

Лузан С.О.

Сідашенко О.І.

Лузан А.С.

Петренко Д.М.

Харківський національний технічний
університет сільського господарства імені
Петра Василенка
м.Харків, Україна,
E-mail:khadi.luzan@gmail.com

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПОДРІБНЕННЯ І
МЕХАНОАКТИВАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
НАПЛАВЛЕННЯ І ГАЗОТЕРМІЧНОГО
НАПИЛЕННЯ**

УДК 621.793.7

Лузан С.О., Сідашенко О.І., Лузан А.С., Петренко Д.М. «Теоретичні основи подрібнення і механоактивації матеріалів для наплавлення і газотермічного напилення»

Одним з нових напрямків в отриманні композиційних матеріалів є застосування механічної активації компонентів суміші перед СВС-процесом. Дана операція дозволяє зробити взаємоподрібнення вихідних порошків і сформувані композиційні частинки з рівномірним розподілом вихідних реагентів за обсягом, а також знижує тепловтрати при синтезі, підвищує активність системи і гомогенність продукту горіння, сприяє утворенню нанорозмірних синтезованих включень в обсязі матриці. Процес подрібнення розглядається у фізиці руйнувань, як руйнування твердих тіл послідовною серією механічних впливів. Завданням теорії подрібнення є встановлення взаємозв'язку між дисперсністю порошку, фізико-хімічними і механічними властивостями частинок, витратами енергії і параметрами млинів. Кінцева мета досліджень в області тонкого подрібнення – пророкування результату диспергування матеріалів різних властивостей, тобто створення тонкодисперсних частинок з високою питомою поверхнею при мінімальній кількості експериментальних робіт по їх подрібненню. Проаналізована кінетична концепція міцності твердих тіл, яка довела, що руйнування – це термодинамічний процес, і дозволила прогнозувати руйнування на мікро- та макрорівні, а також двостадійна модель руйнування гетерогенних матеріалів, що базується на кінетичній моделі міцності. Розглянуто питання подрібнення – процесу руйнування шматків твердого матеріалу при критичних внутрішніх напруженнях, створюваних в результаті якого-небудь навантаження і які перевищують відповідну межу міцності. Подрібнення ділять на дроблення і помел, а машини, які застосовуються для цих цілей, називаються дробарками і млинами. Основною характеристикою процесу подрібнення є ступінь подрібнення. Проаналізовано фізику процесу механоактивації неорганічних матеріалів. Механоактивація – процес утворення хімічно активної речовини шляхом механічного подрібнення. Механохімічна активація твердих тіл вивчає комплекс взаємопов'язаних явищ і процесів, що протікають при механічному впливі на тверде тіло, як в момент механічної обробки, так і в її результаті. Боуден і Тейбор запропонували модель "гарячих точок" для пояснення механічного ініціювання хімічних реакцій. Вони виявили, що в процесі тертя за 10^{-3} - 10^{-4} с. температура підвищується до 1000 К, і що саме це є причиною механічного індукування хімічних реакцій. В процесі механоактивації значну роль відіграють властивості самих матеріалів. Аморфізація поверхні, в першу чергу, спостерігається для матеріалів з високою твердістю і крихкістю, таких як корунд, кварц і т.д. Енергія, яка до них підводиться, не встигає розсіюватися. Система змушена значну її частину акумулювати в собі на створення внутрішніх дефектів. Для механоактивації матеріалів для наплавлення і напилення найбільше застосування отримали кульові млини, що представляють собою циліндричний барабан, закритий з торців, усередині якого містяться кулі і оброблюваний матеріал. В даний час активно розвивається метод механоактивованого високотемпературного синтезу при якому на першому етапі реакційну суміш обробляють протягом порівняно короткого часу в апараті-активаторі і потім використовують як прекурсор для СВС. Встановлено, що механоактивація розширює можливості проведення реакцій в саморозповсюджуваному режимі в концентраційних областях, де традиційний СВС не вдавалося реалізувати ні за яких умов. Процес механоактивації необхідний для ініціювання реакцій горіння низькокалорійних систем, в яких він може використовуватися замість попереднього підігріву. На основі аналізу сучасних уявлень про механізм руйнування твердих матеріалів, закономірностей подрібнення сумішей різноміцних матеріалів, процесу механоактивації матеріалів обґрунтовано актуальність проведення досліджень по створенню композиційних матеріалів із застосуванням СВС-процесу.

Ключові слова: руйнування, подрібнення, композиційний матеріал, СВС-процес, механоактивація.

