

Исследование динамики футерования энергонапряженной мельницы в условиях механической активации порошка кремния

© 2016 г. **О.В. Лапшин, О.А. Шкода**

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, г. Томск

Статья поступила в редакцию 29.05.15 г., доработана 29.12.15 г., подписана в печать 19.01.16 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса футерования внутренних поверхностей энергонапряженной планетарной мельницы МПВ порошком кремния. Получены экспериментальные зависимости количества истраченного на футерование измельчаемого вещества от времени механической активации (МА). С помощью аналитических формул и с использованием экспериментальных результатов, полученных методом обратной задачи, двумя способами определена константа скорости футерования для малой и большой длительности МА: первый – основывался на обработке экспериментальных кривых, описывающих динамику футерования, методом наименьших квадратов, а второй предполагал нахождение величины константы по тангенсу угла наклона к оси абсцисс прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные кривые в начальный период работы измельчительного устройства. Установлено, что с увеличением времени МА происходит снижение скорости футерования мельницы порошком кремния. Выявлено, что величина константы скорости футерования уменьшается с повышением продолжительности МА. Показано удовлетворительное соответствие теоретических расчетов экспериментальным данным.

Ключевые слова: механическая активация, измельчение, порошок кремния, футерование, эксперимент, метод обратной задачи, динамика футерования.

Лапшин О.В. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

Шкода О.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник того же отдела. E-mail: caryll@english.tsc.ru.

Для цитирования: Лапшин О.В., Шкода О.А. Исследование динамики футерования энергонапряженной мельницы в условиях механической активации порошка кремния // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-4-8.

Lapshin O.V., Shkoda O.A.

Research on dynamics of energy-intensive mill lining with mechanical activation of silicon powder

The paper presents an experimental study of lining the energy-intensive planetary mill internal surfaces with silicon powder. The experimental dependences were determined for the amount of grinded material used for lining on the time of mechanical activation (MA). The lining speed constant was defined in two ways for short and long duration MA using analytical formulae and experimental results obtained with the inverse problem method. The first one was based on the analysis of experimental curves describing the lining dynamics with the least square method. The second one suggested the constant value measurement according to the tangent of the angle between the X-axis and the straight lines that approximate the experimental curves at the initial period of grinder operation. It was found that the increase in MA duration led to deceleration of mill lining with silicon powder. It was also found that the value of the lining speed constant lowered as the MA time increased. Therefore, the theoretical calculations adequately fit to experimental data.

Key words: mechanical activation, grinding, silicon powder, lining, experiment, inverse problem method, lining dynamics.

Lapshin O.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Staff Scientist, Department for structural macrokinetics, Tomsk Science Centre, Tomsk Division, Russian Academy Sciences (634021, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 10\3). E-mail: ovlap@mail.ru.

Shkoda O.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior Staff Scientist of the same Department. E-mail: caryll@english.tsc.ru.

Citation: Lapshin O.V., Shkoda O.A. Issledovanie dinamiki futerovaniya energonapryazhennoi mel'nitsy v usloviyakh mekhanicheskoi aktivatsii poroshka kremniya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 4–8. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-4-8.

Введение

Актуальность исследований процессов механической активации (МА) обусловлена развитием современных технологий, использующих измель-

чительные аппараты [1–5]. Измельчение не только способствует получению порошка с наибольшей дисперсностью, но и позволяет в ряде случаев изме-

нять структурные и физико-химические характеристики его частиц. Например, накопление в результате МА дефектов в частицах приводит к снижению энергии активации последующего химического превращения вещества. Также механическая активация широко используется как предварительный этап для последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6–8].

Одна из проблем эффективного использования механоактиваторов состоит в том, что при измельчении происходит футерование частицами порошка внутренней поверхности мельницы и мелющих тел. Вследствие этого, помимо снижения производительности оборудования, теряется некоторая часть измельчаемого материала. Также при МА многокомпонентной смеси футерование может привести к нарушению стехиометрии ее состава [9]. Учет вышеперечисленных обстоятельств в процессах МА дает возможность получать необходимое количество порошковой смеси с заранее определенными характеристиками.

