

Wolfgang

Materials Sciences Transactions

Материаловедение

Физические основы
Методы анализа и испытаний
Структура и свойства
Инновационные технологии
Экономические и экологические
проблемы
Информация

10 '99

5. Новиков В. Ю. Вторичная рекристаллизация. М.: Металлургия. 1990. 128 с.
6. Иванов И. И., Осипов К. А. Возврат и рекристаллизация в металлах при быстром нагреве. М.: Наука. 1964. 186 с.
7. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Металлургия. 1987. 248 с.
8. Чуви́льдеев В. Н. Микромеханизмы зернограничной самодиффузии в металлах. Ч. 1—2 // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81. № 2. С. 5—14; № 4. С. 52—61.
9. Чуви́льдеев В. Н. Микромеханизм деформационно-стимулированной зернограничной самодиффузии. Ч. 1—3 // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81. № 5. С. 5—13; № 6. С. 5—13; Т. 82. № 1. С. 106—115.
10. Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В., Чуви́льдеев В. Н. Миграция границ и рост зерен при сверхпластической деформации материалов // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1985. № 4. С. 113—120.
11. Перевезенцев В. Н., Пирожникова О. Э., Чуви́льдеев В. Н. Рост зерен при сверхпластической деформации микроду-plexных сплавов // ФММ. 1991. № 4. С. 33—41.
12. Perevezentsev V. N., Rybin V. V., Chuvil'deev V. N. The theory of structural superplasticity. P. I—IV // Acta Metall. Mater. 1992. V. 40. N 5. P. 887—923.
13. Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В., Чуви́льдеев В. Н. Накопление дефектов на границах зерен и предельные характеристики структурной сверхпластичности // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1983. № 10. С. 108—115.

УДК 620.18.001.57

101

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ И РАЗОГРЕВА ШАРОВ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ НА ПРОДУКТЫ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСИ ПОРОШКОВ Ni И Nb

Е. В. ШЕЛЕХОВ, Т. А. СВИРИДОВА

Московский государственный институт стали и сплавов

Выполнено компьютерное моделирование движения шаров в планетарной шаровой мельнице и на его основе предложен метод расчета температуры шаров. Показано, что при малых коэффициентах заполнения (до ~0,3) температура шаров значительно выше, чем при больших (> 0,5). На примере механосинтеза аморфной фазы в системе Ni—Nb подтверждена найденная расчетом зависимость температуры от коэффициента заполнения и объяснено появление метастабильной фазы со структурой типа Ti_2Ni в данной системе.

Введение

Хорошо известно, что конечный продукт механохимического синтеза определяется как энергонапряженностью процесса обработки, так и суммарной дозой введенной механической энергии [1—4]. Как правило, аморфная фаза образуется при промежуточных значениях энергонапряженности, возрастание которой приводит к появлению кристаллических стабильных [1, 2] или метастабильных фаз [3, 4]. Однако, если в работах [1, 2] образование разных конечных продуктов связывается с различной энергией активации соответствующих реакций, то в трудах [3, 4] считается, что метастабильная фаза появляется вследствие кристаллизации образовавшейся в процессе обработки аморфной фазы, вызванной нагревом порошка в барабане. Нами было обнаружено, что даже в такой классической аморфизирующей системе, как Ni—Nb, при некоторых значениях энергонапряженности полная аморфизация не достигается ни при каких временах обработки (с увеличением вре-

мени обработки доля аморфной фазы даже несколько уменьшается).

Вывод о разогреве порошка при механоактивации в работах [3, 4] сделан на основе оценки температуры по величине кинетической энергии шаров. В нашей работе описан метод расчета температуры шаров с применением компьютерного моделирования движения шаров, а также, в подтверждение этих расчетов, дан анализ продуктов механоактивационного синтеза для смеси порошков Ni—Nb при двух режимах обработки с разной энергонапряженностью.

Компьютерное моделирование движения шаров в планетарной мельнице

На рис. 1 показана схема планетарной мельницы АГО-2У, приведены основные геометрические размеры и циклические частоты вращения водила и барабана v_B и $v_б$. В неинерциальной координатной системе, привязанной к барабану, уравнение движения шара имеет вид:

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{F}}{m} + \omega_B^2 \mathbf{R} + \omega_B \dot{\mathbf{r}} - 2\omega_B \times \dot{\mathbf{r}}, \quad (1)$$

где \mathbf{r} , $\dot{\mathbf{r}}$, $\ddot{\mathbf{r}}$ — радиус-вектор, скорость и ускорение шара; m — масса шара; \mathbf{F} — реакция стенки и сила взаимодействия с другими шарами (силой тяжести пренебрегаем); \mathbf{R} — радиус-вектор, проведенный из центра водила к центру барабана; $R = |\mathbf{R}|$ — радиус водила; $\omega_B = 2\pi\nu_B$, $\omega_b = 2\pi\nu_b$ — угловые частоты вращения водила и барабана, связанные в случае эпициклической мельницы соотношением $\omega_b = -\frac{R}{R_{b2}} \omega_B$, где R_{b2} и R_{b1} — внешний и внутренний радиусы барабана. В выбранной координатной системе вектор \mathbf{R} вращается с угловой частотой $\omega_0 = \omega_B - \omega_b$.

Поскольку в уравнении (1) только сила \mathbf{F} при взаимодействии шаров друг с другом может выходить из плоскости рис. 1, нами была использована упрощенная двумерная компьютерная модель мельницы. Эта модель описывает движение шаров в пределах одного плоского слоя, толщина которого равна диаметру шара. При этом взаимодействием шаров, находящихся в разных по высоте барабана плоских слоях, мы пренебрегали. Данная модель больше соответствует случаю загрузки барабана шарами одинакового размера; в случае загрузки шарами разного диаметра выделение плоских слоев менее оправдано, что подтверждается наличием или отсутствием кольцевых дорожек, оставленных шарами на внутренней стенке барабана.

Предполагается внезапное (адиабатическое) включение мельницы и неподвижность шаров в момент времени $t = 0$ в лабораторной системе координат, так что начальная скорость и угловая частота i -го шара в системе барабана равны:

$$\dot{\mathbf{r}}_i(0) = -\omega_B \times \mathbf{R} - \omega_b \times \mathbf{r}_i(0); \quad \omega_i(0) = -\omega_b, \quad (2)$$

где радиус-вектора $\mathbf{r}_i(0)$ рандомизируются.

