

*Посвящается светлой памяти
Юрия Павловича Топорова
(23.09.1930–07.04.2022)*

О ВРЕМЕННЫХ ВАРИАЦИЯХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИНАРНЫХ МИКРОПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ, ОБРАБАТЫВАЕМЫХ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

© 2023 г. В. И. Савенко*

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

**e-mail: visavenko@rambler.ru*

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Экспериментально определены интегральные и дифференциальные функции распределения частиц по размерам для двухкомпонентных микропоршковых смесей стехиометрических составов: поликристаллических алюминия, никеля, титана и аморфного бора, механически обработанных в шаровой планетарной мельнице при различных временных условиях процесса. Проанализировано влияние длительности механообработки вышеуказанных смесей на математическую форму найденных функций распределения. Показано, что во всех рассмотренных случаях эти функции могут быть представлены в логарифмически нормальном виде. Определены наиболее информативные статистические характеристики (моменты) указанных функций. Выявлены зависимости этих характеристик от длительности механообработки смесей. В рамках приближения, основанного на использовании обобщенных динамически-стохастических уравнений типа Ланжевена, предложена кинетическая модель процесса механической обработки металлических и неметаллических микропоршковых смесей в планетарных мельницах. Модель позволяет в первом приближении описать временную эволюцию фракционного состава смесей в процессе их механообработки, а также фиксировать темпоральные вариации основных статистических характеристик соответствующих функций распределения в этом процессе.

Ключевые слова: металлические микропорошки, логарифмически нормальные функции распределения микрочастиц по размерам, гранулометрические характеристики двухкомпонентных порошковых систем, кинетические уравнения Ланжевена

DOI: 10.31857/S0023291222600626, **EDN:** UTXFMA

ВВЕДЕНИЕ

Механическая обработка (измельчение и/или механическое легирование) многокомпонентных микропорошков в мельницах различного типа является необходимой стадией получения энергетически насыщенных горючих композитов, применяемых в аэрокосмических технологиях [1–11]. Для оптимизации их промышленного производства требуется знание основных механизмов механообработки, которое должно воплощаться в конкретных кинетических моделях процесса. Однако вплоть до недавнего времени эта тематика не была представлена должным образом в исследовательских работах и практически отсутствовала в научной литературе соответствующего направле-

ния. Исключение составляет цикл работ В.П. Малышева и А.М. Макашевой с сотрудниками (см. статьи [12, 13] и ссылки в них на собственные работы группы). В этих статьях изложены результаты разработки вероятностно-статистической модели кинетики процесса измельчения руд, обладающей прогностическими возможностями. Такая модель позволяет успешно предсказывать временные изменения фракционного состава ансамбля упруго-хрупких частиц при их механообработке в мельницах различного типа. Однако физико-механические характеристики обрабатываемого материала, а, следовательно, и вероятностные параметры, определяющие гранулометрический состав отдельных фракций и межфракционные переходы

в ансамбле частиц, предполагаются в данной модели не зависящими от времени механического воздействия. Такая модель не применима для описания процесса механической обработки металлических порошков, который включает пластическую моду изменения формы частиц. Влияние этой моды на процесс механообработки порошка зачастую приводит к заметному изменению физико-механических характеристик материала частиц в этом процессе. Преодолению этих ограничений посвящены работы [14, 15], недавно опубликованные в Коллоидном журнале. В этих работах были подробно изложены проблемы, связанные с анализом механизмов временной эволюции гранулометрических характеристик *однокомпонентных* металлических микропорошков при их механической обработке в шаровых планетарных мельницах. Там же были представлены кинетические модели процесса механообработки таких микропорошков, приспособленные для изучения временной эволюции их гранулометрических характеристик. Модели базировались на использовании обобщенного стохастически-динамического уравнения Ланжевена [16–18].

В данном сообщении приведены результаты статистического анализа основных гранулометрических характеристик наиболее типичных микропорошковых *двухкомпонентных* смесей “металл/металл” и “металл/неметалл”, обрабатываемых в шаровых планетарных мельницах при различных временных условиях процесса. Анализ выполнен в рамках вышеупомянутой динамически-статистической модели процессов, наблюдающихся при механообработке микропорошков в шаровых планетарных мельницах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В экспериментах исследовали поведение микропорошковых смесей стехиометрического состава: Al–2B, Al–Ni, Ti–2B, а также однокомпонентного микропорошка Ni. Для их приготовления использовали поликристаллические микропорошки промышленного производства: алюминий сферический дисперсный АСД-4 (ТУ 1791-007-49421776-2011, средний объемно-взвешенный линейный размер (диаметр) частиц – $d_{v0} = 9–15$ мкм), порошок никелевый карбонильный, ПНК-УТЗ (ГОСТ 9722-97, $d_{v0} = 8–12$ мкм), порошок титана мелкий: ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92, $d_{v0} = 50–60$ мкм) и аморфный бор: Б-99В (ТУ 1-92-154-90, $d_{v0} = 2–6$ мкм). Подробные характеристики этих микропорошков приведены в работе [14].

Механообработка предварительно подготовленных порошковых смесей проводилась в лабораторной планетарно-центробежной шаровой мельнице АГО-2У с водяным охлаждением. Конструктивно-технические, энергосиловые, физико-химические и временные показатели процесса механообработки подробно описаны в работах [14, 15].

В качестве размольной среды использовали предварительно очищенный неполярный гексан (ГОСТ Р 52531-2006, концентрация не менее 99.99 мас. %).

Гранулометрические характеристики микропорошковых смесей определяли на жидкофазном (в среде пропанола) лазерном дифрактометрическом гранулометре высокого разрешения Microtrac S3500 в соответствии с общей методикой, подробно изложенной в [19–21]. Анализатор был снабжен пакетом стандартных компьютерных программ, входящих в обязательном порядке в комплект поставки прибора. Эти программы позволяли в рамках теории Ми [22] по первичным экспериментальным данным (т.е. по углу отклонения и интенсивности дифрагированных лучей) рассчитывать в автоматическом режиме интегральные и дифференциальные функции распределения микропорошковых частиц по размерам, а также начальные и центральные моменты дифференциальных функций распределения. Таким образом, первичными экспериментальными данными являлись представленные в выходном интерфейсе гранулометра цифровые таблицы с тремя входами: значениями размеров микрочастиц и соответствующими им значениями интегральной и дифференциальной функций распределения частиц по размерам. Одновременно там же размещались в виде отдельных таблиц рассчитанные с помощью тех же компьютерных программ численные значения начальных и центральных моментов дифференциальных функций распределения. На основе этой цифровой базы в этом же интерфейсе строились изображения интегральной и дифференциальной функций распределения. Следует подчеркнуть, что для получения вышеупомянутых числовых и графических данных знание конкретной математической формы функций распределения, и, тем более, значений числовых параметров, входящих в эту форму, не требуется.

Коэффициенты вариации численных значений указанных характеристик не превышали 2–4%.

Для идентификации вида полученных в экспериментах функций распределения проводили их сопоставление со стандартными двухпараметрическими интегральными функциями распределения микрочастиц по размерам логарифмически нормального вида $LN(x, \mu, \sigma^2)$ [23]:

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

$$= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{Erf}\left[\frac{\ln(x) - \mu}{\sigma\sqrt{2}}\right]$$

со случайной безразмерной переменной $x > 0$, количественно характеризующей индивидуальную микрочастицу (ее относительный объем v/v_0 , или относительный диаметр d_v/d_{v0}). (Здесь величины

v_0 и d_0 — заранее выбранные масштабирующие единицы объема и диаметра микрочастицы). Интегральная функция (1) по определению [23] имеет два безразмерных параметра: $-\infty < \mu < \infty$ и $\sigma > 0$. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что для доказательства принадлежности полученной в конкретном эксперименте интегральной функции (1) к определенному классу этих функций, предварительное знание вышеуказанных ее параметров не требуется.

Для дополнительной количественной характеристики результатов механообработки наряду с интегральной функцией (1) использовали сопряженную с ней дифференциальную функцию $\ln N(x, \mu, \sigma^2)$ (плотность вероятности значений переменной x такого распределения):

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

Для каждой исследованной порошковой пробы с помощью вышеупомянутого пакета компьютерных программ определяли временные зависимости моментов функции (2), количественно связанные с параметрами $\mu(t)$ и $\sigma(t)$ следующими соотношениями. Для выборочного (т.е. определенного с помощью выборки, содержащей n экспериментальных значений функции распределения) среднего объемно-взвешенного диаметра:

$$\langle d_v(t) \rangle \equiv mv(t) = E[4, 3] = \left\{ \sum_i^n d_i^4(t) \right\} / \left\{ \sum_i^n d_i^3(t) \right\} = \exp[\mu(t) + 0.5\sigma^2(t)].$$

Для среднего поверхностно-взвешенного диаметра:

$$\langle d_s(t) \rangle \equiv ma(t) = \langle d_s(t) \rangle \equiv ma(t) = E[3, 2] = \left\{ \sum_i^n d_i^3(t) \right\} / \left\{ \sum_i^n d_i^2(t) \right\}.$$

Для среднего численно-взвешенного диаметра:

$$\langle d_n(t) \rangle \equiv mn(t) = E[2, 1] = \left\{ \sum_i^n d_i^2(t) \right\} / \left\{ \sum_i^n d_i(t) \right\}.$$

Для стандартного среднеквадратичного отклонения $sd(t) = [D(t)]^{0.5}$, где $D(t) = \sum_i^n (d_i - E[d_i])^2 / n = \{ \exp[\sigma^2(t)] - 1 \} \exp[2\mu(t) + \sigma^2(t)]$ — дисперсия (variance) функции распределения [23]. При помощи соответствующих компьютерных программ вычисляли также временные зависимости среднего значения удельной поверхности микропорошковых частиц $Cs(t)$ [м²/м³], безразмерных медианы распределения (или 0.5-квантиля выборки): $Dia(t) = \exp[\mu(t)]$ и его моды $Md(t) = \exp[\mu(t) - \sigma^2(t)]$. Наряду с этими характеристиками оценивали значения центральных моментов более высокого порядка: коэффициента асимметрии функции распределения $Ski[x(t)] \equiv E\{[x(t) - \langle x(t) \rangle]^3 / D^{3/2}[x(t)]\}$ и ее эксцесса $Kg[x(t)] \equiv E\{[x(t) - \langle x(t) \rangle]^4 / (D^2(t))\} - 3$. (Здесь символы $E[\dots]$ и $E\{\dots\}$ обозначают операцию усреднения по аргументу). Начальные мо-

менты k -того порядка указанных функций распределения рассчитывали по общей формуле: $E[x^k(t)] = \exp[k\mu(t) + 0.5k^2\sigma^2(t)]$, $k \in \{N\}$.