Для оптимизации МА можно воспользоваться математическими моделями, позволяющими провести оценку описывающих измельчение кинетических констант, а также интерпретировать полученные экспериментальные результаты. Авторами [10–12] предпринята попытка моделирования механохимических процессов с момента полного футерования веществом рабочих поверхностей механореактора, а в работе [13] построена математическая модель и найдена кинетическая константа скорости футерования энергонапряженной мельницы при измельчении смеси $2\text{Fe} + 5\text{Al}$.

В настоящей работе экспериментальными методами и с помощью предложенной в [13] математической модели исследуется вопрос футерования планетарной мельницы порошком кремния при его измельчении.

Выбор кремния в качестве объекта исследования продиктован его широким применением в производстве полупроводников и микроэлектронике, а также в авиационной, ракетной технике и ядерной промышленности. С помощью метода МА возможно получение мелкодисперсных порошков-силицидов с высокими текстурными характеристиками [14].

Методика эксперимента

В экспериментах для механоактивации порошка кремния чистотой 99,7 % была использована

планетарная центробежная мельница МПВ энергонапряженностью 60 г с водяным охлаждением барабанов. Соотношение массы порошка к массе шаров-измельчителей составляло 1:20. Продолжительность работы мельницы варьировалась от 1 до 120 мин. В экспериментах использовались шары марки ШХ15 и стальные барабаны марки 40Х13.

Измельчение порошковой смеси проводилось в атмосфере аргона чистотой 99,99 %. Заданное время МА набиралось дискретно: 5 мин непрерывного активирования сменялось последующей остановкой мельницы на 15 мин, необходимой для ее охлаждения. После завершения МА мельницу останавливали и механоактивированную смесь взвешивали, предварительно высыпав ее из объема барабанов. Массу истраченного на футерование порошка определяли с помощью простой разницы между его количествами в исходном состоянии и после МА.

Гранулометрические исследования порошка кремния до и после МА осуществлялись с помощью ситового отсева и путем подсчета размеров зерен агломератов по изображениям, полученным на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Химический анализ на содержание железа в механоактивированном порошке кремния выполнялся на спектрофотометре СФ26.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости относительной массы истраченного на футерование порошка кремния от времени МА. Видно, что для всех кривых характерно значительное увеличение количества вещества на рабочих

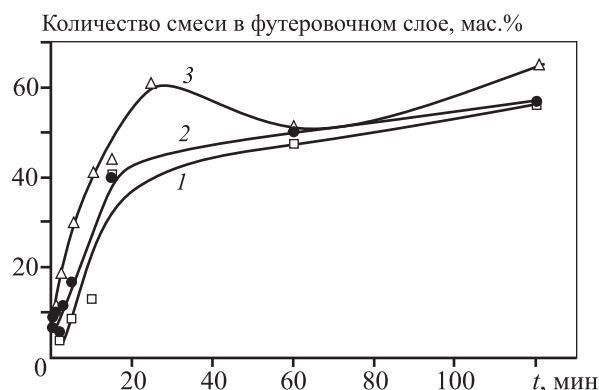


Рис. 1. Количество участвующего в футеровании порошка кремния от времени МА в мельнице МПВ в зависимости от массы ее загрузки

1 – 100 г, 2 – 30 г, 3 – 20 г

поверхностях мельницы в промежуток времени МА до 20—30 мин. За этот период более половины массы измельчаемой смеси переходит в футеровочный слой.

Затем наблюдается умеренное увеличение вещества в футеровочном слое и даже некоторое его снижение при $t = 25+60$ мин (кр. 2). Вероятно, при большой длительности механоактивации процесс футерования достигает своего насыщения, обусловленного приблизительным равенством между количествами налипшего в единицу времени вещества на стенки мельничного устройства и возвратившегося в измельчаемую смесь. Данное обстоятельство было отмечено в работе [9], авторы которой показали, что на протяжении МА футерование поверхностей механоактиватора протекает неравномерно, и время от времени налипшая на них часть футеровочного материала возвращается обратно в активируемую смесь.

Необходимо отметить, что при МА происходит постоянное изменение гранулометрического состава порошка кремния, вызванного переформированием частиц агломератов, которые вследствие измельчения разламываются и сразу же собираются в новые агломераты. Как следует из приведенной таблицы, в процессе МА увеличивается доля агломератов больших размеров.