Лузан С.А., Сидашенко А.И., Лузан А.С., Петренко Д.М. «Теоретические основы измельчения и механоактивации материалов для наплавки и газотермического напыления»

Одним из новых направлений в получении композиционных материалов является применение механической активации компонентов смеси перед СВС-процессом. Данная операция позволяет сделать взаимное измельчение исходных порошков и сформировать композиционные частицы с равномерным распределением исходных реагентов по объему, а также снижает теплотери при синтезе, повышает активность системы и гомогенность продукта горения, способствует образованию синтезированных наноразмерных включений в объеме матрицы. Процесс измельчения рассматривается в физике разрушений, как разрушение твердых тел последовательной серией механических воздействий. Задачей теории измельчения является установление взаимосвязи между дисперсностью порошка, физико-химическими и механическими свойствами частиц, затратами энергии и параметрами мельниц. Конечная цель исследований в области тонкого измельчения – предсказание результата диспергирования материалов разных свойств, то есть создания тонкодисперсных частиц с высокой удельной поверхностью при минимальном количестве экспериментальных работ по их измельчению. Проанализирована кинетическая концепция прочности твердых тел, которая доказала, что разрушение – это термодинамический процесс, и позволила прогнозировать разрушения на микро- и макроуровне, а также двухстадийная модель разрушения гетерогенных материалов, основанный на кинетической модели прочности. Рассмотрены вопросы измельчения – процесса разрушения кусков твердого материала при критических внутренних напряжениях, создаваемых в результате какого-либо нагружения и превышающих соответствующий предел прочности. Измельчение делят на дробление и помол, а машины, применяемые для этих целей, называются дробилками и мельницами. Основной характеристикой процесса измельчения является степень измельчения. Проанализирована физика процесса механоактивации неорганических материалов. Механоактивация – процесс образования химически активного вещества путем механического измельчения. Механохимическая активация твердых тел изучает комплекс взаимосвязанных явлений и процессов, протекающих при механическом воздействии на твердое тело, как в момент механической обработки, так и в ее результате. Боуден и Тейбор предложили модель "горячих точек" для объяснения механического инициирования химических реакций. Они обнаружили, что в процессе трения за 10^{-3} - 10^{-4} с. температура повышается до 1000 К, и что именно это является причиной механического индуцирования химических реакций. В процессе механоактивации значительную роль играют свойства самих материалов. Аморфизация поверхности, в первую очередь, наблюдается для материалов с высокой твердостью и хрупкостью, таких как корунд, кварц и т. д. Энергия, которая к ним подводится, не успевает рассеиваться. Система вынуждена значительную ее часть аккумулировать в себе на создание внутренних дефектов. Для механоактивации материалов для наплавки и напыления наибольшее применение получили шаровые мельницы, представляющие собой цилиндрический барабан, закрытый с торцов, внутри которого помещаются шары и обрабатываемый материал. В настоящее время активно развивается метод механоактивированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при котором на первом этапе реакционную смесь обрабатывают в течение сравнительно короткого времени в аппарате-активаторе и затем используют как прекурсор для СВС. Установлено, что механоактивация расширяет возможности проведения реакций в самораспространяющемся режиме в концентрационных областях, где традиционный СВС не удавалось реализовать ни при каких условиях. Процесс механоактивации необходим для инициирования реакций горения низкокалорийных систем, в которых он может использоваться вместо предварительного подогрева. На основе анализа современных представлений о механизме разрушения твердых материалов, закономерностей измельчения смесей разнопрочных материалов, процесса механоактивации материалов обоснована актуальность проведения исследований по созданию композиционных материалов с применением СВС-процесса.

Ключевые слова: разрушение, измельчение, композиционный материал, СВС-процесс, механоактивация.

Luzan S., Sidashenko A., Luzan A., Petrenko D. «Theoretical bases of milling and mechanical activation of materials for surfaces and gas-term sprays»

One of the new directions in the production of composite materials is the use of mechanical activation of the components of the mixture before the SHS process. This operation allows you to make mutual grinding of the initial powders and form composite particles with a uniform distribution of initial reagent volume, and reduces heat loss during the synthesis, increases the activity of the system and the homogeneity of the product of combustion, contributes to the formation of synthesized nanoscale inclusions in the volume of the matrix. The grinding process is considered in the physics of destruction, as the destruction of solids by a series of mechanical actions. The aim of the grinding theory is to establish the relationship between the dispersion of the powder, physical, chemical and mechanical properties of particles, energy costs and parameters of mills. The ultimate goal of research in the field of fine grinding is to predict the result of dispersion of materials of different properties,

that is, the creation of fine particles with a high specific surface area with a minimum amount of experimental work on their grinding. The kinetic concept of strength of solids, which proved that the destruction is a thermodynamic process, and allowed to predict the destruction at the micro-and macro-level, as well as a two-stage model of destruction of heterogeneous materials, based on the kinetic model of strength. The problems of grinding - the process of destruction of pieces of solid material at critical internal stresses generated as a result of any load and exceeding the corresponding strength parameters. Grinding is divided into crushing and grinding, and the machines that are used for this purpose are called crushers and mills. The main characteristic of the grinding process is the degree of grinding. The physics of the process of mechanical activation of inorganic materials is analyzed. Mechanoactivation is the process of formation of a chemically active substance by mechanical grinding. Mechanochemical activation of solids studies a complex of interrelated phenomena and processes occurring during mechanical action on a solid body, both at the time of machining and as a result. Bowden and Tabor proposed a "hot spot" model to explain the mechanical initiation of chemical reactions. They found that in the process of friction by 10^{-3} - 10^{-4} s. the temperature rises to 1000 K, and this is the cause of mechanical induction of chemical reactions. In the process of mechanical activation, the properties of the materials themselves play a significant role. Amorphization of the surface is primarily observed for materials with high hardness and brittleness, such as corundum, quartz, etc. the Energy that is supplied to them does not have time to dissipate. The system is forced to accumulate a significant part of it to create internal defects. For mechanical activation of materials for surfacing and spraying, ball mills, which are a cylindrical drum closed from the ends, inside which the balls and the processed material are placed, are most used. Currently, the method of mechanoactivated self-propagating high-temperature synthesis is actively developed in which at the first stage the reaction mixture is treated for a relatively short time in the activator apparatus and then used as a precursor for SHS. It is established that mechanoactivation extends the possibility of reactions in the self-propagating mode in the concentration areas where the traditional SHS could not be implemented under any conditions. The process of mechanical activation is necessary to initiate combustion reactions of low-calorie systems in which it can be used instead of preheating. Based on the analysis of modern ideas about the mechanism of destruction of solid materials, the laws of grinding mixtures of different materials, the process of mechanical activation of materials, the relevance of research on the creation of composite materials using SHS-process.