Параметры удара рассчитывались следующим образом. В случае столкновения шара со стенкой барабана скорость шара $\mathbf{v} \equiv \dot{\mathbf{r}}$ раскладывалась на нормальную и тангенциальную составляющие по отношению к стенке:

$$v_n = cv_x + sv_y, \quad v_\tau = -sv_x + cv_y, \quad (3)$$

где $c = x/r$, $s = y/r$, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Пусть η — коэффициент упругости лобового удара, т. е. $(1 - \eta)$ — это доля кинетической энергии, теряемой при центральном ударе (η — отношение высоты первого отскока шара к высоте падения). После удара новая нормальная скорость равна $v'_n = -\eta_1 v_n$, а ее приращение

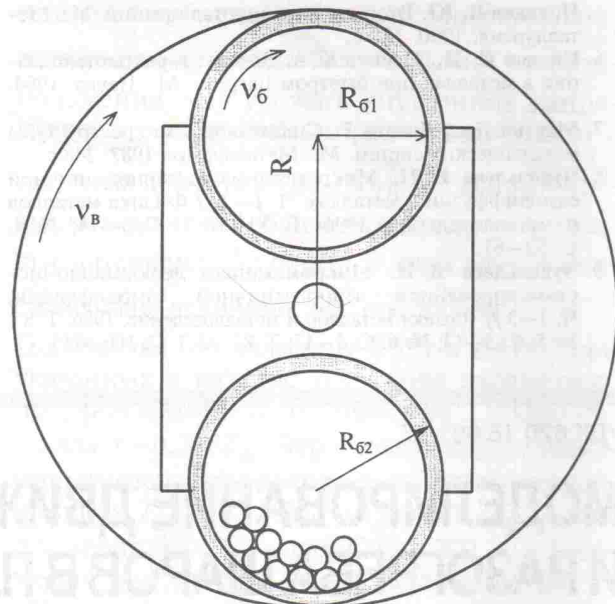


Рис. 1. Схема планетарной мельницы АГО-2У ($R = 50$ мм; $R_{61} = 31$ мм; $R_{62} = 37$ мм; $v_6 = -1,35v_B$; $v_B = 20$ с⁻¹)

$\Delta v_n = v_n - v'_n = (1 + \eta_1)v_n$, где $\eta_1 = \sqrt{\eta}$. При расчетах использовалось значение $\eta = 0,25$.

В течение короткого времени удара тангенциальная и нормальная компоненты силы реакции стенки относятся друг к другу как коэффициент трения скольжения f (его значение полагалось близким к 1) так же, как и интегральные компоненты приращения импульса, или скорости шара за все время удара. Однако необходимо принять во внимание, что сила трения скольжения действует лишь до тех пор, пока скорость движения поверхности шара относительно стенки не станет равной нулю; сама же эта скорость в дополнение к скорости центра шара v_τ включает также и вращательную компоненту $r_\omega \omega$. После выравнивания скоростей активизируется трение качения, но мы им пренебрегаем. В соответствии с этим процедура расчета новых параметров движения шара имеет вид:

$$\bar{\omega} = \frac{v_\tau}{r_\omega} + \omega; \quad k = \text{sign}(\bar{\omega});$$

$$\Delta\omega = -k \min(|\bar{\omega}|; f|\Delta v_n| \frac{mr_\omega}{I}); \quad (4)$$

$$\omega' = \omega + \Delta\omega; \quad v'_\tau = v_\tau + \frac{\Delta\omega I}{mr_\omega},$$

где r_ω — радиус шара; $I = \frac{2}{5} mr_\omega^2$ — продольный момент инерции шара.

Следует заметить, что эти выражения совместимы с законом сохранения момента количества движения $I\omega - v_\tau r_\omega m$ (взятого от-

носителю точки контакта шара со стенкой). Потеря энергии в результате удара равна $\Delta E = E - E'$, где

$$E = \frac{m}{2}(v_n^2 + v_\tau^2) + \frac{I}{2}\omega^2;$$

$$E' = \frac{m}{2}((v_n')^2 + (v_\tau')^2) + \frac{I}{2}(\omega')^2. \quad (5)$$

Новые компоненты скорости шара $v_x' = cv_n' - sv_\tau'$; $v_y' = sv_n' - cv_\tau'$.

В случае столкновения двух шаров удобно перейти к системе их центра масс, где шары перед ударом имеют скорости $\pm \mathbf{v}$, $\mathbf{v} = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)/2$. Продольная и поперечная компоненты скорости \mathbf{v} относительно линии удара $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ равны, соответственно $v_n = cv_x + sv_y$; $v_\tau = -sv_x + cv_y$, где $c = \Delta x/r$; $s = \Delta y/r$; $\Delta x = x_2 - x_1$; $\Delta y = y_2 - y_1$; $r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$. После удара новая компонента продольной скорости $v_n' = -\eta_1 v_n$, а ее приращение $\Delta v_n = (1 + \eta_1)v_n$. Дальнейшая процедура расчета подобна приведенной выше для случая столкновения шара со стенкой:

$$\bar{\omega} = -\frac{v_\tau}{r_{ш}} + \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}; \quad k = \text{sign}(\bar{\omega});$$

$$\Delta\omega = -k \min(|\bar{\omega}|; f|\Delta v_n| \frac{mr_{ш}}{I}); \quad (6)$$

$$\omega_1' = \omega_1 + \Delta\omega; \quad \omega_2' = \omega_2 + \Delta\omega; \quad v_\tau' = v_\tau - \frac{\Delta\omega I}{mr_{ш}}$$

Момент количества движения $2mr_{ш}v_\tau + I\omega_1 + I\omega_2$ сохраняется во время удара. Потеря кинетической энергии в результате удара равна $\Delta E = E - E'$, где

$$E = 2\frac{m}{2}(v_n^2 + v_\tau^2) + \frac{I}{2}\omega_1^2 + \frac{I}{2}\omega_2^2;$$

$$E' = 2\frac{m}{2}((v_n')^2 + (v_\tau')^2) + \frac{I}{2}(\omega_1')^2 + \frac{I}{2}(\omega_2')^2. \quad (7)$$

Новые компоненты половины относительной скорости шаров $\mathbf{v}' = (\mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_1')/2$ могут быть получены из v_n' и v_τ' обратным преобразованием: $v_x' = cv_n' - sv_\tau'$; $v_y' = sv_n' + cv_\tau'$. Новые скорости шаров определяются как $\mathbf{v}_1' = \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}'$; $\mathbf{v}_2' = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}'$, где $\mathbf{v}_0 = (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)/2$ — скорость центра масс.

