

Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А.,
Уралбеков Б.М.,
Буркитбаев М.М.

**Кинетика абразивно-
реакционного синтеза
нанокompозитов в системе
SiO₂ – C/S**

¹Urakaev F.Kh., ²Ketegenov T.A.,
²Uralbekov B.M.,
²Burkitbayev M.M.

¹V.S. Sobolev Institute of Geology
and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk,
Russian Federation

²Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

**Kinetics of abrasive-reactive
nanocomposite powder synthesis
in the SiO₂ – C/S system**

¹Уракаев Ф.Х., ²Кетегенов Т.А.,
²Уралбеков Б.М.,
²Буркитбаев М.М.

¹В.С. Соболев атындағы РГА СБ
Геология және минералогия
институты, Новосибирск, Ресей

²Әл-Фараби атындағы Қазақ
Ұлттық университеті,
Алматы, Қазақстан

**SiO₂ – C/S жүйесіндегі
нанокompозиттердің
абразивті-реакциялық
синтезінің кинетикасы**

Показана возможность синтеза цементита (Fe₃C) и пирита (FeS₂) в процессе механической активации смеси графита или серы с аморфным или кристаллическим кремнеземом в шаровой планетарной мельнице АГО-2 со стальной фурнитурой. Установлено образование нанокompозитов на основе цементита (или пирита) и оценены количественные характеристики абразивно-реакционного износа стальных мелющих тел.

Ключевые слова: стальная планетарная мельница; механическая активация; кремнезем; графит; сера; абразивно-реакционный износ; цементит; пирит; синтез; кинетика.

In this study the syntheses of cementite (Fe₃C) and pyrite (FeS₂) have been performed by mechanical activation of a mixture of graphite or sulfur with amorphous or crystalline silica in a planetary ball mill AGO-2 with steel fittings. The formation of nanocomposites based on cementite (or pyrite) has been found and the quantitative characteristics of abrasive-reactive wear of steel milling tools have been evaluated.

Key words: steel planetary mill; mechanical activation; silica; graphite; sulfur; abrasive-reactive wear; cementite; pyrite; synthesis; kinetics.

Болаттан жасалған АГО-2 шарлы планетарлық диірменінде графит пен күкірт қоспасын аморфты немесе кристалдық кремнеземмен механикалық активтендіру үрдісі кезінде цементит (Fe₃C) немесе пириттің (FeS₂) синтезінің мүмкіндігі көрсетілген. Цементит (немесе пирит) негізіндегі нанокompозиттердің түзілетіндігі анықталды және болаттан жасалған ұнтақтағыш заттардың абразивті-реакциялық тозуының сандық сипаттамалары бағаланды.

Түйін сөздер: болаттан жасалған планетарлық диірмен; механикалық активтендіру; кремнезем; графит; күкірт; абразивті-реакциялық тозу; цементит; пирит; синтез; кинетика.



¹Уракаев Ф.Х., ²Кетегенов Т.А., ^{2*}Уралбеков Б.М.,
²Буркитбаев М.М.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

*E-mail: bulat.ural@gmail.com

КИНЕТИКА АБРАЗИВНО-РЕАКЦИ- ОННОГО СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 - \text{C/S}$

Введение

Получение наночастиц в природных и модельных системах с применением различных методов представляет значительный интерес [1]. Так, в [2] обнаружена возможность использования абразивно-реакционного износа стального материала мелющих тел механохимического реактора для получения нанокomпозитов и переработки минерального и техногенного сырья с применением кварца как абразива, тенорита (CuO) и галенита (PbS) как реагентов. В плане расширения возможностей этого метода особый интерес представляет использование углерода, в частности, графита, и серы, обладающих уникальными физико-химическими и механическими свойствами [3-5].

Синтез цементита в системе кварц – графит

Изучено влияние механической активации (МА) системы $\text{SiO}_2 - \text{C}$ на синтез цементита (Fe_3C). Цементит обычно получают МА смесей порошков железа и графита с последующей термической или искровой плазменной обработкой продуктов МА [6,7].

В навески дробленного кварцевого стекла (или кристаллического, $\alpha\text{-SiO}_2$, – индекс 3), взятого в количестве $m_1 = 3.0$ г ($m_3 = 3.0$ г), добавлялся графит в количестве $m_2 = (0.3-1.5)$ г. Образцы предварительно измельчались и гомогенизировались в течение 1 часа в мельнице Fritsch Pulverisette, оснащенной стальной фурнитурой (ступка диаметром 9.45 см + шар диаметром 5.16 см). На рисунке 1 представлен результат рентгенофазового анализа (РФА) одного из таких образцов, см. PDF 1-640 для графита (в случае α -кварца имеет место су-

перпозиция рефлексов, см. также PDF 1-640 и, например, PDF 75-443 для $\alpha\text{-SiO}_2$), с исходным средним размером частиц $R_{01} \approx 0.017 \text{ см}$ ($R_{03} \approx$

0.022 см) из данных по оптической микроскопии проб исходных гомогенизированных образцов.