Keywords: destruction, shredding, composite material, SVS-process, mechanoactivation.

Актуальність

Створення нових композиційних матеріалів, що забезпечують підвищення довговічності і надійності різних деталей машин і механізмів в умовах інтенсивного зносу, впливу високих напруг, температур, агресивних середовищ – важлива народногосподарська задача, при цьому облік факторів енерго- і ресурсозаощадження є визначальним.

Одним з найбільш ефективних шляхів вирішення цієї проблеми є застосування технології високотемпературного синтезу (СВС). В даний час дана технологія отримала розвиток у передових зарубіжних країнах: США, Японії, Польщі, Китаї, Білорусі, РФ та інших.

Аналіз публікацій за темою дослідження

Технологія СВС є ефективним енерго- і ресурсозберігаючим методом отримання композиційних порошків [1]. Метод заснований на використанні екзотермічного ефекту реакцій взаємодії металів з вуглецем, кремнієм, бором, азотом та ін. Сутність процесу полягає в тому, що після локального ініціювання реакція протікає у вузькій зоні – хвилі горіння, яка переміщується по виробу за рахунок теплопередачі. В якості реагентів застосовуються суміші наступних елементів: металів з неметалами, металів з металами, неметалів з неметалами або їх з'єднань, що виділяють при взаємодії велику кількість тепла.

Одним з нових напрямків в отриманні композиційних матеріалів є застосування механічної активації компонентів суміші перед СВС-процесом. Дана операція дозволяє зробити взаємоподрібнення вихідних порошків і сформувати композиційні частинки з рівномірним розподілом вихідних реагентів за обсягом, а також знижує тепловтрати

при синтезі, підвищує активність системи і гомогенність продукту горіння, сприяє утворенню нанорозмірних синтезованих включень в обсязі матриці [2].

Процес подрібнення розглядається у фізиці руйнувань, як руйнування твердих тіл послідовною серією механічних впливів [3]. Завданням теорії подрібнення є встановлення взаємозв'язку між дисперсністю порошку, фізико-хімічними і механічними властивостями частинок, витратами енергії і параметрами млинів. Всі ці відомості необхідні для оптимізації процесу подрібнення і вдосконалення конструкцій млинів. Кінцева мета досліджень в області тонкого подрібнення – пророкування результату диспергування матеріалів різних властивостей, тобто створення тонкодисперсних частинок з високою питомою поверхнею при мінімальній кількості експериментальних робіт по їх подрібненню.

В кінці минулого століття С.І. Журковим була запропонована кінетична концепція міцності твердих тіл, яка довела, що руйнування – це термодинамічний процес, і дозволила прогнозувати руйнування на мікро-та макрорівні.

Раніше руйнування зразка при одноосьовому розтягуванні можна було передбачити з логарифмічною точністю за рівнянням, що описує довговічність:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma/kT) \quad (1)$$

де σ – механічне напруження,

T – температура зразка,

U_0 – енергія активації процесу руйнування,

τ_0 – період міжатомних коливань,

k – коефіцієнт Больцмана,

γ – параметр, пов'язаний з властивостями матеріалу.

Однак, завдяки експериментальному вивченню кінетики накопичення і розвитку субмікроскопічних тріщин дослідження кінетики процесу руйнування на атомному і мікроскопічному рівні просунулося вперед. Так методом малокутового рентгенівського розсіювання можна було вирахувати розміри тріщин і їх концентрацію. Пізніше в роботах В.С. Куксенко і В.П. Тамужа [4] було встановлено, що розміри початкових мікротріщин обумовлені структурою матеріалу, яка як формує локальні перенапруження, так і обмежує їх зростання на кордонах гетерогенності. На основі подальших досліджень були зроблені два важливих висновки про швидкість накопичення тріщин і характер передрозривної концентрації мікротріщин. Показано, що кінетика накопичення мікротріщин визначає довговічність навантаженого зразка, і рівняння швидкості накопичення мікротріщин (\dot{C}) має подібний з (1) вид:

$$\dot{C} = \dot{C}_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma/kT) \quad (2)$$

Визначальну роль в руйнуванні матеріалів грає передрозривна концентрація мікротріщин, яка не залежить від режиму навантаження, а залежить тільки від розмірів утворюваних мікротріщин. Ця концентрація може приймати великі значення при переході від руйнувань на мікрорівні до руйнувань на макрорівні.