При условии, что функции распределения частиц по размерам действительно имеют логнормальный вид, знание комплекса вышеупомянутых выборочных моментов позволяет получить достаточно точные численные значения параметров μ и σ этих функций без применения для этой цели регрессионного анализа, в частности, метода наименьших квадратов (МНК, least squares method — LSM).

При разложении бимодальных функций распределения на парциальные одномодальные декомпозиции и при последующей параметризации последних использовали программу Fityk [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При первичном анализе массива полученных экспериментальных данных проводили сопоставление их интервального ранжированного статистического ряда (выборки) с соответствующим рядом значений стандартной интегральной функции распределения (1). В качестве типичных примеров на рис. 1–3 представлены зафиксированные в статистических экспериментах ранжированные выборки, соответствующие интегральным функциям распределения микрочастиц по их объемно-взвешенным линейным размерам $d_v = xd_{v0}$ [мкм] для исходных смесей Al–Ni, Al–2В и Ti–2В, а также для этих же смесей, механически обработанных в размольной среде чистого гексана при разных временных интервалах обработки. Графики на рисунках построены в функциональных координатах, спрямляющих функции распределения типа (1) независимо от конкретных значений параметров μ и σ этих функций (подробнее см. [25, 26]). Среднеквадратичная ошибка измерений (mean squared error — MSE) не превышала размеров экспериментальных точек на указанных графиках.

Приведенные на рис. 1–3 примеры свидетельствуют о достаточно высокой близости найденных функций распределения к логнормальной группе. Графоаналитическая обработка этих данных показывает, что общая математическая форма и структура соответствующих функций распределения в любом из рассмотренных случаев практически не изменяется. В результате механообработки двухкомпонентных порошковых смесей может изменяться лишь количество мод (Md) на графиках и их значения, наклон прямолинейной графической линии (функционально зависящий от дисперсии распределения D), значение медианы Dia , а также средние значения линейных размеров микрочастиц $\langle d \rangle$, или их объемов $\langle v \rangle$. На непротиворечивость гипотезы о логнормальности соответствующих функций распределения полученным экспериментальным данным указывают рассчитанные для каждого конкретного случая значения критери-

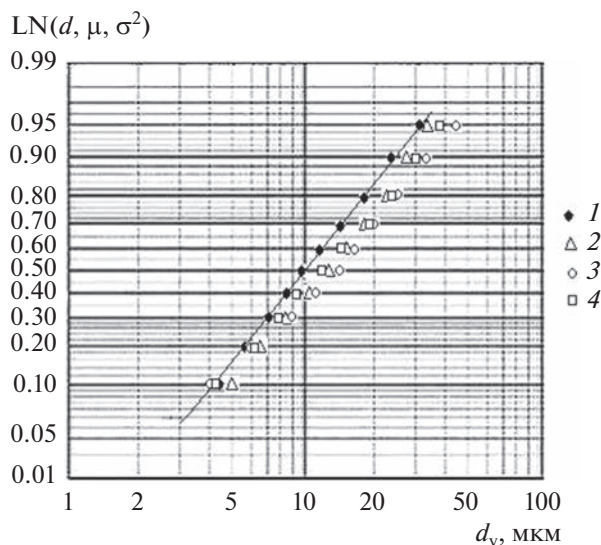


Рис. 1. Интегральные функции распределения $LN(d_v, \mu, \sigma^2)$ смесей микропорошковых частиц Al–Ni по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v : для необработанной смеси (1) и после ее механообработки в гексане в течение 7 мин (2), 15 мин (3) и 21 мин (4).

ев согласия Колмогорова и χ^2 -Пирсона при уровне значимости 0.05 [27–31].

Обобщая сказанное, можно заключить, что варьирование длительности эксперимента может сводиться лишь к его влиянию на параметры функций распределения $\mu(t)$ и $\sigma(t)$, или, согласно приведенным выше определениям, на их статистические характеристики – начальные и центральные моменты разного порядка.

Рассчитанные по экспериментальным данным временные зависимости вышеперечисленных статистических характеристик для выбранных смесей при некоторых конкретных вариантах их испытаний приведены на рис. 4–6. Среднеквадратичная ошибка экспериментально-расчетных данных, приведенных на графиках вышеперечисленных, а также всех последующих рисунков данной статьи, не превышала размеров экспериментальных точек, показанных на этих графиках.

Приведенные на рис. 4–6 графики свидетельствуют о большом разнообразии временного поведения гранулометрических характеристик исследованных микропорошковых смесей. В процессе их механообработки возможны: агломерация микро-частиц (рис. 4), их измельчение (рис. 5), или колебательный режим (рис. 6) временного изменения статистических характеристик функций распределения (2). Следует также отметить достаточно высокие значения коэффициентов асимметрии S_{ki} и эксцесса K_g полученных распределений, которые для одномодальных функций $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$, построенных в логарифмическом масштабе аргумента d_v , должны быть близки к нулю. Существенно ненулевые их значения свидетельствуют о композицион-

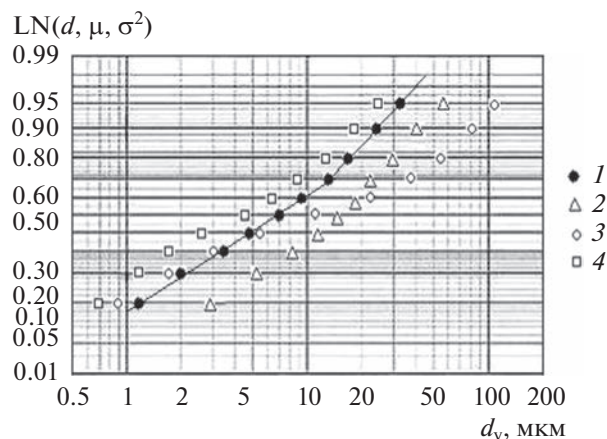


Рис. 2. Интегральные функции распределения $LN(d_v, \mu, \sigma^2)$ смесей микропорошковых частиц Ti–2B по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v : для необработанной смеси (1) и после ее механообработки в гексане в течение 7 мин (2), 15 мин (3) и 21 мин (4).

ном (би- или полимодальном) характере найденных функций распределения. Кроме того, сопоставление экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 4–6, с результатами временного гранулометрического анализа однокомпонентных микропорошков тех же металлов и бора (см. [14, 15]) показывает, что временные зависимости статистических характеристик двухкомпонентных смесей могут существенно отличаться от характеристик, полученных для однокомпонентных микропорошков.

Для объяснения и/или предсказания темповременного поведения гранулометрических характеристик микропорошковых смесей при их меха-

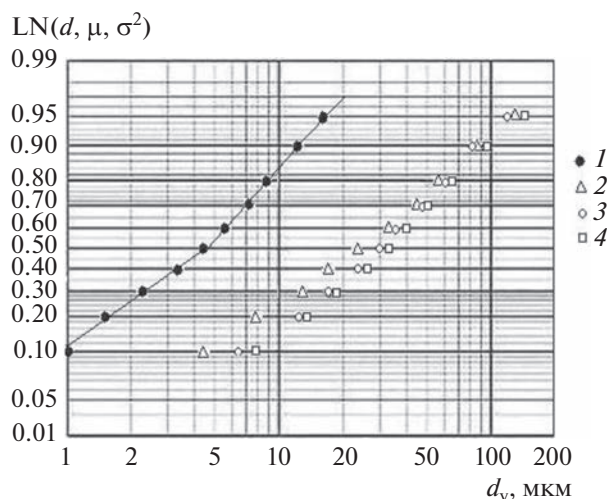


Рис. 3. Интегральные функции распределения $LN(d_v, \mu, \sigma^2)$ смесей микропорошковых частиц Al–2B по их объемно-взвешенным линейным размерам d_v : для необработанной смеси (1) и после ее механообработки в гексане в течение 7 мин (2), 15 мин (3) и 21 мин (4).