Энергонапряженность мельницы рассчитывается как $W = \Sigma \Delta E/t$, где t — продолжительность стационарного режима работы мельницы; $\Sigma \Delta E$ — суммарные потери кинетической энергии шарами за время t .

Расчет температуры шаров

Поскольку теплопроводность газовой среды в барабане (воздух, аргон) на 3—4 порядка ниже теплопроводности железа, теплообмен в основном осуществляется через площадки контакта при ударе шаров. Расчет размера этих площадок и времени контакта проводился в приближении Герца [5], т. е. в рамках теории упругости.

Согласно этому подходу при центральном упругом ударе двух шаров радиуса $r_{ш}$, движущихся навстречу друг другу с относительной скоростью v , максимальный радиус площадки контакта

$$r_\Gamma = g_r \left(\frac{v}{c}\right)^{0,4} r_{ш}, \quad (8)$$

тогда как время контакта (сжатие и распрямление "пружины")

$$2\tau_\Gamma = g_\tau \left(\frac{v}{c}\right)^{0,8} \frac{r_{ш}}{v}, \quad (9)$$

где g_τ и g_r — безразмерные коэффициенты порядка 1 (их точные значения равны $g_r = 0,9731$; $g_\tau = 6,4034$); $c = \sqrt{E/\rho}$ — продольная скорость звука в материале шаров; E — модуль Юнга; ρ — плотность (для железа $c = 5 \cdot 10^3$ м/с). Заметим, что это приближение весьма грубое, так как среднее за время удара нормальное напряжение $\bar{\sigma} = \frac{mv}{\pi r_\Gamma^2 \cdot 2\tau_\Gamma} \approx E \left(\frac{v}{c}\right)^{0,4}$ превышает

предел упругости уже при скоростях $v \sim 0,5$ м/с. То же самое относится и к оценке касательных напряжений при учете вращения шаров и трения.

Сами по себе нецентральные или скользящие удары нарушают справедливость формул Герца (8), (9), в которых вместо v используется нормальная составляющая относительной скорости v_n . Из-за частичной неупругости удара время контакта увеличивается, а размер площадки меняется. В работе [6] предлагается выражение для пластической деформации порошка в области контакта, из которого вытекает максимальный радиус площадки

$$r = \left(\frac{v}{c_0}\right)^{0,5} r_{ш}, \quad \text{где } c_0 = \sqrt{\frac{H_V}{\rho}}; \quad H_V \text{ — твердость покрывающего шары порошка по Виккерсу; } \rho \text{ — плотность шаров.}$$

Поскольку $E/H_V \approx 200$, то $r \approx 4r_\Gamma$, что значительно повышает интенсивность теплообмена между шарами и снижает их среднюю температуру, облегчая отвод тепла к стенке барабана. Заметим, однако, что использование при расчетах максимальной площади контакта πr_Γ^2 вместо

средней за время удара, частично компенсирует эти ошибки.

Поскольку формулы Герца необходимо обобщить на случай удара шара о стенку барабана, произведем грубый расчет параметров такого упругого удара. Пусть шар радиуса $r_{ш}$ вминается в стенку барабана радиуса $R_{б1}$ на величину x . В горизонтальном сечении радиус контакта $r_1 = \sqrt{2x/\gamma_1}$, где $\gamma_1 = 1/r_{ш} - 1/R_{б1}$. В вертикальном сечении, где радиус цилиндрической стенки барабана равен бесконечности, соответствующая разность кривизн $\gamma_2 = 1/r_{ш}$, тогда как радиус площадки контакта $r_2 = \sqrt{2x/\gamma_2}$. Эллиптическая контактная имеет

площадь $S = \pi r_1 r_2 = 2\pi x/\bar{\gamma}$, где $\bar{\gamma} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$. В случае столкновения двух шаров одинакового радиуса $\bar{\gamma} = \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_0 = 1/r_{ш} - (-1/r_{ш}) = 2/r_{ш}$. Итак, деформация шара $\varepsilon = x/2r_{ш}$, а уравнение движения $m\ddot{x} = -ES\varepsilon$, или $\ddot{x} = -Ax^2$, где

$A = \frac{3}{4} \frac{c^2}{r_{ш}^4 \bar{\gamma}}$. Вводя $y = \dot{x}$, получим $dy = -Ax^2 dt$,

$dx = y dt$, откуда $y dy = -Ax^2 dx$, т. е. $y^2 = v^2 - \frac{2}{3} Ax^3$. В точке останова шара при $y = 0$ имеем

$x_{\max} = \left(\frac{3}{2} \frac{v^2}{A}\right)^{1/3}$, откуда $r_{Г} = \sqrt{2x_{\max}/\bar{\gamma}} \sim \bar{\gamma}^{-1/3}$.

Время удара

$$2\tau_{Г} = 2 \int_0^{x_{\max}} \frac{dx}{y} = \sqrt{\frac{6}{Ax_{\max}}} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^3}}, \quad (10)$$

т. е. $2\tau_{Г} \sim \gamma^{1/3}$. При $\bar{\gamma} = \gamma_0$ имеем $r_{Г} = 1,26 \left(\frac{v}{c}\right)^{1/3} r_{ш}$ и $2\tau_{Г} = 4,44 \left(\frac{v}{c}\right)^{2/3} \frac{r_{ш}}{v}$, что в используемом грубом подходе соответствует формулам Герца (8), (9). Заметим, что

$$r_{Г}^2 \sqrt{2\tau_{Г}} \sim 1/\sqrt{\bar{\gamma}}. \quad (11)$$

Характерное время "диффузии", или растекания теплоты на расстояние $r_{Г}$ равно

$t = \frac{r_{Г}^2}{4D}$, где $D = \lambda/c_V$; λ — теплопроводность; c_V — объемная теплоемкость. Для железа $\lambda = 45$ Вт/(м·К); $c_V = 3,5 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К) в предположении, что молярная теплоемкость равна $3R$; R — газовая постоянная. Отсюда $\frac{t}{2\tau_{Г}} = \frac{v r_{ш}}{4D} \cong 30 \gg 1$ при $r_{ш} = 3$ мм и $v = 0,5$ м/с. Поэтому при рассмотрении переноса теплоты во время удара шары или шар и

стенку барабана можно рассматривать как приводимые в соприкосновение две толстые пластины с температурами T_1 и T_2 соответственно.