В результаті статистичних узагальнень в відділі фізики міцності ФТІ ім. А.Ф. Іоффе РАН була запропонована і розвинена двостадійна модель руйнування гетерогенних матеріалів, що базується на кінетичній моделі міцності. Головна гіпотеза моделі полягала в тому, що тріщини накопичуються на першій стадії і потім прискорено розвиваються на другій заключній стадії. Модель була заснована на фізично обґрунтованих умовах прогнозування руйнування, апробованих на різних об'єктах з використанням акустичної та сейсмічної емісії [5]. На першій стадії відбувається накопичення одиночних стабільних мікротріщин у всьому обсязі тіла, що через флуктуації концентрації тріщин призводить до утворення комплексів кластерів близько розташованих тріщин, здатних до взаємодії, злиття і формуванню вогнища руйнування. На другій стадії відбувається локалізований розвиток вогнища

руйнування, в результаті чого з'являється магістральна тріщина, і зразок руйнується.

Крім моделі руйнування авторами [4] був виведений концентраційний критерій $k = r_i/L$, де L – розмір утворюваних тріщин, r_i – середня відстань між тріщинами. Цей критерій визначає перехід від однієї стадії до другої. Встановлено, що активне утворення починається при $k \approx 3$.

На більш глибоке розуміння фізики руйнування вплинув також концентраційний критерій Бовенко В.Н. [6]. Відповідно до моделі деформованого твердого тіла по В.Н. Бовенко передруйнівний стан включає три стадії: стаціонарну – квазіперіодичні релаксаційні (розривні) коливання, прискорену – стохастичні автоколивання і третю нестійку – авторезонансні коливання.

Причому, співвідношення між тривалістю стадій виглядають як $t_1 : t_2 : t_3 = 1 : 10^{-3} : (10^{-12} - 10^{-6})$, тобто тривалість t_1 стаціонарної стадії, що характеризує ресурс довговічності матеріалу при статичних випробуваннях, приблизно на три порядки перевищує загальну тривалість двох інших стадій (t_2 і t_3). Зазначені стадії протікають неодноразово і кожного разу усі фізико-механічні властивості контролюються дискретно-хвильовим критерієм мікроруйнування B_λ . Для більшості твердих тіл B_λ знаходиться в інтервалі від 2,1 до 3,1. Якщо $B_\lambda > 2,1 \dots 3,1$, навантажене тіло знаходиться в стійкому стані, якщо $B_\lambda \leq 2,1 \dots 3,1$, то релаксаційні автоколивання атомів призводять навантажену систему до руйнування. При цьому характерні розміри утворюваних фрагментів кратні величині інваріантності мікроруйнування твердих тіл B_λ . Встановлено, що гранулометричні характеристики продуктів подрібнення в діапазоні розмірів частинок від $10^{-5} - 10^{-1}$ м підкоряються геометричній прогресії для ряду переважних розмірів частинок d_k/d_{k-1} , і знаменником прогресії служить величина дискретно-хвильового критерію мікроруйнування, тобто практично d_k/d_{k-1} кратні величині $B_\lambda = \lambda_B / \langle a \rangle = 2,6 \pm 0,5$. З цього випливає, що фрактальна розмірність диспергованого продукту пов'язана з дискретно-хвильовим критерієм руйнування в згоді з автоколивальною концепцією передруйнування.

На підставі викладеного можна зробити висновок, що дискретно-хвильовий критерій мікроруйнування B_λ дозволяє здійснювати оцінку основних технологічних показників диспергування: співвідношення розмірів переважних фракцій гранулометричних характеристик, питомої поверхні подрібненого продукту і ступеня подрібнення.

Подрібненням називають процес руйнування шматків твердого матеріалу при критичних внутрішніх напруженнях, створюваних в результаті якого-небудь навантаження і які перевищують відповідну межу міцності. Напруження в матеріалі можуть створюватися механічними навантаженнями, температурними впливами, ультразвуковими коливаннями і ін. Найбільше вживання в сучасному виробництві мають механічні способи подрібнення. Подрібнення ділять на дроблення і помел, а машини, які застосовуються для цих цілей, називаються дробарками і млинами. Залежно від розмірів частинок продукту розрізняють такі види подрібнення: дроблення крупне ($d_k = 100 \dots 350$ мм), середнє ($d_k = 40 \dots 100$ мм), дрібне ($d_k = 5 \dots 40$ мм), помел грубий ($d_k = 0,1 \dots 5$ мм), середній ($d_k = 0,05 \dots 0,1$ мм), тонкий ($d_k = 0,001 \dots 0,05$ мм), надтонкий ($d_k < 0,001$ мм). Основною характеристикою процесу подрібнення є ступінь подрібнення, яка визначається співвідношенням середньозважених розмірів частинок матеріалу до і після подрібнення:

$$i = d_n/d_k \quad (3)$$

Ступінь подрібнення, що досягається на одній машині, для більшості видів дробильного обладнання не перевищує $3 \dots 7$. Тому для забезпечення $i = 30$ необхідно застосувати кілька стадій дроблення, наприклад: $i_1 = 3$, $i_2 = 3$, $i_3 = 4$. Тоді $i_0 = i_1 i_2 i_3 = 3 \cdot 3 \cdot 4 = 36$, тобто потрібно мінімум три стадії подрібнення.