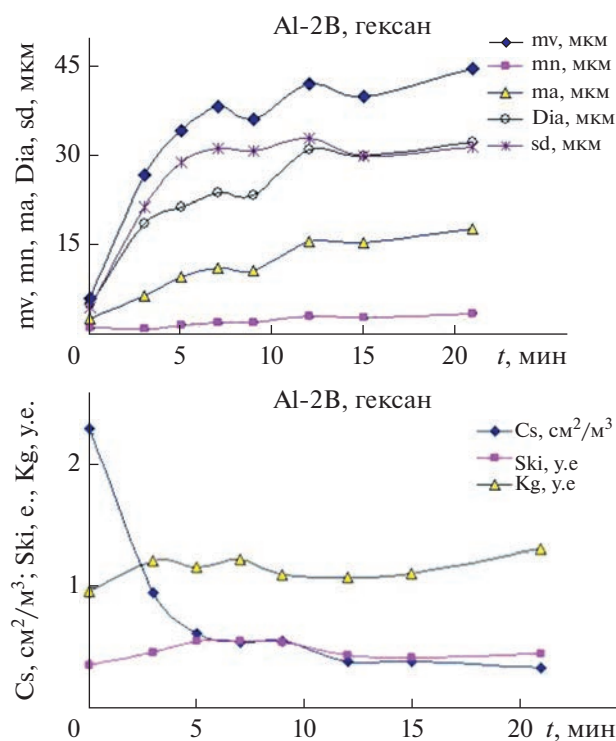


Рис. 4. Временные зависимости основных статистических характеристик функции (2) для смеси Al-2B при ее механообработке в гексане.

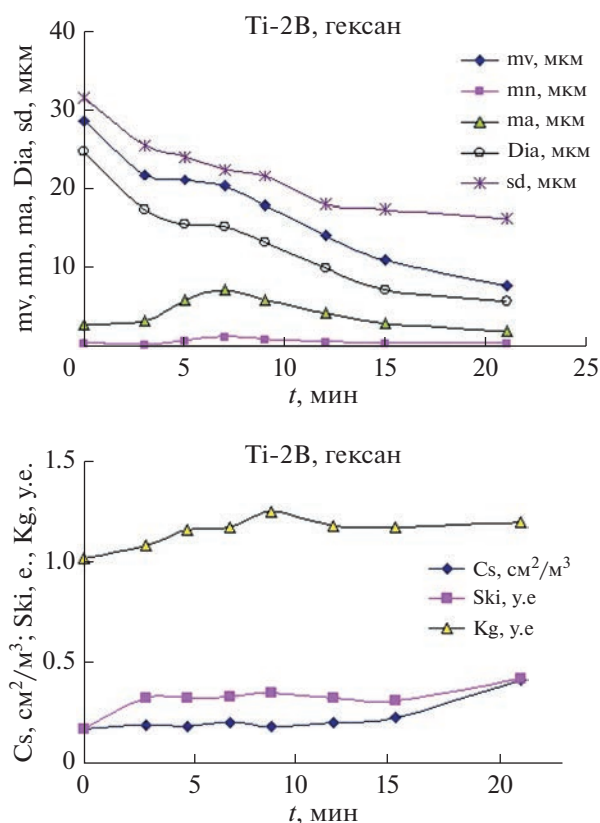


Рис. 5. Временные зависимости основных статистических характеристик функции (2) для смеси Ti-2B при ее механообработке в гексане.

нообработке в шаровых мельницах необходимо построить кинетическую модель соответствующего процесса.

Разработка физико-математической (кинетической) модели процесса

В работе [14] для математического описания скорости изменения объема $v(t)$ произвольно выбранной порошковой микрочастицы от времени механообработки t было предложено **обобщенное** (включающее нелинейное слагаемое) динамически-стохастическое уравнение типа Ланжевена. Его масштабно-инвариантная форма в безразмерных объемных $u(\tau) = v(\tau)/v_0$ и временных $\tau = v_0 t$ переменных имеет следующий вид:

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

Здесь v_0 — объем некоторой случайно выбранной порошковой микрочастицы перед механообработкой (т.е. при $\tau = 0$), $u(\tau)$ — ее объем в момент времени τ , а v_0 — частота вращения цилиндрических контейнеров, содержащих мелющие шары и микропорошковый материал, вокруг своих осей. Первый член кинетического уравнения (3) — $du/d\tau$, представляет собой скорость изменения относительного объема $u(\tau)$ любой заданной порошковой микрочастицы в момент времени τ . Второй, динамический член уравнения (3) — $\alpha qu(\tau)$, описывает

непосредственное ударно-контактное воздействие инструмента (шара) на микрочастицу объемом $u(\tau)$ в тот же самый момент времени τ . Третий, ударно-когезионный член — $b[u(\tau)]^{2/3}$ связан с процессом когезии (по другой терминологии — с процессом коагуляции, т.е. с взаимным слипанием), рассматриваемой микрочастицы объемом $u(\tau)$ с окружающими ее порошковыми микрочастицами под влиянием ударной волны, возникающей вследствие воздействия инструмента (шаров) на порошковую смесь. При этом учитывается влияние лишь той волны, которая проходит в момент времени τ в области локализации данной частицы.

Наконец, последний член — $\Delta u(\tau)$, является стохастической характеристикой флуктуационного изменения объема рассматриваемой микрочастицы в тот же самый момент (τ). Для обобщенного винеровского процесса этот член имеет следующий

вид $\Delta u(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\zeta) \delta(\zeta - \tau) d\zeta = \text{sign} \Phi_0(\tau) |\Phi_0|$, где $|\Phi_0|$ — не зависящая от времени τ безразмерная интенсивность ланжевенского источника (или ланжевенская “сила”). Она количественно характеризует флуктуационный процесс изменения объема анализируемой микрочастицы, происходящий в выделенный момент времени τ при уча-

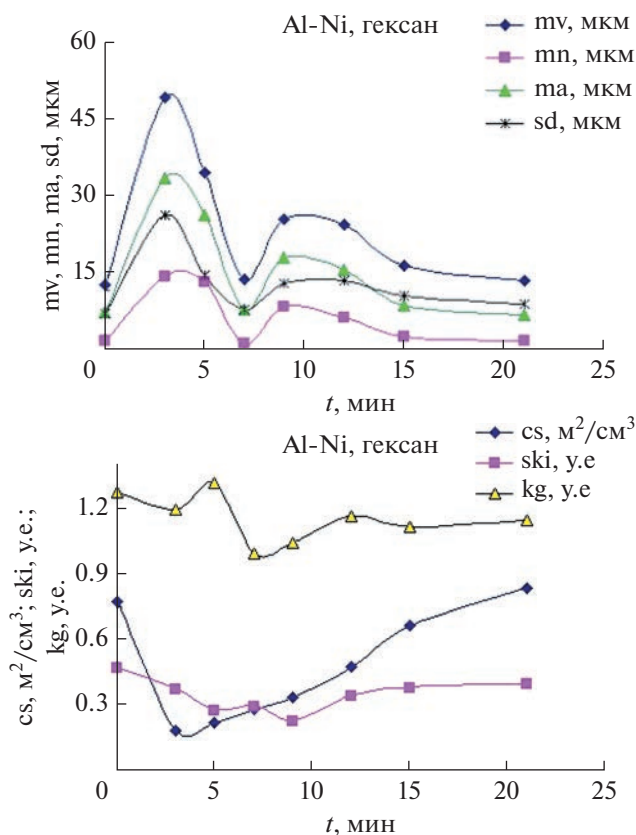


Рис. 6. Временные зависимости основных статистических характеристик функции (2) для смеси Al–Ni при ее механообработке в гексане.

стии микрочастиц, окружающих ее в этот момент времени. (Напомним здесь, что определение обобщенного винеровского процесса для знакопеременной случайной функции $\Delta u(\tau)$ состоит из двух соотношений. Первое соотношение обнуляет ее среднее по времени τ значение: $\langle \Delta u(\tau) \rangle_\tau = 0$ благодаря равновероятной смене знака функции $\Phi_0(\tau)$. Второе соотношение задает ее корреляционную характеристику: $[\langle \Delta u(\tau_1) \Delta u(\tau_2) \rangle]^{1/2} = \pm |\Phi_0| \delta(\tau_1 - \tau_2)$ (подробнее см. [14, 15], а также [16–18]).

Коэффициентами уравнения (3) являются следующие безразмерные комплексы и критерии подобия: комплекс $\alpha = Mv_1/mv_0 > 0$ и критерий Иоффе–Давиденкова–Фридмана (ИДФ): $q = f(\tau_s/\tau_f) = (1 - \tau_s/\tau_f)$. В этих выражениях величины M и m , это, соответственно, общая масса мелющих шаров, находящихся в рабочем объеме контейнера и масса находящейся в этом объеме обрабатываемой порошковой пробы; v_1 — частота успешного квазирегулярного ударного воздействия инструмента (шаров) на выбранную микрочастицу; τ_s — предел текучести материала микрочастицы; τ_f — предел его прочности. Напомним здесь, что знак q определяет характер деформационного изменения объема микрочастицы при механообработке — его умень-

шение из-за вязко-хрупкого (усталостного) разрушения материала микрочастицы (при $q < 0$), или, наоборот — его микропластическое наращивание благодаря коагуляции данной микрочастицы с соседними микрочастицами (при $q > 0$).

Входящие в уравнение (3) в виде коэффициентов комплекс b и симплекс β также являются критериями подобия процесса механообработки микропорошка и выражаются, соответственно, в виде $b = [v_2\gamma/(\lambda v_{0i}^{1/3} v_0)] > 0$ и $\beta = (v_3/v_0) > 0$. Здесь v_2 — частота результативных взаимных столкновений двух индивидуальных микрочастиц между собой в результате квазирегулярного воздействия инструмента; γ — поверхностная энергия материала микрочастицы; λ — нормирующий множитель, характеризующий максимально возможную энергонасыщенность упругого контакта пары микрочастиц, его размерность — $[H/m^2]$; v_3 — основная частота в частотном спектре стохастического (флуктуационного) взаимодействия выбранной микрочастицы с окружающими ее микрочастицами ансамбля.