Компьютерное моделирование разогрева шаров выполнялось в предположении, что порции теплоты, выделяющиеся при соударении или перетекающие от шара к другому шару (или стенке), мгновенно растекаются по всему объему шара, приводя к равномерному его нагреву (охлаждению). Общее решение — суперпозиция решений однородного и неоднородного (с источниками теплоты в зоне контакта) уравнений теплопроводности. Решение однородного уравнения

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} T(x', 0) e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} dx', \quad (12)$$

где x — координата по нормали к площадке контакта (место и время начала контакта соответствуют $x = 0$ и $t = 0$); $T(x', 0) = T_2$ при $x < 0$ и T_1 при $x > 0$.

Поток теплоты через площадь S за время t от начала контакта

$$\Delta Q = -S\lambda \int_0^t \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} dt = S\Delta T \sqrt{\frac{c_V \lambda t}{\pi}}, \quad (13)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$.

При $S = \pi r_{Г}^2$; $\tau = 2\tau_{Г}$ получим

$$\Delta Q = \Delta T g_r^2 g_{\tau}^2 \sqrt{\pi c_V \lambda} r_{ш}^2 \left(\frac{v}{c}\right)^{1,2} \sqrt{\frac{r_{ш}}{v}} G, \quad (14)$$

где $G = 1$ в случае удара двух шаров, и, в силу (11), $G = 1/\sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{1-r_{ш}/R_{б1}}}$ при ударе шара о стенку. Из (14) следует важный вывод, что если \bar{T}' — средняя температура шаров в пристеночной области, $T_{ст}$ — температура внутренней стенки барабана, то тепловая мощность, передаваемая шарами стенке,

$$W_0 = k\Delta T, \quad (15)$$

где $\Delta T = \bar{T}' - T_{ст}$; \dot{N} — частота ударов всех шаров о стенку;

$$k = g_r^2 g_{\tau}^2 \sqrt{\pi c_V \lambda} \frac{r_{ш}^{2,5}}{c^{1,2}} \times \frac{\sqrt{2}}{\left(1 - \frac{r_{ш}}{R_{б1}}\right)^{0,25}} \langle v^{0,7} \rangle \dot{N}.$$

В предположении, что средняя температура пристеночных шаров \bar{T}' не отличается сильно от средней температуры всех шаров

\bar{T} , разогрев шаров во времени происходит по закону

$$c_0 \Delta \dot{T} = W_0 - k \Delta T, \quad (16)$$

где точка — производная по времени; c_0 — общая теплоемкость всех шаров, т. е. $c_0 = \frac{mN}{A} 3R$ (N — число шаров; R — газовая постоянная; A — атомная масса железа). Другими словами,

$$\Delta T = \frac{W_0}{k} (1 - e^{-t/\tau}), \quad (17)$$

где $\tau = c_0/k$ — характерное время разогрева (порядка 1 мин).

Равновесная (конечная) средняя температура шаров $\bar{T} = T_{ст} + W_0/k$. Заметим, что при неупругом ударе двух шаров или столкновении шара со стенкой выделяемая теплота поровну делится между участниками столкновения, изготовленными из одинакового материала. Поэтому $W_0 = W - W_{ст}/2$, где W — общая энергонапряженность (потери энергии внутри барабана в единицу времени в результате неупругих столкновений); $W_{ст}$ — скорость потерь энергии при неупругих столкновениях шаров со стенкой.

При стационарном режиме (когда разогрев шаров и внутренней стенки барабана уже произошел), тепловой поток через цилиндрическую стенку равен W , откуда

$$T_{ст} = T_B + \frac{W \ln(R_{62}/R_{61})}{4\pi r_{ш} \lambda}, \quad (18)$$

где T_B — температура охлаждающей воды, равная температуре внешней стенки барабана; $2r_{ш}$ — высота цилиндра, т. е. одного шарового слоя, так как модель плоская. Обычно перепад температур на внутренней и внешней стенках барабана $T_{ст} - T_B$ составляет несколько градусов.

Во время удара шаров происходит также быстрый локальный разогрев области у поверхности шара, примыкающей к точке контакта. Размер этой области, или толщина нагреваемого приповерхностного участка шара, равна пути диффузии теплоты за время удара $2\tau_\Gamma$, т. е. $x_D \cong \sqrt{4D2\tau_\Gamma} \cong 4$ мкм и практически не зависит от скорости соударения v , так как $x_D \sim v^{-0,1}$. Решение неоднородного уравнения теплопроводности

$$\Delta T(x, t) = \frac{1}{c_V} \int_0^t \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{e^{-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}}}{\sqrt{4\pi D(t-t')}} q(x', t'), \quad (19)$$

где $q(x', t')$ — объемно-временная плотность источников теплоты. При быстром локализованном ударе $q(x', t') \cong \frac{\Delta Q}{S} \delta(x') \delta(t')$, где ΔQ — выделяющаяся при ударе теплота (потеря кинетической энергии шарами); $S = \pi r_\Gamma^2$, откуда для времени t большего или равного времени окончания удара $t_0 = 2\tau_\Gamma$ имеем:

$$\Delta T(x, t) = \frac{\Delta Q}{\pi r_\Gamma^2} \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{4\pi \lambda c_V t}}. \quad (20)$$

Наибольший разогрев происходит при $x = 0$, а поскольку при $0 \leq t \leq t_0$ в (20) следует заменить ΔQ на $\Delta Q' = \Delta Q \frac{t}{t_0}$, то максимум разогрева соответствует моменту окончания удара $t = t_0$ (в дальнейшем источники тепла прекращают действие). Поэтому

$$\Delta T_{\max} = \Delta T(0, t_0) = \frac{\Delta Q}{\pi r_\Gamma^2} \frac{1}{\sqrt{4\pi \lambda c_V t_0}}. \quad (21)$$

Для локального разогрева в [8] получено аналогичное выражение $\Delta T = F \sqrt{\frac{t_0}{\pi \lambda c_V}}$ через плотность теплового потока в направлении каждого из двух шаров $F = \frac{\Delta Q}{2\pi r_\Gamma^2 t_0}$, но в предположении $F = E \frac{v^2}{c}$; $t_0 = \frac{4r_{ш}}{c}$ (E — модуль Юнга).

