

Theoretical and Experimental Investigation of Mechano-synthesis of Nanoparticles by Means of Dilution with the Final Product

F. KH. URAKAEV, V. S. SHEVCHENKO and V. V. BOLDYREV

УДК 541.18.053:53.096 + 536.25

Теоретическое и экспериментальное изучение механосинтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом

Ф. Х. УРАКАЕВ^{1,2}, В. С. ШЕВЧЕНКО¹, В. В. БОЛДЫРЕВ^{2,3}

¹Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

³Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

Аннотация

Проведено теоретическое и экспериментальное изучение твердофазного механосинтеза наноразмерного целевого продукта, основанного на методе разбавления исходной порошковой смеси реагентов другим продуктом обменной реакции. На основе трехмодального распределения частиц по размерам рассчитаны оптимальные мольные соотношения компонентов смеси, обеспечивающие наличие ударно-фрикционных контактов частиц реагентов и исключающие агрегацию наноразмерных частиц целевого продукта реакции. Представлен вывод кинетического уравнения для механосинтеза наночастиц методом разбавления, на основе которого рассчитано необходимое время механической активации (МА) для полного протекания обменных реакций. Полученные теоретические результаты согласуются с имеющимися литературными данными и результатами опытного исследования кинетики механосинтеза наноразмерного целевого продукта $TlCl$ по обменной реакции $2NaCl + Tl_2SO_4 + zNa_2SO_4 = (z + 1)Na_2SO_4 + 2TlCl$ при оптимальном значении параметра разбавления $z = z_1^* = 11.25$. Установлен ряд специфических особенностей протекания этой реакции. На основе сопоставления полученных кинетических параметров механосинтеза $TlCl$ с таковыми для теоретически исследованной модельной обменной реакции $KBr + TlCl + zKCl = (z + 1)KCl + TlBr$ при $z = z_1^* = 13.5$ впервые экспериментально оценено значение коэффициента массопереноса и установлена динамика изменения размеров наночастиц в зависимости от времени МА в шаровой планетарной мельнице АГО-2.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наночастиц посредством механической активации (МА) является одним из востребованных с практической точки зрения [1–3]. Аппаратурное оформление этих технологий, как правило [1], связано с шаровыми мельницами. В [3] суммированы результаты механосинтеза наночастиц в рамках изучения обменных механохимических реакций с избытком одного из конечных продуктов – разба-

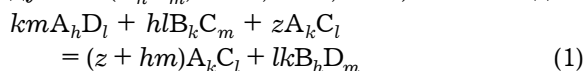
вителя. На множестве исследованных систем в матрице растворимого разбавителя получены нанокристаллы целевого продукта с размером зерен ~ 10 нм. Отмывка матрицы соответствующими растворителями позволила на конечной стадии получить отдельную фазу наночастиц. Использование разбавителя преследовало две цели: исключить загорание реакции горения в механохимическом реакторе [1, 4] и уменьшить объемную долю наночастиц, предотвратив, таким образом, процесс

агломерации [3, 5]. Однако в исходной порошковой смеси массовое, объемное или молярное соотношение реагентов к одному из продуктов реакции – разбавителю – подбирается только опытным путем [5–7], так же, как и условия проведения МА подготовленной смеси (геометрические и кинематические параметры механохимического реактора, сравнительные характеристики мельющих тел и обрабатываемого материала, кинетические параметры – время МА и др.). В настоящей статье впервые сделана попытка теоретического описания этого метода с получением численных оценок.

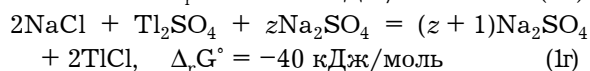
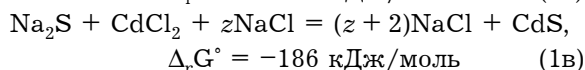
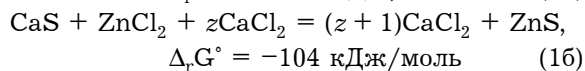
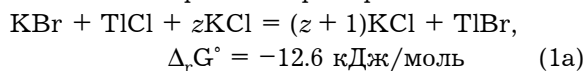
Отметим, что обменные химические реакции в стехиометрических смесях ионных кристаллических солей в планетарных мельницах протекают с очень высокой скоростью [8]. Например, реакция $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ в планетарной мельнице ЭИ 2×150 протекает до конца за время МА $\tau \approx 15$ мин [9]. Поэтому необходимо было установить: а) насколько разбавление исходной стехиометрической смеси солей одним из конечных продуктов реакции влияет на скорость МА обменной реакции; б) механизм протекания обменной реакции при разбавлении конечным продуктом; в) какова морфология образующихся частиц конечных продуктов обменной реакции и как она изменяется в течение времени τ . Очевидно, что при добавлении разбавителя в больших количествах обменный процесс должен не только замедлиться, но и после исчерпания контактов частиц исходных реагентов в механически активированной смеси полностью прекратиться. Однако в экспериментах это не наблюдается [5–7]. Следовательно, существует механизм массопереноса в механохимическом реакторе, который может быть связан только с подвижными мелющими телами. В таком случае должно иметь место изменение размеров частиц конечных продуктов от субнаноразмерных до микронных, характерных для реакций в стехиометрических смесях солей [8]. Поэтому должно существовать и оптимальное время МА τ , которое обеспечит как полное протекание обменной реакции, так и получение наноразмерных частиц целевого продукта реакции в матрице разбавителя. Исследования в таком аспекте поставленных задач проводятся впервые.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ

Рассмотрим классические механохимические реакции получения наноразмерных продуктов ($B_h D_m$, TlBr , ZnS , CdS) как в виде



так и на конкретных примерах:



где h , k , l , m – целые числа, а z – любое положительное число. Подробности реализации реакций типа (1) на примере получения наночастиц сульфида цинка (1б) [6] и квантовых точек сульфида кадмия (1в) [7] и других описаны в [3, 5–7]. К сожалению, большинство реагентов в реакциях (1б), (1в) – CaS , ZnCl_2 , CaCl_2 , Na_2S и CdCl_2 – гигроскопичны, а в (1г) сульфаты низкосимметричны и, как следствие, их механические свойства не изучены. Поэтому теоретически исследуется гипотетическая реакция (1а). Задача состоит в численной оценке величины $z = z^*$, определяющей оптимальные условия получения наноразмерных частиц соединения $B_h D_m$ методом разбавления продуктом механохимической реакции $A_k C_l$. Реакция (1а) совмещает использование как ионных (KBr , KCl), так и ковалентных (TlCl , TlBr) реагентов и продуктов, физико-химические свойства которых как материалов для инфракрасной техники хорошо изучены (табл. 1). На примере МА этой реакции представлены все результаты численного моделирования. Однако практическая реализация реакции (1а) затрудняется тем, что как слева (TlCl , $0.35^{25^\circ\text{C}}$, мас. %), так и справа (TlBr , $0.05^{25^\circ\text{C}}$) имеются малорастворимые в воде вещества. Поэтому экспериментальная проверка полученных теоретических результатов проведена на примере реализации реакции (1г) в планетарной мельнице АГО-2. Эта реакция аналогична (1а) и отвечает установленным в [3, 5–7] условиям синтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом. Растворимость исходных

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства [10, 11] компонентов реакции (1а) и оптимальные условия для ее реализации в механохимических реакторах SPEX 8000 и АГО-2

Объект, свойство	KBr, $i = 1$	TlCl, $i = 2$	KCl, $i = 3$	TlBr, $i = 4$	SPEX, сталь	АГО, сталь
M , г	119.01	239.85	74.55	284.31		55.85
ρ , г/см ³	2.750	7.000	1.988	7.557		7.860
$E \cdot 10^{-12}$, дин/см ²	0.201	0.245	0.241	0.237		2.232
v	0.283	0.326	0.274	0.324		0.285
$\theta \cdot 10^{12}$, см ² /дин	18.31	14.59	15.35	15.11		1.647
Твердость по Кнуппу	6.45	12.8	8.25	11.9		~300
R , см	$R_B \cdot 10^4 = 1.25$; $\delta^* = 0.03$; $a^* = 0.01$				0.3	0.2
N^*	$N_B \cdot 10^{-4} = 6.4$; $IF^* = 290$ см ² ; $n^* = 5 \cdot 10^6$				169	400
$m_b/m(z_1^*)$	$z_1^* = 13.5$	$m_3 = 0.87$ г	$m_3 + m_3' = 12.66$ г		9.4	6.6
$m_b/m(z_2^*)$	$z_2^* = 6.86$	$m_3 = 1.52$ г	$m_3 + m_3' = 11.95$ г		8.5	5.9
$m_i(z_1^*)$, г	1.39	2.81	11.77	3.33		$m(z_1^*) = 15.97$
$m_i(z_2^*)$, г	2.43	4.89	10.43	5.80		$m(z_2^*) = 17.75$
$\lambda \cdot 10^{-4}$, эрг/(см · К · с)	48.1 ³¹⁷	10.3 ²⁷³	49.2 ³⁷³	9.80 ²⁷³		470
$c \cdot 10^{-6}$, эрг/(г · К)	4.52 ³⁷³	2.27 ³⁷³	7.03 ³⁷³	1.88 ²⁹³		6.60
T_m , К/°С	1003/730	703/430	1049/776	733/460		1811
$H_m \cdot 10^{-8}$, эрг/г	21.85	6.504	35.29	5.768		24.7
μ , дин · с/см ²	0.0118	0.021	0.0115	0.020	-	

Примечание. Курсивом выделены полученные в исследовании значения ряда важных параметров.

и конечных продуктов для реакции (1г) составляет, мас. %: NaCl 35.87^{20 °С}, Tl₂SO₄ 4.87^{20 °С}, Na₂SO₄ 21.9^{25 °С}, TlCl 0.35^{25 °С}.

Различные аспекты моделирования механизмов и кинетики механохимических реакций изложены нами ранее [12–14], поэтому при решении поставленной задачи будут использованы результаты этих работ (рис. 1). Сформулируем основную постулат. В начальный период МА исходной порошковой смеси (см. уравнение (1)):

а) происходит самофутеровка мелющих тел слоем толщиной δ и пористостью p (рис. 1, а, б);

б) наблюдается гомогенизация, т. е. в пределах некоторого объема $\Delta V = \mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, взятого в любой произвольной точке футерованного слоя, химический состав смеси одинаков [15];

в) максимальный линейный размер ΔV должен быть меньше минимального линейного размера объема $\pi r^2 \delta$ [12], где r – радиус площади ударного контакта мелющего тела (шар) с футерованным слоем обрабатываемых частиц (см. рис. 1, а);

г) устанавливается динамическое равновесие [12, 16] по средним размерам частиц R_i ($i = 1, 2, 3$) $\ll a \sim b \sim c < \delta$ с радиусами R_i ,

распределенными в пределах одного порядка величины в слое δ (см. рис. 1 и 2);

д) идет реакция (степень протекания реакции $\alpha \ll 1$) с образованием наночастиц продуктов со средними радиусами $R_3 \approx R_4 \ll R_i$ [5–7, 17], которые адсорбируются или поглощаются более крупными частицами R_i ($i = 1, 2, 3$).

Образование и эволюция футерованного слоя, как и самого процесса МА, – понятие динамическое, а не статическое. Массоперенос в пределах футерованного слоя происходит подвижными мелющими телами (шаровой загрузкой, см. рис. 1, а, б) в процессе ударно-фрикционных взаимодействий, который сопровождается изменением его химического состава, гранулометрических (R_i) и геометрических (δ) характеристик. На рис. 2 схематически показан фрагмент произвольного среза футерованного слоя размером $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$, на который в направлении $\langle \mathbf{c} \rangle$ накладываются похожие слои. В идеале крупные, числом $N_B = N_{1B} + N_{2B} + N_{3B}$ и радиусом R_B , частицы реагентов и разбавителя образуют плотнейшую упаковку, которая является некой суперпозицией кубической и гексагональ-