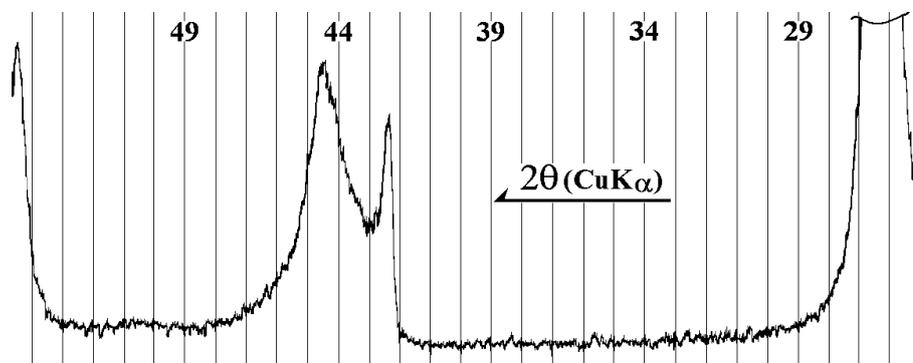


Рисунок 1 – РФА гомогенизированной системы аморфный кварц – графит ($m = m_1 + m_2 = 4.5 \text{ г}$)

МА проводилась в охлаждаемой водой шаровой стальной (радиус шаров $R = 0.2 \text{ см}$, число $N_1 = 424$, $N_3 = 397$, поверхность $\Pi_{bi} = 4\pi R^2 N_i$, где $i = 1, 3$) двух барабанной (цилиндр, высота $h = 4.6 \text{ см}$, радиус $D_1 = 3.1 \text{ см}$, объем $V = 140 \text{ см}^3$, поверхность $\Pi_v = 150 \text{ см}^2$), планетарно-центробежной (радиус водила $D = 5.3 \text{ см}$, частота вращения $\omega = 12 \text{ с}^{-1}$; оппозиционное число

оборота барабанов $\omega_1 = 29 \text{ с}^{-1}$) мельнице АГО-2 со следующими характеристиками [2,8], ясно, что $h \sim D_1 \sim D$, см. ниже рисунок 5: геометрический фактор $\Gamma = D/D_1 = 1.7$; кинематический фактор $\kappa = \omega_1/\omega = -2.4$; угол отрыва шара $\cos \varphi = -(1+\kappa)/\Gamma = 0.82$.

Относительная скорость соударения мелющих тел W определяется выражением:

$$|W| = 2\pi\omega D_1 [(\kappa+1)^2 + \Gamma^2 - 2\Gamma(\kappa-1)\cos \varphi + (\Gamma+1)^2]^{0.5} = 1100 \text{ см/с},$$

а нормальная (n) и тангенциальная (t) составляющие W равны $W_n = |W| \sin \varphi \approx 630 \text{ см/с}$ и $W_t = |W| \cos \varphi \approx 900 \text{ см/с}$, соответственно. Значения твердости, плотности (ρ), коэффициента Пуассона (ν), модуля Юнга (E), податливости $\theta = 4(1-\nu^2)/E$, удельной теплоемкости (c), теплопроводности (λ), температуропроводности (a) и температуры плавления (T_m) для стали, графита и моделируемых фаз кремнезема представлены в таблице 1.

Для более эффективной МА образцов использовались все 4 возможные ориентации оси мельницы: вертикальная, горизонтальная и \pm

Для более эффективной МА образцов использовались все 4 возможные ориентации оси мельницы: вертикальная, горизонтальная и $\pm 15^\circ$ к последней. Время МА (τ) варьировалось в пределах от 0.25 до 3 часов. Продукты МА исследовали стандартным методом РФА. МА образцы также подвергались изотермическому отжигу (2 часа)

в токе аргона ($\sim 1 \text{ см}^3/\text{с}$) в алундовых тиглях с графитовыми пробками и титановой губкой, размещенной перед тиглями в нагреваемой области кварцевой трубки для очистки аргона от возможной примеси кислорода. Выбранные температуры отжига были заведомо ниже температуры получения цементита (см. фазовую диаграмму системы $\text{Fe} - \text{C}$ [9,10]), а именно: 660 ± 5 и $960 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$.)

На рисунке 2 показан РФА системы кварцевое стекло – графит после МА, указывающий на аморфизацию графита и износ стальных мелющих тел (см. рефлекс $\alpha\text{-Fe}$ при $2\theta = 44.68^\circ$ или PDF 6-696). В процессе же МА системы с $\alpha\text{-SiO}_2$ рефлексы кварца сохраняются, но со значительным уширением и уменьшением интенсивностей линий по сравнению с исходным гомогенизированным образцом (ср., например, с PDF 75-443). Также имеет место износ стальных мелющих тел (см. фрагмент РФА на рисунке 3 в интервале углов $2\theta = 44\text{-}45^\circ$).

Таблица 1 – Физико-химические свойства (*) материалов и результаты моделирования абразивно-реакционного износа стальных мелющих тел механохимического реактора АГО-2

Объект / Свойство	Кварцевое стекло	Графит	α -кварц	Сталь
Твердость, Моос	~7	~1	7	~5
$E \times 10^{-12}$, дин/см ²	0.732	1.443	0.956	2.232
ν	0.172	0.235	0.073	0.285
$\theta \times 10^{12}$, см ² /дин	5.303	2.619	4.162	1.647
ρ , г/см ³	2.203	2.267	2.650	7.860
$\lambda \times 10^{-6}$, эрг/см \times К \times с	0.192 ⁷⁷³	9.2 ⁷⁷³	0.365 ⁶⁷³	4.7 ⁷⁷³
$c \times 10^{-6}$, эрг/г \times К	10.0 ⁸⁷³	18.0 ⁷⁷³	16.23 ⁷⁷³	6.6 ⁷⁷³
$a = \lambda/\rho c$, см ² /с	0.0087	0.225	0.0085	0.091
T_m , К	-	4020	1883	1811
$\delta \times 10^3$, см	7.10	0.022	6.54	-
N	424		397	
R_0 , см	0.017		0.022	
m^* , г	14.4		19.8	
$t \times 10^6$, с	11.5		11.0	
$P_n \times 10^{-10}$, дин/см ²	5.75		6.26	
$\langle P_t \rangle \times 10^{-10}$, дин/см ²	3.32		3.62	
$B \times 10^{-5}$, К/с ^{0.5}	13.7		12.6	
T, К	2960		2710	
$(t_m^* - t_m) \times 10^6$, с	12.3		9.54	
$\epsilon \times 10^4$, см	9.77		10.4	
$s \times 10^4$, см ²	20.6		19.8	
τ , с	5400		5400	
M, г - расчет	~0.8		~0.5	
M, г - опыт	1.15		0.48	