Мета дослідження

Метою даної роботи є аналіз фізикопроектів руйнування твердих матеріалів, закономірностей подрібнення сумішей різноміцних матеріалів, процесу механоактивації неорганічних матеріалів для обґрунтування актуальності проведення досліджень по створенню композиційних матеріалів із застосуванням СВС-процесу.

Методичний підхід дослідження

В якості методичного підходу використана методологія наукового дослідження - теоретичний аналіз фізики процесів руйнування твердих матеріалів, дроблення, процесу механоактивації порошкових матеріалів і її вплив на проведення СВС-процесу.

Результати дослідження

Залежно від призначення і принципу дії в машинах для подрібнення можуть використовуватися різні види навантажень: розколювання (еквівалентно розтягання), розчавлювання (стиснення шматка), злам (вигин), стирання і удар (рис. 1).



Рис.1. Схеми навантажень при подрібненні.

Основне питання теорій подрібнення полягає у встановленні зв'язку між витратами енергії і розмірами кінцевих і початкових шматків матеріалу, їх формою, взаємним розташуванням, фізико-механічними властивостями і т.п. В зв'язку з численністю впливаючих факторів, існуючі теорії подрібнення характеризують енерговитрати в загальному вигляді з урахуванням лише найбільш важливих параметрів процесу і матеріалу.

Відповідно до гіпотези П. Ріттинґера робота при подрібненні матеріалу пропорційна площі новоствореної поверхні ΔF :

$$A = K_1 \Delta F \quad (4)$$

де K_1 – коефіцієнт пропорційності.

Величину ΔF можна виразити через початкові d_n і кінцеві d_k розміри шматків подрібнюваного матеріалу. Якщо припустити, що шматки мають форму куба з розміром ребер d_n до $d_k = d_n / i$ після подрібнення, то можна визначити:

$$\Delta F = F_k - F_n = 6i^3 \left(\frac{d_n}{i}\right)^2 - 6d_n^2 = 6d_n^2(i - 1). \quad (5)$$

При дробленні Q (m^3) матеріалу із середнім розміром шматків d_n загальне число частинок які подрібнюють дорівнює Q/d_n^3 , а робота дроблення відповідно до формули (4)

$$A = \frac{6K_1 Q_M (i-1)}{d_n} \quad (6)$$

При масі подрібнюваного матеріалу Q_M (кг)

$$A = \frac{6K_1 Q_M (i-1)}{(\rho d_n)} = K_R Q_M (i - 1) / d_n, \quad (7)$$

де ρ – щільність матеріалу;

K_R – коефіцієнт пропорційності між витраченою роботою і новоствореною

поверхнею.

Теорія Рітінгера не враховує зміни форми тіл при подрібненні. Внаслідок цього вона не придатна для опису процесів дроблення в випадках, коли готовий продукт має малу питому поверхню.

Кирпичов В.Л. (1874) і Ф. Кік (1885) встановили, що енергія, необхідна для однакової зміни форми подібних і однорідних тіл, пропорційна їх об'ємам, тобто:

$$A = K_2 d_n^3, \quad (8)$$

де k_2 – коефіцієнт пропорційності.

При подрібненні Q_m (кг) матеріалу із середнім розміром шматків d_n загальна кількість подрібнюваних шматків дорівнює $Q_m / (\rho d_n^3)$, відповідно, робота подрібнення:

$$A = K_2 Q_m / \rho, \quad (9)$$

де ρ – щільність шматка, кг/м^3 .

Розглянуті гіпотези подрібнення відображають лише частину складних процесів, що відбуваються при подрібненні.

Теорія Кирпичева-Кіка оцінює енергію, що витрачається на деформування матеріалу, і не враховує витрати на утворення нових поверхонь. Її доцільно застосовувати при великому і середньому дробленні, коли вплив новостворених поверхонь незначний. Теорія Рітінгера не враховує витрати енергії на пружну деформацію шматків. Вона найбільш застосовна при дрібному дробленні і помелі матеріалів.

Першими дослідженнями, присвяченими проблемі сухого (Холмса і Патчінга) і мокрого (Д.В. Фюрстенау) подрібнення сумішей різних мінералів, встановлено, що подрібнення кварцу і вапняку в суміші дає продукти, характеристики крупності яких до певної міри подібні характеристикам крупності, отриманим при роздільному подрібненні кожного мінералу. Згодом вивченням поведінки сумішей різних мінералів в кульових млинах займався ряд вчених (Т. Танака, Д. Келсалл, П. Халасьямані, П. Сомасундаран, А. Мюлар та ін.). При цьому методом оцінки параметрів характеристик крупності подрібнених продуктів показано, що кожен мінерал штучної суміші подрібнюється незалежно від присутності іншого і характеристика крупності кожного компонента відповідає рівнянню Годена-Андрєєва-Шумана незалежно від подрібнення компонента окремо або в суміші.

