжений (Р-условия) в МР общеприняты и экспериментально подтверждены. С другой стороны, Р-Т условия есть основа термодинамического и кинетического описания большинства явлений (отметим при этом, что время выступает в качестве экстенсивного параметра). На взгляд автора все отличие МА от традиционных способов инициирования физико-химических процессов заключается только в т-условиях, время в этом случае играет исключительно важную роль и служит в качестве такого же интенсивного параметра как Р-Т условия. Попытки же игнорирования важной роли локальных кратковременных разогревов в процессах МА вступают в противоречие не только с работами школы [18], но и всей практике человечества по механической обработке материалов, направленной либо на уменьшение нагрева, либо на его использование, включая и первобытные способы добывания огня.

завершается на 99% и из (39а) следует, что на конечной стадии протекания (32d) $\Omega(z^*, \tau^*) \approx 0.0046$, а из (39) для фактора массопереноса в МР вытекает:

$$\Omega(\tau) = -\ln[1 - \alpha(\tau)] (1 - \zeta)^{\Psi\tau} / \Phi^* \Psi\tau [1 - (1 - \zeta)^{\Psi\tau}] \quad (40)$$

Выражение (40) нелинейное. В Табл. 9 рассчитаны значения $\Omega(\tau)$ в интервале изменения $1 - \alpha(\tau)$ от 0.90 до 0.07. Установлен тригонометрический (затухающая во времени синусоида) характер изменения функции $\Omega(\tau)$.

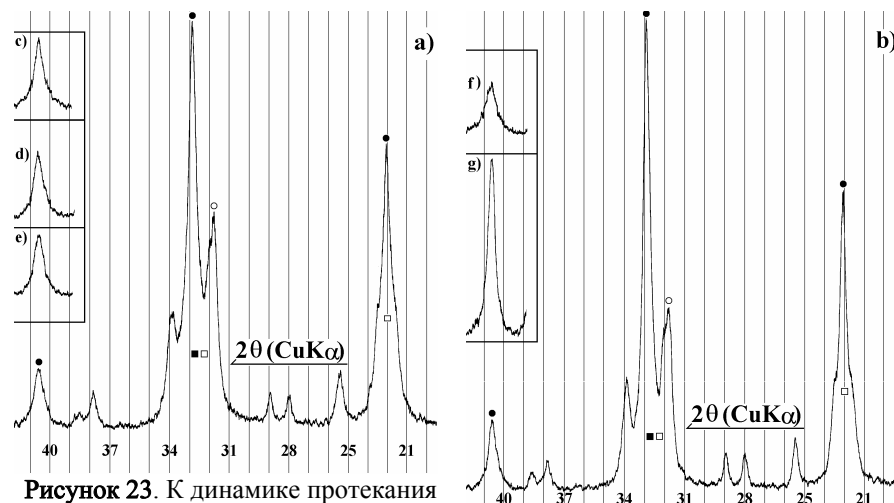


Рисунок 23. К динамике протекания реакции (32d) и изменения ОКР от времени τ МА: **а)** $\tau = 1800$ с; **б)** $\tau = 2100$ с. Во вставках показаны рефлексы от плоскости (111) TiCl ($2\Theta = 40.65^\circ$) при следующих τ : **с)** 600 с; **д)** 900 с; **е)** 3600 с; **ф)** 5400 с; **г)** 300 с.

Таблица 9. Расчет изменения коэффициента массопереноса Ω от времени МА τ .

τ , с	900	1200	1500	2100	2400	2700	3000	3300	3900	4200	4800
$\Psi\tau$	170	227	283	397	454	510	567	624	737	794	907
$\alpha(\tau)$	0.10	0.16	0.23	0.39	0.47	0.55	0.66	0.72	0.83	0.87	0.93
$\Omega(\tau) \times 10^3$	7.6	6.9	6.5	6.0	5.8	5.6	6.0	4.5	5.5	5.4	5.1

Рефлексом, который не перекрывается другими, является рефлекс от плоскости (111) TiCl (Рис. 23). Это было использовано для оценки размеров Δ областей когерентного рассеяния (ОКР) и деформаций Y решетки целевого наноразмерного продукта TiCl. В формулах Шеррера и Уоррена стандартное уширение B_{st} рефлексов РФА, обусловленное прибором учитывалось полушириной линии (222) порошка Na_2SO_4 ($2\Theta = 38.6^\circ$, $d_{222} = 0.233$ нм, см. также Рис. 23), близкой по 2Θ и d_{hkl} к рефлексу (111) TiCl. Аппроксимация по Фойгту предполагает, что вклад в профиль линии за счет Δ описывается формулой Коши, а Y - формулой Гаусса с использованием интегральной интенсивности рефлекса B_i , см. Табл. 10. Применение формулы $B \cos \Theta = (0.9\Delta/\Lambda) + Y \sin \Theta$ [15] было затруднено перекрыванием рефлексов (110) с соответствующими рефлексами Na_2SO_4 (ср. Рис. 22 и 23). Разделение же

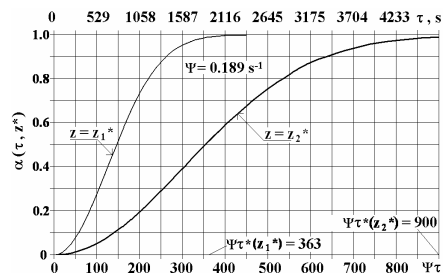


Рисунок 20. Рассчитанные по (39) кинетические кривые $\alpha(\tau, z^*)$ реакции (32a) в мельнице АГО-2 в зависимости от z , времени МА τ и/или числа $\Psi\tau$.

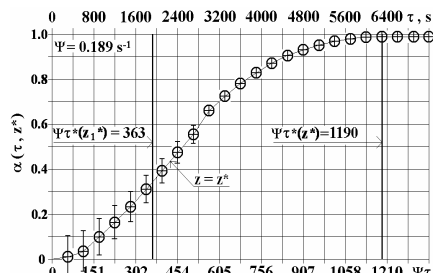


Рисунок 21. Кинетическая кривая $\alpha(\tau, z^*)$ для реакции (32d) в мельнице АГО-2, определенная по измерению проводимости растворов МА образцов.

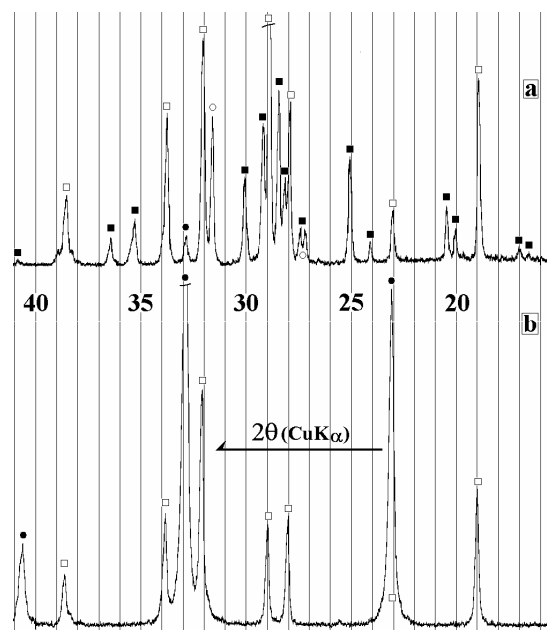


Рис. 22. РФА образцов: **а)** гомогенизированная исходная смесь (32d) при $z = z_1^* = 11.25$; **б)** смесь **(а)**, МА в АГО-2, $\tau = 7200$ с:
 ○ - NaCl, ■ - Tl_2SO_4 , □ - Na_2SO_4 , ● - TlCl.

Для грубого контроля также использовался РФА (динамику процесса или α характеризовали по относительному изменению дифракционных пиков кристаллических фаз [15,27], см. Рис. 23). Данные Рис. 21 позволяют впервые опытно оценить значение коэффициента массопереноса $\Omega(z^*)$ в процессе МА. Измерения показывают, что через $\tau = \tau^* = 6300$ с МА (32d)

Во второй главе приведены полученные результаты по изучению ФЭ. В *Разделе 1* представлены данные контрольных опытов по измельчению и раскалыванию природных и синтетических кристаллов кальцита - наиболее изученного объекта [9]. Целью являлось: а) доказательство химической природы ФЭ CO_2 ; б) получение кинетических кривых выделения и установление удельного выхода CO_2 в зависимости от исходной температуры монокристалла. Раскалывание (грузом 100 г, падающим с высоты 1 м - энергия $\sim 10^7$ эрг) и измельчение (вибромельница) кристаллов кальцита производилось непосредственно в камере ионного источника ВПМС. Размеры исходных кристаллов кальцита в опытах по измельчению составляли ~ 3 мм (~ 30 мм³). Кардинальное отличие кинетики выделения CO_2 от кинетики заведомо окклюдированных кристаллом молекул H_2O является однозначным доказательством разложения кальцита при МА (Рис. 3).

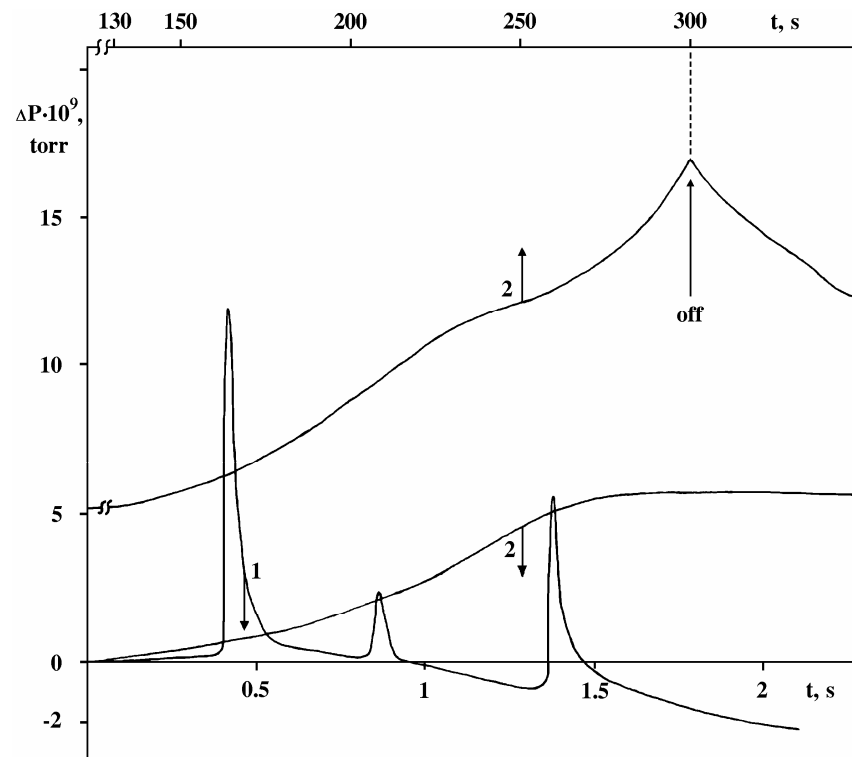
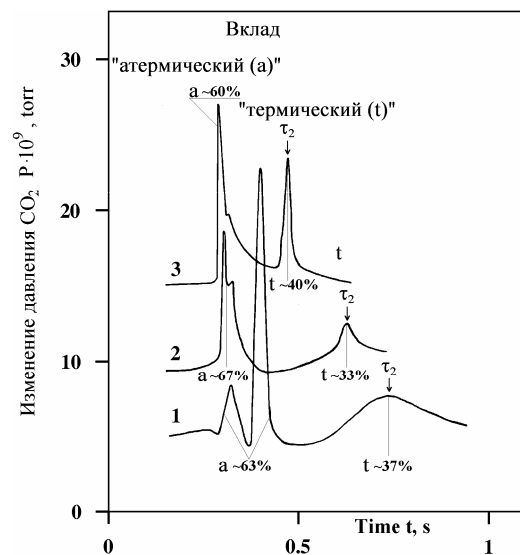


Рис. 3. Кинетические кривые $\Delta P(t)$ выделения летучих продуктов при МА кристаллов кальцита в вибромельнице (P , [торр]; t , [с]): 1 - H_2O (число максимумов на кривой совпадает с числом исходных кристаллов в МР); 2 - CO_2 (off - момент прекращения МА).

Угол наклона кривой $\Delta P(t, \text{CO}_2)$ после **off** описывает кинетику десорбции молекул с поверхности кальцита (удельная поверхность образца $\sim 1.4 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для раскалывания (Рис. 4) были использованы оптические природные и искусственные монокристаллы кальцита с размерами $\sim 1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$ по сечению скола. Охлаждение (нагрев) монокристаллов проводили жидким азотом (нагревателем) в держателе специальной конструкции с металлическими уплотнителями (In, Pb) для увеличения теплопередачи. Для контроля температуры в монокристалл вводилась термодара. Методика визуального наблюдения позволяла проводить до 6-8 опытов по сколу одного и того же образца монокристалла. При изучении влияния облучения часть образцов природного кальцита была γ -облучена дозой 100 Мрад.



← Рис. 4. Влияние температуры кристалла на кинетику выделения CO_2 при сколе кальцита: 1 - 80 К, коэффициент усиления сигнала в произв. ед. 1; 2 - 300 К, усил. 0.8; 3 - 415 К, усил. 0.5.

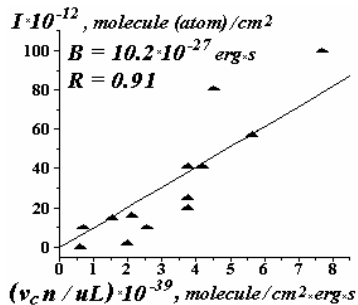


Рис. 5. Корреляция I от физико-химических свойств кристаллов: R - коэффициент корреляции; B - тангенс угла наклона прямой.