(*) – Физические величины / Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с; Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное издание в 4-х томах. – М.: Наука, 1978-1981; Таблицы физических величин / Справочник под редакцией И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.; Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл. – М.: Мир, 1969. – 543 с.; Свойства элементов. Часть I. Физические свойства / Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.; Физико-химические свойства окислов / Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.; Андерсон О. Определение и некоторые применения изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов // Динамика решетки / Физическая Акустика. Под ред. У. Мэсона. Т. III. Часть Б. – М.: Мир, 1968. – С. 62-121.

Как мы уже отмечали, отжиг МА образцов производился в условиях, исключающих термический синтез цементита. Как при низкотемпературном (660°C), так и высокотемпературном (960°C, см. рисунок 4) отжигах имеет место кристаллизация цементита (см. PDF 75-910) из аморфной фазы. Однако, степень кристаллизации цементита из аморфной фазы для образцов, отожженных при 660°C, менее ярко выражена, чем для таковых при 960°C. Наличие же в образцах остаточных наноразмерных

[2,8] частиц железа следует из следующего: пик цементита при $2\theta = 44.72^\circ$ перекрывает базовый рефлекс α -Fe, однако не перекрывает его рефлекс при $2\theta = 82.4-82.5^\circ$. При отжиге также происходит частичная кристаллизация графита (см. гало при $2\theta \approx 26^\circ$ на рисунке 4). Аналогичные результаты были получены и для системы с α -кварцем. Можно утверждать, что в процессе МА систем кварц – графит происходит образование нанокompозита Fe – Fe₃C – C – SiO₂.

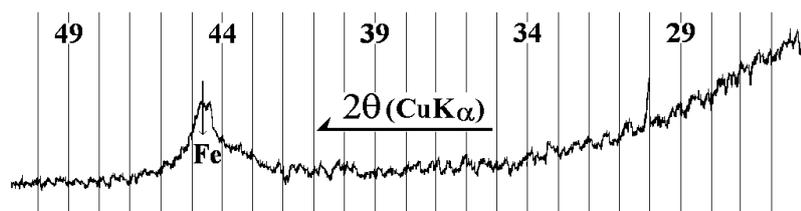


Рисунок 2 – Данные РФА системы аморфный кварц – графит ($m = m_1 + m_2 = 4.5 \text{ г}$) после МА, время МА $\tau = 1.5$ часа

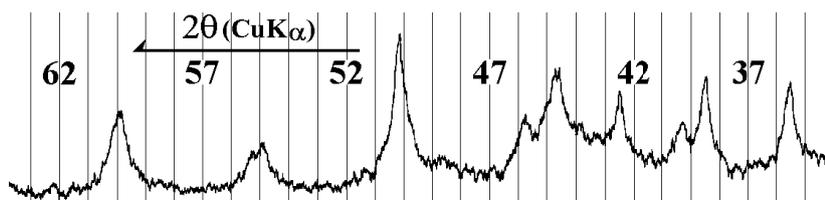


Рисунок 3 – РФА системы α -кварц – графит ($m = m_3 + m_2 = 4.5 \text{ г}$) после МА, время МА $\tau = 1.5$ часа

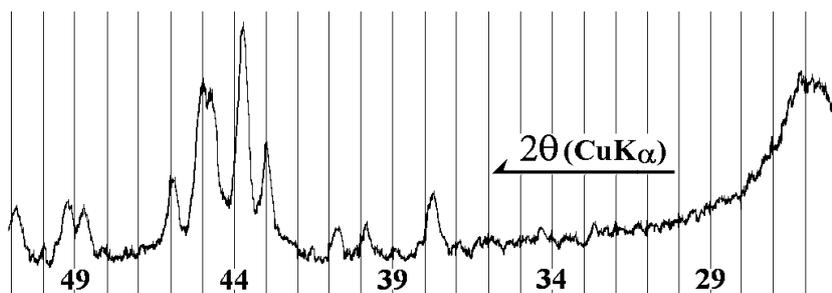


Рисунок 4 – РФА системы аморфный кварц – графит ($m = m_1 + m_2 = 4.5 \text{ г}$) после отжига МА образца в течение двух часов в атмосфере аргона при 960°C

Весовым методом были определены следующие абсолютные и относительные величины износа стальных мелющих тел – барабана (Б) и шаров (Ш): для системы кварцевое стекло (3.0 г) – графит (1.5 г) после 1.5 часа МА, Б (0.63 г или 0.077%), Ш (0.52 г или 0.50%), общий износ 1.15 г; для системы α -кварц (3.0 г) – графит (1.5 г) после 1.5 часа МА, Б (0.23 г или 0.028%), Ш (0.25 г или 0.26%), общий износ 0.48 г.

Если допустить, что наночастицы абразивного износа стальных мелющих тел полностью расходуются на образование аморфной фазы цементита по реакции $3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$, тогда мы имели бы следующий состав продуктов МА для систем кремнезем (3.0 г) – графит (1.5 г):

цементит (1.23 г) – графит (1.42 г) – кварцевое стекло (3.0 г);

цементит (0.51 г) – графит (1.46 г) – α -кварц (3.0 г).