Из (20) видно, что нагрев симметричен по обе стороны площадки контакта, т. е. не меняется при изменении знака x . Таким образом, если материал (теплопроводность, теплоемкость) участников столкновения одинаков, выделяемая при ударе теплота поровну распределяется между ними. В действительности, поскольку шары и стенка барабана покрыты слоем компактированного порошка толщиной ~ 100 мкм (при соотношении массы шаров и порошка 1 : 10), параметры λ и c_V в (20) следует относить к порошку, а не шарам.

Вычисления проводились в предположении $g_\tau = 1$ и $g_r = 1$. При используемых нами параметрах обработки (см. рис. 1) средний на удар локальный разогрев составляет несколько десятков градусов, тогда как его абсолютный максимум ~ 150 °С. Время растекания теплоты по шару диаметром $2r_{ш} = 3$ мм равно приблизительно $r_{ш}^2/D \sim 0,01$ с. Средний разогрев шара в результате одного соударения ~ 0,001 °С, тогда как число соударений шара

с другими шарами и стенкой — от нескольких тысяч до десятков тысяч в секунду. В таких условиях можно считать, что температура шара практически постоянна по всему его объему. Температура различных шаров, как показывает расчет, также почти совпадает (среднеквадратичное отклонение от средней температуры $\sim 2^\circ\text{C}$). Высокая частота ударов, незначительность разогрева в результате единичного удара и быстрота растекания теплоты по шару оправдывают допущение о том, что выделяющаяся при ударе теплота усваивается всем объемом шара практически мгновенно, приводя к равномерному его разогреву.

Результаты и их обсуждение

Исследование характера движения шаров и расчет их температуры с использованием компьютерного моделирования. Численные расчеты энергонапряженности двухмерной планетарной мельницы находятся в относительно хорошем соответствии с выражением, приведенным в [1], упрощенная форма которого при $r_{\text{ш}} \ll R_{61}$ имеет вид:

$$W \equiv \varphi_{\text{ш}}(2\pi)^2 N m v_{\text{в}}^3 R^2 (1 + R_{61}/R)^2, \quad (22)$$

где $\varphi_{\text{ш}}$ — коэффициент, учитывающий падение энергонапряженности по мере приближения коэффициента заполнения барабана шарами к 1; N — число шаров (остальные величины описаны выше). По результатам моделирования оказалось, что для R/R_{61} близкого к 1,3 формула (22) корректна с точностью до множителя от 1,2 до 1,8. Однако эта формула не раскрывает физический механизм потерь энергии.

Согласно результатам моделирования при низких коэффициентах заполнения (до 0,3) диссипация энергии в планетарной мельнице снижается на порядок при "выключении" силы трения, т. е. если принять $f = 0$. Другими словами, около 90 % энергопотерь обеспечивается за счет трения. Зависимость энергонапряженности от коэффициента трения иллюстрируется рис. 2. Как можно видеть, рост энергонапряженности прекращается при коэффициенте трения $f > 0,2 \dots 0,4$. Влияние трения на энергонапряженность имеет не прямой, а опосредованный характер. В формулах [5, 7] для ΔE можно разделить нормальный и тангенциальный вклады ΔE_n и ΔE_τ (в предположении $E_n = \frac{m}{2} v_n^2$, $E_\tau = \frac{m}{2} v_\tau^2 + \frac{I}{2} \omega^2$). При этом ΔE_n учитывает потери энергии при центральных ударах; ΔE_τ — при скользящих, или касательных ударах. В случае, когда в барабане много свободного места (низкие коэффициенты заполнения), ΔE_τ в несколько раз пре-

вышает ΔE_n , однако и ΔE_n снижается в несколько раз при "выключении" силы трения.

Последнее обстоятельство связано с тем, что механизм движения шаров отличается от описанного в [1]. Если в барабане находится только один шар, отрыва его от стенки вообще не происходит, со временем он занимает устойчивое положение на конце вектора псевдоотяжести \mathbf{R} , катясь при этом по стенке. Как показывает моделирование, отрыв шаров от стенки является сугубо кооперативным эффектом, возможным лишь при ненулевом коэффициенте трения. При наличии хотя бы небольшой неупругости лобового удара происходит быстрая "конденсация" шаров на стенку барабана, при этом они образуют плотное скопление на конце вектора \mathbf{R} . Когда большая груда шаров катится внутри барабана по его стенке, внешние шары совершают циркулирующее движение по периферии скопления, при этом за счет вращения соседних контактирующих шаров происходит закрутка верхних шаров и переброска их над скоплением на его противоположный край. При $f = 0$ закрутка и переброска шаров отсутствуют, что существенно снижает интенсивность лобовых ударов, т. е. ΔE_n , тогда как $\Delta E_\tau = 0$ в этом случае.

В случае больших коэффициентов заполнения (более 1/3) вклады ΔE_n и ΔE_τ приблизительно выравниваются и данный режим по мола может приводить к принципиально иному воздействию на порошок, поскольку при малых коэффициентах заполнения преобладает касательная составляющая воздействия, а при больших — нормальная. Соотношение нормальной и тангенциальной составляющих энергонапряженности при различных коэффициентах заполнения показано на рис. 3.

Формула (22) вовсе не учитывает такой важный параметр как коэффициент трения f . Кроме того, формула (22) справедлива в ограниченном диапазоне R/R_{61} . Когда это отношение превышает 3, поведение шаров резко меняется: они "растекаются" по стенке барабана слоем однородной толщины и находятся в состоянии покоя относительно барабана, т. е. перестают катиться по стенке. При этом энергонапряженность может падать практически до нуля. Аналогичный эффект достигается также увеличением радиуса шара $r_{\text{ш}}$ при обычно используемых $R/R_{61} \sim 1$ в случае больших коэффициентов заполнения, когда число шаров достаточно для образования хотя бы одной "оболочки" (полностью заполненного слоя), примыкающей к стенке барабана.