Как показали результаты химического анализа, содержание железа в порошке кремния после 1—120 мин МА не превышает 0,3—2,8.

В работе [13] получена формула для оценки количества вещества, принявшего участие в футеровании, при измельчении смеси, в том числе и однокомпонентной:

$$\mu_{\phi} = 1 - \exp\left(-\frac{S}{V} K_{\phi} t\right), \quad (1)$$

где t — время механоактивации; $\mu_{\phi} = m_{\phi}/m_0$ — относительная масса истраченного на футерование вещества; m_{ϕ} — масса находящегося в футеровочном слое порошка; m_0 — исходная масса порошковой

смеси; $S = S_M + ns_M$ — площадь рабочей поверхности измельчительного устройства; S_M — величина площади внутренней поверхности мельницы, s_M — величина площади поверхности мелющего тела, n — количество мелющих тел; V — внутренний объем мельницы, не занятый мелющими телами; K_{ϕ} — константа скорости футерования.

Полагается, что параметр K_{ϕ} линейно зависит от мощности энергонапряженной мельницы (W) [15], поэтому

$$K_{\phi} = k_{\phi} W, \quad (2)$$

где k_{ϕ} — коэффициент, учитывающий физико-химические свойства измельчаемого материала ($k_{\phi} = \text{const}$).

Входящий в формулу (1) комплекс $K_{\phi} S/V$ можно оценить методом обратной задачи двумя способами. Первый из них основан на преобразовании соотношения (1) в уравнение прямой с координатами $t - [-\ln(1 - m_{\phi})]$:

$$-\ln(1 - \mu_{\phi}) = \frac{S}{V} K_{\phi} t. \quad (3)$$

Затем с помощью экспериментальных зависимостей $m_{\phi}(t)$ по углу наклона прямой (3) к оси абсцисс определяется величина $K_{\phi} S/V$.

Второй способ вычисления константы скорости футерования предполагает разложение формулы (1) в ряд Тейлора. Пренебрегая в этом ряду членами со степенями при $t > 1$, получаем приближенное равенство

$$\exp\left(-\frac{S}{V} K_{\phi} t\right) \approx 1 - \frac{S}{V} K_{\phi} t,$$

которое будет выполняться для малой длительности МА. Подставляя разложенное в ряд Тейлора соотношение (3) в (1), в конечном итоге можно записать

$$\frac{S}{V} K_{\phi} = \frac{\mu_{\phi}}{t}. \quad (4)$$

Геометрически соотношение (4) определяет тангенс угла наклона к оси абсцисс прямых линий, аппроксимирующих зависимости $m_{\phi}(t)$ в начальный период работы измельчительного устройства.

Оценив характеризующие мельницу параметры (S , V и W), из выражений (3) и (4) можно определить константу скорости футерования K_{ϕ} и в конечном итоге — входящий в формулу (2) коэффициент k_{ϕ} .

С использованием экспериментальных результатов первым (с применением метода наименьших

Гранулометрические характеристики порошка кремния

Размер агломерата, мкм	Доля фракции в смеси, %		
	Исходная	После 15 мин МА	После 120 мин МА
<300	57	48	27
300—500	33	42	16
500—700	10	10	57

квадратов) и вторым способами найдены следующие значения комплекса $K_{\phi}S/V$:

$$(K_{\phi}S/V)_I = 0,0068 \begin{matrix} +0,0003 \\ -0,0002 \end{matrix} \text{мин}^{-1},$$

$$(K_{\phi}S/V)_{II} = 0,028 \begin{matrix} +0,001 \\ -0,001 \end{matrix} \text{мин}^{-1}.$$

Видно, что $(K_{\phi}S/V)_I < (K_{\phi}S/V)_{II}$. Из данного неравенства следует, что величина искомого комплекса, определенная включающим большую длительность МА методом *I*, оказалась в несколько раз меньше значения этого же параметра, найденного способом *II* (для малых времен МА). Отсюда можно заключить, что константа скорости футерования не является величиной постоянной: по-видимому, с увеличением времени измельчения за счет образующегося футеровочного слоя изменяются реологические свойства внутренней поверхности мельницы, вследствие чего происходит значительное уменьшение величины K_{ϕ} .