Однако структура образующихся композитов может быть значительно более сложной [11].

Численная оценка абразивно-реакционного износа

Интерес представляет попытка вычисления величины абразивного и абразивно-реакционного износа и, как следствие, сопоставление абразивных (только модификации кремнезема [8]) и абразивно-реакционных (система $\text{SiO}_2 - \text{C}$) характеристик применительно к износу стальных мелющих тел. Будет также полезно сравнение полученных результатов с данными [12,13]. В этих работах рассматривается диффузионный [12] и деформационный [13] механизмы образования цементита (Fe_3C) при МА смеси порошков железа и углерода. Нами же развивается кинетический подход для моделирования процессов МА, связанный с возникновением кратковремен-

ных (t) импульсов давления (P) и температуры (T): t-P-T условия на ударно-фрикционном контакте мелющих тел и МА частиц [14-17].

На рисунке 5 показана модель, использованная при численных оценках абразивного износа мелющих тел в шаровых мельницах, имеющих подавляющее применение в практике проведения механохимических реакций и измельчения-активации материалов. Износ мелющих тел (шаровой загрузки и «рабочей» цилиндрической составляющей площади поверхности $2\pi D_1 h$ сте-

нок барабана использованной в работе мельницы АГО-2 (рисунок 5а) обусловлен касательной составляющей относительной скорости соударения мелющих тел (W_t), определяемой углом φ отрыва шара от поверхности барабана мельницы. Сам же процесс абразивного износа происходит в результате ударно-фрикционного взаимодействия мелющих тел: шаров – футерованных (1) или не футерованных (2) – с футерованной обрабатываемым материалом стенкой и шаров друг с другом, рисунок 5б.

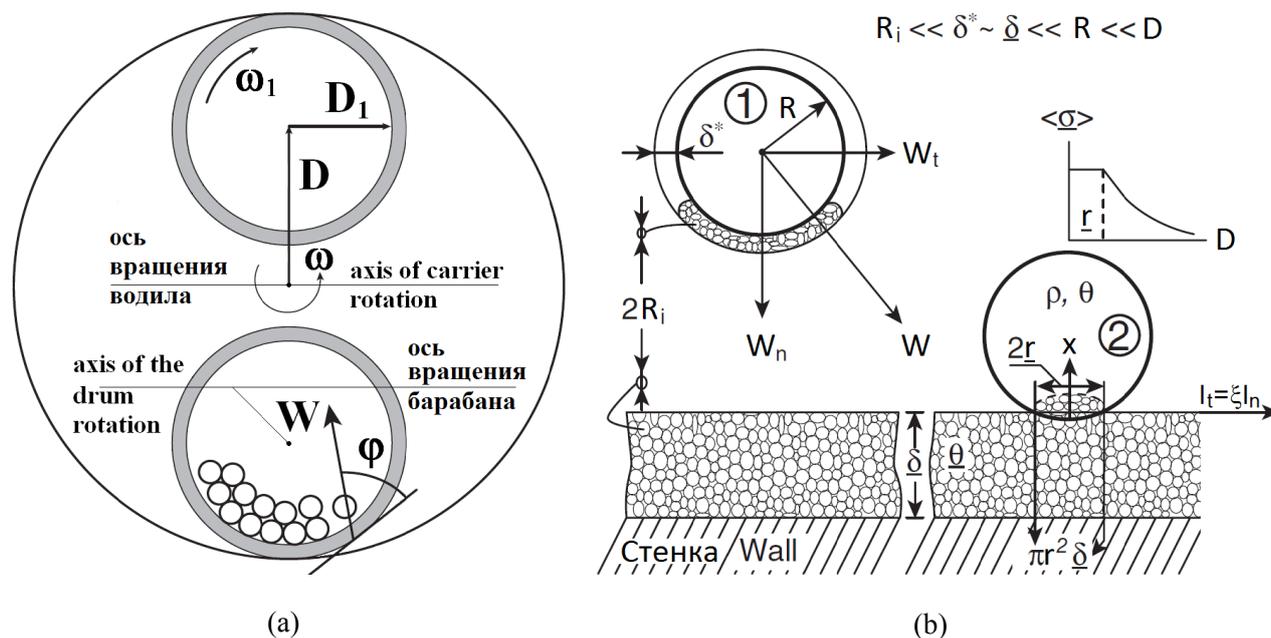


Рисунок 5 – Схема ударно-фрикционных взаимодействий мелющих тел и обрабатываемых частиц материала в мельнице АГО-2: (а) – геометрия и кинематика; (б) – соударения футерованного (1) или не футерованного (2) шара с футерованной стенкой барабана

Воздействие мелющих тел на частицы обрабатываемого материала осуществляется через футерованный слой с расчетной толщиной δ [2,5,8,11]: $\delta_i = (\rho_2 m_i + \rho_1 m_2) / \rho_2 \rho_1 (\Pi_v + \Pi_{bi}) (1-p) \approx 4(\rho_2 m_i + \rho_1 m_2) / \pi \rho_2 \rho_1 (\Pi_v + \Pi_{bi})$, где $i = 1, 3$, а пористость слоя $p \approx 1 - \pi/4$. Графит, как мягкий компонент, покрывает все поверхности сплошным слоем с расчетной толщиной $\delta_2 = m_2 / \rho_2 (\Pi_v + \Pi_{bi} + \Pi_{SiO_2}) \approx m_2 / \rho_2 \Pi_{SiO_2}$, где площадь поверхности 3.0 г частиц SiO_2 составляет Π_{SiO_2} ($\tau > 10$ мин) $\approx 30000 \text{ см}^2$ [2,8]. Величина навески m^* , необходимая для образования футерованного монослоя толщиной в один диаметр исходных обрабатываемых частиц, составляет [5]: $m^* = \pi(\rho_2 + \rho_1) R_{oi} (\Pi_v + \Pi_{bi}) / 6$. Определим t-P-T условия на ударно-фрикционном контакте мелющих тел