Результаты расчета температуры в планетарной мельнице представлены в виде графика зависимости от коэффициента заполнения на рис. 4 (соответствующее изменение энергонапряженности приведено на рис. 3). Как

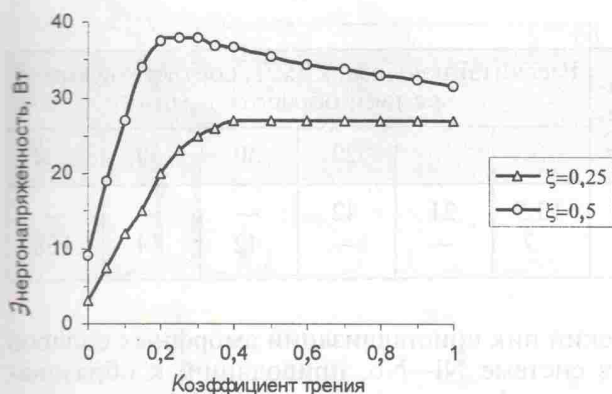


Рис. 2. Зависимость энергонапряженности от коэффициента трения при различных коэффициентах заполнения ξ

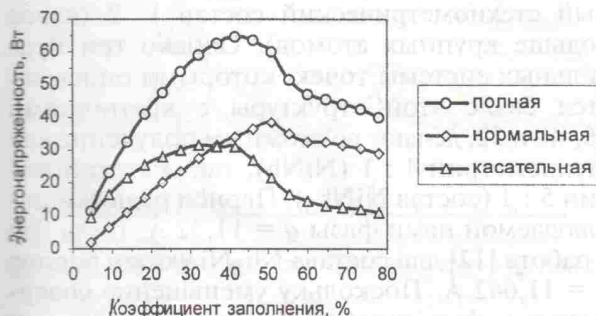


Рис. 3. Зависимость касательной и нормальной составляющих энергонапряженности от коэффициента заполнения



Рис. 4. Зависимость температуры от коэффициента заполнения барабана

следует из рис. 4, средняя температура шаров \bar{T} может достигать 400—500 °С при низких коэффициентах заполнения барабана шарами, тогда как разогрев становится незначительным ($\bar{T} \cong 80$ °С) при коэффициенте заполнения 80 %.

Механоактивационный синтез смеси порошков Ni и Nb. Механоактивация смеси порошков 50 % (ат.) Ni—50 % (ат.) Nb проводилась в водоохлаждаемой планетарной мельнице АГО-2У в атмосфере технически чисто-

го аргона. Геометрические размеры мельницы, а также скорость вращения водила указаны на рис. 1. Изменение энергонапряженности достигалось за счет изменения коэффициента заполнения (ξ) барабана шарами. В работе выполнено сравнение двух режимов с $\xi \cong 0,1$ и $0,6$, соответствующие им значения энергонапряженности составили 34,8 и 23,3 Вт/г.

Продукты механохимического синтеза исследовались методами рентгеноструктурного анализа. Съемка проводилась на автоматизированном дифрактометре с использованием монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Количественный фазовый анализ выполнялся методом аппроксимации экспериментального спектра линейной комбинацией теоретических спектров фаз и полиномиального фона [7], при этом теоретические спектры фаз рассчитывались по их кристаллографическим данным (пространственная группа, координаты атомов, периоды решеток). При анализе аморфно-кристаллических образцов в подгонку включался также экспериментальный спектр чистого аморфного эталона исследуемого состава. Для приведения экспериментального спектра аморфной фазы в соответствие с теоретически рассчитанными спектрами кристаллических фаз он домножался на коэффициент

$$R = \frac{1}{t_{\text{ам}}} \frac{\mu_{\text{ам}}}{\mu_{\text{эт}}} \frac{I_{\text{HKL}}^{\text{эт.теор}}}{I_{\text{HKL}}^{\text{эт.эксп}}}, \quad (23)$$

где $t_{\text{ам}}$ — экспозиция на точку съемки спектра аморфной фазы в секундах (все спектры представлены в виде набранных в точках съемки импульсов); $\mu_{\text{ам}}$ и $\mu_{\text{эт}}$ — линейные коэффициенты поглощения аморфной фазы и кинематического эталона; $I_{\text{HKL}}^{\text{эт.теор}}$ и $I_{\text{HKL}}^{\text{эт.эксп}}$ — теоретическая и экспериментальная интегральные интенсивности линии (HKL) кинематического эталона. В качестве аморфного эталона в работе использовалась смесь порошков Ni—Nb после 2 ч обработки при $\xi = 0,6$, а перевод экспериментальных единиц интенсивности в теоретические выполнялся по линии (111) кинематического эталона никеля. Кинематический эталон и аморфная фаза снимались в одинаковых условиях.

Для иллюстрации приведенного на рис. 4 графика изменения температуры, сравним фазовый состав смеси порошков 50 % (ат.) Ni—50 % (ат.) Nb после различного времени обработки для двух значений энергонапряженности, которая задавалась изменением коэффициента заполнения. В таблице приводятся соответствующие этим режимам рассчитанные значения энергонапряженности, температуры, а

№ режима	Массы порошка/шаров, г	Энергонапряженность, Вт/г	Коэффициент заполнения	Рассчитанная температура, °С	Рассчитанная доза, кДж/г, соответствующая времени обработки, мин					
					5	10	20	30	60	120
1	10/60	34,8	0,1	~440	10,5	21	42	—	—	—
2	30/40	23,3	0,6	~80	7	—	—	42	84	168

также время обработки и суммарная доза воздействия на порошок.

Как следует из представленных в таблице данных, режим обработки № 1 характеризуется более высокими значениями энергонапряженности и высоким значением температуры обработки. Однако для этого режима характерно также преобладание тангенциальной составляющей мощности (и скорости) над нормальной, что приводит к сильному истиранию шаров и сильному загрязнению продуктов реакции железом, что искажает результаты при долговременной обработке. Напротив, в "холодном" режиме № 2 энергонапряженность имеет более низкие значения, расчетная температура, соответствующая этому режиму, не превышает 80—100 °С.

Спектры, демонстрирующие ход механо-синтеза в смеси порошков при холодном режиме, представлены на рис. 5. Как и следовало ожидать для системы Ni—Nb продуктом синтеза является аморфная фаза, причем практически полный переход в аморфное состояние регистрируется после 120 мин обработки, соответствующих дозе около 170 кДж/г. При меньших временах обработки порошки представляют собой трехфазную смесь из аморфной фазы и исходных порошков никеля и ниобия, причем доля аморфной фазы монотонно возрастает с увеличением времени синтеза.

Иначе протекают превращения в "горячем" режиме (рис. 6). Конечное состояние (ему соответствует спектр на рис. 6, в) может быть описано, как двухфазное. Основной фазой (ее доля около 90 %) также является аморфная фаза, вторая фаза имеет кристаллическую структуру типа η -Ti₂Ni (или E9₃). В системе Ni—Nb фаза с такой структурой неоднократно наблюдалась при отогреве аморфных образцов [10, 11] и др. В работе [12] фаза с этой кристаллической структурой и составом Nb₅Ni была даже нанесена на стабильную диаграмму состояния, что в дальнейшем не получило подтверждения. Среди возможных причин ее появления часто упоминается стабилизация примесями металлоидов (С, N, O). В любом случае, множество исследователей подтверждает, что фаза со структурой типа Ti₂Ni образуется как первая кристаллическая фаза при отогреве аморфной фазы. Экзотермиче-

ский пик кристаллизации аморфных сплавов в системе Ni—Nb, приводящий к образованию η -фазы, лежит в интервале температур 510—730 °С [10].