Обратим внимание на изменение поведения 2-го максимума на кривых $P(t)$ от значения исходной температуры T_0 кристаллов. Возможная природа появления 2-го максимума связана с кинетикой протекания диффузионно-десорбционных процессов на сколотых поверхностях. С ростом T_0 их скорость заметно возрастает (Рис. 4). Интегрирование кинетических кривых $P(t)$ позволяет при известной чувствительности ВПМС определить количество выхода летучих продуктов I , которое было измерено минимум из 6 опытов при комнатной температуре ($T_r \approx 300 \text{ К}$), и из 3 при $T \neq T_r$. Средние значения I с указанием доверительного интервала для кальцита различного генезиса и соответствующий ряд опытных (I) и расчетных (температура T_c и импульс $\Delta T_c = T_c - T_0$ в носке трещины) величин представлен в Табл. 1.

В 1-м случае значение $z = z_1^*$ находим, предположив, что самый пластичный реагент 1 ($A_n D$) располагается только во всех О- и Т- пустотах:

$$z_1^* = \rho_3 [kmp_2 M_1 R_B^3 - hl \rho_1 M_2 (R_M^3 + 2R_S^3)] / \rho_1 \rho_2 M_3 (R_M^3 + 2R_S^3) \quad (33)$$

Из (33) для (32a) при $km = hl = 1$ находим: $z_1^* = 13.5$. Далее будет представлять интерес и отношение числа частиц разбавителя к таковому для реагента 2: $N_{3B}/N_{2B} = \rho_3 z_1^* M_3 / \rho_2 hl M_2$. Для реакции (32a) $hl=1$ и $N_{3B}/N_{2B} = 14.8$.

Во 2-м случае обосновывается $z' = 2$ или $z_2^* = 6.86$ для (32a). Для контактирующей пары частиц реагентов число реакционных контактов будет 3 из 12, а число абразивных контактов - 20 с частицами N_{3B} , 12 с N_{3M} и 24 с N_{3S} :

$$z_2^* = \rho_3 (kmp_2 M_1 + hl \rho_1 M_2) [z' R_B^3 + (z'+1)(R_M^3 + 2R_S^3)] / R_B^3 \rho_1 \rho_2 M_3 \quad (34)$$

Применим выражения (33) и (34) для оценки оптимального состава исходных смесей для реакций (32b) и (32c): $z_1^*(32b) = 8.30$ и $z_2^* = 4.05$; $z_1^*(32c) = 17.7$ и $z_2^* = 7.24$. Видно, что в зависимости от значений ρ_i и M_i реагентов и разбавителей, величины z^* могут изменяться в достаточно широком интервале. Сопоставим их с известными данными в экспериментах: $z_1^*(32b) = 8.2$ и $z_2^*(32b) = 3.6$ [27]; $z^*(32c) = 12 \approx [z_1^*(32c) + z_2^*(32c)] / 2$ [28]. Видно, что расчетные значения оптимального параметра разбавления z^* , близки к опытным величинам.

В Разделе 2 рассмотрены только специфические особенности применения результатов Глав 3-5 для оценки кинетики абразивно-реакционного износа частиц для реакции (32) и получены следующие выражения:

$$\zeta(z_1^*) = 3g(z_1^*)d^*(z_1^*)s_{12}(z_1^*) / 4\pi(R_{MS}^3 + R_B^3) = 0.000697 \quad (35)$$

$$\zeta(z_2^*) = 3g(z_2^*)d^*(z_2^*)s_{12}(z_2^*) / 8\pi R_B^3 = 0.000155 \quad (36)$$

$$\Omega(z_1^*) = N_{2B}(z_1^*) / N_{3B}(z_1^*) = 1 / 14.8 = 0.0675 \quad (37)$$

$$\Omega(z_2^*) = g(z_2^*) / g(R_{2B}, R_{1B} \rightarrow R_{3B}, R_{3M}, R_{3S}) = 3 / (20+12+24) = 0.0536 \quad (38)$$

$$-\ln[1 - \alpha(\tau, z^*)] = \Omega(z^*) \Phi^* \Psi \tau [1 - (1-\zeta)^{\Psi \tau}] / (1-\zeta)^{\Psi \tau} \quad (39)$$

$$\Omega(z^*) \Phi^* \Psi \tau [1 - (1-\zeta)^{\Psi \tau}] = 4.60 (1-\zeta)^{\Psi \tau} \quad (39a)$$

где $\Omega(z)$ - безразмерный фактор массопереноса в МР, а $\alpha(\tau^*, z^*) = 0.99$. На Рис. 20 показана кинетика (39) реакции (32a) как при $z = z_1^*$, так и $z = z_2^*$.

В Разделе 3 проведена опытная проверка расчетных результатов при изучении кинетики (32d) в мельнице АГО-2 в описанных для реакции (32a) условиях МА (Рис. 21). Практическая реализация (32a) затрудняется тем, что как слева (TiCl_4 , 0.35^{25°C}, масс. %), так и справа (TlBr , 0.05^{25°C}) имеются малорастворимые в воде вещества. Реакция (32d) аналогична (32a) и отвечает установленным в [35-37] условиям синтеза наночастиц МРКП. Растворимость компонентов смеси для (32d) составляет, масс. %: Na_2SO_4 - 21.9^{25°C}, NaCl - 35.87^{20°C}, а Ti_2SO_4 - 4.87^{20°C}. Для опытов были выбраны оба состава, см. (33) и (34): $z_1^* \approx 11.25$ и $z_2^* \approx 5.44$. Для протекания (32d) на 99% ожидалось время МА, близкие к рассчитанным для (32a): $\tau^*(z_1^*) \approx 1900 \text{ с}$ или $\tau^*(z_2^*) \approx 4800 \text{ с}$. В предварительных опытах было выбрано заведомо большее время МА $\tau = 7200 \text{ с}$. Однако выяснилось, что только при $z = z_1^*$ (32d) прошла нацело ($\alpha \approx 1$), а для $z = z_2^*$ получено $\alpha \approx 0.4$.

см; $\delta_{\min} / a \approx 10$ или $\delta_{\min} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ см. В процессе протекания реакции в системе происходит динамическое изменение соотношения 5 компонентов ($i = 1, 2, 3, 3', 4$). Пусть m_i и M_i - навески и молекулярные веса реагентов ($i = 1, 2$) и разбавителя ($i = 3$). Определим также конкретные МР и условия МА. Параметрами при решении задачи также являются: а) $m_b / m = 4\pi R^3 \rho N / 3(m_1 + m_2 + m_3)$; б) $\Pi = \Pi_v + \Pi_b = \Pi_v(D_m) + 4\pi R^2 N$. Численные оценки сделаны для двух МР: АГО-2 и SPEX 8000.

Предположено, что при МА реакции (32а) самые твердые частицы TiCl (Табл. 8) будут «резать» более пластичные (KBr, KCl), занимая позиции В и переводя частицы KBr и KCl в октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) пустоты. Наиболее пластичные частицы KBr займут малые Т-пустоты, а О-пустоты займут частицы KCl средней твердости. Используя эту аксиому, возникает две пути оптимизации структуры футерованного слоя для (32):

- 1) твердости h компонентов смеси как в (32а) или $V_k C_m > A_k C_l > A_h D_l$ по h ;
- 2) разбавитель имеет минимальную твердость ($A_h D_l \sim V_k C_m > A_k C_l$ по h), а в оценках гипотетически принимается, что в (32а) h KCl минимальна.

Таблица 8. Свойства компонентов реакции (32а,d), расчетные «оптимальные» параметры ^{*} для реагентов ($i = 1, 2$), разбавителя ($i = 3, 3'$) и условия МА. [#]

Объект Свойство	KBr, $i = 1$	TiCl, $i = 2$	KCl, $i = 3$	TiBr, $i = 4$	SPEX, сталь	АГО, сталь
М	119.01	239.85	74.55	284.31	55.85	
ρ , г/см ³	2.750	7.000	1.988	7.557	7.860	
$E \cdot 10^{-12}$, дин/см ²	0.201	0.245	0.241	0.237	2.232	
ν	0.283	0.326	0.274	0.324	0.285	
$\theta \cdot 10^{12}$, см ² /дин	18.31	14.59	15.35	15.11	1.647	
Тверд. h , Кнупп	6.45	12.8	8.25	11.9	~300	
R, см	$R_B \cdot 10^4$	$= 1.25$;	$\delta^* = 0.03$;	$a^* = 0.01$	0.3	0.2
N*	$N_B \cdot 10^4$	$= 6.4$;	$\Pi^* = 290 \text{ см}^2$;	$n^* = 5 \cdot 10^6$	169	400
$m_b / m(z_1^*)$	$z_1^* = 13.5$	$m_3 = 0.87z$	$m_3 + m_3' =$	$12.66 z$	9.4	6.6
$m_b / m(z_2^*)$	$z_2^* = 6.86$	$m_3 = 1.52z$	$m_3 + m_3' =$	$11.95 z$	8.5	5.9
$m_1(z_1^*)$, г	1.39	2.81	11.77	3.33	$m(z_1^*) =$	15.97
$m_1(z_2^*)$, г	2.43	4.89	10.43	5.80	$m(z_2^*) =$	17.75
$\lambda \cdot 10^{-4}$, эрг/см ³ К	48.1 ³¹⁷	10.3 ²⁷³	49.2 ²⁷³	9.80 ²⁷³	470	
$c \cdot 10^{-6}$, эрг/гК	4.52 ³⁷³	2.27 ³⁷³	7.03 ³⁷³	1.88 ²⁹³	6.60	
T_m , К / °С	1003 / 730	703 / 430	1049 / 776	733 / 460	1811	
$H_m \cdot 10^{-8}$, эрг/г	21.85	6.504	35.29	5.768	24.7	
μ , дин с/см ²	0.0118	0.021	0.0115	0.020	-	
Объект Свойство	NaCl ($i = 1$)	Tl ₂ SO ₄ ($i = 2$)	Na ₂ SO ₄ ($i = 3$)	TiCl ($i = 4$)	АГО-2, $R = 0.2 \text{ см}$,	сталь, $N = 401$
Твердость, h	2-2.5	-	2.5-3	-	$R_B:R_M:R_S \approx$	4-5
Моос (Кнупп)	(15.2)	(-)	(-)	(12.8)	5.2:1;	(~300)
M, г	58.44	504.80	142.04	239.85	$m_b =$	97.1 z;
ρ , г/см ³	2.165	6.675	2.663	7.000	$\tau^* \approx 6300 \text{ с}$;	7.86
$m_1(z_1^*)$, г	1.106	4.832	14.97	4.491	$m(z_1^*) =$	20.77;
$m_1(z_2^*)$, г	1.900	8.206	12.574	7.798	$m(z_2^*) =$	22.68;
$m_b / m(z_1^*)$	$z_1^* = 11.25$	$f =$	$m_3 + m_3' =$	$16.300 z$	$\Omega(z_1^*, \tau^*)$	4.68
$m_b / m(z_2^*)$	$z_2^* = 5.44$	0.189 с^{-1}	$m_3 + m_3' =$	$14.883 z$	≈ 0.0046 .	4.28

[#]) В свободных полях курсивом показаны значения ряда важных параметров.

Таблица 1. Удельный выход летучих продуктов ФЭ (I) от температуры кристалла T.

Кальцит	Синтетический			Природный	
γ -облучение, Мрад	-	-	-	-	100
Температура T ₀ , К	80	300	415	300	300
$I(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{-12}$, молекул/см ²	1.8±0.2	12±4.0	3.9±1.2	4.7±2.1	6.8±1.9
$I(\text{CO}_2) \cdot 10^{-12}$, молекул/см ²	20±2	25±7	27±3	41±11	280±30
T _c , К	1171	1178	1180	1193	1256
ΔT_c , К	1094	880	765	895	958

В Разделе 2 представлен итог изучения интенсивности ФЭ (Табл. 1 и 2).

Таблица 2. Значения корреляционных параметров и интенсивность ФЭ.

Свойст- во/ моно- кристалл	$v_c \times$ 10^{-5} , см/с	$u \times 10^{13}$, эрг / молек.	$(n/L) \times$ 10^{-22} , см ⁻³	$(v_c n / u L) \times$ 10^{-39} , мол. / эрг с см ²	$I \times 10^{-12}$, молекул / см ²	
					опыт	расчет
CaCO ₃ [9]	3.4	29.56	3.26	3.75	20	38
MgCO ₃ [9]	3.45	19.41	4.30	7.68	100	79
NaN ₃ [9]]	0.48	23.9	3.43	0.69	10	7
NH ₄ Br	(1.6)	31.31	2.99	1.53	15	14
LiF [10]	3.9	141.5	12.26	2.55	~10	26
NaF [10]	(3.1)	126.0	8.04	1.98	~2	20
KF	(2.4)	122.0	5.24	1.03	-	10
NaCl	(2.4)	106.5	4.46	1.00	-	9
KCl [10]	(2.0)	107.7	3.21	0.60	~0.3	6
MgF ₂	(3.4)	235.6	9.21	1.33	-	14
MgO [9]	5.25	163.0	10.71	3.45	~1	25
SiO ₂ [12]	2.8	304.2	6.62	0.61	-	7
NaNO ₃	(3.0)	45.7	3.22	2.11	16	14
NaNO ₂	(3.0)	20.2	3.79	5.63	57	58
NaClO ₃	(2.2)	14.8	2.82	4.18	41	42
NaBrO ₃	(2.1)	12.3	2.66	4.53	82	47

Показано, что I пропорционально скорости v_c [см/с] хрупкой трещины и концентрации N [см⁻³] возбужденных связей в объеме $2Sl$ (l - характерный линейный размер особой области устья магистральной трещины), прилегающей к поверхностям скола S [см²], и обратно пропорционально энергии и [эрг / молекула (атом)], необходимой для единичной ФЭ: $I \sim v_c N / u$.

При идеальном сколе (образуются две геометрически плоские поверхности S) $N = n/L$, где n [см⁻²] - число разорванных и/или возбужденных связей на поверхности скола, а $L \sim 10^{-8}$ см - характерная длина связей.

Установлено [19], что $n/L = \rho r A / M$, где ρ и M - число и молекулярный вес структурных единиц осуществляющих химическую связь в кристалле, ρ - плотность кристалла, $A = 6.02 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро. Очевидно, что с кристаллохимической точки зрения $\rho r A / M = 2z/V^*$, где z - число формульных единиц в объеме элементарной ячейки V^* бинарного кристалла типа NaCl.