Своїми дослідженнями Л.Ф. Біленко [7] довів положення про незалежне подрібненні різномісних компонентів в суміші. Причому встановлено, що характеристика крупності компонента, подрібненого в домішки з іншим компонентом, залишається такою ж, як і при роздільному подрібненні його до тієї ж крупності. При подрібненні суміші різномісних матеріалів коефіцієнт випереджувального подрібнення, що показує ступінь попереднього помелу твердого компонента в схемі подрібнення двокомпонентних сумішей, не залежить від кількості твердої складової в суміші, а визначається тільки властивостями подрібнювальних матеріалів. При тонкому подрібненні корисних копалин різні по крупності фракції матеріалу поводяться по-різному. У зв'язку з цим, матеріал, що подається на подрібнення, можна розглядати як суміш різномісних матеріалів. На першому етапі відносно великий матеріал подрібнюється легше і вимагає менше енергії. Але при подрібненні часток меншого розміру, тобто при збільшенні сумарної поверхні дрібнодисперсної фази потрібно більше енергії для подрібнення частинок, спостерігається термодинамічна нерівновага двофазної системи, і сильніше виявляються сили коагуляції. Необхідно вивчити особливості тонкого подрібнення мінералів з позицій поведінки частинок різної крупності в процесі подрібнення.

Механоактивація – процес утворення хімічно активної речовини шляхом механічного подрібнення. Механохімічна активація твердих тіл вивчає комплекс

взаємопов'язаних явищ і процесів, що протікають при механічному впливі на тверде тіло, як в момент механічної обробки, так і в її результаті [8,9].

Боуден і Тейбор запропонували модель "гарячих точок" для пояснення механічного ініціювання хімічних реакцій. Вони виявили, що в процесі тертя за $10^{-3} - 10^{-4}$ с. температура підвищується до 1000 К, і що саме це є причиною механічного індуктування хімічних реакцій.

Відомо, що процес подрібнення в реальних умовах є дуже складним за сукупністю супроводжуваних явищ. В результаті диспергування матеріалу відбуваються не тільки механічні (тертя частинок між собою, тертя частинок об поверхню мелючих тіл або подрібнюючого пристрою), але і фізичні явища (деформація кристалічної решітки, виділення тепла і нагрівання частинок). При цьому завжди також спостерігаються хімічні (розрив зв'язків між структурними елементами кристалічної решітки, збудження електронів при розриві зв'язків) і фізико-хімічні явища (адсорбція свіжоутвореними поверхнями частинок молекул газів і поверхневоактивних речовин з навколишнього середовища, агрегація і інші) [10].

У 60-ті роки Тіссен запропонував модель "магма-плазми" (рис. 2).

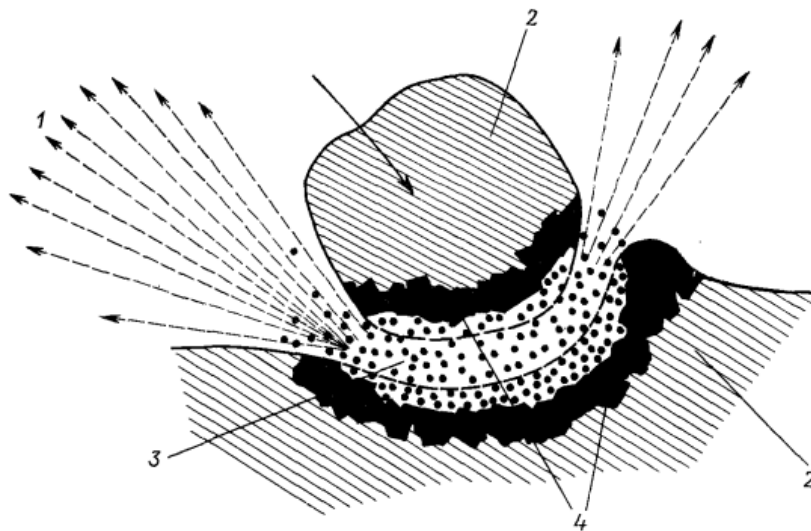


Рис.2. Модель "магма-плазми", яка пояснює процеси при ударі летючої частинки о тверду поверхню: 1 – екзоemisсія; 2 – неспотворена структура; 3 – плазма; 4 – розупорядкована структура.

Відповідно до цієї моделі, енергія що виділяється при механічному впливі внаслідок слабкої теплопровідності тіл призводить не тільки до розплавлення і сублімації речовини, але і до виникнення плазми.

В результаті механоактивації (МА) підвищується запас вільної енергії речовини, який виникає за рахунок збільшення поверхні і дефектності структури обробленого твердого тіла. Найвищі значення вільної енергії виникають безпосередньо в момент механічного впливу на тверде тіло, що обумовлює термодинамічно метастабільний стан речовини. Потім відбувається релаксація структури в бік менш енергоємних станів. Однак частина енергії залишається в твердому тілі, що і забезпечує підвищення хімічної активності механічно оброблених систем після закінчення деформаційних впливів.

Виникаючі в подрібнювальному матеріалі пружні напруги концентруються на певних ділянках, ними в основному є мікротріщини, пори, межі кристалів. За даними авторів, енергія, що витрачається на утворення дефектів в твердій речовині, в 40-50 разів вище, ніж енергія, що йде на утворення поверхні. Процеси що відбуваються при цьому неоднорідні в часі. Якщо на початкових етапах йде процес подрібнення, то після досягнення деякого мінімального розміру часток він припиняється, а частки в

подальшому тільки пластично деформуються. Саме в ході пластичної деформації починається дефектоутворення в твердому тілі.