Необходимо отметить, что фазы с такой структурой, как правило, имеют определенный стехиометрический состав 1 : 2 (вдвое больше крупных атомов). Однако три правильных системы точек, которыми описывается базис этой структуры с кратностями 16, 48 и 32, делают возможным получение как стехиометрии 1 : 1 (NiNb), так и стехиометрии 5 : 1 (состав NiNb₅). Период решетки наблюдаемой нами фазы $a = 11,32 \text{ \AA}$, тогда как в работе [12] для состава Nb₅Ni указан период $a = 11,642 \text{ \AA}$. Поскольку уменьшение содержания в фазе ниобия должно приводить к уменьшению периода решетки, то содержа-

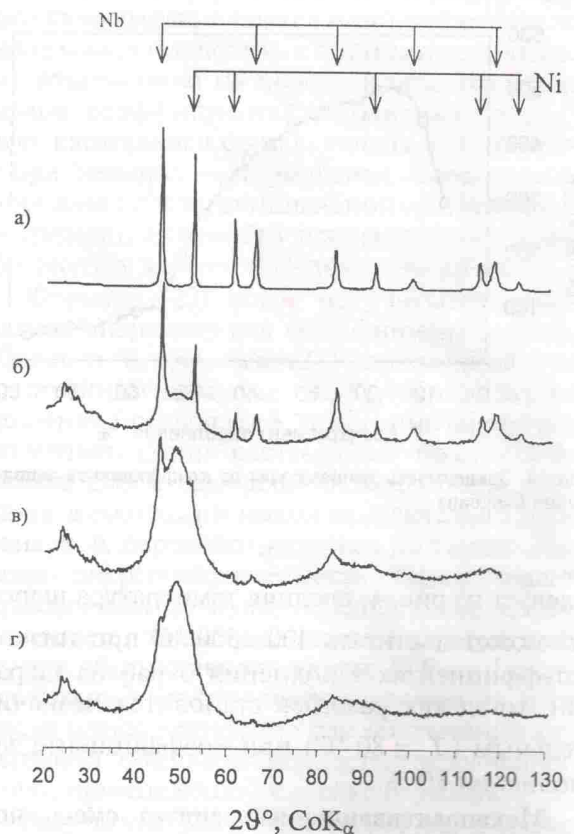


Рис. 5. Дифракционный спектр смеси порошков 50 % Ni + 50 % Nb после МА при соотношении масс шаров и порошка 30 : 400 в течение 5 (а), 30 (б), 60 (в), 120 мин (г)

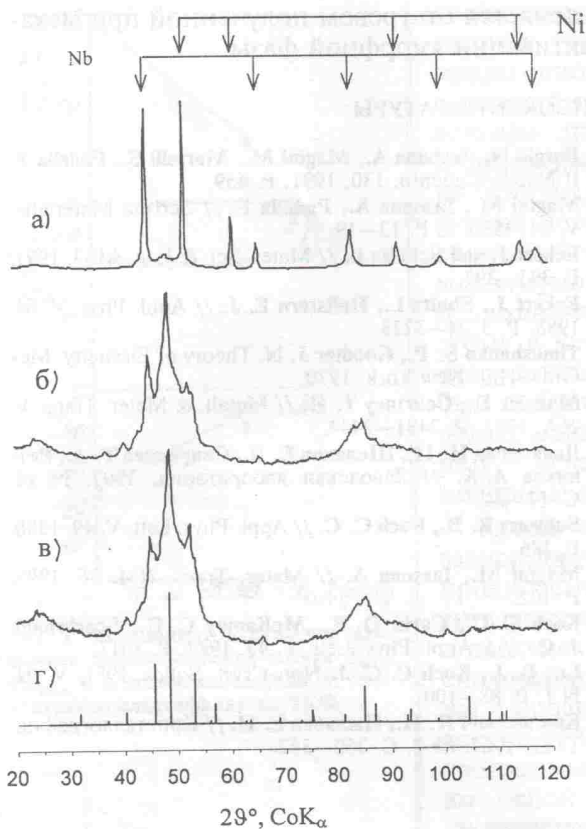


Рис. 6. Дифракционный спектр смеси порошков 50 % Ni + 50 % Nb после МА при соотношении масс шаров и порошка 10 : 60 в течение 5 (а), 10 (б), 20 мин (в) и штрих-рентгенограмма фазы NiNb со структурой типа Ti_2Ni и периодом $a = 11,32 \text{ \AA}$ (г)

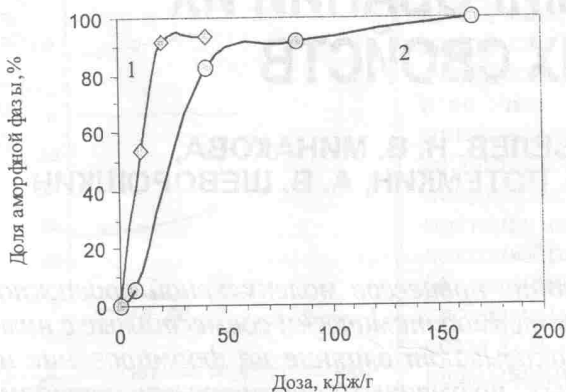


Рис. 7. Зависимость доли аморфной фазы от дозы обработки: 1 — режим № 1 ($\xi = 0,1$); 2 — режим № 2 ($\xi = 0,6$)

ние ниобия в наблюдаемой нами фазе должно быть меньше, чем в фазе Nb_5Ni [12]. Для определения точного состава наблюдаемой фазы был выполнен расчет спектров для η -фазы трех различных составов: Nb_5Ni , Nb_2Ni и $NbNi$ или, другими словами, с различным заполнением атомами Ni и Nb правильных систем точек данной структуры. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных интенсивностей наблюдается для состава NiNb (штрих-рентгенограмма для этой фазы с пе-

риодом $a = 11,32 \text{ \AA}$ приведена на рис. 6, г), что соответствует и составу исходной смеси порошков. Все это позволяет предположить, что образующаяся при данном режиме обработки фаза со структурой типа Ti_2Ni имеет состав NiNb.