Известно [12], что v_c не может превышать скорости поверхностных волн Рэлея $v_s \approx 0.9v_t$, где v_t - скорость поперечных волн в кристалле. Поэтому при неизвестных v_c , мы воспользовались выражением $v_c \approx v_s = f(v)v_t$ [20], значения которого были уточнены по известному коэффициенту Пуассона ν и представлены в круглых скобках (Табл. 2). Для широкого класса кристаллов величины ν и v_t приведены в [19], а значения v_c в [9,12]. Дано подробное обоснование выбора корректных значений энергии и единичной ФЭ.

Линейным регрессионным анализом с достаточно высоким коэффициентом корреляции $R = 0.91$ (Рис. 5) доказана корректность предложенного выражение для интенсивности ФЭ при хрупком сколе монокристаллов:

$$I = B v_c n / u L \quad (8)$$

Угол наклона (8) $B \approx 10^{-26}$ эрг·с, что близко к постоянной Планка h . **Выражение (8) может быть использовано для оценки интенсивности ФЭ любого типа.** Результаты расчета I показаны в Табл. 2. Дана физическая (t - σ - T) интерпретация появления 2-х максимумов на кривых $P(t)$ на Рис. 4.

В третьей главе дано описание механизма и кинетики традиционных, не осложненных различными другими эффектами, процессов МА в МР.

В Разделе 1 при построении расчетной модели МА в МР, использованы следующие, известные из эксперимента, факты (Рис. 1 и 6).

1. Скорость W воздействия шаровой загрузки радиусом R и числом N на МА материал задается как функция частот вращений (колебаний) ω_k и размеров реактора D_m так, что $W = W(\omega_k, D_m)$ для условий $D_m \gg R$ и $N \gg 1$.

2. Достигается динамическое квазиравновесие по дисперсности частиц со средними радиусами R_i ($i = 1, 2, \dots, j$), где j - число компонентов МА образца. Например [21], при МА однокомпонентных ($j = 1$) модельных веществ (хлорид натрия, кварц) имеем: $R_1(\text{NaCl}) = 16 \cdot 10^{-5}$ см, $R_1(\text{SiO}_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ см.

3. Имеет место известное явление самофутеровки поверхности мелющих тел с толщиной слоев δ , причем $R_i \ll \delta \sim \delta^* \ll R$. Несмотря на значимость футеровки, ряд свойств футерованного слоя был исследован только в [22].

4. МА частиц осуществляется не футерованным 2' или футерованным 2 шаром их ударом с футерованным пристеночным слоем и при соударении футерованных шаров друг с другом (Рис. 6 а, б). Ударно-фрикционный контакт частиц происходит в объеме воздействия мелющих тел $\pi r^2 \delta$ в результате прохождения волны сжатия. Затухающие волны отражения в слое δ , имеющие место за время соударения мелющих тел не учитываются. Это обусловлено тем, что приблизительно равные скорости волны сжатия в мелющих телах, футерованном слое и контактирующих частицах определяют периоды колебаний в них, которые различаются в $\sim R/\delta$, $\sim R/R_i$ и $\sim \delta/R_i$ раз.

При соударении мелющих тел под действием ударной силы f реализуется средний импульс давления $\langle \sigma \rangle = f/s$ в объеме $\pi r^2 \delta$. Поэтому при анализе взаимодействия выделенных из этого объема частиц i и j (Рис. 6 с, d) мы будем оперировать некоторыми средними значениями искомых величин.

Сформулируем дополнительные постулаты (к названным в **Главе 3**):
i) МА смесь гомогенна или в пределах объема $\Delta V = \mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ (Рис. 19), взятого в произвольной точке футерованного слоя, состав смеси одинаков [38];
ii) ΔV уместается в объеме $\pi r^2 \delta$ (Рис. 3а) или $\delta - r > a \sim b \sim c \gg R_i$ ($i = 1, 2, 3$);
в) наночастицы продуктов реакции, имеющие радиусы $R_{3'} \approx R_4 \ll R_i$, адсорбируются или поглощаются значительно более крупными частицами R_i ;
iii) имеется 3-х модальное распределение МА частиц по размерам плотнейшей упаковки сфер **В** и пустот: октаэдрических (**М**) и тетраэдрических (**С**).

На Рис. 19 показан произвольный срез футерованного слоя размером $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$, на который в направлении $\langle \mathbf{c} \rangle$ накладываются похожие слои. В идеале крупные, числом $N_B = N_{1B} + N_{2B} + N_{3B}$ и радиусом R_B , частицы реагентов и разбавителя образуют плотнейшую упаковку. Аналогичные частицы среднего размера, числом N_M и радиусом $R_M \approx 0.414R_B$, занимают октаэдрические пустоты ($N_O = N_B$), а самые малые, числом N_S и радиусом $R_S \approx 0.225R_B$, размещаются в тетраэдрических пустотах ($N_T = 2N_B$). Постулируется отсутствие незанятых пустот или $2N_M = 2N_O = 2N_B = N_T = N_S$. Образование продуктов реакции ($N_{3'}$, N_4 ; $R_{3'}$, R_4) происходит только на контакте частиц реагентов ($i = 1, 2$; Рис. 6с, d) и задача сводится к определению следующих оптимальных условий МА: **I.** Обеспечивающих контакт частиц реагентов; **II.** Исключающих агрегацию наноразмерных частиц целевого продукта.

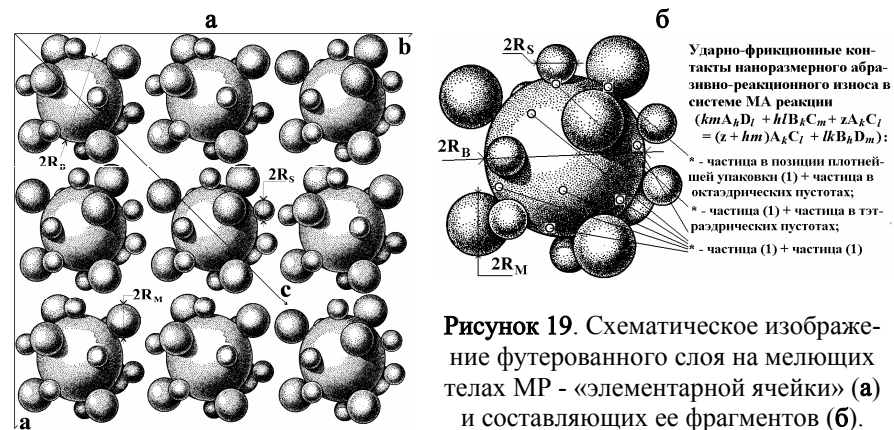


Рисунок 19. Схематическое изображение футерованного слоя на мелющих телах МР - «элементарной ячейки» (а) и составляющих ее фрагментов (б).

Установим порядки величин и их соотношений для проведения оценок. Как известно [39], численное значение границы, определяющей существенное отличие свойств малых частиц от макроскопических, составляет $(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ см или ~ 30 нм. Следовательно, размер частиц продуктов АРИ реагентов $R_{3'} \approx R_4 \leq (3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ см. С другой стороны в [21] для ионно-ковалентных соединений был определен предел по радиусу частиц $8 \cdot 10^{-5}$ см для NaCl, $3 \cdot 10^{-5}$ см для кварца. Примем $\langle R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см, что вполне удовлетворяет условию $R_i \gg R_{3'} \sim R_4$. Тогда, см. (ii): $a / 2 \langle R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 10$; $a \sim b \sim c \approx 1 \cdot 10^{-3}$

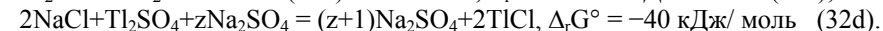
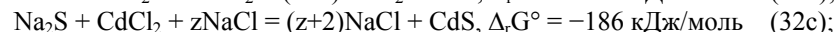
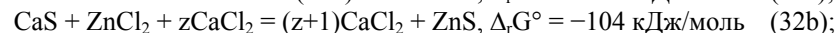
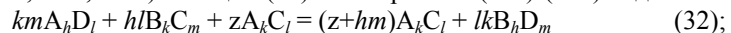
теля преследовало две цели: а) исключить загорание реакции горения в МР; б) уменьшить объемную долю наночастиц, чтобы избежать агломерации. Однако в исходной шихте весовое, объемное или молярное соотношение реагентов к одному из продуктов реакции - разбавителю - подбирались только опытным путем [36,37], как и условия МА подготовленной смеси (геометрические и кинематические параметры МР, сравнительные характеристики мелющих тел и МА материала, кинетические - время МА и др.).

Отметим, что обменные реакции в стехиометрических смесях солей в МР протекают с высокой скоростью. Например, реакция $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ в МР ЭИ 2×150 протекает нацело за время МА $\tau \approx 15$ мин [27]. Поэтому было актуальным в МРКП установить количественно:

- (а) насколько разбавление стехиометрической смеси солей одним из конечных продуктов реакции влияет на скорость реакции;
- (б) механизм (как и почему) протекают обменные реакции МРКП;
- (с) морфологию продуктов реакции и их изменение в процессе МА.

Очевидно, что добавление разбавителя в больших количествах, как в реакциях (32), должно не только тормозить скорость обменного процесса по (а), но и полностью его остановить после исчерпания контактов частиц реагентов в МА смеси. Однако в опытах этого не наблюдается. Следовательно, по (б) существует механизм массопереноса (перемешивание и перенос МА частиц) в МР, который может быть связан только с подвижной шаровой загрузкой. В таком случае по (с) должно иметь место изменение размеров частиц конечных продуктов от субнаноразмерных до микронных, характерных для реакций в стехиометрических смесях солей. Поэтому должно существовать и оптимальное время τ^* , которое обеспечивает как протекание обменной реакции нацело, так и получение целевых наноразмерных частиц в матрице разбавителя, поскольку МА свыше τ^* приведет к их агломерации в результате массопереноса. Исследования в такой постановке задачи в литературе нами не найдены и проведены впервые.

В Разделе 1 моделируется МРКП. Исследуется синтез продуктов ($B_h D_m$, TlBr , ZnS , CdS , TlCl) в общем (32) и конкретном (32а)-(32д) виде:



Реагенты в реакциях (32 б, с) гигроскопичны и, как следствие, их механические свойства не изучены. Поэтому исследуется гипотетическая реакция (32а). Задача состоит в оценке величины $z = z^*$, определяющей оптимальные условия получения наноразмерных частиц соединения $B_h D_m$. В (32а) есть как ионные (KBr , KCl), так и ковалентные (TlCl , TlBr) реагенты и продукты, свойства которых (материалы для ИК-техники) известны (Табл. 8).

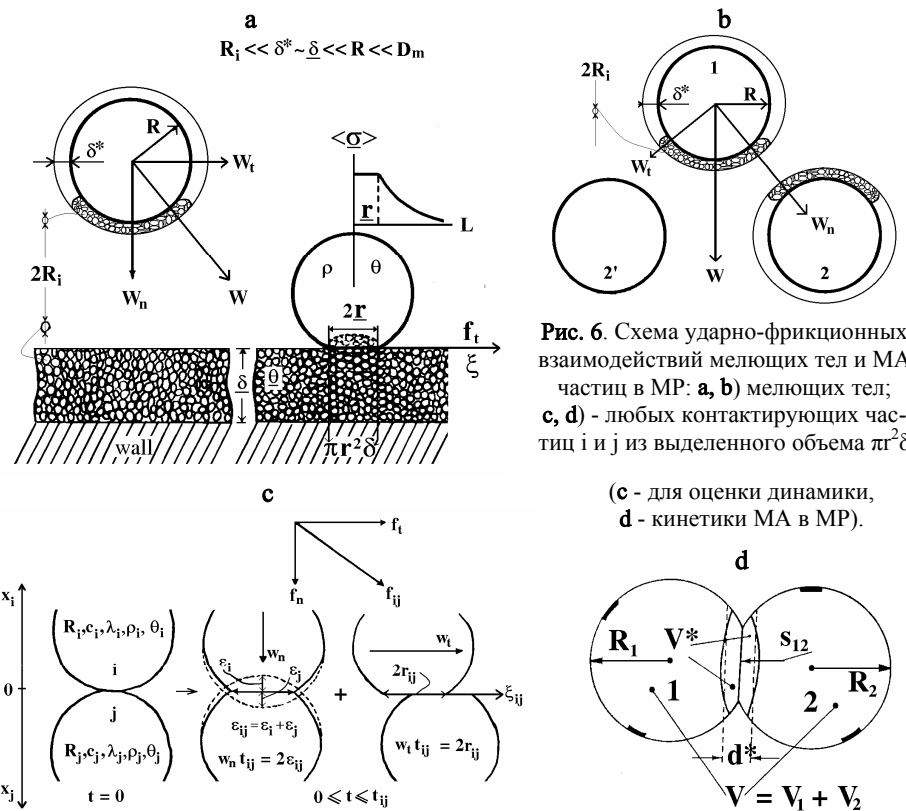
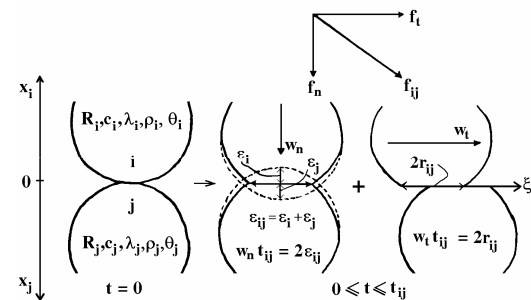


Рис. 6. Схема ударно-фрикционных взаимодействий мелющих тел и МА частиц в МР: а, б) мелющих тел; с, д) - любых контактирующих частиц i и j из выделенного объема $\pi r^2 \delta$

(с - для оценки динамики, д - кинетики МА в МР).