В процесі МА значну роль відіграють властивості самих матеріалів. Аморфізація поверхні, в першу чергу, спостерігається для матеріалів з високою твердістю і крихкістю, таких як корунд, кварц і т.д. Енергія що у них підводиться не встигає розсіюватися. Система змушена значну її частину акумулювати в собі на створення внутрішніх дефектів. Більш пластичні матеріали, наприклад кальцит, слабо аморфізуються.

Зниження ефекту активації при збільшенні часу або інтенсивності механічної обробки пов'язано з заснуванням і значним ущільненням агрегатів, які виступають далі як одне ціле. Тому тривала механічна обробка недоцільна.

Для механоактивації матеріалів для наплавлення й напилювання найбільше застосування отримали кульові млини, що представляють собою циліндричний барабан, закритий з торців, всередині якого поміщаються кулі і обробляється матеріал.

Процес механоактивації матеріалів відбувається в результаті взаємного зіткнення куль, а перемішування – під дією перекочування кульок і їх зіткненні при обертанні барабана млина. Коефіцієнт неоднорідності суміші після змішування в кульовому млині становить $\approx 4\%$, крива розподілу часток за розмірами широка $r_{\min} = 1-10$ мкм. Ефективність процесів помелу і перемішування визначаються: частотою обертання барабана; розмірами мелючих тіл (куль) і матеріалом, з якого вони виготовлені; кількісним співвідношенням куль і перероблюваної суміші. Діаметр куль d обирається залежно від діаметра барабана. Завантаження млина характеризується коефіцієнтом заповнення $K_{\text{зап.}}$, який для кульових млинів складає 40-45%. Оптимальні кількості матеріалу, що подрібнюється M , мелючих тіл K (куль) і рідкої фракції B (води) повинні задовольняти співвідношенню $M:K:B = 1:8:1$ [11].

Розмір завантаження кулями визначається тим, що необхідно усунути умови, при яких може виникнути тертя ковзання між кулями і стінкою барабана, і роботою млина в режимі тертя кочення (рис. 3). Число обертів кульового млина зазвичай не перевищує 100 об / хв і обмежена числом $n_{\text{крит.}} = 42,3\sqrt{D}$ об/хв.

При досягненні обертів рівних $n_{\text{крит.}}$, тіла що знаходяться всередині барабана під дією відцентрового прискорення починають обертатися разом з барабаном (рис. 3, в). Оптимальний режим швидкості обертання відповідає $0,8n_{\text{крит.}}$.

В даний час активно розвивається метод механоактивуючого самопоширюваного високотемпературного синтезу при якому на першому етапі реакційну суміш обробляють протягом порівняно короткого часу в апараті-активаторі і потім використовують як прекурсор для СВС.

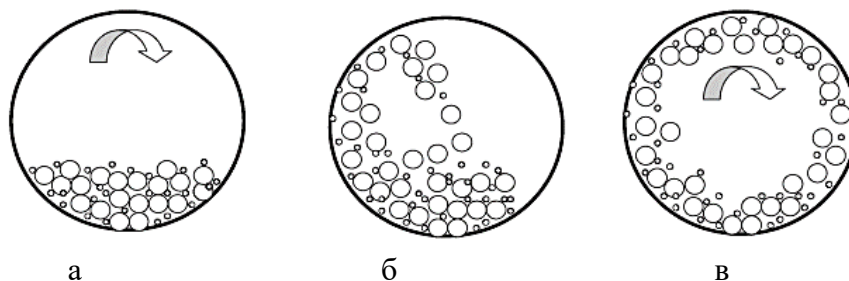


Рис.3. Схема розташування куль і порошку в кульовому млині в залежності від швидкості обертання барабана: а – режим ковзання; б – режим удару і стирання (оптимальний); в – висока швидкість обертання (режим тертя кочення).

Встановлено, що механоактивація розширює можливості проведення реакцій в саморозповсюджуваному режимі в концентраційних областях, де традиційний СВС не

вдавалося реалізувати ні за яких умов. Процес механоактивації необхідний для ініціювання реакцій горіння низькокалорійних систем, в яких він може використовуватися замість попереднього підігріву. Механоактивація дозволяє модифікувати умови протікання горіння (температуру, швидкість горіння і розігріву), що призводить до зміни структури і властивостей продуктів синтезу [12].

Висновки

Виконаний аналіз сучасних уявлень про механізм руйнування твердих матеріалів, закономірностей подрібнення сумішей різноміцних матеріалів, процесу механоактивації неорганічних матеріалів показав актуальність проведення досліджень по створенню композиційних матеріалів із застосуванням СВС-процесу.

Основний ефект процесу механоактивації порошкових матеріалів – зниження температури самозаймання дозволяє без підігріву синтезувати композиційні матеріали для процесів наплавлення і газотермічного напилення.