Увеличение времени механоактивации смеси порошков не приводит к увеличению доли аморфной фазы, скорее ее количество несколько уменьшается и полная аморфизация в "горячем" режиме не наблюдается.

Подтвержденное моделированием предположение о достаточно высокой температуре шаров в барабане в процессе помола легко объясняет этот факт. В самом деле, при повышенной температуре происходит частичный отогрев полученной аморфной фазы, что и приводит к двухфазному состоянию. Рассчитанная температура $\sim 440 \text{ }^\circ\text{C}$ и известная из литературы температура начала кристаллизации аморфной фазы $\sim 510 \text{ }^\circ\text{C}$ находятся в удовлетворительном согласии, поскольку при расчете были сделаны довольно грубые допущения. Таким образом, мы полагаем, что получили экспериментальное подтверждение тому, что при малых коэффициентах заполнения порошок в рабочей камере нагревается до высокой температуры (около $500 \text{ }^\circ\text{C}$), которая может существенно влиять на продукты механохимического синтеза.

Учитывая выше сказанное, можно считать, что при обработке в режиме № 1 кристаллическая η -фаза образуется в результате отогрева (при кристаллизации) аморфной фазы. Следовательно, полноту протекания твердофазной реакции можно оценивать по отсутствию на дифрактограммах линий исходных порошков, а количество образующихся продуктов реакции определять как сумму объемных долей аморфной фазы и продукта ее распада — η -фазы. Тогда оказывается, что при более высокой энергонапряженности (режим № 1) полный переход в аморфное состояние происходит уже после 10 мин обработки, что соответствует дозе 21 кДж/г. В то же время при обработке в режиме № 2 (меньшая энергонапряженность) линии исходных порошков наблюдаются и после дозы 84 кДж/г. Тогда влияние энергонапряженности и дозы на скорость аморфизации можно представить рис. 7, из которого ясно видно значимое увеличение скорости аморфизации с ростом энергонапряженности.

Заключение

Анализ результатов компьютерного моделирования движения шаров в планетарной шаровой мельнице показал, что:

отрыв шаров от стенки барабана, приводящий к их взаимным соударениям, является кооперативным эффектом, возможным лишь при наличии трения;

соотношение нормальной и тангенциальной составляющих энергонапряженности зависит от коэффициента заполнения: при больших коэффициентах заполнения преобладает нормальная составляющая, т. е. лобовые удары, а при малых — тангенциальная или касательные удары. Вероятно, изменением коэффициента заполнения барабана можно влиять на продукты механохимического синтеза, а также на тип образующихся дефектов.

Предложен метод расчета температуры шаров с использованием компьютерного моделирования их движения в мельнице. Оказалось, что при малых коэффициентах заполнения (до ~0,3) температура шаров значительно выше, чем при больших (> 0,5), а стационарное значение температуры шаров достигается за время ~1 мин.

На примере механосинтеза аморфной фазы в системе Ni—Nb, выполненного в планетарном активаторе, подтверждена найденная расчетом зависимость температуры от коэффициента заполнения. Появление метастабильной фазы состава NiNb со структурой типа Ti_2Ni

объясняется отогревом полученной при механоактивации аморфной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burgio N., Iasonna A., Magini M., Martelli S., Padella F. // Nuovo Cimento. 130. 1991. P. 459.
2. Magini M., Iasonna A., Padella F. // Scripta Materialia. V. 34. 1996. 1. P. 13—19.
3. Eckert J. and Schultz L. // Mater. Sci. & Eng. A133. 1991. P. 393—397.
4. Eckert J., Shultz L., Hellstern E. J. // Appl. Phys. V. 64. 1988. P. 3224—3228.
5. Timoshenko S. P., Goodier J. N. Theory of Elasticity. McGraw-Hill. New York. 1970.
6. Maurice D., Courtney T. H. // Metall. & Mater. Trans. V. 26A. 1995. P. 2431—2444.
7. Дьяконова Н. П., Шелехов Е. В., Свиридова Т. А., Резников А. А. // Заводская лаборатория. 1997. № 10. С. 17—24.
8. Schwarz R. B., Koch C. C. // Appl. Phys. Lett. V. 49. 1986. P. 146.
9. Magini M., Iasonna A. // Mater. Trans. JIM. 36. 1995. P. 102.
10. Koch C. C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J. O. // J. Appl. Phys. Lett. V. 43. 1983. P. 1017.
11. Lee P. J., Koch C. C. J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 94. N 1. P. 88—100.
12. Крипакевич П. И., Пылаева Е. Н. // Кристаллография. Т. 12. 1967. № 2. С. 350—352.

УДК 678.01.53

РОЛЬ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ РАЗНЫХ КЛАССОВ В ФОРМИРОВАНИИ ИХ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ, Е. Н. ЗАДОРИНА, А. Ю. ШЕВЕЛЕВ, Н. В. МИНАКОВА,
Е. М. КУЛИШОВА, Ю. А. КОМИССАРОВ, А. В. ПОТЕМКИН, А. В. ШЕВОРОШКИН
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Рассматриваются результаты исследования процессов молекулярной подвижности в полимерных системах, содержащих термодинамически совместимые с ними низкомолекулярные вещества, которые оказывают влияние на формирование их физических свойств. На основании данных, полученных современными методами релаксационной спектроскопии, проанализировано влияние вида и концентрации различных пластификаторов на изменение разных параметров максимумов диэлектрических и механических потерь. Рассмотрено влияние физической модификации пластифицированных полимерных систем посредством их термообработки на характер изменения их дебаевских релаксационных спектрограмм.

Одним из широко применяемых способов физической модификации полимерных материалов является их молекулярная пластификация. Введение пластификаторов — низкомолекулярных веществ, термодинамически совместимых с полимером, — изменяет весь комплекс

физических свойств исходных полимеров. Понижаются температура хрупкости, стеклования и текучести, что приводит к расширению температурной области высокоэластического состояния, повышению морозостойкости; существенно облегчается переработка полимеров. Механизмы и количест-

венные закономерности пластификационных эффектов изучались В. А. Каргиным, П. В. Козловым, С. Н. Журковым, Г. Канигом и др. Однако точно предсказать поведение пластифицированного полимерного материала в условиях эксплуатации или переработки и научно обоснованно вы-