и футерованного слоя [14,17]: время взаимодействия $t = 3.1 R \rho^{0.4} (\theta + \theta^*)^{0.4} W_n^{-0.2}$; максимальные нормальное $P_n = 2.5 \rho^{0.2} (\theta + \theta^*)^{-0.8} W_n^{0.4}$ и тангенциальное $P_t = P_n (W_t / W_n)^{0.4}$ давление, а также максимальное значение импульса температуры $\Delta T(0, t) = B t^{0.5} \text{iErfc}[0]$, $B = \xi \langle P_t \rangle W_t (c \lambda \rho^* \lambda^* \rho^*)^{-0.25}$, $\langle P_t \rangle = 2P_t / 3$, ξ – динамический коэффициент трения (принят равным 0.65 [2,8]). Условие реализации динамического трения описано в [17] и состоит в аналогичной закону Кулона для рутинного трения связи между касательной (I_t) и нормальной (I_n) составляющими импульсами при соударении твердых тел: $I_t = \xi I_n$.

Выражение для $\Delta T(x, t)$ в окрестности x контакта мелющих тел с поверхностью слоя будет: $\Delta T(x, t) = B \{t^{0.5} \text{iErfc}[x/2(at)^{0.5}] - (t-t)^{0.5} \text{iErfc}[x/2a^0$

$\cdot^5(t-t_0)^{0.5}]$. Здесь: $iErfc[z]$ – интеграл ошибок, табулирован [10,13] и $iErfc[0] = 0.5642$; $\theta^* = (\theta_1 + \theta_2)/2$, $c^* = (c_1 c_2)^{0.5}$, $\lambda^* = (\lambda_1 \lambda_2)^{0.5}$ и $\rho^* = (\rho_1 \rho_2)^{0.5}$ для МА системы кремнезем-графит; $i = 1$ или 3 ; без индекса и звездочки – данные для стали; $a = (\lambda \lambda^* / c \rho^* \rho^*)^{0.5}$. В таблице 1 также представлено максимальное значение $T = T_0 + \Delta T(0,t)$ для изученной системы, где $T_0 \approx 350$ К – фоновое значение температуры в мельнице [2,8]. Видно, что значение T превышает температуру плавления $T_m(Fe)$. Однако известно [15-17], что T не может превышать T_m самого легкоплавкого компонента фрикционной пары, в данном случае, железа. Используя $\Delta T_m = \Delta T(x=0, t=t_m) = \Delta T(x=0, t=t_m^*) = T_m - T_0 \approx 1460$ К, вычислим время существования расплавленной зоны на поверхности стальных мелющих тел $t_m^* - t_m$, где $t_m = (1460 / V iErfc[0])^2$ и $t_m^* = (t + t_m)^2 / 4t_m$ – корни уравнения в выражении для $\Delta T(0,t)$. Известно также [15,17], что толщина расплавленной зоны $x = x_m$ близка к величине контактной деформации стального шара $\varepsilon \approx Rp^{0.4}(\theta + \theta^*)^{-0.6} W_n^{0.8}$.

В объеме εs , где $s = 3.1R^2[\rho(\theta + \theta^*)W_n^2]^{0.4}$ – ударная площадь контакта стального шара с футерованным слоем обрабатываемых частиц, протекают различные кратковременные ($t \sim \tau \sim 10^{-5}$ с) физико-химические явления: плавление-затвердевание; абразивный износ; химические реакции. Величина ε может служить для оценки размера редких отколотых железных частиц, а образующиеся при высокоскоростной закалке ($\sim 10^5$ К/с [15,17]) расплавленной зоны кристаллиты железа будут определять размер отдельных наночастиц железа в процессе абразивно-реакционного износа. Выражение для массы M наноизноса стального (Fe) материала механохимического реактора на ударно-фрикционном контакте мелющих тел с обрабатываемым веществом можно составить исходя из простых физических соображений, изложенных в [2,8,14-17]: $M \approx \langle P_t \rangle t (t_m^* - t_m) \varepsilon s (m \rho^* RN / m^* \rho V) g \omega_1 \times \tau$; $g \approx 10$ – координационное число для шаров (ударно-фрикционное взаимодействие имеет место и между шарами примерно с аналогичными параметрами [14,17]); величина $(m \rho^* RN / m^* \rho V)^{-1}$, где $m = m_1 + m_2$, определяет эффективную поверхность износа мелющих тел реактора и, в некоторой степени, учитывает начальные условия МА введением параметра m/m^* [5].

Таблица 1 показывает, что представленное выражение удовлетворительно отражает качественное и количественное соотношение абразивных свойств фаз кремнезема. Отметим также, что эксперимент и расчет дают более вы-

сокие абразивные характеристики для аморфного плавленого кварца, чем для кристаллического α – кварца (рисунок 6).