Для силы, характерной для взаимодействия любых выделенных частиц i и j в объеме $\pi r^2 \delta$, имеем $f_{ij} = s_{ij} (f/s) = s_{ij} \langle \sigma \rangle$ и, независимо, из (4а) следует:

$$s_{ij} = (\pi/4) [(3/2) \langle \sigma \rangle s_{ij} (\theta_i + \theta_j) / (L_i + L_j)]^{2/3} \quad (9а)$$

Определив из (9а) значение ударной площади контакта частиц $s_{ij} = \pi r_{ij}^2$, находим f_{ij} и из (5) значение деформации частиц ϵ_{ij} . Для определения времени t_{ij} и нормальной скорости w_n взаимодействия частиц i и j используем очевидное равенство $t_{ij} = 2\epsilon_{ij} / w_n = 2r_{ij} / w_t$ и, независимо, из (1) следует:

$$2\epsilon_{ij} / w_n = (\pi/4)(10\pi)^{0.4} \{w_n^{-1}(\theta_i + \theta_j)^2(L_i + L_j) [\rho_i \rho_j / (\rho_i L_i^3 + \rho_j L_j^3)]^2\}^{0.2} \quad (9б)$$

Из (9б) находим w_n , далее t_{ij} и касательную скорость $w_t = 2r_{ij} / t_{ij}$. Применяя соотношение (3), вычисляем нормальные и сдвиговые напряжения σ_n и σ_t .

Для расчета импульса температуры $\Delta T(x,t)$ в окрестности x ударно-фрикционного контакта решается уравнение теплопроводности $\partial T(x,t)/\partial t = (a_i a_j)^{0.5} \partial^2 T(x,t)/\partial x^2$ с симметричным относительно плоскости скольжения источником тепла «трения» плотностью $2q_{ij} = \xi_{ij} \langle \sigma_{ij} \rangle w_t$ [23]: $\Delta T(x,t) = 2q_{ij}(c_i c_j \lambda_i \lambda_j \rho_i \rho_j)^{0.25} \{t^{0.5} \text{Erfc}[x/2(a_i a_j)^{0.25} t^{0.5}] - (t-t_{ij})^{0.5} \text{Erfc}[x/2(a_i a_j)^{0.25} (t-t_{ij})^{0.5}]\} \quad (10).$

Здесь ξ_{ij} - коэффициент трения, $a_i = \lambda_i/c_i\rho_i$ и $a_j = \lambda_j/c_j\rho_j$ - температуропроводности, λ_i и λ_j - теплопроводности, c_i и c_j - удельные теплоемкости частиц.

Для податливости $\underline{\theta}$ футерованных слоев рекомендуются среднearифметические значения θ_i составляющих слой частиц [19]. Так для однокомпонентного материала $\underline{\theta} = \theta_1$, двухкомпонентного $\underline{\theta} = (\theta_1 + \theta_2)/2$ и т.д. При расчете многокомпонентных систем (три и более) следует иметь в виду, что в одной точке могут контактировать только две однородные или разнородные частицы, т.е. надо проводить вычисления для всех реагирующих систем двух компонентов. На Рис. 7а дан расчет по выражению (10) для МА частиц NaCl при: $\langle\sigma_1\rangle = 2.1 \cdot 10^{10}$ дин/см², $w_i = 5400$ см/с, $\xi_1 = 0.8$ [24] и $2q_1 = 9.1 \cdot 10^{13}$ эрг/см²·с. Функция $iErfc[z]$ табулирована [23] и $iErfc[0] = 0.5642$.

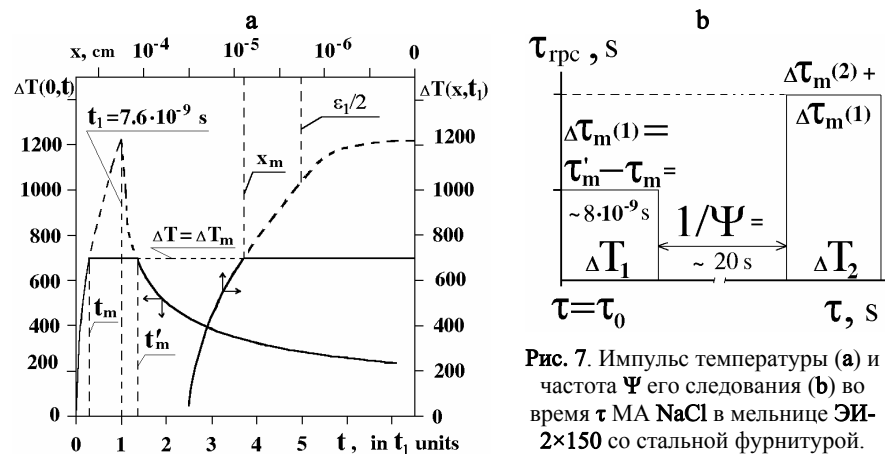


Рис. 7. Импульс температуры (а) и частота Ψ его следования (б) во время τ МА NaCl в мельнице ЭИ-2×150 со стальной фурнитурой.

Чисто ударный режим МА частиц имеет место в струйных мельницах и в дезинтеграторе. Показано, что кинематику движения частиц в такого типа МР удобно описывать классической теорией соударения Ньютона, а динамику взаимодействия частиц с мелющими телами теорией Герца. Этот подход был применен для расчета дезинтегратора (Глава 7, Приложение 1).

В Разделе 2 рассмотрен вопрос о скорости плавления кристаллов под действием тепловых потоков различной интенсивности. Предполагается, что кристалл не может находиться в равновесном контакте со своим расплавом при температуре выше температуры плавления и [18]"...скорость плавления будет целиком контролироваться переносом тепла; скорость плавления всегда будет больше, чем скорость роста Т при равных градиентах температуры...". Показано (в развитие [18]), что локальные разогревы МА частиц ограничиваются сверху температурой плавления T_m самого легкоплавкого компонента (Рис. 7а). На основе (10) выведены уравнения для кинетики контактного плавления, исследован механизм реакций типа

$T_m(\text{Fe})$, даже если расчет и дает величину $T^* > T_m(\text{Fe})$, см. Табл. 7. Поэтому принимается, что имеет место только фрикционный наноизнос материала МР при значении $\exp [1 - (T_m/T^*)] \approx 1$. В этом случае (31) для оценки АРИ переписывается так ($g \approx 10$ - координационное число для шаровой загрузки):

$$m \approx \langle\sigma\rangle t (t_m^* - t_m) \varepsilon (m_i \rho_i \text{RN} / m_i^* \rho_i V) g \omega_2 \tau \quad (31a)$$

где m_i - навеска i -го образца, а величина $(m_i \rho_i \text{RN} / m_i^* \rho_i V)^{-1}$ также как и в (31), определяет эффективную поверхность износа мелющих тел МР.

Из Табл. 6 и 7 видно, что выражения (31) удовлетворительно отражают качественное и количественное соотношение абразивных свойств образцов.

Если допустить, что материал АРИ мелющих тел полностью расходуется на образование цементита (пирита) по реакции $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$ ($\text{Fe} + 2\text{S} = \text{FeS}_2$), то был бы следующий состав нанокмозитов после МА смесей:

- кварцевое стекло – сера // пирит (1.46 г) – сера (0.82 г) – кварц (3 г);
- кварцевое стекло–графит// цементит (1.23 г) – графит (1.42 г) – кварц (3 г);
- α -кварц - графит // цементит (0.51 г) – графит (1.46 г) – α -кварц (3 г);
- навеска алмаза 1.75 г // цементит (1.24 г) – алмаз (1.667 г);
- навеска алмаза 2.85 г // цементит (1.74 г) – алмаз (2.734 г).

Видно, что первая МА смесь содержит 0.82 г серы. На РФА этой смеси (Рис. 14с) рефлексов серы нет. Это есть однозначное доказательство аморфизации (полимеризации) серы в процессе ее МА в смесях с абразивами.

Показана возможность участия стального материала мелющих тел для прямого получения нанокмозитов на основе пирита и цементита с использованием АРИ. Установлена идентичность механохимических процессов в мельнице со стальной фурнитурой как при МА алмаза, так и системы кварц – графит. Обоснована новая область применения некондиционных алмазов для синтеза нанокмозитов АРИ материала мелющих тел МР.

Отметим, что в качестве мелющих тел может быть использован лом любых металлических и керамических изделий, что позволяет значительно расширить возможности метода АРИ материала мелющих тел МР.

Ряд прикладных возможностей метода АРИ рассмотрен в Главе 7 (Приложение 4). В частности, предложен новый метод вскрытия свинцового и медного сырья (галенит, тенорит) с участием стального материала мелющих тел. Метод основан как на добавках кварца в качестве абразива, так и на абразивных свойствах силикатных компонентов концентратов и руд.

Моделирование возможности получения наночастиц посредством АРИ частиц МА образцов представлено в следующей Главе.

В шестой главе проведено теоретическое и опытное изучение механо-синтеза наноразмерных целевых продуктов обменных реакций методом разбавления конечным продуктом (МРКП) [35]. На множестве систем в матрице растворимого разбавителя были получены нанокристаллы целевого продукта с размером зерен ~ 10 нм. Отмывка матрицы позволила на конечной стадии получить отдельную фазу наночастиц. Использование разбави-

В связи с полиморфизмом и малым значением T_m серы, изучение АРИ в МР с ее участием есть самый общий случай. Условия МА в МР АГО-2 были: $R = 0.2$ см; $N \approx 400$; $P_b = 4\pi R^2 N_i$; $P_v \approx 90$ см²; $\omega = 12$ с⁻¹ и $\omega_1 = 29$ с⁻¹; $\Gamma = 1.7$; $\kappa = \omega_1/\omega = -2.4$; $\cos\varphi = 0.82$; $m_{i,j} = 3$ г ($i = 1, 2$; $j = 4, 5$); m_3 (α -сера, графит, алмаз) = 0.3 – 2.5 г. Исходные смеси предварительно гомогенизировались 1 час в мельнице Fritsch Pulverisette со стальной фурнитурой (ступка диаметром 9.45 см + шар диаметром 5.16 см). Исходные средние радиусы МА частиц с серой по данным оптической микроскопии составили $R_{0,1,4} \approx 0.020$ и $R_{0,2,5} \approx 0.017$ см, а навески m_i^* - согласно Разделу 3 Главы 4.

Таблица 7. Системы углерод–абразив и результаты численной оценки АРИ стальных мелющих тел МР АГО-2 (сокращенный вариант таблицы).

Вещество Свойство	пл. кварц, $i = 2$	графит $i = 3$	α -кварц $j = 5$	алмаз $i = 3$	алмаз' $i = 3$	сталь
твердость $\delta \cdot 10^3$, см	~7 10.3	~1 0.022	7 6.54	4.13	10 3.38	~5
N / и м, г	400 / 3	397 / 3		400 / 2.85	150 / 1.75	
R_0 , см	0.017	0.022		0.011		
m^* , г	9.5	19.8		9.7	7.3	
M , г - расчет	~0.8	~0.5		~2	~0.5	
M , г - опыт	1.15	0.48		1.62	1.16	

Механизм процессов МА в системе сера–абразив был описан выше, см. Рис. 13, 14 и Табл. 6. Весовым методом были определены следующие абсолютные и относительные величины износа стальных мелющих тел [барабана (Б) и шаров (Ш)] при МА серы ($m_3 = 1.6$ г) и/или абразива ($m_{i,j} = 3$ г):

- а) стекло** - Б 0.03 г (0.0037%), Ш 0.043 г (0.046%), общий износ 0.073 г;
б) кварцевое стекло - Б 0.21 г (0.028%), Ш 0.47 г (0.49%), износ 0.68 г;
в) только кварцевое стекло - Б 0.80 г (0.098%), Ш 0.67 г (0.64%), износ 1.47 г;
г) только α -кварц - Б 0.36 г (0.044%), Ш 0.41 г (0.42%), общий износ 0.77 г.

Для системы графит–абразив и только для МА алмаза, Табл. 7:

- кварцевое стекло (3 г) – графит (1.5 г)**, Б 0.63 г (0.077%), Ш 0.52 г (0.50%), общий износ 1.15 г; **α -кварц (3 г) - графит (1.5 г)** Б 0.23 г (0.028%), Ш 0.25 г (0.26%), общий износ 0.48 г;
алмаз' (1.75 г) - Б (0.53 г / 0.064%), Ш (0.63 г / 1.65%) - общий износ 1.16 г;
алмаз (2.85 г) - Б (0.42 г / 0.051%), Ш (1.20 г / 1.22%) - общий износ 1.62 г.

Выведено уравнение для массы АРИ материала мелющих тел:

$$m \approx \langle \sigma_{ii} \rangle t_i (t_i + t_{mi}^* - t_{mi}) \varepsilon_i g_{\omega_1 \tau} \exp [1 - (T_m/T^*)] (m_i \rho_i R N_i / m_i^* \rho V) \quad (31)$$

где $\exp [1 - (T_m/T^*)]$ - относительный фактор АРИ. Например, $T^* = T_m$ при МА кварцевого стекла, $T^* = T_5$ для МА α -кварца; $T^* = (T_{mi} \times T_{m3})^{0.5}$ - систем стекло-сера, см. Табл. 6. Выражение (31) может быть использовано для оценки абразивно-реакционного износа любых систем. Высокие значения теплопроводности и температуры плавления графита и алмаза, скорее всего, исключают возможность локального плавления мелющих тел при $T =$

$\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ и образования наноразмерных (и аморфных) частиц при кристаллизации (твердении) тонкой пленки расплава. Одним из подтверждений данного механизма служит существование некоторой пороговой частоты вращения мельницы ЭИ2х150 $\omega = \omega^* \approx 3.5$ с⁻¹ (Рис. 8) или скорости фрикционного взаимодействия МА частиц $w_t \sim W_n^{0.6} \sim \omega^{0.6}$, см. (6) и (9б). Ясно, что при $\omega < \omega^*$ на контакте МА частиц NaNO_3 и KCl условия для контактного плавления не достигаются и поэтому реакция не идет.