Следует отметить, что полученные выше значения комплекса $K_{\phi}S/V$ близки к его величинам, определенным в работе [9] для порошковой смеси состава $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ (0,008 и 0,03 мин^{-1} соответственно).

На рис. 2 представлены экспериментальная (кр. 1) и расчетные (кр. 2 и 2') зависимости относительной массы кремния, участвующего в футеровании, от времени МА. Теоретические зависимости рассчитывались по формуле (1) при $K_{\phi}S/V = (K_{\phi}S/V)_I$ и $(K_{\phi}S/V)_{II}$ соответственно. Из рисунка видно, что кр. 2' хорошо аппроксимирует экспери-

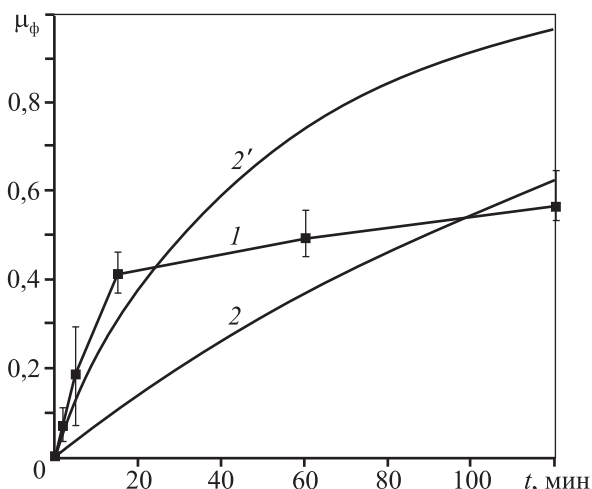


Рис. 2. Количество участвующего в футеровании порошка кремния от времени МА
1 — эксперимент; 2, 2' — теоретический расчет

ментальную линию при малой продолжительности работы мельницы ($t < 40$ мин), а кр. 2 — при длительном измельчении ($t > 70$ мин).

Заключение

Проведено экспериментальное исследование и получены аналитические оценки динамики футерования порошком кремния энергонапряженной планетарной мельницы МПВ. Показано, что с увеличением времени механоактивации снижается скорость налипания измельчаемого порошка на поверхность мельницы, а также происходит существенное уменьшение величины константы скорости футерования.

Методом обратной задачи определена величина константы скорости футерования порошком кремния внутренней поверхности измельчительного устройства. Выявлено, что теоретические зависимости удовлетворительно аппроксимируют данные экспериментов.

Литература

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
2. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ // Вестник РФФИ. 2004. No. 3(37). С. 38—59.
3. Бутягин Ю.П. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. No. 12. С. 1031—1043.
4. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. 2000. Т. 372. No. 1. С. 40—42.
5. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
6. Bernard F., Gaffet E. Mechanical Alloying in the SHS research // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2001. No. 2. P. 109—131.
7. Шкода О.А., Терехова О.Г. Влияние продолжительности дискретных периодов механической активации на послыльное СВС-горение в низкоэнергетической системе ниобий—кремний // Физика и химия обраб. матер. 2010. No. 6. С. 62—68.
8. Талако Т.Л. Исследование механизма механоактивации на самораспространяющийся высокотемпера-