Полученное нами оценочное выражение для кинетики износа материала мелющих тел механохимических реакторов $M \approx K \times \tau$, где K – константа степени износа (в нашем случае имеет размерность [г/с]), дает линейную зависимость от времени τ механической обработки. Однако опытные данные, приведенные на рисунке 6, показывают, что для МА систем кремнезем-графит K не остается постоянной величиной. Экспериментальные значения абсолютных величин износа M в зависимости от τ удовлетворительно описываются степенной зависимостью: $M = K \times \tau^n$, где показатель степени n – постоянное число (в нашем случае $n \leq 1$). Поэтому, скорее всего, следует говорить не о константе, а о факторе износа K с размерностью [г/сⁿ] или, согласно рисунку 6, [г/минⁿ]. Отметим, что описанный ниже абразивно-реакционный износ в системе плавленый кварц-сера имеет показатель $n = 1$.

Синтез пирита в системе кварц – сера

Сульфиды, как правило, получают из элементов при нагревании. Однако морфология и степень гомогенности целевых продуктов не всегда соответствуют требуемому уровню. Это зависит от многих факторов, в частности, от размеров и состояния поверхности исходных реагентов. Механохимический реактор исключает эти недостатки. Сульфиды железа, тем более, наноразмерные [18], в настоящее время имеют специфические области применения в батареях с высокой плотностью энергии, фотоэлектролизе и солнечной энергетике, синтезе сверхпроводящих, диагностических и люминесцентных материалов, халькогенидных стекол.

С другой стороны, результаты моделирования механохимических реакций с участием серы показывают [5], что наиболее важным процессом для синтеза сульфидов, например цинка, является пластическое течение серы. Величина импульса температуры в процессе ударного сдвига расплавленной серы определяется толщиной футерованных более мягкой серой слоев на поверхности частиц цинка. Чем тоньше этот слой, тем выше температура, и быстрее происходит аморфизация серы (полимеризация с переходом в стеклообразное состояние). Однако протекание этого процесса экспериментально не было доказано. Поэтому для подтверждения теории необходимо было выбрать для механиче-

ской активации такую систему, которая наряду с кристаллической серой содержала бы инертный, желательнo аморфный компонент для облегчения интерпретации результатов РФА. Для этой роли подходят обычное стекло и плавный

кварц – полностью аморфные материалы. Применение этих добавок могло бы привести к доказательству процесса аморфизации серы при МА, что также составляет предмет исследования настоящей работы.

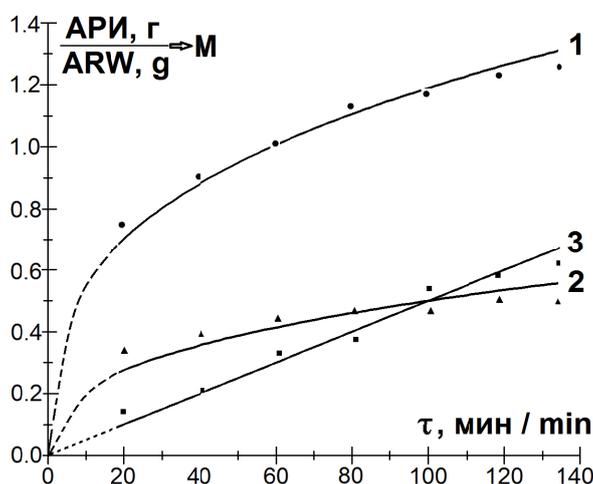


Рисунок 6 – Кинетические кривые ($M = K \times \tau^n$) абразивно-реакционного износа (АРИ; abrasive-reactive wear, ARW) стальной фурнитуры планетарной мельницы АГО-2, в граммах: (1) плавный кварц-графит, $M = K \times \tau^n = 0.26 \times \tau^{0.33}$; (2) кварц-графит, $0.091 \times \tau^{0.37}$; (3) плавный кварц-сера, $0.005 \times \tau$

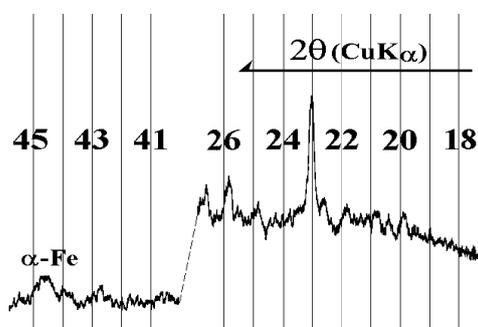


Рисунок 7 – РФА системы стекло (3.0 г) – сера (0.4 г) после МА, время МА $\tau = 2.25$ часа

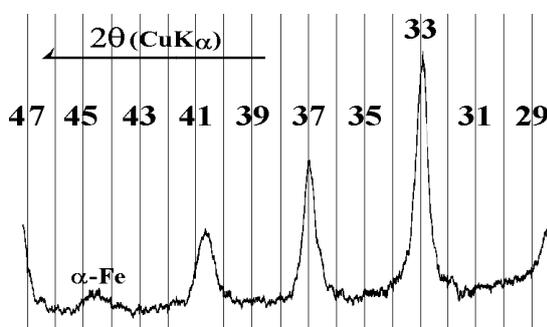


Рисунок 8 – РФА системы аморфный кварц (3.0 г) – сера (1.6 г) после МА, время МА $\tau = 2.25$ часа

В навески дробленных предметного стекла и кварцевой трубки, взятых в количестве 3.0 г, добавлялась сера в количестве от 0.4 до 1.6 г. Образцы предварительно измельчались и гомогенизировались в мельнице Fritsch Pulverisette, оснащенной агатовой фурнитурой (ступка диаметром 9.25 см + 1 шар диаметром 7.15 см). РФА таких образцов, как на основе кварца, так и стекла, указывают на наличие только орторомбических кристаллов серы (см. PDF 83-2285), за

исключением наличия гало в малых углах из-за присутствия аморфной фазы.