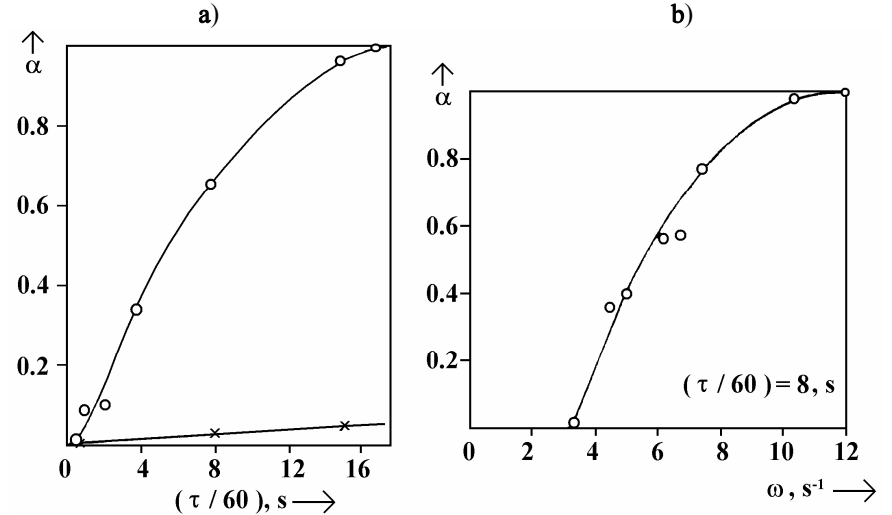


Рис. 8. Зависимость степени превращения α от условий МА эквимолярной смеси солей NaNO_3 и KCl от: **а)** времени МА τ (\circ - ЭИ2х150 при $\omega = 7.1$ с⁻¹, \times - обычная вращающаяся шаровая мельница); **б)** частоты вращения ω ЭИ2х150.

В Разделе 3 изучена кинетика МА. Взаимодействие частиц в футерованных слоях происходит попарно, поэтому для кинетической модели МА в МР можно выбрать любую контактирующую пару частиц из МА футерованного слоя. Обозначим их 1 и 2 (Рис. 6d). Для расчета кинетики МА в МР, достаточно найти зависимости давления $\sigma(x,t)$ и температуры $\Delta T(x,t)$ в окрестности x от поверхности контакта s_{12} частиц 1 и 2 и времени t их ударно-фрикционного контакта как функцию от времени τ МА этих частиц.

Дано обобщенное выражение для степени α протекания МА в МР, где X - ряд физико-химических свойств материалов мелющих тел и МА веществ:

$$\alpha(\omega_k, R/D_m, N, X, \tau) = \alpha(\omega_k, R/D_m, N, X) \alpha(\tau) = K \alpha(\tau) \quad (11)$$

Так как процесс МА в МР проводится при некоторых фиксированных значениях $\omega_k, N, R/D_m$ и X , не зависящих от τ , то возможно разделение переменных в (11), где $K = \alpha(\omega_k, N, R/D_m, X)$ - константа скорости, а $\alpha(\tau)$ зависит только от изменения морфологии реакционной зоны [25,26] в процессе МА.

Периодичность воздействия шаровой загрузки на МА частицы является одним из основных характеристик МР. Единичный акт или один период ударного воздействия шаровой загрузки на МА частицы называется циклом МА в МР. В общем случае воздействие шаровой загрузки в мельнице будет осуществляться с частотой $\omega' = \omega(\omega_k)$ или циклом $1/\omega'$ (для вибрационных мельниц $\omega' = 2\omega$; для планетарных мельниц $\omega' = \omega$ при $\kappa = \omega / \omega_1 = \pm 1$).

В результате МА частиц 1 и 2 в некотором объеме $V^*(\sigma, \Delta T, \tau) = d^*(\sigma, \Delta T) s_{12}(\tau)$, прилегающем к s_{12} (Рис. 6d), возникают условия для протекания реакции. Пусть $\Phi^*(U, \sigma, \Delta T)$ - доля прореагировавшего материала в объеме V^* при единичном акте МА, где U - энергия активации процесса. Ясно, что при $N > 1$ в каком то цикле работы МР частицы 1 и 2 при $\tau = \tau'$ попадают в область $\pi^2 \delta$. Посредством введения безразмерных коэффициентов коллективного действия шаровой загрузки $\zeta(N)$ и $\eta(N, R/D_m)$ получено:

$$\alpha^*(N, \tau = \tau') = \zeta(N) g(k_1, k_2) \Phi^* V^*(\tau = \tau') / V(\tau = \tau') \quad (12)$$

где $g(k_1, k_2)$ - функция координационных чисел k (см. зачерненные участки на Рис. 6d), а $V(\tau = \tau') = V_1 + V_2$ - объем частиц 1 и 2 в момент τ' работы мельницы (Рис. 6d). Фиктивная (без учета продуктов реакции [25,26]) степень МА α_f в момент времени τ МА будет равна $\alpha_f(\tau) = \alpha^* \Psi \tau$, поскольку частицы 1 и 2 с вероятностью $\Psi = \eta(N, R/D_m) \psi \omega'$ снова и снова попадают под удар шаров. Геометрическая вероятность ψ есть отношение площади ударного контакта с мелющими тел с футерованным слоем частиц к "мертвой" поверхности футерованного слоя, накрытой ударяющим шаром и недоступной другим шарам. Например, для соударения нефутерующихся шаров с плоским пристеночным слоем МР из (4а) следует:

$$\psi \approx s / (2R)^2 = 2^{-4} (10\pi)^{0.4} \rho^{0.4} (\theta + \vartheta)^{0.4} W_n^{0.8} \quad (13)$$

где ρ - плотность шара, θ и ϑ - податливости шара и слоя МА частиц.

По существу производится замена времени τ на реальное время $\tau_{\text{пр}}$ МА частиц 1 и 2: $\tau_{\text{пр}} = \tau_{\text{рс}} \Psi \tau$. Здесь $\tau_{\text{рс}}$ - время протекания конкретного физико-химического процесса, например, МА NaCl во время t_1 контакта частиц (Рис. 7b). На практике $\zeta(N) \sim N$ и $\eta(N, R/D_m) \sim N(R/D_m)^2$ зависят не только от N и R , но и от режима работы МР. Поэтому разумно рассматривать ζ и η как эмпирические параметры. Опытное определение ζ , η и/или $\zeta\eta$ возможно только при изучении зависимости K процесса МА от вариации R и N . Теоретически же показано, что $\zeta\eta \sim 1$ при $N \gg 1$, а для α_f получено:

$$\alpha_f(\tau) = \alpha^* \Psi \tau \approx g(k_1, k_2) \zeta \eta \psi \omega' \Phi^* (V^*/V) \tau = K' \tau \quad (14)$$

Выражение (14) содержит величину V^*/V , зависящую от τ . Основанием существования такой зависимости является сам факт протекания механо-химической реакции нацело, что означает постепенное исчезновение исходных продуктов (уменьшение их размеров до нуля) в процессе образования продуктов реакции. Поэтому допущение существования некоторого предельного квазиравновесного размера МА частиц R_1 и R_2 принципиально верно только для *механической активации (МА)* веществ - изменения

нерастворимой силикатной форме (до ~0.6 % или до ~0.75 г в пересчете на Fe). Следовательно, образующийся силикат железа в количестве до $m_{\text{FeSiO}_3} \approx 2$ г, находится на поверхности кварца. Средняя толщина этого слоя составит: $\langle \delta \rangle = am\% / \rho^* S(\tau)$, где $m\%$ - относительное (в %) содержание железа в образцах, а ≈ 2.5 - отношение молекулярного веса силикатов к таковой для железа. В Табл. 5 показана динамика изменения $\partial[S(\tau)]$ от времени МА τ .

Таблица 5. Оценка и изменение средней толщины силикатного слоя $\langle \delta \rangle$.

τ , минут	5	10	15	30	60	90
$\langle \delta \rangle \times 10^7$ [см]	~1.0	~0.4	~0.6	~1.0	~1.3	~1.5

В Разделе 2 на примере изучения МА систем сера-абразив (обычное и кварцевое стекло, α -кварц)-мелющие тела (сталь) и углерод-абразив (стекло, кварцевое стекло, α -кварц)-сталь проведена численная оценка параметров АРИ материала мелющих тел и МА веществ в МР АГО-2 (Табл. 6 и 7).

Таблица 6. Физико-химические свойства МА системы сера-абразив с аморфизацией серы и результаты численной оценки АРИ мелющих тел МР АГО-2.

Вещество Свойста	стекло, i = 1	сера, i = 3	пл. кварц, i = 2	сталь	α -кварц, j = 5
Твердость, Моос	~5	~2	~6	~4.5	7
$E \cdot 10^{-12}$, дин/см ²	0.560	0.180	0.732	2.232	0.956
ν	0.200	0.342	0.172	0.285	0.073
$\theta \cdot 10^{12}$, см ² /дин	6.857	19.62	5.303	1.647	4.162
ρ , г/см ³	2.361	2.070	2.203	7.860	2.650
$\lambda \cdot 10^{-6}$, эрг/смК·с	0.09 ³⁷³	0.021	0.192 ⁷⁷³	4.7 ⁷⁷³	0.365 ⁶⁷³
$c \cdot 10^{-6}$, эрг/гК	6.75 ³⁷³	10 ³⁹²	10.0 ⁸⁷³	6.6 ⁷⁷³	16.23 ⁷⁷³
$a = \lambda/\rho c$, см ² /с	0.0056	0.001	0.0087	0.091	0.0085
T_m , К, (размягч.)	(~700)	392.0	(~1900)	1811	1883
Расчетные величины	-	-	-	только пл. кварц, j=4	только α - кварц j=5
(N / m), г ⁻¹	92.2	-	83.7	133.7	132.7
m^* , г	9.88	-	7.35	^{a)} 8.83	^{b)} 12.2
$\delta \cdot 10^6$, см	12200	6	14100	^{c)} 8610	^{c)} 7210
$t_i \cdot 10^6$, с	16.9	-	16.6	12.5	11.6
$\sigma_n \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	1.79	-	1.87	3.29	3.80
$\langle \sigma_i \rangle \cdot 10^{-10}$, дин/см ²	1.035	-	1.08	1.90	2.20
$V \cdot 10^{-5}$, см ² К ^{0.5} /эрг	9.6	-	8.8	^{d)} 11.6	^{d)} 6.4
T , К	2600	-	2400	2700	1600
$(t_i + t_{mi} - t_{mi}) \cdot 10^6$, с	$t_1 = 16.9$	-	26.3	22.9	$t_5 = 12.2$
$\varepsilon \cdot 10^4$, см	5.44	-	5.62	8.59	9.57
$s \cdot 10^4$, см ²	30.5	-	29.8	22.5	20.9
$\exp[1 - (T_m/T^*)]$	0.086	-	0.33	1	0.87
$(m_i \rho_i R N_i / m_i^* \rho V)$	0.0795	-	0.101	0.0545	0.0471
τ , с	8100	-	8100	8100	8100
M , г - теория	~0.08	-	~0.6	~1.3	~0.6
M , г - опыт	0.073	-	0.68	1.47	0.77

Определены t-P-T условия на ударно-фрикционном контакте стального шара и слоя частиц кварца. Температура плавления стали (T_m) меньше кварца (T_{m1}) и, по аналогии с МА NaCl (Рис. 7), толщина расплавленной зоны x_m близка к $\varepsilon \approx 6.3 \cdot 10^{-4}$ см. В этой зоне протекают различные кратковременные ($t \sim \tau \sim 10^{-5}$ с) физико-химические явления с шаром: плавление - кристаллизации; химические реакции; абразивный износ. Величина ε может служить для оценки размера редких отколотых стальных частиц, а образующиеся при кристаллизации расплавленной зоны кристаллиты железа будут определять размер блоков АРИ стальной фурнитуры МР.

В результате АРИ частицы Fe и FeO образуются в наноразмерном виде и адсорбируются на более крупных частицах кварца. Известно, что поверхностный слой частиц кварца в процессе МА аморфизуется. Как механизм аморфизации, так и значение толщины аморфизованного слоя являются предметом длительной дискуссии. В этом аспекте интересен ответ на вопрос о форме содержания железа в МА частицах кварца, поэтому, наряду с моделированием, мы также применили наиболее информативные методы для изучения природного кварца: ЯГР-, ИК- и электронную спектроскопию. Поскольку количество FeO и Fe мало по сравнению с навеской кварца $m_1 = 120$ г, то их присутствие на поверхности кварца не влияет на его упругие свойства. Это позволяет определить t-P-T условия для реакции FeO с частицами SiO₂ происходящие уже в результате ударно-фрикционного взаимодействия между частицами кварца в футерованном слое δ : $t_1 \approx 6.6 \cdot 10^{-8}$ с; $\sigma_n \approx 3.6 \cdot 10^{10}$ дин/см², $\sigma_t \approx 7.9 \cdot 10^{10}$ дин/см²; $\Delta T_1(0, t_1) \approx V_1 t_1^{0.5} iErf[0]$. Если принять $\xi_1 \approx 0.7$ [17], то $V_1 = \xi_1 W_n (\theta + \theta_1)^{-2} \theta_1 (c_1 \lambda_1 \rho_1)^{-0.5} (\rho / \rho_1)^{0.5} \approx 1.7 \cdot 10^7$ К/с^{0.5} и значение $\Delta T_1(0, t_1)$ будет превышать T_{m1} . Следовательно, механизм образования аморфизованного слоя на поверхности частиц SiO₂ также обусловлен контактным плавлением. Определим также величину $\varepsilon_1 \approx 1.3 \cdot 10^{-7}$ см, значение которой может служить оценкой толщины расплавленной зоны на контакте частиц кварца. Для проведения численных оценок в качестве R_1 была принята величина $R_1(\tau = 600 \text{ с}) = 3 / \rho_1 S(\tau = 600 \text{ с}) \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$ см (Табл. 4). Отметим, что полученная величина ε_1 близка к известной ~ 2 нм.

ЯГРС отмытого HCl МА кварца дает линии, свидетельствующие об изменении характера связи атомов железа с окружением. Ионы железа занимают две неэквивалентные позиции, связанные с образованием силикатов железа. Подтверждают образование силикатов и данные ИК-спектроскопии. Отличий по полосам связей Si-O-Si и O-Si-O для сравниваемых образцов не обнаружилось. Однако в активированном образце появляется полоса ~ 833 см⁻¹, которую приписывают связи Si-O-Me, и уменьшается полоса поглощения, отвечающая связи Si-OH (~ 881 см⁻¹).