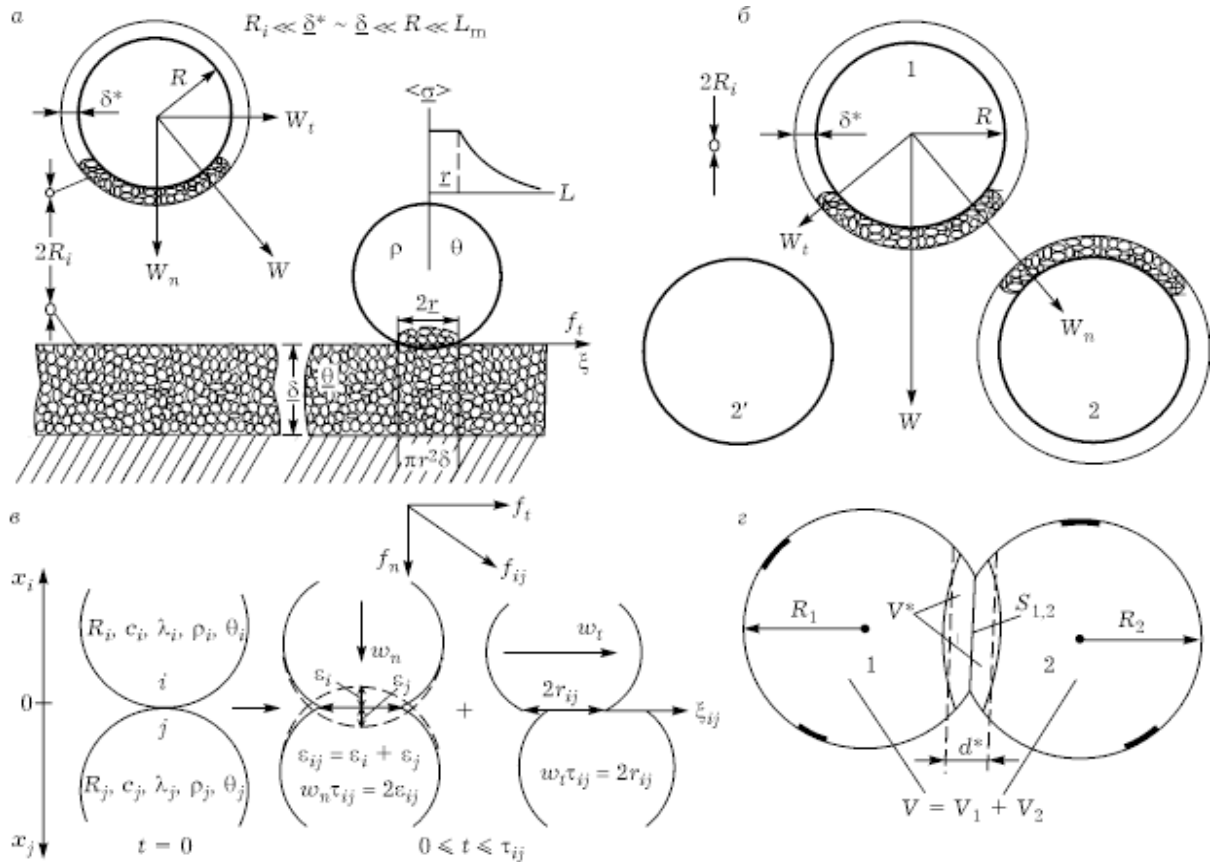


Рис. 1. Схема ударно-фрикционных взаимодействий мелющих тел и механически активированных частиц в шаровой мельнице: а – футерованного или нефутерованного шара с футерованной стенкой барабана мельницы; б – футерованного (1) или не футерованного (2') шара с футерованным шаром (2); в, г – любых контактирующих из объема $\pi r^2 \delta$ частиц i и j для расчета динамики МА (в) или 1 и 2 для расчета кинетики МА реакции (зачерненные участки указывают на аналогичное абразивно-реакционное взаимодействие частиц 1 и 2 с окружением) (г).

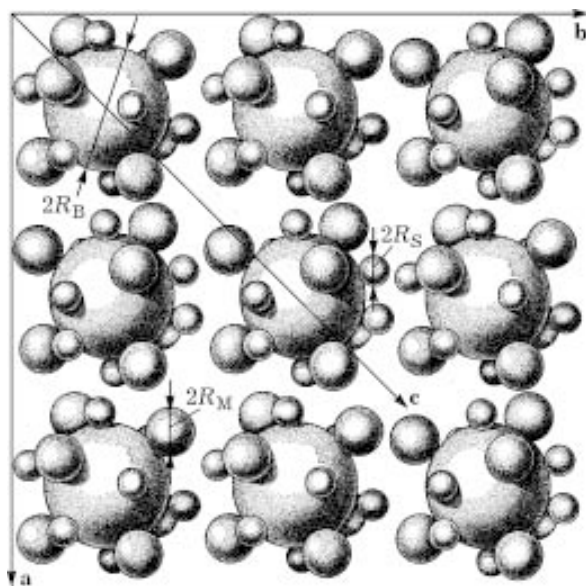


Рис. 2. Схематическое изображение “элементарной ячейки” смеси МА-веществ, футерованной на поверхности мелющих тел механохимического реактора.

ной упаковок. Аналогичные частицы среднего размера числом N_M и радиусом $R_M \approx 0.414R_B$ занимают октаэдрические пустоты ($N_O = N_B$), а самые малые числом N_S и радиусом $R_S \approx 0.225R_B$ размещаются в тетраэдрических пустотах ($N_T = 2N_B$). Для некоторого упрощения и инициирования численного расчета постулируем также отсутствие незанятых пустот. В этом случае $2N_M = 2N_O = 2N_B = N_T = N_S$.

В действительности наличие всегда вполне определенной функции предложенного трехмодального распределения частиц по размерам в футерованном слое и пористости $p \approx 1 - \pi/4$ [12–14] обеспечивают в процессе МА возможность ударно-фрикционного взаимодействия между всеми (тремя) типами описанных частиц. Образование же продуктов реакции (N_3, N_4, R_3, R_4) происходит совместно только на контакте частиц реагентов

($i = 1, 2$, см. рис. 1, ϵ, ζ) в результате их наноразмерного абразивно-реакционного износа [13, 18, 19]. Таким образом, задача сводится к определению следующих оптимальных условий МА: во-первых, обеспечивающих ударно-фрикционную поверхность контакта частиц реагентов; во-вторых, исключающих агрегацию наноразмерных частиц целевого продукта реакции.