Очевидно, что для успешного решения сформулированной выше задачи кинетическое уравнение процесса механообработки однокомпонентных микропорошков (3) следует обобщить на случай, когда механообработке подвергается порошковая смесь, состоящая из N индивидуальных компонентов (ансамблей микрочастиц). Оставаясь в рамках динамически-стохастического подхода [14, 15], процесс механообработки при таком обобщении можно описать системой, состоящей из N дифференциальных уравнений 1-ого порядка, каждое из которых, вдобавок к двум первым — собственно динамическому и когезионно-динамическому членам, содержит $N-1$ нелинейных квазидинамических перекрестных (адгезионных) члена, учитывающих динамику взаимного влияния компонент смеси на результаты процесса, а также $2N$ стохастических ланжевенских слагаемых. Очевидно, что для анализа временного поведения статистических характеристик соответствующих функций распределения необходимо, прежде всего, найти решения этой системы. Однако из-за существенной нелинейности уравнений такой системы нахождение ее решений в общем случае представляет значительные трудности.

В качестве простейшего примера математической формулировки поставленной задачи и поиска ее решений ограничимся далее рассмотрением случая механообработки **двухкомпонентной** микропорошковой смеси. В этом случае система должна описывать временные изменения гранулометрических характеристик (объемов, или приведенных диаметров) любой пары микрочастиц, принадлежащих как к однотипным, так и разнотипным компонентам — составляющим смеси. Такая система состоит из двух дифференциальных уравнений ланжевенского типа и в безразмерных объемных переменных $u_i(\tau)$, ($i = 1, 2$) имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \dot{u}_1 &= \alpha q_1 u_1 + b_{11} u_1^{2/3} + b_{12} (u_1 u_2)^{1/3} \\ &\quad + c_{11} \Phi_{11}^0 + c_{12} \Phi_{12}^0 \\ \dot{u}_2 &= \alpha q_2 u_1 + b_{22} u_2^{2/3} + b_{21} (u_2 u_1)^{1/3} \\ &\quad + c_{22} \Phi_{22}^0 + c_{21} \Phi_{21}^0 \end{aligned} \right\}. \quad (4)$$

Здесь $q_i = (1 - \tau_{si}/\tau_{fi})$ — по-прежнему критерий ИДФ(q_i), знак которого зависит от соотношения предельных характеристик пластичности (τ_{si}) и пластично-хрупкой прочности (τ_{fi}) материала порошковых микрочастиц i -того сорта. Безразмерные коэффициенты — комплексы $b_{ii} = (v_2/2v_0)(\gamma_i/\lambda_i v_{0i}^{1/3}) > 0$ являются частотно-энергетической характеристикой успешных (с частотой v_2) актов взаимной ударной когезии микрочастиц, принадлежащих одной и той же i -той компоненте порошковой смеси и реализующихся при периодических (с частотой v_0) ударных воздействиях инструмента. Безразмерные комплексы $b_{ij} = (v_3/2v_0)[(\gamma_i\gamma_j - \gamma_{ij}^2)/(\lambda_i\lambda_j)]^{0.5}[v_{0j}/(v_{0i})^2]^{1/3} > 0$ — это перекрёстные частотно-энергетические коэффициенты, характеризующие успешное (с частотой v_3) взаимное ударно-адгезионное взаимодействие микрочастиц, принадлежащих к разным компонентам i и j смеси ($i \neq j$); γ_{ij} — межфазная энергия, характеризующая энергонасыщенность поверхности взаимного контакта таких микрочастиц. Наконец, стохастические коэффициенты — симплексы $c_{ii} = v_4/v_0 > 0$ определяют относительные частоты результативных флуктуационных

столкновений микрочастиц i -того ансамбля между собой, а симплексы $c_{ij} = (v_5/v_0)(v_{0j}/v_{0i})^2 > 0$ являются объемно нормированными коэффициентами, определяющими результативные флуктуационные столкновения микрочастиц i -того и j -того ансамблей (компонент) смеси. Их основные (главные) спектральные частоты, соответственно, — v_4 и v_5 . Наконец, величины $\Phi_{ii}(\tau)$ и $\Phi_{ij}(\tau)$ — это интенсивности ланжевеновских источников, определяющих амплитуды флуктуационных (“шумовых”) взаимных столкновений, соответственно, однотипных (ii) и разнотипных (ij) микрочастиц. (Заметим здесь, что в отсутствии динамического воздействия эти члены при положительном знаке функций $\Phi_{ii}(\tau)$ и $\Phi_{ij}(\tau)$ описывают процессы так называемого “слеживания” однотипных и разнотипных микрочастиц смеси). Далее будем полагать, что в рассматриваемом приближении имеют место соотношения $\Phi_{ii}(\tau) \equiv \Phi_{ii}^0$ и $\Phi_{ij}(\tau) \equiv \Phi_{ij}^0$, ($i \neq j$), причем величины $|\Phi_{ii}^0|$ и $|\Phi_{ij}^0|$ не зависят явно от времени τ .

Обсуждение кинетической модели и сравнение ее результатов с экспериментом

Для упрощения дальнейших выкладок целесообразно теперь перейти к линейным размерам (относительным диаметрам) микрочастиц $r_i(\tau)$, выполнив замену $r_i = (u_i/\theta)^{1/3}$, где θ — фактор формы микрочастиц: $\theta \approx 1$. Тогда получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 3\dot{r}_1 = \alpha q_1 r_1 + b_{11} + b_{12} r_2/r_1 + c_{11} \Phi_{11}^0/r_1^2 + c_{12} \Phi_{12}^0/r_1^2 \\ 3\dot{r}_2 = \alpha q_2 r_2 + b_{22} + b_{21} r_1/r_2 + c_{22} \Phi_{22}^0/r_2^2 + c_{21} \Phi_{21}^0/r_2^2 \end{cases} \quad (5a)$$

$$(5b)$$

В этой системе переменные r_i являются характеристикой линейных размеров произвольной микрочастицы i -того сорта. Однако нетрудно показать, применяя к уравнениям (5) операцию усреднения по ансамблям соответствующих компонент смеси, что математическая форма этих уравнений полностью сохраняется, если под переменными r_i подразумевать средние размеры частиц соответствующих компонент — $\langle r_i \rangle$. А поскольку для логнормальных дифференциальных функций распределения, построенных в логарифмическом масштабе по аргументу r_i , средние значения $\langle r_i \rangle \equiv m v_i$ численно совпадают со значениями медианы распределения Dia_i и его моды Md_i , то в зависимости от ситуации, под переменной r_i в уравнениях (5) можно также понимать характеристики Dia_i , или Md_i .

По определению коэффициенты b_{ii} , b_{ij} , c_{ii} и c_{ij} , ($i, j = 1; 2$, $i \neq j$) положительны, однако управляющие параметры q_i могут иметь разные знаки. Очевидно, что знак критерия ИДФ $\equiv q_i$, как и в случае

однокомпонентного микропорошка, определяет временное поведение решений системы (5). Так, если выполняется условие $q_i(\tau) = \text{const} > 0$ для всех $i = \{1, 2\}$, то $r_i'(\tau) > 0$ для любых значений τ . В таком случае процесс механообработки смеси при $\tau \rightarrow +\infty$ приводит к агломерации микрочастиц обеих компонент. Характер агломерации будет зависеть от соотношения значений коэффициентов b_{ii} и b_{ij} . При $b_{ii} > b_{ij}$ будет преобладать монокомпонентная (когезионная) агломерация микрочастиц, при $b_{ii} < b_{ij}$ — бикомпонентная (адгезионная). В том случае, когда хотя бы один из критериев $q_i < 0$ при $i = \{1, 2\}$, процесс механообработки смеси может пойти по различным траекториям, реализация которых будет зависеть от величины других коэффициентов, входящих в кинетические уравнения (5).

Далее для простоты будем считать, что процесс механообработки является винеровским. В этом случае стохастическими членами в уравнениях (5) можно пренебречь, поскольку они в процессе ме-

ханообработки с равной вероятностью меняют знаки на противоположные, так что их сумма при достаточно большой длительности временного интервала τ обнуляется. Но даже в таком урезанном виде система уравнений (5) остается нелинейной, и ее решения, вообще говоря, можно получить лишь численными методами (см., например, [32, 33]). Однако в некоторых частных случаях, при дополнительных физических упрощениях можно найти и аналитические решения этой системы.

Например, в линейном приближении, которое нередко встречается на практике, т.е. когда $\alpha|q_i| \gg b_{ij}$ и $b_{ii} \gg b_{ij}$, процесс механообработки каждой из компонент смеси будет осуществляться без их взаимного влияния, т.е. будет происходить таким же образом, как для соответствующих однокомпонентных микропорошковых систем. При этом в зависимости от знака управляющих параметров q_i , возможна реализация различных сочетаний режимов механообработки компонент: от их одновременной агломерации до одновременного измельчения. Также возможны различные варианты сочетания процессов агломерации одной из компонент смеси и измельчения другой. Количественно эти процессы описываются соотношениями, полученными ранее в работах [14, 15] для одноконпонентных микропорошков.