Из Табл. 4 видно, что отмытые от железа образцы представлены только кварцем (подтверждено разными методами) с малым и практически совпадающим со значением содержанием железа m_{Fe} в кислотно-

свойств без изменения состава, а (14) применимо только для описания кинетики МА с константой скорости K' , с⁻¹. Для определения $V^*(\tau)/V(\tau)$ принят линейный закон изменения удельной поверхности $S(\tau)$ при протекании МА реакций (Рис. 9, 10): $S(\tau) = C_1 \cdot \tau$. Тогда для частиц 1 и 2, полагая $0.5(L_1 + L_2) = L(\tau) = 1/R_{12}(\tau)$, находим среднюю кривизну частиц $L(\tau) = \rho_{12} S(\tau) / 3$. Объем $V(\tau) = 8\pi/3 L^3(\tau)$, а для $V^*(\tau) = V^*(\sigma, \Delta T, \tau) = d^*(\sigma, \Delta T) s_{12}(\tau)$. Из (9а) для s_{12} находим $V^*(\tau) = 2^{-4} \pi (10\pi)^{0.4} \rho^{0.4} W^{0.8} (\theta + \theta_1)^{-1.6} (\theta_1 + \theta_2)^2 d^* L^2(\tau) = C_2 d^* L^2(\tau)$, и:

$$V^*(\tau) / V(\tau) = 3C_2 d^* L(\tau) / 8\pi = C_2 d^* \rho_{12} S(\tau) / 8\pi = C_1 C_2 d^* \tau \quad (15)$$

Здесь $C_1 = C_1 \cdot \rho_{12} / 8\pi$, а $R_{12} = 2R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ и $\rho_{12} = 2\rho_1 \rho_2 / (\rho_1 + \rho_2)$ - средние значения радиуса и плотности МА частиц 1 и 2.

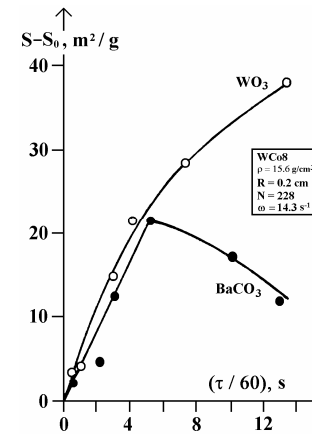


Рис. 9. Изменение S - удельной поверхности компонентов смеси системы BaCO₃ - WO₃.

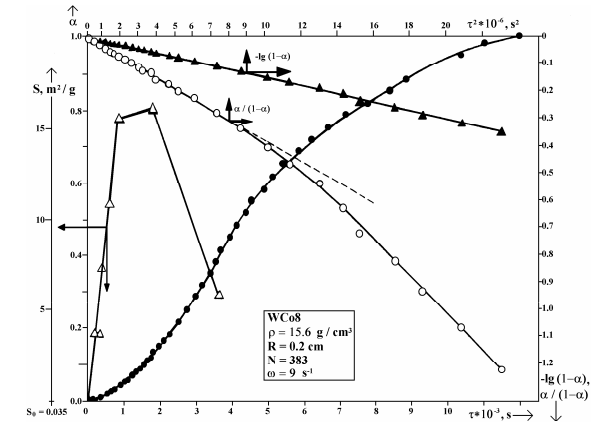


Рис. 10. Разложение оксалата серебра в ХК 871: Δ - изменение удельной поверхности $S(\tau)$; ● - кривая степени механодеструкции $\alpha(\tau)$; ▲ - обработка в координатах $-\lg(1-\alpha) - \tau^2$; ○ - обработка в координатах $\alpha / (1-\alpha) - \tau^2$.

Для учета влияния образующихся продуктов реакции на кинетику МА воспользуемся принципом [25]: скорость реакции равна произведению фиктивной удельной скорости и величины эффективной однородной области ее локализации или $da(\tau) = (1 - \alpha)^p da_f(\tau)$. Интегрирование дает [26,27]:

$$K \tau^2 = \begin{cases} \alpha & \text{при } p = 0 & (16) \\ \ln(1 - \alpha) & \text{при } p = 1 & (17) \\ \alpha / (1 - \alpha) & \text{при } p = 2 & (18) \end{cases}$$

Здесь (16) соответствует кинетике МА реакций без образования твердых продуктов и кинетике МА. Случай (17) имеет место, когда влияние конечных продуктов на кинетику МА реакции пропорционально α , а (18) - квадратично. Для констант скоростей K механохимических процессов с изменением размеров частиц, см. (16)-(18), используя (13)-(15), получим:

$$K = 2^{-11} 10(10\pi)^{0.8} \zeta \eta \rho^{0.8} (\theta + \theta_1)^{-1.2} (\theta_1 + \theta_2)^2 \omega^2 W^{1.6} \rho_{12} C_1^* d^* \Phi^* \quad (19)$$

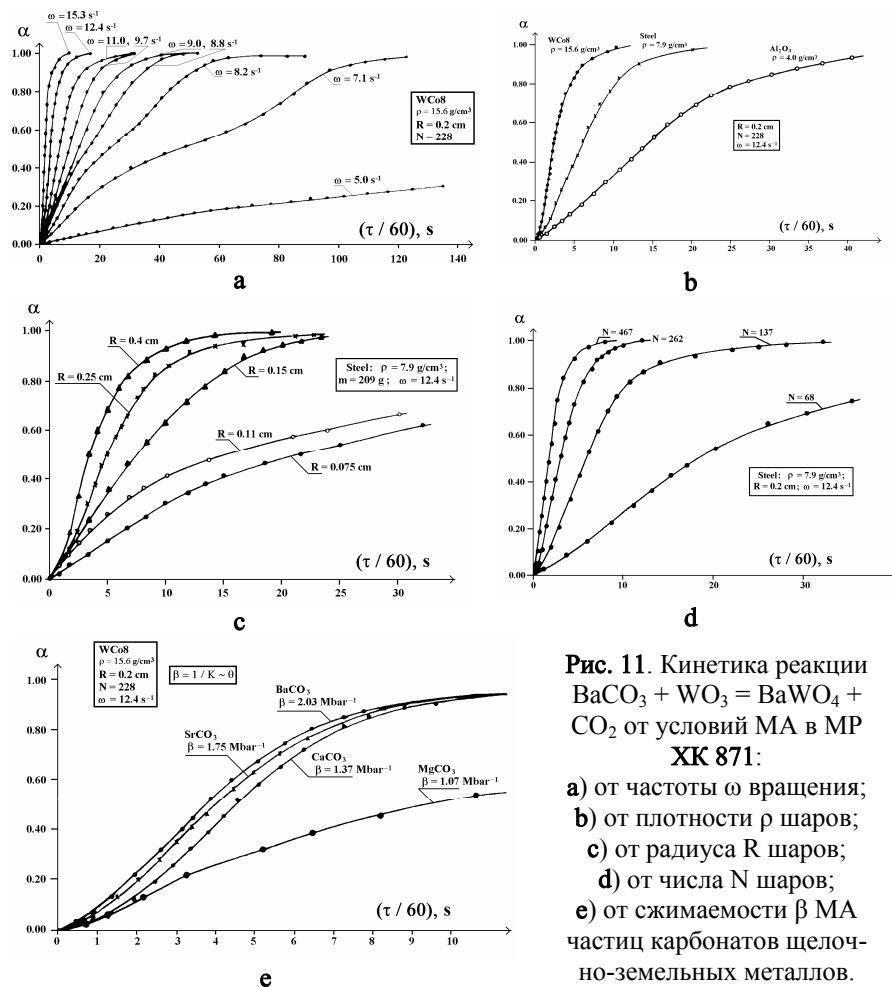


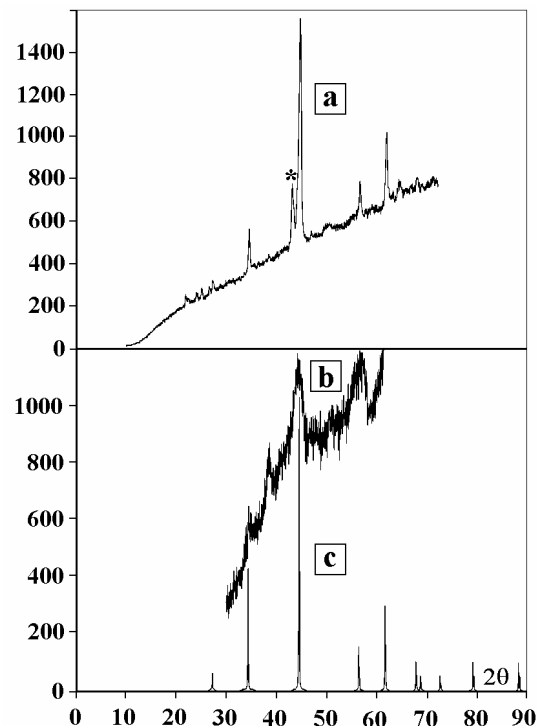
Рис. 11. Кинетика реакции $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$ от условий МА в МР ХК 871:

- а)** от частоты ω вращения;
- б)** от плотности ρ шаров;
- в)** от радиуса R шаров;
- г)** от числа N шаров;
- е)** от сжимаемости β МА частиц карбонатов щелочно-земельных металлов.

При выводе кинетических уравнений (16)-(18) был использован линейный закон изменения $S(\tau)$, см. Рис. 9 и 10. Поэтому, например, при использовании (18) опытные данные должны спрямляться в координатах $\alpha/(1-\alpha) = K\tau^2$. В случае же постоянства S должно применяться выражение (14): $\alpha/(1-\alpha) = K'\tau$. На Рис. 9 приведены опытные данные по $S(\tau)$. Видно, что S растет линейно до $\tau \sim 300$ с. В то же время реакция синтеза BaWO_4 протекает до $\alpha \sim 0.8$ (Рис. 11а). Отметим, что в необходимости объяснений нуждается не линейный закон изменения $S(\tau)$ реагентов МА реакции, а отклонения S от линейности при достаточно больших τ .

Параметр $\Phi^*[U, \sigma(x, t), \Delta T(x, t)]$ определяется механизмом МА реакции в

такте мелющих тел и частиц кварца): $W_n = W \cos \varphi \approx 5$ м/с; $W_t = W \sin \varphi \approx 16$ м/с. Видно, что для МР «Механобр» предпочтительны условия истирания по сравнению с ударом.



←Рисунок 17.
РФА системы 2В-А1:
а) МА образец после ДТА в аргоне до 900 °С;
б) продукт сразу после 90 мин МА в мельнице АГО-2;
в) эталон AlB_2 (PDF 39-1483).
Знак (*) отвечает самому интенсивному рефлексу семейства Al_xFe_y , где $x/y \geq 2.5$.

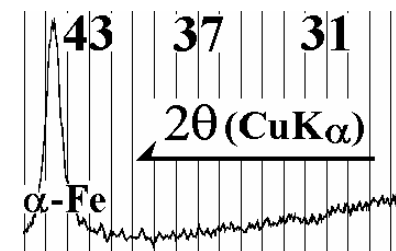


Рисунок 18. РФА навески 3 г кварцевого стекла МА 12 мин в АГО-2 ($R = 0.2$ см, $N = 400$).

Таблица 4. Содержание железа в образцах кварца (весовой, эмиссионно-спектрографический и микрондовый методы анализа).

Время МА τ , мин	Удельная поверхность $S(\tau)$, м ² /г	Содержание железа m и $m^\#$, в массовых % после МА	после кислотного травления (HCl)	
			спектрография	микронд [#]
0	(~0.01)	(0.06)	-	-
5	1*/1	1.43	0.10	-
10	5.3*/4.6	2.68	0.18	0.16
15	6.8*/2.7	3.74	0.24	0.23
30	7.2*/2.7	3.90	0.41	0.35
60	7.2*/2.7	4.50	0.52	-
90	7.2*/2.7	5.14	0.64	0.40

*) удельная поверхность после дезагрегации; #) данные микронзда.

возможного участия материала мелющих тел в процессе МА, но продолжения эти работы не получили. Перспектива проведения таких исследований не вызывает сомнений. Например, в отличие от традиционного проведения МА в смесях порошков с размерами исходных частиц ~50 мкм, механосинтез нанокристаллических сульфидов железа в смесях порошков железа и серы протекает за сотни часов [32]. При участии наноразмерного АРИ стальной фурнитуры МР можно было бы ожидать сокращения этого времени. Для решения поставленной задачи применялись как инертные, так и активные абразивные материалы (алмаз, бор, стекла, кварц и его модификации, включая битое кварцевое стекло). Оговорка «инертные» или «активные» скорее относится не к материалам, а к процессам (один и тот же абразив может быть в одном процессе инертным, а в другом активным). Механохимия бора, кварца, алмаза и других модификаций углерода, серы, магния и кальция представляет интерес для получения нанокompозитов на основе карбидов, карбонитридов, борокарбидов, боридов, силикатов и сульфидов. На основе этих порошков известные методы нанотехнологий могут быть использованы для получения новых функциональных материалов.

В Разделе 1 на примере механосинтеза в МР АГО-2 и SPEX 8000 соединений в системах В-Mg/Al/Ca-С нами впервые обнаружено абразивное свойство бора по отношению к стальной фурнитуре МР (Рис. 17). В продуктах МА были обнаружены соединения железа (по данным измерения весов мелющих тел до и после МА суммарное содержание железа в продуктах должно было составлять до ~3%). В дальнейшем этот эффект был детально исследован при МА кварца (его абразивные свойства общеизвестны и нашли подтверждение в опытах с применением мельниц АГО-2, см. Рис. 18, и 3-х барабанной производства «Механобр»), см. Табл. 4.

Показано, что наряду с измельчением частиц и аморфизацией поверхности кварца, имеет место синтез силикатов железа. Оцененная толщина образующегося слоя силикатов на частицах кварца составила ~2 нм.