Установим порядки величин и соотношений параметров рассматриваемой задачи для проведения конкретных численных оценок. Как известно [17], численное значение границы, определяющей существенное отличие физико-химических свойств малых частиц от таковых для макроскопических объектов, составляет $(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ см или ~ 30 нм. Следовательно, размер частиц продуктов абразивно-реакционного износа реагентов $R_{3'} \approx R_4 \leq (3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ см. С другой стороны, в [14] для ионно-ковалентных соединений определен предел измельчения в состоянии динамического равновесия по среднему радиусу частиц $8 \cdot 10^{-5}$ см для NaCl и $3 \cdot 10^{-5}$ см для кварца (SiO_2). Следовательно, можно положить среднее значение $\langle R_i (i = 1, 2, 3) \rangle$ примерно равным $5 \cdot 10^{-5}$ см, что вполне удовлетворяет условию $R_i \gg R_{3'} \sim R_4$. Дальнейшее очевидно: $a/2 \langle R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 10$; $a \sim b \sim c \approx 1 \cdot 10^{-3}$ см; $\delta_{\min}/a \approx 10$ или $\delta_{\min} \approx 1 \cdot 10^{-2}$ см.

Определим также конкретные механохимические реакторы и условия МА. Наиболее важные параметры при решении этой задачи следующие [4–7, 10–12]: а) отношение массы m_b подвижных мелющих тел (шаровой загрузки) к навеске m обрабатываемых веществ, $m_b/m = 4\pi R^3 \rho N / [3(m_1 + m_2 + m_3)]$, где R , ρ и N – радиус, плотность и число шаров соответственно; б) площадь поверхности мелющих тел $\Pi = \Pi_v + \Pi_b = \Pi_v(L_1, L_2) + 4\pi R^2 N$, где Π_v , Π_b – площади “рабочих” поверхностей внутренних стенок и шаровой загрузки соответственно, L_1 и L_2 – радиус и высота цилиндрического барабана мельницы соответственно. Для большинства механохимических реакторов выполняется условие $L_1 \approx L_2 \gg R$. Численные оценки сделаны для двух, наиболее известных [4–7, 12–14, 18–22], механохимических реакторов:

1. Стальная ($\rho = 7.86$ г/см³) шаровая двухбарабанная ($L_1 = 3.1$ см, $L_2 = 4.6$ см, $\Pi_v =$

$2\pi L_1 L_2 \approx 90$ см², объем $V = \pi L_1^2 L_2 \approx 140$ см³) водоохлаждаемая планетарно-центробежная (радиус водила $L = 5.3$ см, частота вращения $\omega = 12$ с⁻¹; оппозитное число оборота барабанов $\omega_1 = 29$ с⁻¹) мельница АГО-2 со следующими характеристиками [14, 18–20]: геометрический фактор $\Gamma = L/L_1 = 1.7$, кинематический – $K = \omega_1/\omega = -2.4$; угол отрыва шара $\cos \varphi = -(1 + K)/\Gamma = 0.82$. Относительная скорость соударения мелющих тел (шар – стенка и шар – шар) $|W| = 2\pi\omega L_1 [(K + 1)^2 + \Gamma^2 - 2\Gamma(K - 1)\cos \varphi + (\Gamma + 1)^2]^{0.5} \approx 1100$ см/с, нормальная и тангенциальная составляющие W : $W_n = |W| \cos \varphi \approx 900$ см/с и $W_t = |W| \sin \varphi \approx 630$ см/с.

2. Стальная шаровая мельница SPEX 8000 с характеристиками [4–7, 21, 22]: $L_1 = 1.9$ см, $L_2 = 6.4$ см, $\Pi_v = 2\pi L_1(L_1 + L_2) \approx 100$ см², $V \approx 70$ см³, $|\omega(\omega_k)| = 2\omega = 31$ с⁻¹, $W_t \approx W_n \approx 300$ см/с.

В ходе реакции в системе происходит динамическое изменение соотношения пяти компонентов ($i = 1, 2, 3, 3', 4$). Пусть m_i и M_i – соответствующие навески и молекулярные массы реагентов ($i = 1, 2$) и разбавителя ($i = 3$). Характеристики мелющих тел (без индекса), реагентов и продуктов рассматриваемой реакции представлены в табл. 1.

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФУТЕРОВАННОГО СЛОЯ И УСЛОВИЙ МА

Объем обрабатываемого материала $\delta\Pi$ складывается трансляцией “элементарной ячейки” $\Delta V = \mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$. Поскольку существенных оснований для анизотропии каких-либо свойств футерованного слоя нет, то выбор формы “ячейки” может быть произвольным. Однако, учитывая мотив плотнейшей упаковки частиц самой крупной моды N_B , имеет смысл выбрать “ячейку” в форме правильного ромбоэдра с ребром $|\mathbf{a}|$, кратным $2R_B$, площадью грани $a^2\sqrt{3}/2$, высотой $a\sqrt{2}/\sqrt{3}$, объемом $a^3\sqrt{2}/2$ и длиной большой диагонали $a\sqrt{6}$. Учитывая, что $R_M \approx 0.414R_B$, $R_S \approx 0.225R_B$ и $2N_B = 2N_M = N_S$, а $\langle 2R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \approx 1 \cdot 10^{-4}$ см, легко оценить ключевую величину $2R_B$ по среднегеометрическому значению $[2R_B 2R_M (2R_S)^2]^{1/4} = 2R_B (0.41 \cdot 0.222)^{1/4} = \langle 2R_i (i = 1, 2, 3) \rangle \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ см или $2R_B \approx 2.7 \cdot 10^{-4}$ см и по среднеарифметическому – $2R_B(1 + 0.41 + 2 \cdot 0.22)/4 \approx 1 \cdot 10^{-4}$ см или

$2R_B \approx 2.2 \cdot 10^{-4}$ см. Если принять $\langle 2R_B \rangle \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ см, тогда $\langle 2R_M \rangle \approx 1.0 \cdot 10^{-4}$ см и $\langle 2R_S \rangle \approx 0.5 \cdot 10^{-4}$ см. Поскольку $\delta = \delta_{\min} = 10^{-2}$ см = $|a_{\min}| \sqrt{6}$, то целая часть отношения $|a_{\min}| / \langle 2R_B \rangle = 16.3$ определит точное значение $|a_{\min}| = 16 \langle 2R_B \rangle$.