Список використаних джерел

1. Лузан С.А. СВС-процессы в технологиях упрочнения и восстановления деталей машин наплавкой и газотермическими способами напыления покрытий (обзор) [Текст] / С.А. Лузан, А.И. Сидашенко, А.С. Лузан // Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів. – Харків: 2016. – № 6. – С. 152-162.
2. Ляхов Н.З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Н.З. Ляхов, Т.Л. Талако, Т.Ф. Григорьева. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
3. Ходаков Г. С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 308с.
4. Куксенко В.С. Диагностика и прогнозирование разрушений крупномасштабных объектов// ФТТ, 2005, том 47, вып. 5.– С. 788-794.
5. Куксенко В.С., Томилин Н.Г., Махмудов Х.Ф., Бенин А.В. Прогнозирование потери устойчивости нагруженных элементов конструкций методом акустической эмиссии// Письма в ЖТФ. – 2007, том 33, вып. 2. – С. 67 – 69.
6. Бовенко В.Н. О физических критериях разрушения и диспергирования / В.Н. Бовенко, Л.Ж. Горобец, Н.С. Прядко // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков.– 2007.– Вып.26. – С. 148-153.
7. Перов В.А., Андреев Е.Е., Биленко Л.Ф. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. – 301 с.
8. Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite/S. Кос, N. Toplan, K. Yildiz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 103. – No. 3. – P. 791-796.
9. Осокин А.П. Механохимическая активация – перспективное направление в со-вершенствовании силикатных материалов / А.П. Осокин, Д.М. Сулименко // Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: материалы Межд. научно-практ. конф. / Под ред. П.Д. Саркисова. – М.: Информатизация образования, 2003. – С. 144-163.
10. Kinetic study of mullite growth in sanitary-ware production by in situ HT-XRPD. The influence of the filler/flux ratio / N. Marinoni, A. Pagani, I. Adamo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31. – No. 3. – P. 273-280.
11. Борщев В.Я. Оборудование для измельчения материалов: дробилки и мельницы. – Тамбов: ТГТУ, 2004. – 75с.

12. Талако Т.Л. Исследование механизма влияния механоактивации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов / Т.Л. Талако // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз-тэхн. навук. 2014, № 1. – С. 25-32.

References

1. Luzan S.A. SVS-processy vtekhnologiyah uprochneniya i vosstanovleniya detalej mashin naplavkoj i gazotermicheskimy sposobami napyleniya pokrytij (obzor) [Tekst] / S.A. Luzan, A.I. Sidashenko, A.S. Luzan // Tekhnichnij servis agropromislovogo, lisovogo ta transportnogo kompleksiv. – Harkiv: 2016. – № 6. – S. 152-162.
2. Ljahov N.Z. Vlijanie mehanoaktivacii na processy fazo- i strukturoobrazovanija pri samorasprostranjajushhemsja vysokotemperaturnom sinteze / N.Z. Ljahov, T.L. Talako, T.F. Grigor'eva. – Novosibirsk: Parallel', 2008. – 168 s.
3. Hodakov G. S. Fizika izmel'chenija. – M.: Nauka, 1972. – 308s.
4. Kuksenko V.S. Diagnostika i prognozirovanie razrushenij krupnomasshtabnyh ob#ektov// FTT, 2005, tom 47, vyp. 5.– S. 788-794.
5. Kuksenko V.S., Tomilin N.G., Mahmudov H.F., Benin A.V. Prognozirovanie poteri ustojchivosti nagruzhennyh jelementov konstrukcij metodom akusticheskoy jemissii// Pis'ma v ZhTF. – 2007, tom 33, vyp. 2. – С. 67 – 69.
6. Bovenko V.N. O fizicheskikh kriterijah razrushenija i dispergirovanija / V.N. Bovenko, L.Zh. Gorobec, N.S. Prjadko // Vestnik NTU «HPI». – Har'kov.– 2007. – Vyp. 26. – S. 148-153.
7. Perov V.A., Andreev E.E., Bilenko L.F. Droblenie, izmel'chenie i grohochenie poleznyh iskopaemyh. M.: Nedra, 1990. – 301 s.
8. Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite/S. Koc, N. Toplan, K. Yildiz [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 103. – No. 3. – P. 791-796.
9. Osokin A.P. Mehanohimicheskaja aktivacija – perspektivnoe napravlenie v so-vershenstvovanii silikatnyh materialov / A.P. Osokin, D.M. Sulimenko // Nauka i tehnologija silikatnyh materialov – nastojashhee i budushhee: materialy Mezhd. nauchno-prakt. konf. / Pod red. P.D. Sarkisova. – M.: Informatizacija obrazovanija, 2003. – S. 144-163.
10. Kinetic study of mullite growth in sanitary-ware production by in situ HT-XRPD. The influence of the filler/flux ratio / N. Marinoni, A. Pagani, I. Adamo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31. – No. 3. – P. 273-280.
11. Borshhev V.Ja. Oborudovanie dlja izmel'chenija materialov: drobilki i mel'nicy. – Tambov: TGTU, 2004. – 75 s.
12. Talako T.L. Issledovanie mehanizma vlijanija mehanoaktivacii na samorasprostranjajushhij vysokotemperaturnyj sintez materialov / T.L. Talako // Vesci NAN Belarusi. Ser. fiz-tjehn. navuk. 2014, № 1. – S. 25-32.