Обработка методом Шеррера данных Рис. 18 для размера частиц износа железа дает ~10 нм. Из Табл. 4 следует, что ~90% железа присутствует в образцах кварца в кислотно-растворимой (металлической и магнитной фазе). Видно, что износ стальной фурнитуры мельницы «Механобр» может доходить до ~5 % (~7 г), а зависимость количества железа АРИ является нелинейной от времени МА для выбранных условий: $m_b/m = 4$ при $m_b + m_1 = 480 + 120 = 600$ г, где m_1 - навеска кварца; $R = 0.5$ см, $N = 120$, $\Pi = \Pi_v + \Pi_b \approx 170 + 370 \approx 540$ см². Отклонение от линейности связано с явлением самофутовки мелющих тел, степень которой возрастает с ростом $S(\tau)$ и обеспечивает частичную защиту мелющих тел от износа. Для изучения наноизноса мелющих тел нужно учитывать по (7) как нормальную составляющую W - W_n (определяет условия взаимодействия частиц кварца в слое), так и тангенциальную - W_t (для протекания АРИ и МА на ударно-фрикционном кон

условиях реализации $\sigma(x,t)$ и $\Delta T(x,t)$ в объеме V^* (Рис. 6d). По определению $\Phi^* = n^*/n_0^*$, где n_0^* - общее число молекул (атомов), а n^* - число прореагировавших. Скорость образования продуктов равна $d^2n^*/dxdt = n_0^* K_r [U, \sigma(x,t), \Delta T(x,t)]$, где K_r - константа скорости реакции. Полагая $U - \chi_{12} \langle \sigma \rangle$, интегрирование в интервале $0 < t < t_{12}$ и $0 < x < \varepsilon_{12}/2$ дает (Рис. 7а):

$$\Phi^* = t_{12} K_r \exp \left\{ -2(U - \chi_{12} \langle \sigma \rangle) / k [2T_0 + \Delta T(0, t_{12}) + \Delta T(x = \varepsilon_{12}/2, t_{12})] \right\} \quad (20)$$

где структурный фактор $\chi_{12} \sim 10^{-23}$ см³ [28], постоянная Больцмана $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К, а T_0 - фоновая температура в МР. Здесь на контакте частиц 1 и 2 принято значение $\sigma(x,t) = \langle \sigma \rangle$ в интервале времени контакта $\tau_{\text{тпс}} = t_{12}$.

Рассмотрены различные аспекты применения (19) с использованием (14) и (16) для описания кинетики МА ($\Phi^* \equiv 1$), а (17), (18) и (20) - МА реакций. Совокупность полученных результатов иллюстрируется Рис. 9-12.

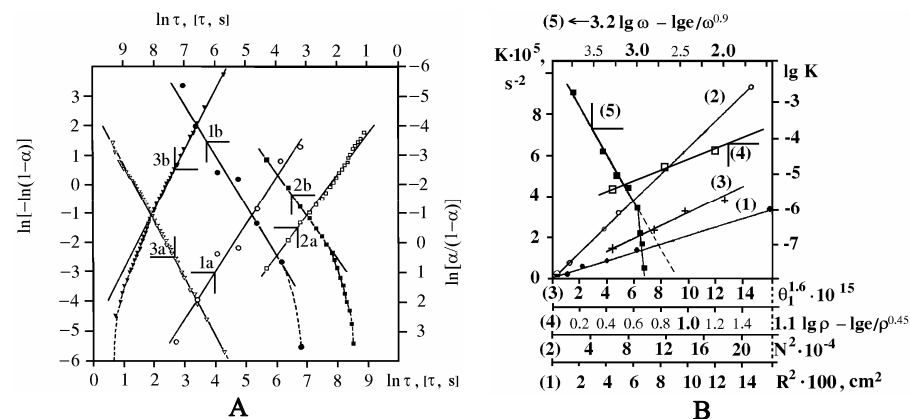


Рис. 12. Опытные данные и расчет константы скорости K МА реакций: **А)** обработка в логарифмических координатах уравнений (17) - прямые **(а)** и (18) - **(b)** кинетических кривых реакций $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ (1а, 1b, мельница ЭИ-2×150, $\omega = 10$ с⁻¹), $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$ (2а, 2b, мельница ХК 871, $\omega = 11$ с⁻¹) и $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Ag} + \text{CO}_2$ (3а, 3b, ХК 871, $\omega = 9$ с⁻¹); **В)** Соответствие экспериментальных значений K механосинтеза BaWO_4 теоретическим зависимостям K от условий МА в ХК 871.

Выражение (19) для описания теоретической зависимости константы скорости K от условий МА в МР было преобразовано в следующее:

$$K \sim (NR)^2 \Theta^{1.6} \rho^{1.1} \omega^{3.2} \exp(-C / \omega^{0.9} \rho^{0.45}) \quad (21)$$

где C - постоянная в г^{0.45}·см^{-1.35}·с^{-0.9}, Θ - обобщенная податливость.

Экспериментальные значения константы K проведенных реакций должны согласно выражению (21) спрямляться в следующих координатах: $K-R^2$; $K-N^2$; $K-\Theta^{1.6}$; $\lg K - [1.1 \lg \rho - (\lg e / \rho^{0.45})]$; $\lg K - [3.2 \lg \omega - (\lg e / \omega^{0.9})]$.

На Рис. 12В приведен результат такой обработки данных Рис. 11, согласующийся с приведенными выкладками и допущениями при выводе (19).

По значению (22) угла наклона прямых (1) $\Delta K(N) / \Delta N^2$ и (2) $\Delta K(R) / \Delta R^2$ находим фактор корреляции изменения условий МА в мельнице **ХК 871** и значение произведения $\zeta\eta$ коллективного действия шаровой загрузки (23):

$$\langle [\Delta K(N) + \Delta K(R)] / \Delta N^2 \Delta R^2 \rangle \approx 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ (с·см)}^{-2} \quad (22)$$

$$\zeta\eta \approx 3.5 \cdot 10^{-12} N^2 R^2 / K(N=1; R) \approx 15 \quad (23).$$

Приведем окончательные результаты сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных констант скоростей изученных механохимических реакций в планетарных мельницах (Рис. 12А). С учетом определенной величины $\zeta\eta \approx 15$ имеем: $K_{1a} = 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-2}$ для реакции $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$, расчет дает $K \approx 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-2}$; $K_{2a} = 21 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-2}$ для реакции синтеза вольфрамата бария, расчет дает $K \approx 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-2}$; $K_{3a} = 3.5 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-2}$ для механодеструкции оксалата серебра, расчет дает $K \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-2}$. Таким образом, видно, что представленное численное моделирование кинетики механохимических диффузионно и кинетически контролируемых реакций количественно (в пределах порядка величины) согласуется с экспериментально установленными константами их скоростей.

В четвертой главе проведено изучение реакций горения в МР или МСР, которые являются частным случаев реализации специфических процессов МА. Большинство твердофазных реакций характеризуются отрицательной величиной энтальпии ($\Delta_r H^\circ \leq -100 \text{ кДж/моль}$). Поэтому в первую очередь необходимо оценить, насколько велика роль $\Delta_r H$ в формировании $\Delta T(x,t)$ на ударно-фрикционном контакте частиц. Решение этой задачи является особенно важным в связи с быстрым развитием исследований МСР [29].

В Разделе 1 на примере МА оксалата серебра показана необходимость учета тепловых эффектов при моделировании МСР. Термическое и МА разложение $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Рис. 10, 12А) не осложнено фазовыми превращениями, удобно для кинетических измерений и имеет достаточно большое значение энтальпии разложения $\Delta_r H^\circ = -120 \text{ кДж/моль}$. Даны численные оценки влияния $\Delta_r H^\circ$ на величину плотности теплового источника в уравнении (10). Первая составляющая величину $2q_1$ будет величина $2q_f$, обусловленная трением и близкая к таковой для МА частиц NaCl (Рис. 7а): $2q_f \approx 9.7 \cdot 10^{13} \text{ эрг/см}^2\text{с}$. В отсутствие фазовых превращений другой составляющей $2q_1$ будет величина $2q_c$, обусловленная $\Delta_r H$:

$$2q_c(x,t) = \rho_1 H_f V^* \Phi^* [\Delta T(x,t); U(\sigma)] / s_1 t = \rho_1 H_f d^* \Phi^* / t = \rho_1 H_f d^* K_r(x,t) \quad (24)$$

$$\Phi^* [\Delta T(x,t); U(\sigma)] = t K_r(x,t) = t K_0 \exp[-(U - \chi \langle \sigma \rangle) / k(T_0 + \Delta T(x,t))] \quad (24a)$$

где $H_f = \Delta_r H / M = 4.0 \cdot 10^9 \text{ эрг/г}$ - удельный тепловой эффект, $M = 304$ - молекулярный вес, $t = nt_1$ (n - целое число, Рис. 7а), $K_0 = 6.6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $U(\sigma) = U - \chi \langle \sigma \rangle = 2 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$. Свойства $2q_c$ отличаются от $2q_f$. Источник $2q_c$ действует в объеме V^* как на ветви нагрева $\Delta T(t \leq t_1)$, так и на ветви остывания $\Delta T(t > t_1)$.

Величина $2q_c$, необходимая для вычисления $\Delta T(x,t)$ по (10), где $2q_1 =$

реакций образования ZnS , см. Главу 3. Показано, что τ^* связано с величиной α постепенной реакции (Рис. 10-12 и 16): $[R_1(\tau) / R_1]^3 = 1 - \alpha(\tau)$.

Вычислен ключевой параметр ζ для МА смеси $\text{Zn} + \text{S}$ в SPEX 8000: $\zeta = (1-b)g(k)V^*(1)/V(0) = 3(1-b)g(k)V^*(1)/4\pi(R_1^3 + \delta_3^3) \approx 0.0011 \text{ м}^3/\text{м}$ (30) Определим $\Psi \approx (NR/D)^2 2^{-3} (20\pi r \theta W^2)^{0.4} \omega \approx 0.021 (NR)^2 \text{ с}^{-1}$ (через каждые 4-13 секунд выбранная пара контактирующих частиц попадает под удар мелющих тел, Табл. 3). Для расчета τ^* в системе Zn-S по (29) остается оценить только R_1^* или $\alpha^* = 1 - (R_1^*/R_1)^3$. Поскольку зажигание МСР имеет место и в системе Zn-Sn-S , то T^* в центре частиц цинка не должно превышать температуру контактного плавления частиц цинка и олова $T_{cm} \approx 470\text{K}$. Полагая $T^* = T_{cm}$ и используя (10) находим $R_1^* \approx 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. По (29) находим значение $\tau^* = \tau_c$, которое, напомним, отчитывается с момента начала второго этапа МА. Результаты проведенных вычислений представлены в Табл. 3.

Видно, что имеется удовлетворительное соответствие между опытными (τ^*) и расчетными (τ_c) значениями времени зажигания МСР в системе Zn-S . С ростом навески m длительность второго этапа имеет тенденцию к росту. Длительность первого этапа МА, а именно процесса полимеризации серы (переход в стеклообразное состояние), в этом случае составит $\tau^*(I) = \tau^* - \tau_c$.

Таблица 3. Расчет индукционного периода зажигания МСР $\text{Zn} + \text{S} = \text{ZnS}$.[#]

№ пп	m, г	N и R		$\Psi, \text{ с}^{-1}$	(1-b)	(1- ζ)	Этап II. $\tau^*, \text{ с}$		Этап I: $\tau^*(I) = \tau^* - \tau_c, \text{ с}$
		N	R, см				опыт	рачет	
1	1	7	0.476	0.23	0.84	0.99905	420	130	~290
2	1	10	0.317	0.20	0.77	0.99913	1285	160	~1100
3	2	5	0.635	0.21	0.44	0.99950	510	200	~300
4	4	5	0.635	0.21	0.22	0.99975	1264	290	~1000
5	8	5	0.635	0.21	0.11	0.99987	2181	400	~1800
6	10	3	0.635	0.075	0.08	0.99991	5008	1300	~3700
7*	-	-	0.200	-	-	-	3420	-	-
8 ^с	2	1	2.64	0.002	0.86	0.99903	21900	14000	~8000

[#]) представлены все известные данные о зажигании МСР в системе Zn-S : *) ХК871;

^с) мельница КМ1 ($D = 5.6 \text{ см}$), агат ($\rho = 2.6 \text{ г/см}^3$, $\theta \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, $W \approx 20 \text{ см/с}$).

В этой Главе также обобщены опытные данные по МСР с акцентом на определении индукционных периодов, предшествующих взрывному горению термитных составов. Представлены обнаруженные особенности и гипотезы о механизме МСР, которые нашли практическое применение для переработки минерального и техногенного сырья (**Глава 7, Приложение 3**).

В пятой главе проведено систематическое (с численным моделированием) изучение научных аспектов абразивного и абразивно-реакционного износа (**АРИ**) материала мелющих тел и частиц МА образца в МР.

Проблема АРИ связана, как правило [15], с нежелательным загрязнением продуктов МА материалом мелющих тел. Многие авторы в своих работах по МА затрагивали эту проблему. Приводились конкретные примеры

t–P–T условий на контакте футерованных серой частиц стекла. Кардинальные изменения происходят при МА образцов на основе кварцевого стекла. Рис. 14с показывает образование пирита FeS₂. В данном случае процесс аморфизации серы и ее химической реакции с частицами железа абразивного износа стальной фурнитуры, протекают одновременно и приводят к синтезу FeS₂ в режиме МСР (при горении образуются, как правило [29], окристаллизованные продукты, а в постепенном режиме - аморфные).

Опытные данные МСР в системе Zn - S - Sn показаны на Рис. 15 и 16.

Полученные результаты позволили в *Разделе 3* провести моделирование эволюции условий МА смеси Zn + S и численные оценки индукционного периода τ* зажигания МСР с привлечением ряда постулатов:

i) Измельчение частиц Zn радиусом R₁ не учитывается и принимается, что уменьшение R₁ обусловлено постепенной реакцией синтеза ZnS.

ii) Теплоперенос при трении частиц и от реакции образования ZnS как вглубь частиц цинка, так и в мелющие тела учитывается посредством введения параметра b неадиабатичности процесса МСР.

iii) Зажигание МСР происходит при достижении некоторого критического размера частиц цинка R₁* в результате постепенной реакции, когда T в центре частиц Zn в момент последнего ударно-фрикционного взаимодействия достигает температуры зажигания T*, что приводит к взрывной реакции.