Максимальные значения δ_{\max} и $|a_{\max}|$ можно найти по параметрам МА футерованного слоя. Согласно [10], механохимическая реакция эффективно протекает только в объеме $\pi r^2 \delta$ ударного воздействия мелющих тел (см. рис. 1, а). Из этого следует, что большая диагональ ромбоэдра должна быть меньше, чем минимальный линейный размер объема $\pi r^2 \delta$ или $\delta_{\max} = 2r \geq |a_{\max}| \sqrt{6}$. В противном случае не во всем объеме “элементарной ячейки” будет однородное поле механических напряжений, иными словами, не все частицы “ячейки” будут равноценны по условиям МА. Поскольку пока установлено, что $\delta \geq 10^{-2}$ см, можно оценить минимальный диаметр $2r = 2r^*$, который соответствует диаметру $2r^*$ площади контакта при соударении между футерованными шарами (см. рис. 1, б и табл. 3, 4 в [12]):

$$2r^* \text{ (футерованный шар + такой же шар)} \\ \approx 1.5R(\rho\theta)^{0.2}W_n^{0.4} \quad (2)$$

где $\theta(z) = (km\theta_1 + hl_2\theta + z\theta_3)/(km + hl + z)$ – податливость материала футерованного слоя для реакции (1). Используя (2), получаем $\delta_{\max} = 2r^* = |a_{\max}| \sqrt{6}$; в качестве “оптимальной” величины $\delta = \delta^*$ можно принять, например, среднеарифметическое $\delta^* = (\delta_{\max} + \delta_{\min})/2 = |a^*| \sqrt{6}$. Слово “оптимальный” означает, с одной стороны, что, чем больший размер δ^* и a^* (точнее, только целую часть от отношения $a^*/2R_B$) удастся физически обосновать, тем легче обеспечить корректность выполнения положения о гомогенности по составу механически активированной смеси. С другой стороны, необходимо выполнение условия $m_b/m \gg 1$ [4–7]. Число n^* “оптимальных элементарных ячеек”, составляющих футерованный слой толщиной δ^* , составит $n^* = 2\delta^* \Pi^* / (a^*)^3 \sqrt{2} = 2\delta^* [\Pi_v + 4\pi(R^2N)]^* / (a^*)^3 \sqrt{2}$. Удобство использования “элементарной ячейки” состоит в том, что для любой конкретной рассматриваемой реакции она инвариантна по отношению к типу механохимического реактора. Чтобы получить численные значения, необходимо найти “оптимум” $z = z^*$.

Рассмотрим подробнее структуру футерованного слоя или “элементарной ячейки” (см. также табл. 1 и рис. 2). “Ячейка” содержит $N_B = N_{1B} + N_{2B} + N_{3B} = (a^*/\langle 2R_B \rangle)^3$ частиц крупной моды N_B радиусом R_B в координации 12, образующей скелет вышеописанного ромбоэдра, столько же частиц N_M средней моды радиусом R_M в октаэдрической координации 6 и удвоенное число частиц N_S малой моды радиусом R_S в тетраэдрической координации 4. Для установления распределения частиц реагентов и разбавителя или 9 неизвестных N_{ij} ($i = 1, 2, 3; J = B, M, S$) по трем различным позициям “ячейки” существует только три нормировочных уравнения по навескам m_i :

$$R_B^3 N_{1B} + R_M^3 N_{1M} + R_S^3 N_{1S} = 3m_1 / n^* 4\pi r_1 \quad (3.1)$$

$$R_B^3 N_{2B} + R_M^3 N_{2M} + R_S^3 N_{2S} \\ = 3m_1 h l M_2 / n^* 4\pi r_2 k m M_1 \quad (3.2)$$

$$R_B^3 N_{3B} + R_M^3 N_{3M} + R_S^3 N_{3S} \\ = 3m_1 z^* M_3 / n^* 4\pi r_3 k m M_1 \quad (3.3)$$

Следовательно, для решения этой системы необходимо использовать как объективные (механические свойства частиц, например твердость), так и субъективные (корректное предсказание относительного распределения частиц по размерам) факторы. Разумно предположить (см. табл. 1), что в начальное время МА самые твердые частицы (реагент 2, TiCl) будут “резать” более пластичные (реагент 1, KBr; разбавитель 3, KCl), создавая основу скелета “ячейки”, т. е. занимая преимущественно позиции В и переводя частицы KBr и KCl в октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) пустоты. Ясно, что наиболее пластичные частицы KBr будут занимать преимущественно самые маленькие по размерам тетраэдрические пустоты, следовательно, октаэдрические пустоты займут преимущественно частицы средней твердости (KCl). Остается уточнить, что следует понимать под словом “преимущественно” в численном аспекте. Мы предлагаем самый простой и эффективный путь – пока свободные по какому-либо размеру ячейки не будут заняты полностью, приоритет их заполнения определяется только твердостью частиц.

Оценим отношение объема, занимаемого частицами скелета “элементарной ячейки”, к суммарному объему частиц в октаэдрических и тетраэдрических пустотах (см. рис. 2):

$$R_B^3 / (R_M^3 + 2R_S^3) = 1 / (0.41^3 + 2 \cdot 0.22^3) \approx 11.$$

Столь существенное значение этой величины будет ключевым в дальнейших построениях, поскольку приводит к очень важному выводу: окта- и тетраэдрические пустоты плотнейшей упаковки футерованного слоя обрабатываемых частиц могут и должны быть заняты только частицами самого пластичного компонента! Если теперь это принять за аксиому, то возможны два пути оптимизации структуры футерованного слоя для реакции общего вида (1):

1) использование в качестве разбавителя самого твердого или не самого пластичного материала: допустим, например, что соотношение твердости компонентов смеси (1) как в (1a), или $V_k C_m > A_k C_l > A_h D_i$;

2) твердость разбавителя должна быть минимальной ($A_h D_i \sim V_k C_m > A_k C_l$), а в численных оценках гипотетически будет принято, что в смеси (1a) твердость разбавителя (КС1) минимальна.