Эксперименты по МА подготовленных образцов и только кристаллов серы (навеска 2.0 г) проводились в мельнице АГО-2 в условиях, идентичных для МА системы кварц – графит. Результаты РФА только кристаллов серы (время активации до 180 минут) указывают, что сера не подвергается структурным перестройкам. Сохраняются все рефлексы без заметного ушире-

ния или изменения относительных интенсивностей (PDF 83-2285).

Ситуация изменяется (рисунок 7), когда обработку серы проводят в присутствии инертных частиц стекла. Произошедшие структурные изменения серы обусловлены достижением необходимых **t-P-T условий на ударно-фрикционном контакте футерованных серой частиц стекла** согласно результатам моделирования [5,19]. Хотя твердость частиц стекла чуть выше твердости стали, но абразивный износ стальной фурнитуры мал. Кроме того, значение импульса температуры на ударно-фрикционном контакте мелющих тел и обрабатываемых частиц стекла не может превышать и температуру размягчения стекла ($\sim 500^\circ\text{C}$), что также не способствует синтезу сульфидов железа за указанное время активации. Отметим, что синтез сульфидов железа при механическом сплавлении порошков железа и серы [18] осуществляется за десятки и сотни часов механической обработки.

Кардинальные изменения происходят при активации образцов на основе кварцевого стекла. Рисунок 8 показывает образование пирита (FeS_2 , PDF 71-2219). Твердость частиц кварца значительно выше стали, а температура размягчения намного превосходит таковую для стекла. В данном случае, процесс аморфизации серы и ее химической реакции с частицами железа, образующегося уже в значительном количестве в результате абразивного износа стальной фурнитуры, протекают одновременно и приводят к синтезу пирита FeS_2 . Механизм МА в системе сера-абразив описан в [19]. Если допустить, что стальной материал АРИ мелющих тел полностью расходуется на образование пирита по реакции $\text{Fe} + 2\text{S} = \text{FeS}_2$, то был бы следующий состав композита после МА этой смеси: кварцевое стекло – сера // пирит (1.46 г) – сера (0.82 г) – кварц (3.0 г). Видно, что смесь содержит 0.82 г серы. На РФА этой смеси (рисунок 7) рефлексов серы нет. Это есть однозначное доказательство аморфизации (полимеризации) серы в процессе ее МА в смесях с абразивами.

Весовым методом были определены следующие величины износа стальных мелющих тел [барабана (Б) и шаров (Ш)] при МА серы (навеска 1.6 г) и/или абразива (навески 3.0 г):

а) стекло – Б 0.03 г (0.0037 %), Ш 0.043 г (0.046 %), общий износ 0.073 г;

б) кварцевое стекло – Б 0.21 г (0.028 %), Ш 0.47 г (0.49 %), общий износ 0.68 г (рисунок 6).

Из данных РФА методом [18,20] был проведен расчет кристаллических блоков и величины искажений в структуре полученного пирита (и натертых частиц железа). Параметры тонкой кристаллической структуры рассчитывали из полуширины профиля интенсивности дифракционных пиков (220) и (440), принятых для пирита [21]. Для определения инструментального уширения использовался профиль линий кристаллического пирита. Полученный размер блоков в пирите составил ~ 24 нм (для частиц железа ~ 10 нм), **величина искажений ~ 1 %**. Аналогичные результаты были получены и в [18], но более чем за 110 часов механической обработки смеси порошков $\text{Fe} + 2\text{S}$.

Заключение

Экспериментально и теоретически показана возможность участия стального материала мелющих тел для прямого механохимического получения композита на основе цементита с использованием абразивных свойств модификаций кремнезема. Проведены количественные измерения и численное моделирование механизма и кинетики абразивного износа стальных мелющих тел планетарной мельницы АГО-2 при фиксированных условиях МА.

В процессе МА смеси кварцевого стекла и серы получены нанокompозиты на основе пирита и стеклянной матрицы за времена, на 1-2 порядка меньшие, чем при традиционном механическом сплавлении порошков железа и серы. Отметим, что в качестве мелющих тел может быть использован лом любых металлических и керамических изделий, что позволяет значительно расширить возможности предлагаемого метода абразивно-реакционного износа материала мелющих тел механохимических реакторов и обрабатываемых веществ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-05-03980 и целевой научно-технической программы Республики Казахстан «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства препаратов различного функционального назначения».