Однако наибольший практический интерес представляет нелинейно-измельчительный вариант уравнений (5), когда коэффициенты $\alpha|q_i|$, b_{ii} и b_{ij} сопоставимы по величине, а критерии $q_i < 0$ для обеих компонент смеси. В этом случае микрочастицы таких компонент в процессе механообработки могут измельчаться до предельно малых физически допустимых значений их линейных размеров. Эти значения соответствуют стационарным (асимптотическим) состояниям, которые достигаются компонентами при $\tau \rightarrow \infty$ и задаются условиями $r_i' = 0$, $i = \{1, 2\}$. В развернутом виде эти условия определяются системой двух алгебраических уравнений второй степени:

$$\alpha q_i r_i^2 + b_{ii} r_i + b_{ij} r_j = 0, \quad i = \{1, 2\}; \quad i \neq j \quad (6)$$

Ненулевые решения этой системы при $q_i < 0$ имеют вид:

$$r_{ieq} = [b_{ii} \mp (b_{ii}^2 + 4\alpha|q_i|b_{ij}r_{jeq})^{0.5}] / 2\alpha|q_i| \quad (7)$$

Предварительные расчеты показывают, что для многих практически важных двухкомпонентных смесей металл/металл и металл/неметалл имеет место приближенное (по порядку величины) соотношение $b_{ii}^2 \cong 4\alpha|q_i|b_{ij}r_{jeq}$. В таком случае для равновесных значений r_{ieq1} , рассчитанных в указанном приближении, будет выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} r_{ieq1} &= b_{ii}(1 + \sqrt{2}) / 2\alpha|q_i| \cong 0.7b_{ii} / \alpha|q_i| = \\ &= (v_2 / 2v_0)[\gamma_i / \lambda_i (v_{0i})^{1/3}] / \alpha|q_i|, \end{aligned} \quad (8)$$

где по-прежнему $i = 1$ или 2 . Вторая пара решений (7) уравнений (6) имеет отрицательные знаки: $r_{ieq2} = -0.2b_{ii} / \alpha|q_i| < 0$ и далее не учитывается как не имеющая физического смысла.

Из соотношений (8) следует, что при выполнении условий $\gamma_1 / \lambda_1 \approx \gamma_2 / \lambda_2$ и $q_1 \approx q_2 < 0$, которые также соответствуют рассматриваемому приближению, имеет место условное равенство

$(r_{ieq1} / r_{2eq1}) \cong (v_{0v2} / v_{01})^{1/3} \cong (d_{02} / d_{01})$. Таким образом, отношение любых (а значит и средних) равновесных *безразмерных* линейных характеристик микрочастиц, принадлежащих различным компонентам бинарной смеси, обратно пропорционально отношению их первоначальных (средних) линейных размеров. Следовательно, микрочастицы крупноразмерной компоненты смеси будут измельчаться быстрее, нежели микрочастицы ее мелкоразмерной компоненты. Если начальные условия механообработки смеси таковы, что $d_{01} \ll d_{02}$, то в режиме одновременного измельчения ($q_i < 0$ при $i = \{1, 2\}$) компонента смеси, состоящая из крупных частиц, достигнет своего квазистационарного состояния намного раньше, чем ее мелкодисперсная компонента. На рис. 7 приведен пример такого поведения компонент смеси Ti–2В (при $\tau > 10^3$), для которой $\langle d_{01} \rangle \equiv \langle d_{0В} \rangle \ll \langle d_{02} \rangle \equiv \langle d_{0Ti} \rangle$ (см. раздел “Материалы”). Графики получены в результате разложения гистограмм соответствующих бимодальных дифференциальных функций распределения микрочастиц по размерам на их одномодальные составляющие вида (2). На этом рисунке также показаны временные зависимости величин $S_i(\tau) / \sum_i S_i(t)$, ($i = \{1, 2\}$), которые отображают временное изменение доли площади, занимаемой i -той одномодальной составляющей (гистограммой) порошковой смеси на гистограммах бимодальной дифференциальной функции распределения. При анализе данных, приведенных на рис. 7, следует иметь в виду, что временные зависимости характеристик, обозначенные символами “В” и “Ti”, относятся не к ансамблям микрочастиц чистого бора и титана, как это было в их механически необработанной смеси, а к ансамблям “бороподобных” и “титаноподобных” микрочастиц, в которых кластеры элементов бора, или титана могут лишь биографически преобладать. Вместе с тем, необходимо здесь подчеркнуть, что “бороподобные” и “титаноподобные” микрочастицы ни в коем случае не являются боридно-титановыми, или титано-боридными сплавами в общепринятом смысле этого слова.

Вышеуказанное временное неравенство в достижении финальных размеров микрочастиц, принадлежащих разным компонентам смеси, позволяет при анализе системы нелинейных уравнений (5) воспользоваться так называемым “принципом подчинения” [34]. В соответствии с этим принципом можно принять, что для крупной компоненты по-

рошковой смеси, например, для компоненты r_2 , состояние равновесия уже почти достигнуто, и для второго уравнения системы (5б) в отсутствие стохастических членов ($c_{21} = c_{22} = 0$) выполняется соотношение $r_2' \approx 0$ при $q_2 < 0$, и $b_{22}^2 \approx 4\alpha|q_2|b_{21}r_{2eq}$, где r_{2eq1} – среднее по ансамблю микрочастиц крупной компоненты смеси квазиравновесное значение его безразмерной линейной характеристики. Тогда для микрочастиц этой компоненты смеси ($i = 2$) из соотношения (8), следует, что: $r_{2eq1} \approx 0.7b_{22}/\alpha|q_2| \equiv \text{const} \equiv c_2 > 0$. В таком случае первое уравнение (5а) для микрочастиц мелкой компоненты смеси ($i = 1$) в отсутствие стохастических членов ($c_{11} = c_{12} = 0$) принимает следующий вид: $3\dot{r}_1 = -\alpha|q_1|r_1 + b_{11} + b_{12}(c_2/r_1)$. Оставаясь в рамках выбранного приближения, можно проинтегрировать это уравнение, выразив его решение в аналитическом виде:

$$(\alpha|q_1|r_1^2 - b_{11}r_1 - b_{12}c_1) \left[\frac{2\alpha|q_1| - b_{11} + \sqrt{\delta}}{2\alpha|q_1| - b_{11} - \sqrt{\delta}} \right]^{b_{22}/\sqrt{\delta_2}} = (9) \\ = C_0 \exp(-2\alpha|q_1|\tau/3)$$

В этом выражении $c_1 = b_{21}r_{2eq1} > 0$, $r_{1eq1} \approx 0.7b_{11}/\alpha|q_1|$, $\delta_2 = b_{22}^2 + 4\alpha|q_2|b_{21}r_{2eq1} > 0$ и $C_0 = (\alpha|q_1| - b_{11} - b_{12}c_1) \times \left[\frac{2\alpha|q_1| - b_{11} + \sqrt{\delta}}{2\alpha|q_1| - b_{11} - \sqrt{\delta}} \right]^{b_{22}/\sqrt{\delta_2}}$.

Очевидно, что при $\tau \rightarrow \infty$ реализуется асимптотика: $r_1 \rightarrow r_{1eq1}$.

Графоаналитическая обработка оцифрованных зависимостей $r_i(\tau) \equiv \text{Md}_i(\tau)/\text{Md}_{i0} = f(\tau)$, представленных на рис. 7, позволяет получить количественные оценки коэффициентов, входящих в уравнения системы (5) для данной смеси. Они приведены в табл. 1.

Поскольку с увеличением времени механообработки τ значения параметра τ_{si}/τ_{fi} благодаря деформационному упрочнению растут, а значения критерия αq_i уменьшаются, в табл. 1 приведены значения этих характеристик, усредненные по временным интервалам τ , в пределах которых величины $dr_i/d\tau$ сохраняют свой знак.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, позволяет сделать заключение о характере процессов, протекающих при механообработке мик-

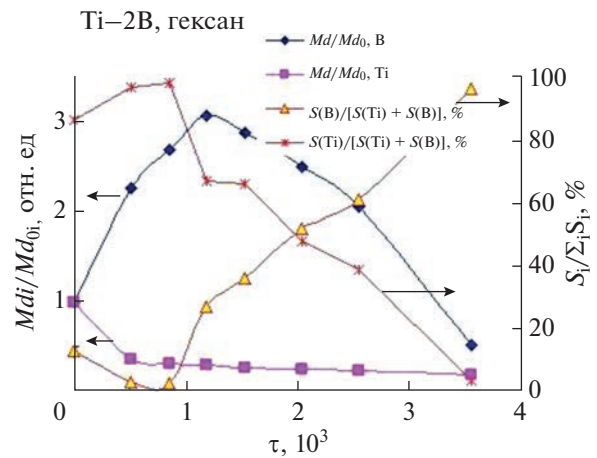


Рис. 7. Временные зависимости приведенных мод $\text{Md}_i(\tau)/\text{Md}_{i0}$ и относительных площадей $S_i/\sum_i S_i$, на гистограммах парциальных одномодальных функций распределения, полученных после декомпозиции бимодальной функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ для смеси Ti–2B при ее механообработке в гексане.