В первом случае оптимальное значение $z = z_1^*$ можно найти, предположив, что самый пластичный реагент 1 ($A_h D_i$) располагается только во всех окта- и тетраэдрических пустотах:

$$z_1^* = \rho_3 [k m \rho_2 M_1 R_B^3 - h l \rho_1 M_2 (R_M^3 + 2R_S^3)] / \rho_1 \rho_2 M_3 (R_M^3 + 2R_S^3) \quad (4)$$

или

$$z_1^* = \rho_3 [k m \rho_2 M_1 - 0.0937 h l \rho_1 M_2] / 0.0937 \rho_1 \rho_2 M_3 \quad (4a)$$

поскольку $R_M = 0.414 R_B$ и $R_S = 0.225 R_B$. Применяя (4) к реакции (1a) или полагая $k m = h l = 1$, находим $z_1^* = 13.5$. В дальнейшем будет представлять интерес и отношение числа частиц разбавителя N_{3B} к N_{2B} для реагента 2 (см. уравнения (3.2) и (3.3)): $N_{3B} / N_{2B} = \rho_3 z_1^* M_3 / (\rho_2 h l M_2)$. Для реакции (1a) $h l = 1$ и $N_{3B} / N_{2B} = 14.8$. Следовательно, отношение числа “реакционных” контактов частиц реагента 1, расположенных в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, к числу просто “абразивных” контактов составит $N_{2B} : N_{3B} = 1 : 14.8$.

Во втором случае структура футерованного слоя кардинально изменится. Все окта- и тетраэдрические пустоты и часть ячеек плотнейшей упаковки будут заняты частицами разбавителя. Частицы реагентов 1 и 2 займут ячейки плотнейшей упаковки с радиусом R_B и координацией 12. Поэтому задача сводится к оптимизации отношения $N_{3B} / (N_{1B} + N_{2B}) = z'$ в скелете “ячейки”. Однако прежде определим убыль Δm_3 навески разбавителя m_3 в процессе заполнения им окта- и тетраэдрических пустот: $\Delta m_3 = n \cdot 4 \pi \rho_3 N_B (R_M^3 + 2R_S^3) / 3$, а остаток разбавителя $m_3 - \Delta m_3$ определит число частиц N_{3B} и ряд других очевидных соотношений:

$$N_{3B} = z_2^* N_{1B} \rho_1 M_3 / (k m \rho_3 M_1 - [N_B (R_M^3 + 2R_S^3)] / R_B^3) \quad (5.1)$$

$$N_{1B} / N_{2B} = k m \rho_2 M_1 / (h l \rho_1 M_2) \quad (5.2)$$

$$N_{1B} + N_{2B} + N_{3B} = N_B \quad (5.3)$$

$$N_{3B} / (N_{1B} + N_{2B}) = z' \quad (5.4)$$

где $z = z_2^*$, как и прежде, определяет искомый оптимум разбавителя. Видно, что для пяти неизвестных есть только четыре уравнения. Решение этой системы следующее:

$$z_2^* = \rho_3 (k m \rho_2 M_1 + h l \rho_1 M_2) [z' R_B^3 + (z' + 1) \times ((R_M^3 + 2R_S^3))] / (R_B^3 \rho_1 \rho_2 M_3) \quad (6)$$

или

$$z_2^* = 2.28 \rho_3 (k m \rho_2 M_1 + h l \rho_1 M_2) / (\rho_1 \rho_2 M_3) \quad (6a)$$

Симметрия плотнейшей упаковки и оптимальные условия МА (см. с. 327) диктуют выбор $z' = 2$ или $z_2^* = 6.86$ для реакции (1a). В этом случае для произвольно выбранной пары контактирующих частиц реагентов число “реакционных” контактов составит 3 из 12 при $z' = 0$ [12], а число просто “абразивных” контактов – 20 с частицами N_{3B} , 12 – с N_{3M} и 24 – с N_{3S} .

Весовые количества по m_1 для других компонентов реакции (1) будут: $m_2 = m_1 h l M_2 / (k m M_1)$, $m_3 = m_1 z M_3 / (k m M_1)$, $m_{3'} = m_1 h m M_3 / (k m M_1)$ и $m_4 = m_1 l k M_4 / (k m M_1)$. Толщина δ футерованного слоя обрабатываемых частиц для исходной смеси реагентов (1), (2) и разбавителя (3) связана с навесками m_i ($i = 1, 2, 3$) следующим образом [12–14]:

$$m_1 = \delta \rho_3 \rho_2 \rho_1 \Pi / 4 [\rho_3 \rho_2 + \rho_3 \rho_1 h l M_2 / (k m M_1) + \rho_2 \rho_1 z M_3 / (k m M_1)] \quad (7)$$

Возвращаемся к выражению (2) и из условия $2r^*(\text{АГО}) = 2r^*(\text{SPEX})$ определяем такое отношение радиусов стальных мелющих шаров для мельниц АГО-2 ($R = R_{\text{АГО}}$) и SPEX 8000 ($R = R_{\text{SPEX}}$), которое обеспечивает одинаковые размеры ударного контакта мелющих тел с футерованным слоем частиц: $R_{\text{АГО}}/R_{\text{SPEX}} = [W_n(\text{SPEX})/W_n(\text{АГО})]^{0.4} = (300/900)^{0.4} \approx 0.65$. Как правило [18, 19], $R_{\text{АГО}} = 0.2$ см, следовательно, $R_{\text{SPEX}} \approx 0.3$ см, что также имеет место в эксперименте [7]. Для реакции (1а) из уравнения (2), используя $\theta(z_1^*) \approx \theta(z_2^*) = 0.1554 \cdot 10^{-10}$ см²/дин ввиду очень близких значений θ_i ($i = 1, 2, 3$), находим: $2r^* = \delta(z_1^*) = \delta(z_2^*) = \delta_{\text{max}} = |a_{\text{max}}| \alpha \sqrt{6} = 4.75 \cdot 10^{-2}$ см; $\delta^* = (\delta_{\text{max}} + \delta_{\text{min}})/2 \approx 0.3 \cdot 10^{-2}$ см, $a^* = 1 \cdot 10^{-2}$ см = $40 <2R_B>$, $N_B = 40^3 = 64\,000$. Для получения идентичных геометрических условий МА в рассматриваемых мельницах необходимо также обеспечить в них равенство площадей поверхности мелющих тел: $(\Pi_v + \Pi_b^*)_{\text{АГО}} = (\Pi_v + \Pi_b^*)_{\text{SPEX}} = \Pi^*$ или $N_{\text{SPEX}}^* = [(\Pi_{v\text{АГО}} - \Pi_{v\text{SPEX}}) / (4\pi R_{\text{SPEX}}^2)] + R_{\text{АГО}}^2 N_{\text{АГО}}^* / R_{\text{SPEX}}^2$. Если принять $N_{\text{АГО}}^* = 400$ [16, 17], то $N_{\text{SPEX}}^* \approx 170$, а $\Pi^* \approx 290$ см². Из (7) при $km = hl = 1$ или для реакции (1а) определяем значения “оптимальных” навесок $m_1 + m_2 + m_3 = m(z^*)$, отношения $m_b/m(z^*)$ для мельниц SPEX 8000 и АГО-2 и находим число “элементарных ячеек” $n^* = 2\delta^*\Pi^*/(a^*)^3 \sqrt{2} \approx 5 \cdot 10^6$ (см. табл. 1).