Формальная теория МСР. Пусть n(τ) = Ψ τ - дискретная функция попадания выбранной пары футерованных серой контактирующих частиц цинка в область π²δ, см. (13), (14) и Рис. 13. Тогда изменение объема V частиц цинка в результате процесса их последовательных взаимодействий будет:

$$V(n) = V(0) - n(\tau) \times \sum_{i=1}^n V^*(n) = V(0) - n(\tau) \times \sum_{i=1}^n (1-b)g(k)d^*(n)s^*(n) \quad (27)$$

где V(0) = 8πR₁³/3 - исходный объем смеси пары частиц, b - параметр неадиабатичности МСР в слое 2δ, g(k) ≈ 24. N и R определяют площадь футерованного слоя: Π = Π_v + 4πNR², где Π_v - площадь поверхности стенок МР. Показано, что 1-b ≈ m*/m, где m* = 2π(M₁ + M₃)(1-p)R_{13p}(Π_v + 4πNR²)/3M₁ - навеска смеси Zn+S при условии δ = 2R₁₃, p - пористость слоя δ (Рис. 6а), а M₁ и M₃ - атомные веса Zn и S, см. также Табл. 3.

Оценим $\sum_{i=1}^n (1-b)g(k)V^*(n)$. Пусть ζ(1) = (1-b)g(k)V*(1)/V(0) описывает долю изъятого объема на контактах частиц при их первом взаимодействии. Для последующих взаимодействий имеем ζ(n) = (1-b)g(k)V*(n)/V(n-1). Доказано, что для постоянных условий МА ζ = ζ(1) = ζ(2) = ... = ζ(n). Используя сумму геометрической прогрессии [1 - (1-ζ)ⁿ]/ζ, и n = Ψτ находим:

$$\sum_{i=1}^n (1-b)g(k)V^*(n) = \zeta V(0)[1 + (1-\zeta) + \dots + (1-\zeta)^{n-1}] = V(0)[1 - (1-\zeta)^n] \quad (28)$$

Из постулата (iii) и (28) получаем условие для определения времени τ*:

$$\tau^* = [1 - (R_1^*/R_1)^3] / \Psi [1 - (1-\zeta)^{\Psi\tau^*}] \quad (29)$$

Этот подход не позволяет произвести численную оценку величины R₁*, необходимой для вычисления по (29) индукционного периода τ* зажигания МСР. Это можно сделать только с использованием кинетики постепенной

2q_f + 2q_c, еще не определена - неизвестно d* в (24). Для оценки d* примем, что при 2q₁ = 2q_f быстрое разложение Ag₂C₂O₄ имеет место только при T* ≈ 410 K и ΔT* = T* - T₀ ≈ 130 K. Из (10) находим значение x* = d*/2 от плоскости контакта частиц, далее которых T < T*: $iErfc[x^*/2(a_1t_1)^{0.5}] \approx 0.13$. Следует $x^*/2(a_1t_1)^{0.5} \approx 0.66$ или $x^* \approx 2.9 \cdot 10^{-6}$ см и определяем значение 2q_c:

$$\langle 2q_c \rangle \approx \rho_1 H_r d_1^* K_0 (1/x^* t_1) \int_0^{x^*} \int_0^{t_1} dx dt \exp\{-U(\sigma) / k[T_0 + \Delta T(x, t \leq t_1)]\} \quad (25)$$

Находим 2q_c ≈ 3.7 · 10¹³ эрг/см²·с. Видно, что по порядку величины 2q_f ~ 2q_c.

В *Разделе 2* полученные результаты использованы для моделирования МСР в системе Zn - S - Sn. На основе аномально высокого увеличения вязкости серы в результате ее МА полимеризации проведен расчет плотностей тепловых источников на ударно-фрикционном контакте покрытых серой частиц цинка с учетом энтальпии образования ZnS. Показано, что по порядку величины значения плотностей источников "вязкого течения" и "химической реакции" сопоставимы с плотностью источника "сухого трения".

Отличие от рассмотренных выше реакций, при МА смесей металлов с серой после ее плавления (T_{m3} = 388 K) теплом "сухого трения" можно пренебречь. В то же время тепловой эффект образования сульфидов металлов является существенным (для Zn + S = ZnS: Δ_rH° = -208 кДж/моль). Поэтому механосинтез ZnS был выбран нами в качестве модельной системы при определении роли Δ_rH и его влияния на оценку температуры "горячих пятен" для инициирования МСР. Результаты МА смесей металлов с серой в МР (Рис. 13-16) показывают, что первоначальное постепенное протекание реакции после времени МА τ ≥ τ* реализуется в режиме горения с образованием сульфидов, где τ* - индукционный период (Рис. 15, 16 и Табл. 3).

Объяснение значительной задержки МСР связано с тем, что на первом этапе процесса МА только сера претерпевает глубокие структурные изменения, обусловленные явлениями плавления и полимеризации серы. Полимеризация серы (температура T_p = 433 K), приводит к аномальному росту ее вязкости [30]. Для ударно-фрикционного взаимодействия покрытых серой частиц цинка получено: 2q_f = 1.4 · 10¹³ эрг/см²·с и t₃ = 1.6 · 10⁻⁸ с. Используя (10) показано, что в течение практически всего времени t₃ пленка серы расплавлена и механизм "сухого трения" не действует. Таким образом, роль 2q_f на первом этапе МА смеси Zn+S исчерпывается быстрым достижением T_{m3} на контакте, которой недостаточно для протекания реакции Zn + S [31].

Другим тепловым источником, который может полимеризовать серу, остается только источник "вязкого течения" [18] расплавленной пленки серы с плотностью 2q_v = μ₃w_t²/∂(t). Температура на контакте может превысить T_{m3} только тогда, когда толщина расплавленной зоны достигнет максимального значения 2δ* = 2δ₃ - ε₃ ≈ 2δ₃ ≈ 1.4 · 10⁻⁴ см, где ε₃ ≈ 8.2 · 10⁻⁶ см - деформация пленки серы. Вязкость α-серы при T_{m3} составляет μ_{3m} ≈ 0.1 дин·с/см², а полимеризованной серы при T_{p*} = 473 K μ_{3p*} ≈ 215 дин·с/см². Следовательно, при МА серы, плотность "вязкого" источника тепла может изменять

ться на порядки величин - от минимальной $2q_v(\min) = \mu_3 w_t^2 / \delta_3 \approx 1.4 \cdot 10^{10}$ эрг/см²с до максимальной: $2q_v(\max) = \mu_{3p} w_t^2 / \delta_3 \approx 3.1 \cdot 10^{13}$ эрг/см²с > $2q_f$. Это дает основание предположить, что при достижении некоторого значения вязкости серы $\mu_3 = \mu_{3^*}$ в процессе МА происходит качественный скачок - энергетически более выгодным становится сдвиг по механизму «сухого трения» на границе раздела цинк-сера, чем вязкое течение пленки серы. Обозначим этот момент τ^* (Рис. 13) как конец МА серы или как начало второго этапа МА системы Zn – S в котором сера участвует как аморфная частица радиусом $\sim \delta_3$. В этом случае $T(x^*, t)$ в окрестности x^* контакта цинк-сера уже не ограничивается величиной T_{m3} , а источник $2q_f$ обеспечивает возможность синтеза ZnS снова по механизму «сухого трения».

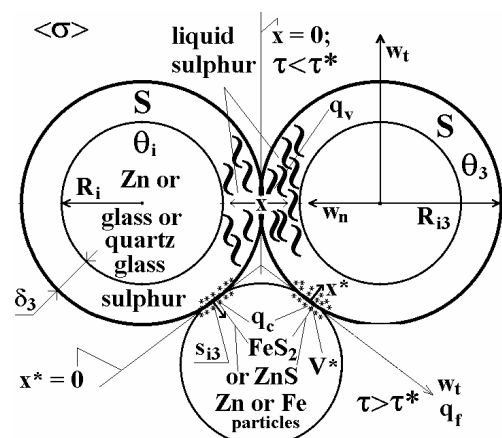


Рис. 13. Схема стадий МА систем с участием серы ($i=3$) в поле динамических напряжений $\langle \sigma \rangle$: S – Zn (или абразивы, $i = 1, 2$); S – Zn (или Fe, $i = 1$).

тиц цинка (индекс 1) и серы, что обеспечивает высокую скорость синтеза ZnS и, как следствие, дополнительное выделение тепла с плотностью $2q_c$ в окрестности x^* контакта частиц, определяемое величиной H_r , см. (24)-(25):

$$\langle 2q_c \rangle \approx 2\rho_{13} H_r \Delta_0^{0.5} (1/t_{13}) \times \int_0^{t_{13}} dt [\Delta(t)/t]^{0.5} + [1/(n-1)] \int_{t_{13}}^{t_{13}} dt [\Delta(t)/t]^{0.5} \quad (26)$$

Среднее значение первого слагаемого (26) составило $2q_{c1}(t \leq t_{13}) \approx 3.9 \cdot 10^{13}$ эрг/см²с, а второго $2q_{c2}(t > t_{13}; n) \cdot 10^{-13}$, в эрг/см²с: ≈ 1.7 при $n=2$; ≈ 1.4 ($n=3$); ≈ 1.2 ($n=4$) и т.д. С ростом n значение $\langle 2q_c(t > t_{13}; n) \rangle$ плавно уменьшается. Вычисление по (10) с использованием этих источников дает величину $T(0, t_{13})$ превышающую значение температуры плавления цинка $T_{m1} = 693$ К. Таким образом, на втором этапе МА $T(0, t_{13})$ ограничивается T_{m1} .

Для однозначного подтверждения теоретических предсказаний необходимо было выбрать для МА такую систему, которая наряду с кристалличе-

Известно [31], что термический синтез ZnS обеспечивается реактивной диффузией элементов с коэффициентом диффузии $\Delta_{ZnS} = \Delta_0 \exp(-U/kT)$, где $\Delta_0 = 0.012$ см²/с; $U \approx 2.2 \cdot 10^{-12}$ эрг. При вычислении $U(\sigma) = U - \chi\sigma^* \approx 3.0 \cdot 10^{-13}$ эрг мы воспользовались величиной $\chi\sigma^* = 1.9 \cdot 10^{-12}$ эрг, измеренной при максимальной величине нагрузки $\sigma^* = 20$ кГ/мм² $\approx 2.0 \cdot 10^9$ дин/см² при разрыве поликристаллических образцов цинка [20]. Оценка при $T = T_0 + \Delta T(0, t_{13}) \approx 630$ К дает величину $\Delta_{ZnS}(t = t_{13}) \approx 3.6 \cdot 10^{-4}$ см²/с на ударно-фрикционном контакте частиц

ской серой содержала бы инертный, желателен аморфный компонент (для облегчения интерпретации результатов РФА). Для этой роли подходят обычное стекло, близкое по термическим и механическим свойствам к цинку, и плавленый кварц - аморфные материалы. Их использование могло бы привести как к доказательству процесса аморфизации серы, так и возможности ее непосредственной переработки в целевые сульфиды [32,33].

РФА образцов систем с серой на основе стекла и кварца указывает на наличие только орторомбических кристаллов исходной α -серы (Рис. 14а). Результаты РФА по МА только α -серы (навеска 2 г, время МА до 180 мин) показывают, что сера не аморфизуется. Сохраняются все рефлексы α -серы, за исключением отсутствия гало (Рис. 14а) от аморфных частиц стекол.

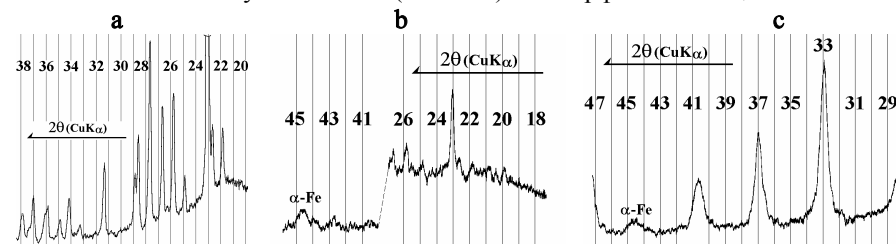


Рис. 14. РФА исходных смесей (а) и МА систем в АГО-2, время МА 135 мин: б) стекло (3 г) - сера (0.4 г); в) кварцевое стекло (3 г) - сера (1.6 г).

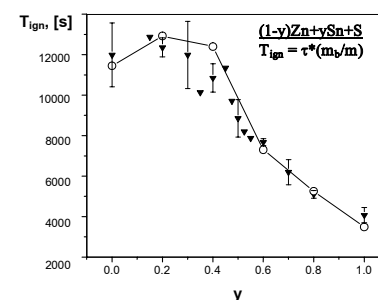


Рис. 15. Воспроизводимость опытных данных индукционного периода зажигания реакции МСР $\tau^* = mT_{ign} / m_b$ в зависимости от изменения условий МА системы Zn-Sn-S: \blacktriangledown - наши результаты; \circ - из [29].

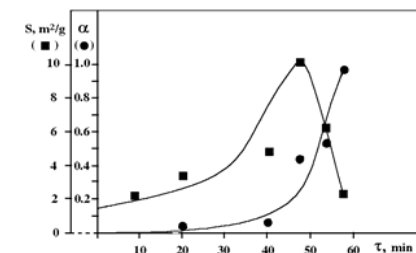


Рис. 16. Согласованные изменения удельной поверхности S (темные квадраты) и степени протекания α реакции $Zn + S = ZnS$ (темные кружки) от времени МА τ в мельнице ХК871 до момента зажигания реакции горения при $\tau = \tau^* = 57$ мин.

Ситуация изменяется (Рис. 14б), когда МА серы проводят в смеси со стеклом. Структурные изменения обусловлены достижением необходимых