рочастиц в шаровой мельнице. Так, для микрочастиц “титаноподобного” ансамбля (первоначально на порядок более крупных, чем микрочастицы бора), темпоральная эволюция происходит главным образом путем их измельчения инструментом (шарами), т.к. слагаемое $\alpha q_{Ti}r_{Ti} < 0$ (при $\alpha \approx 0.12$, см. [14]) в правой части уравнения (5б) в отсутствие стохастических членов оказывается по абсолютной величине существенно больше, чем положительные по знаку слагаемые, связанные с коэффициентами b_{Ti} и b_{TiB} . Иными словами, возможные межчастичные когезионные и адгезионные процессы в ансамбле “титаноподобных” микрочастиц при их механообработке не играют заметной роли. Совсем по-другому ведет себя при механообработке ансамбль относительно малых “бороподобных” микрочастиц (уравнение 5а). В их темпоральной эволюции участвует не только непосредственно инструмент (слагаемое $\alpha q_B r_B$), но также процессы межчастичной динамической когезии и, в особенности, межкомпонентной динамической адгезии, поскольку численные значения второго и третьего слагаемых в правой части уравнения (5б), связанных с коэффициента-

Таблица 1. Значения коэффициентов и параметров, входящих в систему уравнений (5) для смеси Ti–2B

	b_{ii}	b_{ij}	$\langle \alpha q_i \rangle, 10^{-3}$			$\langle \tau_{si}/\tau_{fi} \rangle$		
$i = \text{Ti},$ $j = \text{B}$	9.7×10^{-5}	2.4×10^{-6}	–3.0 при $dr_i/d\tau < 0$ во всем временном диапазоне τ			1.025 при $dr_i/d\tau < 0$ во всем временном диапазоне τ		
$i = \text{B},$ $j = \text{Ti}$	3.1×10^{-3}	9.3×10^{-3}	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau = 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau = 0$	$dr_i/d\tau < 0$
			+2.88	–0.684	–8.88	0.976	1.0057	1.074

Примечание: в соотношении (9) характеристика $\delta_B = 10^{-3}$. (для возможного альтернативного варианта $\delta_{Ti} = 3.82 \times 10^{-8}$).

ми $b_{ВВ}$ и $b_{ВТ}$ для этого ансамбля, сопоставимы с численным значением слагаемого $\alpha q_{ВВ}$. Однако и в этом случае направление процесса определяется знаком критерия $q_{ВВ}$.

Теперь проанализируем другой частный случай, также позволяющий получить аналитические решения системы уравнений (5). Рассмотрим смесь, состоящую из двух достаточно близких по своим физико-механическим свойствам ансамблей металлических микрочастиц, имеющих до механообработки разные, но достаточно близкие средние линейные размеры, лежащие в пределах одного десятичного порядка их величины: $d_{0i} \approx d_{0j}$. Пусть для этих микропорошковых ансамблей приближенно (также в пределах одного десятичного порядка) выполняется условие $q_1 \approx q_2 = q$, т.е. отношения τ_{si}/τ_{fi} пределов текучести и вязкохрупкой прочности материала микрочастиц обеих компонент ($i = \{1, 2\}$) достаточно близки. Далее положим, что коэффициенты $b_{11} \neq b_{22}$, т.е. когезия микрочастиц обеих компонент различна, а слагаемые, связанные с адгезионными коэффициентами, или почти одинаковы: $b_{ij}r_j/r_i \approx b_{ji}r_i/r_j$, или достаточно малы по сравнению с когезионными членами: $b_{ij}r_j/r_i \ll b_{ii}$, ($i, j = \{1, 2\}$, и $i \neq j$). При таком упрощении задачи решения $r_1(\tau)$ и $r_2(\tau)$ каждого из уравнений системы (5) становятся фактически взаимно независимыми. Поскольку по определению при $\tau = 0$ $r_{01} = r_{02} = 1$, временная зависимость абсолютной величины их разности (по модулю) $|r_1(\tau) - r_2(\tau)|$ выразится в виде следующего соотношения:

$$|r_1(\tau) - r_2(\tau)| = [\exp(\alpha q \tau / 3) - 1] (|b_{11} - b_{22}|) / \alpha |q| \quad (10)$$

Из этого соотношения следует, что с увеличением временем механообработки τ при условиях $q > 0$ будет происходить расхождение средних линейных размеров микрочастиц каждой из компонент: $\partial(|r_1(\tau) - r_2(\tau)|) / \partial \tau > 0$, а при $q < 0$ наоборот, их сближение: $\partial(|r_1(\tau) - r_2(\tau)|) / \partial \tau < 0$. В качестве примера, сравнительно близкого к рассмотренному теоретическому варианту по физико-механическим свойствам компонент и начальным и граничным условиям задачи, можно привести процесс механообработки частиц микропорошковой смеси Al–Ni, для которой с точностью до десятичного порядка имеет место соотношение $d_{0Al} \approx d_{0Ni}$ (см. раздел “Материалы и методика”). Заметим также, что для макрообразцов отожженного никеля $\tau_{S_{Ni}} \approx 80$ МПа, $\tau_{f_{Ni}} \approx (4-5) \times 10^2$ МПа [35] и $q_{Ni} \approx (0.80-0.84) > 0$, а для макрообразцов высокопрочного алюминия $\tau_{S_{Al}} \approx 20-50$ МПа, $\tau_{f_{Al}} \approx 150-160$ МПа [35] и $q_{Al} \approx (0.7-0.9) > 0$, следовательно $q_{Ni} \approx q_{Al}$. Как уже указывалось ранее, частицы этих однокомпонентных микропорошков, обрабатываемых в мельнице по отдельности, демонстрируют режимы длительной и устойчивой агломерации (см. приведенный ниже рис. 8 и рис. 6 в работе [14]).

Тем не менее, опыт показывает, что микрочастицы стехиометрической смеси этих микропорошков уже через 3 минуты после начала механообработки (т.е. при $\tau \geq 500$) начинают измельчаться (см. рис. 9).

Это свидетельствует о довольно быстрой и почти синхронной смене знака критерия ИДФ(q_i) для материала микрочастиц обоих металлов в таком процессе благодаря одновременному взаимному наклепу (микропластическому упрочнению) приповерхностного слоя микрочастиц при их ударном деформировании инструментом (шарами) в процессе механообработки (см. табл. 2).

С другой стороны выявлено, что в данном случае $b_{NiAl} > b_{NiNi}$, и наблюдаемое упрочнение микрочастиц “алюминоподобной” компоненты отчасти связано с внедрением (инкорпорированием) некоторого числа микрочастиц, принадлежащих к относительно более мелкой фракции “никелеподобной” компоненты в приповерхностный слой крупных “алюминоподобных” частиц.

При дальнейшем увеличении времени механообработки $\tau \geq 1.2 \times 10^3$ (см. рис. 9) включается режим осциллирующего изменения знака критериев ИДФ(q_i) для обеих компонент, что связано, как это было показано в [14], с обнажением при разрушении приповерхностных слоев микрочастиц их внутренних объемов, относительно менее деформируемых и еще недостаточно микропластически упрочненных в процессе межчастичного взаимодействия.

Наконец, рассмотрим нередко встречающийся в технологических разработках вариант, когда для двухкомпонентной микропорошковой смеси выполняется неравенство $d_{01} < d_{02}$, и, кроме того, имеют место соотношения $b_{12}r_2/r_1 \gg \alpha q_1 r_1 b_{11} + b_{11}$ и $b_{21}r_1/r_2 \ll \alpha q_2 r_2 + b_{22}$. Иными словами, третье слагаемое в правой части уравнения (5а), связанное с адгезионной составляющей для микрочастиц первой компоненты смеси, оказывается существенно больше суммы положительного слагаемого, обусловленного когезией микрочастиц этой компоненты, а также слагаемого, связанного с динамическим (ударным) изменением их размеров. Для микрочастиц второй компоненты смеси имеет место противоположная ситуация.

Такой вариант реализуется, например, при механообработке микропорошковой смеси, включающей как твердую и хрупкую ($q_1 < 0$), так и мягкую и пластичную ($q_2 > 0$) компоненты. В этом случае система кинетических уравнений (5) принимает укороченный вид:

$$3\dot{r}_1 = b_{12}r_2/r_1 \text{ и } 3\dot{r}_2 = \alpha q_2 r_2 + b_{22}. \quad (11)$$

Ее решения можно представить в следующем виде:

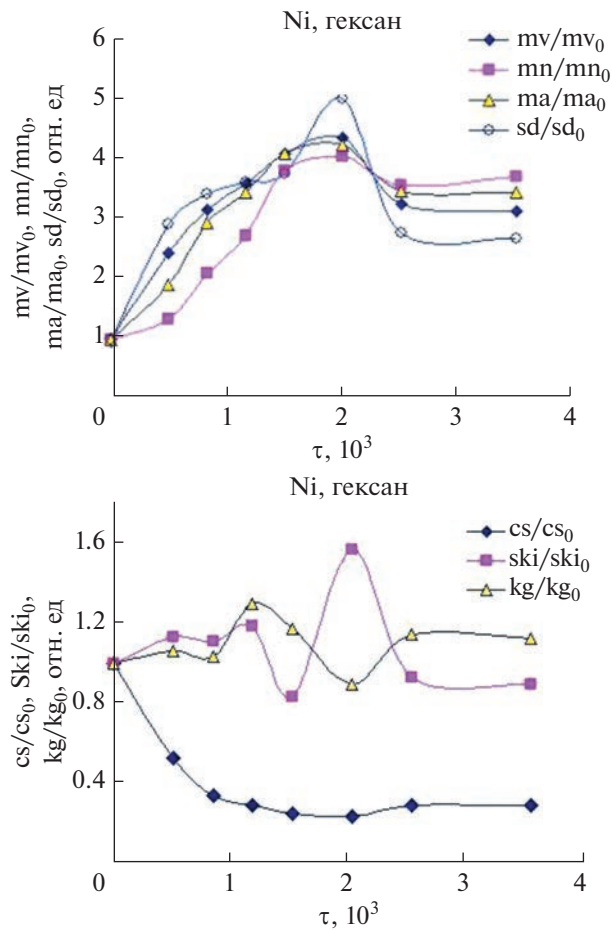


Рис. 8. Временные зависимости основных статистических характеристик функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ микропорошкового Ni по размерам при его механообработке в гексане.