Применим теперь выражения (4) и (6) для оценки оптимального состава исходных смесей для реакций (1б) и (1в): $z_1^*(1б) = 8.30$ и $z_2^*(1б) = 4.05$; $z_1^*(1в) = 17.7$ и $z_2^*(1в) = 7.24$. Видно, что в зависимости от значений ρ_i и M_i реагентов и разбавителей величины z^* могут изменяться в достаточно широком интервале. Сопоставим их с известными данными в экспериментах [6, 7]: $z_1^*(1б) = 8.2$ и $z_2^*(1б) = 3.6$ [6]; $z^*(1в) = 12 \approx [z_1^*(1в) + z_2^*(1в)]/2$ [7]. Видно, что определенные нами теоретические значения оптимального параметра разбавления порошковых смесей z^* практически совпадают с опытными величинами.

Таким образом, в зависимости от соотношения механических свойств разбавителя к таковым для реагентов установлено два варианта оценки оптимального соотношения (z^*) компонен-

тов исходных порошковых смесей для механохимического получения наноразмерных частиц методом разбавления конечным продуктом. В первом случае синтез целевого продукта осуществляется на 18 ударно-фрикционных контактах квазисферических частиц одного из реагентов, составляющих плотнейшую упаковку вместе с частицами разбавителя. Частицы другого реагента, располагающиеся в 6 октаэдрических и 12 тетраэдрических пустотах, обеспечивают 18 названных контактов. Частицы первого реагента образуют трехмерную систему физических точек, окруженных частицами разбавителя. Во втором случае реакция имеет место между частицами реагентов только в скелете плотнейшей упаковки, разнесенной частицами разбавителя так, что контактирующие частицы реагентов образуют трехмерную “сетку”, в ячейках которой располагаются частицы разбавителя. Существенным достоинством представленного теоретического исследования является простота его практического применения. Например, инженерам-технологам для подготовки оптимального состава шихты для получения наноразмерного продукта механосинтеза по реакции (1) в зависимости от соотношения твердости реагентов и разбавителя необходимо рассчитать только величину параметра разбавления z^* по самым простым и более точным выражениям (4а) или (6а). Для выбора необходимого выражения и расчета по (4а) или (6а) используются только самые известные в химической технологии параметры – молекулярная масса M_i , плотность ρ_i и твердость H_i компонентов шихты. Как правило, это хорошо изученные химические элементы или индивидуальные химические соединения.

ОЦЕНКА КИНЕТИКИ АБРАЗИВНО-РЕАКЦИОННОГО ИЗНОСА РЕАГЕНТОВ

В предыдущих разделах на примере теоретического изучения механохимических реакций было оценено оптимальное значение параметра разбавления z в процессе получения по обменным реакциям типа (1) наночастиц TiBr и ряда других соединений. В рассмотренных реакциях твердость обрабатываемых веществ существенно меньше твердости стальных мелющих тел. Поэтому изучен-

ным в работах [14, 18, 19, 23] абразивно-реакционным износом материала мелющих тел, схематически изображенном на рис. 1, а, б, можно пренебречь. Механизм и кинетика традиционных механохимических реакций исследованы в работах [12, 13, 24, 25]. В данном разделе рассмотрены только специфические особенности применения результатов этих работ для оценки кинетики абразивно-реакционного наноизноса частиц обрабатываемых веществ, обусловленных следующими отличиями:

- 1) добавкой одного из продуктов реакции (разбавителя) к исходной смеси реагентов;
- 2) соотношениями механических свойств разбавителя к таковым для реагентов, например, твердости разбавителя к твердости реагентов;
- 3) наличием трехмодального распределения по размерам обрабатываемых частиц.

На рис. 1, в показана модель для оценки характеристик ударно-фрикционного взаимодействия двух контактирующих частиц реагентов, произвольно выбранных из области $\pi r^2 \delta$ ударного воздействия мелющих тел на футерованный слой частиц, а на рис. 1, з указаны ключевые параметры для вычисления скорости любой механохимической реакции. Ниже будет рассматриваться наиболее общий в математическом описании случай взаимодействия мелющих тел – соударение нефутерованного шара с футерованной стенкой барабана мельницы АГО-2 (см. рис. 1, а). Фиктивная степень α_f протекания механохимической реакции типа (1) описывается формулами [12, 13]

$$\alpha_f(\tau) = \Psi(z)\Phi^*n(\tau)[V^*(\tau)/V(\tau)] \quad (8)$$

$$V^*(\tau) = \sum_1^n V^*(n) = \sum_1^n g(z)d^*(n)s_{1,2}(n) \quad (8a)$$

$$V(\tau) = V(0) - \sum_1^n V^*(\tau) \quad (8б)$$

$$n(\tau) = \zeta\eta\psi\omega_1 \quad \tau = f\tau \quad (8в)$$

$$\psi = 2^{-4}[10\pi\rho(\theta + \vartheta)W_n^2]^{0.4} \\ = 0.25[\rho(\theta + \vartheta)W_n^2]^{0.4} \quad (8г)$$

Здесь (см. также табл. 1 и рис. 1, з, 2) $\Psi(z)$ – безразмерная функция параметра разбавления z , учитывающая массоперенос в футерованном слое для создания новых контактов между частицами реагентов; $\tau \geq \tau'$ – текущее