- турный синтез материалов // Изв. НАБ. Сер. Физ.-тех. науки. 2014. No. 1. С. 25—32.
9. Касацкий Н.Г., Шкода О.А. Влияние механической активации на тепловой взрыв в Ti—Ni системе // Физика и химия обраб. матер. 2012. No. 5. С. 71—75.
 10. Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В., Шевченко В.С., Чунахин А.П., Болдырев В.В. Моделирование горения термитных составов в механохимических реакторах на примере системы Zn—Sn—S // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. No. 6. С. 1052—1058.
 11. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Теоретический анализ условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. No. 4. С. 651—661.
 12. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001.
 13. Лапшин О.В., Касацкий Н.Г., Смоляков В.К. Феноменологическая модель футеровки поверхностей мельницы при измельчении // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. No. 1. С. 8—12.
 14. Terehova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M., Chalukh L.D. Effect of mechanical activation of silicon and niobium and their influence on SHS synthesis // Int. J. SHS. 1999. Vol. 8. No. 3. P. 299—306.
 15. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011.
 - mechanochemical technologies]. Ed. Avvakumov E.G. Novosibirsk: SO RAN, 2009.
 6. Bernard F., Gaffet E. Mechanical Alloying in the SHS research. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2001. No. 2. P. 109—131.
 7. Shkoda O.A., Terekhova O.G. Vliyanie prodolzitelnosti diskretnykh periodov mekhanicheskoi aktivatsii na posloinoe SVS-gorenie v nizkoenergeticheskoy sisteme niobii—kremnii [The effect of the duration of discrete periods of mechanical activation on layer-by-layer SAF — burning in nizkoenergeticheskogo niobium—silicon]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 2010. No. 6. P. 62—68.
 8. Talako T.L. Issledovanie mekhanizma mekhanooaktivatsii na samorasprostranyayushchiicya vysokotemperaturnyi sintez materialov [Investigation of the mechanism of mechanical activation on self — propagation high-temperature synthesis of materials]. *Isvestiya Natsionalnoi Akademii Belarusi. Seriya fiz.-tech. nauk.* 2014. No. 1. P. 25—32.
 9. Kasatzkii N.G., Shkoda O.A. Vliyanie mekhanicheskoy aktivatsii na teplovoi vzryv v Ti—Ni sisteme [Influence of mechanical activation on thermal explosion in the Ti—Ni system]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 2012. No. 5. P. 71—75.
 10. Uraev F.K., Takach L., Soika V., Shevchenko V.S., Chupakhin A.P., Boldyrev V.V. Modelirovanie goreniya termitnykh sostavov v mekhanokhimicheskikh reaktorakh na primere sistemy Zn—Sn—S. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2002. Vol. 76. No. 6. P. 1052—1058.
 11. Uraev F.K., Boldyrev V.V. Teoreticheskii analiz uslovii polucheniya nanorasmernykh sistem v mekhanokhimicheskikh reaktorakh [Theoretical analysis of nanoscale systems in mechanochemical reactors]. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2005. Vol. 79. No. 4. P. 651—661.
 12. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanokristallicheskie materialy [Nanocrystalline materials]. Moscow: Fizmatlit, 2001.
 13. Lapshin O.V., Kasatzkii N.G., Smolyakov V.K. Fenomenologicheskaya model futerovki poverkhnostei melnitzy pri izmelchenii [A phenomenological model of the lining surfaces of the mill during grinding]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2013. No. 1. P. 8—12.
 14. Terehova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M., Chalukh L.D. Effect of mechanical activation of silicon and niobium and their influence on SHS synthesis. *Int. J. SHS.* 1999. Vol. 8. No. 3. P. 299—306.
 15. Smolyakov V.K., Lapshin O.V. Makroskopicheskaya kinetika mekhanokhimicheskogo sinteza [Macroscopic kinetics of mechanochemical synthesis]. Tomsk: IOA SO RAN, 2011.

References

1. Avvakumov E.G. Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh processov [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk: Nauka, 1986.
2. Boldyrev V.V. Issledovaniya po mekhanokhimii tverdykh veshchestv [Research on Mechanochemistry of solids]. *Vestnik RFFI.* 2004. No. 3(37). P. 38—59.
3. Butyagin Yu.P. Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhomii [Problems and prospects of development mekhanokhomii]. *Uspekhi khimii.* 1994. Vol. 63. No.12. P. 1031—1043.
4. Korchagin M.A., Grigoreva Y.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Tverdogasnyi rezhim samorasrostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Solid-phase mode of self-propagating high temperature synthesis]. *Doklady RAN.* 2000. Vol. 372. No. 1. P. 40—42.
5. Boldyrev V.V., Avvakumov E.G., Boldyreva E.V. Fundamentalnye osnovy mekhanicheskoi aktivatsii, mekhanooaktivatsii i mekhanokhimicheskikh tekhnologii. [Fundamentals of mechanical activation, mechanochemical synthesis and mechanochemical technologies]. Ed. Avvakumov E.G. Novosibirsk: SO RAN, 2009.