$$\begin{cases} r_1^2(\tau) = (2b_{12}/\alpha q_2)[(1 + b_{22}/3)\exp(\alpha q_2 \tau/3) - (b_{22}\tau/3)] + [1 - (2b_{12}/\alpha q_2)(1 + b_{22}/3)] \\ r_2(\tau) = (1 + b_{22}/\alpha q_2)\exp(\alpha q_2 \tau/3) - (b_{22}/\alpha q_2) \end{cases} \quad (12)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда знак и величина управляющих параметров ИДФ(q_i) для обеих компонент в процессе механообработки смеси не меняются на протяжении некоторого ограниченного промежутка времени $\Delta\tau$, например,

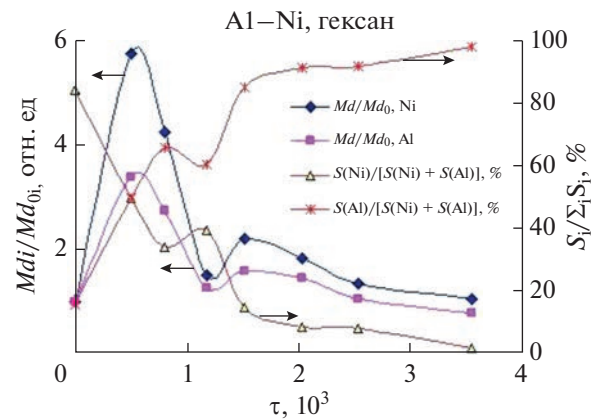


Рис. 9. Временные зависимости безразмерных мод $r(\tau) \equiv Md_i(\tau)/Md_{i0}$ и относительных площадей $S_i(\tau)/\sum_i S_i(\tau)$, рассчитанные по гистограммам парциальных одномодальных функций распределения, полученных в результате декомпозиции бимодальной функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ для смеси Al–Ni при ее механообработке в гексане.

$q_i(\Delta\tau) \approx \text{const} > 0 \quad i = \{1, 2\}$. В этом случае можно ожидать, что при механообработке такой смеси в течение указанного временного интервала $\Delta\tau$ будет происходить агломерация микрочастиц, принадлежащих как к однотипным, так и к разнотипным компонентам смеси. Однако нетрудно показать, что, в соответствии с соотношениями (12), средние размеры микрочастиц каждой из компонент с ростом безразмерного времени τ (в пределах заданного интервала $\Delta\tau$) будут расходиться:

$r_1^2 - r_2^2 > 0$. Можно полагать, что в таком процессе микрочастицы, принадлежащие ансамблю, образованному более крупной компонентой смеси, будут расти главным образом за счет поглощения микрочастиц собственного ансамбля. Одновременно микрочастицы мелкой компоненты также будут укрупняться за счет их адгезии к микрочастицам крупной компоненты. Однако при небольших временах τ , соответствующих началу процесса механообработки, скорость укрупнения $dr_i/d\tau$ микрочастиц более мелкой фракции будет заметно ниже, чем скорость роста размеров микрочастиц крупной фракции. Если же в на протяжении не-

Таблица 2. Значения коэффициентов и параметров, определяющих решения системы уравнений (5) для микропорошковой смеси Al–Ni

	$b_{ii}, 10^{-3}$	$b_{ij}, 10^{-3}$	$\langle \alpha q_i \rangle, 10^{-3}$		$\langle \tau_{si}/\tau_{fi} \rangle$		$(T/4) \times 10^{-3}$	
$i = \text{Al}, j = \text{Ni}$	2.0	0.90	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$
			+3.14	−5.81	0.974	1.0945	0.34–0.64	0.54–1.01
$i = \text{Ni}, j = \text{Al}$	0.75	0.90	+4.66	−15.5	0.961	1.1292		

Примечание: $T/4$ – длительность четверти периода осцилляций на графиках зависимостей $r_i = Md_i(\tau)/Md_{i0} = f_i(\tau)$, приведенных на рис. 9.

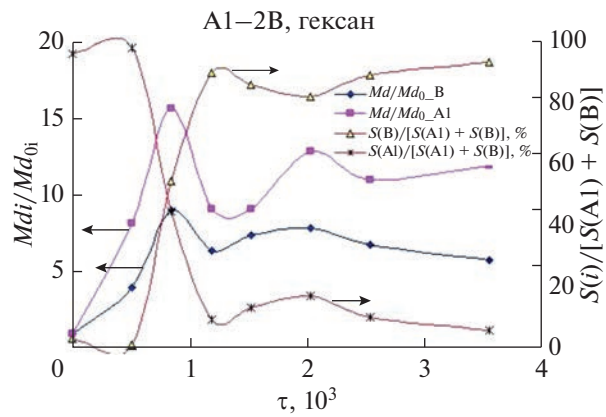


Рис. 10. Временные зависимости безразмерных мод $r_i(\tau) \equiv M d_i(\tau)/M d_{i0}$ и относительных площадей $S_i/\sum_i S_i$, рассчитанные по гистограммам логнормальных одномодальных функций распределения, полученных в результате декомпозиции бимодальной функции $\ln N(d_v, \mu, \sigma^2)$ для смеси Al–2В при ее механообработке в гексане.

которого интервала Δt величина $q_i(\Delta t) < 0$ для одной, или обеих компонент, то в этом случае будет осуществляться процесс измельчения микрочастиц такой (или таких) компонент(ы). При этом в соответствии с соотношениями (12) средние размеры микрочастиц обеих компонент будут сближаться.

В качестве соответствующего примера *cum quidam approximationem* можно привести различные временные стадии процесса механообработки смеси Al–2В с достаточно близкими (находящимися в пределах одного десятичного порядка) первоначальными объемно-взвешенными средними размерами $\langle d_{0vB} \rangle = 2$ мкм и $\langle d_{0vAl} \rangle = 6$ мкм в гексане (рис. 10). (При этом в уравнениях (11) и в их решениях (12) следует произвести замену индексов: индекс 1 заменяется символом “В”, а индекс 2 — символом “А1”).

Однако при использовании для описания поведения смеси Al-2В при ее механообработке приближенных решений (12), соответствующих укороченным кинетическим уравнениям (11), остаются неопределенными коэффициенты q_i и b_{i1} . Как было указано ранее, эти коэффициенты характеризуют, хотя и менее интенсивные по сравнению с актами ударной адгезии, но также происходящие в “борообразной” компоненте смеси процессы дина-

мического (собственно-ударного и ударно-когезионного) изменения размеров микрочастиц. Чтобы их адекватно зафиксировать, необходимо, применяя численные методы [32, 33], найти в оцифрованном виде неаналитические (кусочно-непрерывные) решения полной системы уравнений (5), которые эти процессы учитывают.

По оцифрованным зависимостям $r_i(\tau)$ такие решения были построены, и при их помощи найдены величины входящих в решения уравнений (5) коэффициенты b_{ii} , b_{ij} , ($i, j = 1, 2; i \neq j$), а также численные значения параметров $\alpha\langle q_i \rangle$ и $\langle (\tau_s/\tau_f)_i \rangle$ для различных временных интервалов Δt , в которых полученные решения сохраняли непрерывность. Численные значения указанных коэффициентов приведены в табл. 3.

Рассмотрим теперь вновь вариант, когда условие $dr_i(\tau)/d\tau > 0$ соблюдается для компоненты i бикомпонентной смеси на протяжении некоторого промежутка времени Δt . Сопоставительный анализ встречающихся на практике, возможных сочетаний значений коэффициентов и критериев, входящих в кинетические уравнения (5), показывает следующее. В реальности в указанном промежутке времени может соблюдаться неравенства $\alpha q_i < 0$ и $\tau_{si} > \tau_{fi}$, которые свидетельствует о происходящем в i -той компоненте смеси процессе измельчения ее микрочастиц (см. табл. 3, колонка для “борообразной” компоненты при $i = В$ и $\langle \alpha q_i \rangle = -3.23 \times 10^{-3}$). Но тогда, чтобы обеспечить выполнение для этой компоненты условия $dr_i(\tau)/d\tau > 0$, необходимо и достаточно, чтобы численные значения слагаемых в уравнениях (5а), или (5б), связанных с когезионным b_{ii} и адгезионным b_{ij} коэффициентами, на протяжении всего интервала Δt существенно (в несколько раз) превышали значения слагаемого $\alpha q_i r_i(\tau) > 0$. Такое соотношение указанных слагаемых должно свидетельствовать о том, что в i -той компоненте смеси, наряду со сравнительно слабо выраженным измельчением микрочастиц, идут гораздо более интенсивные процессы их агломерации с собственными микрочастицами, а также с микрочастицами j -той компоненты. Они и определяют результирующее поведение ансамбля микрочастиц i -той компоненты в рассматриваемом случае.