Список литературы

- 1 Lindsay S. Introduction to Nanoscience. – Oxford: Oxford University Press, 2010. – 472 p.
- 2 Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Петрушин Е.И., Савинцев Ю.П., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Болдырев В.В. Комплексное изучение абразивно-реакционного модифицирования поверхности частиц кварца аморфными соединениями железа в мельницах со стальной фурнитурой // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. – №3. – С.110-122.
- 3 Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новиков Н.В., Пилянкевич А.Н., Шульман Л.А. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора / Справочное издание. – М.: Металлургия, 1994. – С.318.
- 4 Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. – London: Elsevier, 2006. – P.554.
- 5 Urakaev F.Kh. Simulation of the mechanically induced self-propagating reactions: Heat source of «viscous flow» and mechanism of MSR in Zn-S system // Combustion Science and Technology. – 2013. – Vol.185. – P.1281-1294.
- 6 Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. Mechanical alloying in binary Fe-M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol.39, No.16-17. – P.5071-5079.
- 7 Umamoto M., Liu Z.G., Liu D.Y., Takaoka H., Tsuchiya K. Characterization of alloyed cementite produced by mechanical alloying and spark plasma sintering // Materials Science Forum. – 2001. – Vol.386-388. – P.199-204.
- 8 Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., В.В. Болдырев. Моделирование реакции материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработки кварца в мельнице со стальной фурнитурой // Журнал физической химии. – 2004. – Т.78, №5. – С.828-834.
- 9 Ржевская С.В. Материаловедение / 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Московский государственный горный университет, 2003. – С.456.
- 10 Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – 510 p.
- 11 Urakaev F.Kh., Shevchenko V.S. Phenomenology, kinetics and application of abrasive-reactive wear during comminution (Overview) // KONA (Powder and Particle). – 2007. – Vol.25. – P.162-179.
- 12 Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. Механизм насыщения нанокристаллических порошков примесями внедрения при механическом диспергировании // Коллоидный журнал. – 2003. – Т.65, №5. – С.697-705.
- 13 Бутягин П.Ю. Диффузионная и деформационная модели механохимического синтеза // Коллоидный журнал. – 2003. – Т.65, №5. – С.706-709.
- 14 Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory // Powder Technology. – 2000. – Vol.107, Is.1-2. – P.93-107.
- 15 Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 2. Applications of the theory. Experiment // Powder Technology. – 2000. – Vol.107, Is.3. – P.197-206.
- 16 Bowden F.P., Persson P.A. Deformation, heating and melting of solids in high-speed friction // Proceedings of the Royal Society of London A. – 1961. – Vol.260, Is.1303. – P.433-458.
- 17 Urakaev F.Kh. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes // High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders / ed. by Sopicka-Lizer M. – Oxford: Woodhead Publishing Ltd., 2010. – Ch.2, P.9-44.
- 18 Jiang J.Z., Larsen R.K., Lin R., Mørup S., Chorkendorff I., Nielsen K., Hansen K., West K. Mechanochemical synthesis of Fe-S Materials // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Vol.138, Is.1. – P.114-125.
- 19 Urakaev F.Kh. Numerical simulation of the new mechanochemical method of formation of amorphous solids and nanocomposites for the example of sulphur processing in a mill with steel accessories // Mendeleev Communications. – 2005. – Vol.15, Is.3. – P.106-111.
- 20 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol.46, Is.1-2. – P.1-184.
- 21 Кулебакин В.Г., Терехова В.И., Молчанов В.И., Жижаяв А.М. Активация вскрытия минерального сырья. – Новосибирск: Наука, 1999. – С.264.

References

- 1 Lindsay S (2010) Introduction to Nanoscience. Oxford University Press, UK. ISBN 978-019-954420-2
- 2 Urakaev FK, Ketegenov TA, Petrushin EI, Savintsev YuP, Tyumentseva OA, Chupakhin AP, Shevchenko VS, Yusupov TS, Boldyrev VV (2003) J Mining Sci 39:303-314. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JOMI.0000013790.50019.c5>
- 3 Kurdyumov AV, Malogolovets VG, Novikov NV, Pilyankevich AN, Shul'man LA (1994) Polymorphs of carbon and boron nitride [Polimofnyye modifikatsii ugleroda i nitrida bora]. Metallurgy, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN 5-229-00872-5
- 4 Marsh H, Rodríguez-Reinoso F (2006) Activated Carbon. Elsevier, London, UK. ISBN 978-0-08-044463-5
- 5 Urakaev FK (2013) Comb Sci Techn 185:1281-1294. <http://dx.doi.org/10.1080/00102202.2013.783028>
- 6 Yelsukov EP, Dorofeev GA (2004) J Mater Sci 39:5071-5079. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSE.0000039187.46158.f6>
- 7 Umamoto M, Liu ZG, Liu DY, Takaoka H, Tsuchiya K (2001) Mater Sci Forum 386-388:199-204. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.386-388.199>
- 8 Urakaev FK, Ketegenov TA, Tyumentseva OA, Boldyrev VV (2004) Russian J Phys Chem 78:710-715.
- 9 Rzhetskaya SV (2003) Materials Science [Materialovedeniye]. Publ House Moscow State Mining University, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN 5-7418-0068-8

- 10 Hillert M (2007) Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. Cambridge University Press, UK. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511812781>
- 11 Urakaev FKh, Shevchenko VS (2007) Kona 25:162-179. <http://dx.doi.org/10.14356/kona.2007015>
- 12 Vasil'ev LS, Lomaeva SF (2003) Colloid J 65:639-647. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1026144411510>
- 13 Butyagin PYu (2003) Colloid J 65:648-651. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1026196428348>
- 14 Urakaev FKh, Boldyrev VV (2000) Powder Techn 107:93-107. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00175-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00175-8)
- 15 Urakaev FKh, Boldyrev VV (2000) Powder Techn 107:197-2006. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00200-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00200-4)
- 16 Bowden FP, Persson PA (1961) Proc Roy Soc Lond A 260:433-458. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1961.0044>
- 17 Urakaev FKh (2010) High-Energy Ball Milling. Ed by Sopicka-Lizer M, Woodhead Publ Ltd, Oxford, Ch. 2:9-44. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845699444>
- 18 Jiang JZ, Larsen RK, Lin R, Mørup S, Chorkendorff I, Nielsen K, Hansen K, West K (1998) J Solid State Chem 138:114-125. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1998.7761>
- 19 Urakaev FKh (2005) Mendeleev Communications 15:106-111. <http://dx.doi.org/10.1070/MC2005v015n03ABEH001956>
- 20 Suryanarayana C (2001) Progr Mater Sci 46:1-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- 21 Kulebakin VG, Terekhova VI, Molchanov VI, Zhizhayev AM (1999) Activation of the Liberation of Mineral Raw Materials [Aktivatsiya vskrytiya mineral'nogo syr'ya]. Nauka, Novosibirsk, Russia. (In Russian) ISBN 5-02-031365-3