Противоположная ситуация, также встречающаяся на практике, наиболее выразительно пред-

Таблица 3. Численные значения коэффициентов и параметров, определяющих вид решений системы уравнений (5) для микропорошковой смеси Al–2В

	$b_{ii}, 10^{-3}$	$b_{ij}, 10^{-3}$	$\langle \alpha q_i \rangle, 10^{-3}$			$\langle (\tau_s/\tau_f)_i \rangle$		
			$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau = 0$	$dr_i/d\tau > 0$	$dr_i/d\tau < 0$	$dr_i/d\tau = 0$
$i = \text{Al},$ $j = \text{В}$	2.97	5.12	+10.72	−4.28	−0.58	0.911	1.0356	1.0048
$i = \text{В},$ $j = \text{Al}$	3.18	13.6	−3.23	−4.84	−3.47	1.027	1.0404	1.0297

ставлена примером поведения при механообработке смеси Al–Ni (см данные табл. 2). Такая ситуация может реализоваться для i -той компоненты смеси во временном интервале Δt при условии $dr_i(\tau)/d\tau < 0$. В этом случае отрицательное слагаемое $\alpha q_i r_i(\tau) < 0$ в уравнениях (5а), или (5б) должно быть численно больше, нежели сумма положительных слагаемых в правой части этих уравнений, которые связаны с коэффициентами b_{ii} и b_{ij} . При таких условиях, несмотря на происходящие в i -той компоненте смеси относительно слабо выраженные процессы агломерации микрочастиц, параллельно им реализуется гораздо более интенсивный процесс их дробления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов статистического анализа характеристик бимодальных функций распределения микрочастиц по размерам, зафиксированных при механообработке микропорошковых смесей Al–2В, Ti–2В и Al–Ni (рис. 4–6) с результатами аналогичного подхода к одномодальным функциям распределения, полученным при декомпозиции соответствующих бимодальных распределений (рис. 8–10 и табл. 1–3) показывает гораздо более высокую информативность последних относительно процессов, происходящих в данных порошковых смесях при их темпоральной механообработке. Статистический анализ мономодальных функций – декомпозиций позволяет в наиболее простых случаях найти аналитические решения кинетических уравнений (5) и использовать их для идентификации основных микромеханизмов, действующих в каждой из компонент бинарной смеси на протяжении всего времени ее механообработки (см. табл. 1–3).

Отдельно следует сказать о методических ограничениях, соблюдение которых обязательно при выполнении соответствующих экспериментов. Не вызывает сомнений утверждение о том, что все критериальные и параметрические коэффициенты в уравнениях и соотношениях (3)–(10) функционально зависят от температуры микропорошковых смесей, которая может меняться при их достаточно длительной механообработке. Это касается и критерия ИДФ(q_i), и поверхностной энергии микрочастиц γ_{ii} , включенной в коэффициенты b_{ii} , b_{ij} , и частотного спектра стохастического воздействия, в свернутом виде отображаемого коэффициентами c_{ii} и c_{ij} . При этом наибольшую чувствительность к температуре показывает предел текучести материала τ_s , который, вообще говоря, уменьшается с ростом температуры [36, 37]. Общеизвестно, что неизбежным результатом механообработки микропорошка является его нагрев. Поэтому для правильной интерпретации результатов эксперимента и/или успешной реализации выбранного технологического режима необходимо контроли-

ровать температуру порошкового материала на протяжении всего времени его механообработки, и при необходимости осуществлять прецизионное термостатирование процесса.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучены закономерности темпоральной механообработки в шаровой планетарной мельнице микропорошковых бикомпонентных смесей некоторых металлов и неметаллов, принадлежащих к 3-ей, 4-ой и 8-ой групп таблицы Менделеева.

2. Показано, что механообработка вышеуказанных микропорошковых смесей не меняет общую математическую структуру соответствующих статистических функций распределения микрочастиц по их размерам. Обнаружено, что указанные функции принадлежат к группе логнормальных распределений.

3. Для вышеупомянутых микропорошковых смесей рассчитаны основные параметрические характеристики, а также наиболее информативные начальные и центральные моменты как композиционных бимодальных функций распределения микрочастиц по размерам, так и образующих их декомпозиций – парциальных одномодальных функций распределения.

4. Предложена и экспериментально проверена кинетическая модель процесса механообработки двухкомпонентных микропорошковых смесей в шаровых планетарных мельницах, позволяющая проанализировать, или предсказать темпоральное поведение масштабно независимых статистических характеристик компонент этих смесей при различных начальных условиях процесса.

5. Показано, что анализ темпорального поведения таких характеристик в рамках предложенной кинетической модели позволяет вскрыть основные механизмы, управляющие изменением гранулометрических параметров и физико-механических свойств микрочастиц при их механообработке в шаровых мельницах планетарного типа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него не имеется информации о возможных конфликтах интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.И. Малкину за финансовую поддержку этой работы, а также Н.Н. Лознецкой за предоставление порошковых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling.* NY.: Marcel Dekker Inc., 2004.

2. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.
3. Григорьева Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008.
4. High energy ball milling mechanochemical processing of nanoparticles / Ed. by *Sopicka-Lizer M.* Oxford-Cambridge-New Delhi: Woodhead publishing Limited, 2010.
5. Богатырева Е.В., Ермилов А.Г., Свиридова Т.А., Савина О.С., Подшибякина К.В. Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 877–883.
6. *James S.L., Adams C.J., Bolm C.J., Braga C., Collier D., Friscic P.* Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. № 1. P. 413–447. <https://doi.org/10.1039/c1cs15171a>
7. V International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”, FBMT-2018. Book of abstracts / Eds. Lyakhov N., Šepelák V., Shakhtshneider T., Dudina D. Novosibirsk: IPC NSU-Publishing, 2018.
8. *Zoz H., Ren H., Reichardt R., Benz H.U.* Mechanical Alloying: Principle, Development and Current Activities (Part I-VII), www.gmbh.zoz.de/?Page_id=1155 (Accessed 23 July 2018).
9. Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Баккара А.Е., Мансуров З.А. Получение механохимической обработкой металлических порошков для энергоемких горючих композиций. Часть 2. Структура и реакционная способность механоактивированных смесей Al — модификатор—SiO₂ // Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 3. С. 13–25. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-13-25>
10. *Eryomina M.A., Lomaeva S.F.* Composites prepared by multistage wet ball milling of Ti and Cu powders: phase composition and effect of surfactant addition // *Advanced Powder Technology*. 2020. V. 31. № 5. P. 1789–1795.
11. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова А.Е., Архипов В.А. Зажигание и горение смесевых твердых топлив на основе двойного окислителя и борсодержащих добавок // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32–40.
12. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Макашева А.М., Зубрина Ю.С. Вероятностная модель измельчения материалов как оператор самоорганизации и аттрактор процесса // Цветные металлы. 2016. № 2. С. 33–39.
13. *Malyshev V.P., Makasheva A.M., Zubrina Y.S.* United probabilistic nature and model of chemical and mechanical reactions of consecutive destruction of substance // *Am. J. Phys. Chem.* 2015. V. 4. P. 42–47.
14. Савенко В.И., Ключев В.А., Малкин А.И. Гранулометрия металлических микропорошков, обработанных в шаровой планетарной мельнице // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 1. С. 84–96. <https://doi.org/10.31857/S0023291222010116>
15. Савенко В.И. Эволюция статистических характеристик распределения частиц по размерам в микропорошках при их темпоральной обработке в шаровой планетарной мельнице // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 318–327. <https://doi.org/10.31857/S0023291222030107>
16. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа, 1998.
17. *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Lëtzebuerg: Springer, 2004.
18. *Stepanov S.S.* Stochastic World. (Series: Mathematical Engineering). Lëtzebuerg: Springer, 2013.
19. *Allen T.* Particle Size Measurement. N.Y., London: Chapman & Hall. 4-th edition, 1992.
20. Левин А. Основные принципы анализа размеров частиц. М.: “ЛабДепо-Мск”, 2010.
21. ГОСТ Р 8.777-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. М.: Стандартинформ, 2019.
22. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
23. *Balakrishnan N., Chen W.W.S.* Handbook of Tables for Order Statistics from Lognormal Distributions with Applications. Amsterdam: Kluwer, 1999.
24. *Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
25. ГОСТ 11.008-75. Графические методы обработки данных. Метод вероятностных сеток. М.: Издательство стандартов, 1985. (СТ СЭН 3542-82J. Applied statistics. Graphic methods of data processing).
26. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
27. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая Школа, 2003.
28. Лемешко Б.Ю., Лемешко С.Б., Постовалов С.Н., Чимитова Е.В. Статистический анализ данных, моделирование и исследование вероятностных закономерностей. Компьютерный подход. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. (раздел 4.9).
29. *Krylov N.V.* Introduction to the Theory of Random Processes: Graduate Studies in Mathematics. Providence RI: Amer. Math. Soc. 2002. V. 43.
30. Ширяев А.Н. Вероятность. ТТ. 1, 2. М.: МЦНМО, 2007.
31. Гасников А.В., Горбунов Э.А., Гуз С.А., Черноусова Е.О., Широбоков М.Г., Шульгин Е.В. Лекции по случайным процессам. М: МФТИ, 2019.
32. Формалев В.Ф., Ревизников Д.Л. Численные методы. Изд. 2-е, испр., доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.
33. Самарский А.А. Введение в численные методы. Изд. 5-е. СПб.: ЛАНЬ, 2009.
34. Хакен Г. Синергетика. Принципы и основы. М.: УРСС: ЛЕНАНД. ТТ. 1, 2. 2015.
35. Физические величины. Справочник. / Под редакцией Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
36. Бородин И.Н., Майер А.Е. Предел текучести нанокристаллических металлов при высокоскоростной пластической деформации // ФТТ. 2012. Т. 54. № 4. С. 759–766.
37. Ефстифеев А.Д., Груздков А.А., Петров Ю.В. Температурно-скоростная зависимость типа разрушения // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 7. С. 59–63.