время МА после образования футерованных слоев на поверхности мелющих тел и достижения состояния “квазиравновесия” по размерам частиц; $V(0; \tau = \tau')$ – суммарный объем частиц 1 и 2; Φ^* – доля прореагировавшего материала в объеме V^* ; $V^*(n)$ – реакционный объем или уменьшение объема $V = V_1 + V_2$ пары частиц в результате их единичного (n -го) абразивно-реакционного взаимодействия; $g(z)$ – число тождественных абразивно-реакционных контактов выбранной пары частиц (см. рис. 1, з) с учетом значения параметра разбавления z ; $d^*(n)$ и $s_{1,2}(n)$ – толщина реакционной зоны и площадь ударно-фрикционного контакта выбранной пары частиц 1 и 2 соответственно; $n(\tau)$ и f – число и частота ударно-фрикционных взаимодействий выбранной пары частиц соответственно; ζ – коэффициент коллективного действия шаровой загрузки, примерно равный N ; $\eta \sim N(R/L_1)^2$ – параметр, учитывающий геометрические характеристики МА (как правило [12], при достаточно большом числе шаров, а $N = 400$ для мельницы АГО-2, $\zeta\eta \approx 1$); ψ – геометрическая вероятность попадания произвольно выбранной пары частиц в объем $\pi r^2 \delta$.

Имеется следующее соотношение между действительной (α) и фиктивной (α_f) степенями протекания реакции [12]: $d\alpha(\tau) = (1 - \alpha)^p d\alpha_f(\tau)$, где p – параметр, учитывающий влияние конечных продуктов на кинетику реакции. Применительно к реакции (1) можно положить $p = 1$ (как известно [24], линейный закон влияния образующихся конечных продуктов наиболее адекватно описывает имеющиеся экспериментальные кинетические закономерности протекания механохимических реакций). Следовательно, $-\ln [1 - \alpha(\tau)] = \alpha_f(\tau)$. Оценим

$\sum_1^n V^*(n)$. Если $\xi(1) = V^*(1)/V(0) = 3g(z)d^*(1)s_{12}(1)/[4\pi(R_1^3 + R_2^3)]$ описывает долю изъятого объема на контактах выделенной пары частиц при их первом взаимодействии, то для последующих взаимодействий $\xi(n) = V^*(n)/[V(n - 1)]$. В [13] доказано, что $\xi = \xi(1) = \xi(2) = \dots = \xi(n)$. Постоянство величины $V^*(n)/[V(n - 1)]$ при любом $n = f\tau$ позволяет записать

$$\sum_1^n V^*(n) = \xi V(0)[1 + (1 - \xi) + (1 - \xi)^2 + \dots + (1 - \xi)^n] = V(0)[1 - (1 - \xi)^n] \quad (9)$$

$$V^*(\tau)/V(\tau) = [1 - (1 - \xi)^n]/(1 - \xi)^n \quad (9a)$$

Окончательные выражения для расчета степени $\alpha(\tau, z)$ протекания реакций типа (1) будут следующие:

$$-\ln [1 - \alpha(\tau, z)] = \alpha_f(\tau, z) = \Psi(z)\Phi^*f\tau[1 - (1 - \xi)^{f\tau}]/(1 - \xi)^{f\tau} \quad (10)$$

$$\xi(z) = V^*(1)/V(0) = 3g(z)d^*(1)s_{1,2}(1)/[4\pi(R_1^3 + R_2^3)] \quad (10a)$$

Численную оценку параметров полученного кинетического уравнения (10) проведем применительно к реакции (1a) с учетом того, что механизм этой механохимической реакции обусловлен контактным плавлением частиц [9, 24, 25].

Из выражений (8в) и (8г) при $\theta + \vartheta = 0.172 \cdot 10^{-10}$ см²/дин и $\zeta(N = 400)\eta(N = 400) \approx 1$ [12] следует, что $n(\tau) = \zeta\eta\psi\omega_1\tau = 0.25[\rho(\theta + \vartheta)W_n^2]^{0.4}\zeta\eta\omega_1\tau = f\tau$ и $f = 0.189$ с⁻¹, т. е. приблизительно каждые 5 с имеет место ударно-фрикционное взаимодействие любых контактирующих частиц в мельнице АГО-2. Также уже известны значения параметров $g(z = z^*)$ абразивно-реакционных контактов частиц реагентов 1 и 2: $g(z_1^*) = 18$ - число контактов частиц реагента 2 ($R_2 = R_B$) с частицами реагента 1, находящимися в примыкающих к частицам R_2 6 октаэдрических ($R_1 = R_M$) и 12 тетраэдрических ($R_1 = R_S$) пустотах; $g(z_2^*) = 3$ - число контактов в цепях чередующихся частиц реагентов 1 и 2 в скелете плотнейшей упаковки ($R_1 = R_2 = R_B$). Выше упоминалось, что обменные реакции типа (1) протекают только на абразивно-реакционных контактах частиц реагентов 1 и 2, а значительно большее число абразивных контактов реагентов с частицами разбавителя 3 не приводит к реакции. Поэтому роль функции $\Psi(z)$ заключается в учете явления массопереноса мелющими телами для создания новых контактов между частицами реагентов для завершения протекания обменной реакции. Очевидно, что организация новых контактов массопереносом связана со степенью разбавления z , структурой футерованного слоя (см. рис. 2) и требует некоторого

дополнительного времени МА, т. е. $\Psi(z) < 1$. Этим условиям, по мнению авторов, отвечают выражения

$$\Psi(z_1^*) = N_{2B}(z_1^*)/N_{3B}(z_1^*) = 1/14.8 = 0.0675 \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} (z_2^*) &= g(z_2^*)/g(R_{2B}, R_{1B} \rightarrow R_{3B}, R_{3M}, R_{3S}) \\ &= 3/(20 + 12 + 24) = 0.0536 \end{aligned} \quad (11b)$$

Поскольку механизм исследуемых в работе реакций (1a) и (1г) обусловлен контактным плавлением частиц 1 и 2, протекающем при температуре $T_{c.m} \leq T_{m2}$ (не выше температуры плавления T_{m2} самого легкоплавкого реагента 2, см. табл. 1), то функция Φ^* может быть рассчитана [24]. Таким образом, в уравнениях (10) остается определить только численное значение ключевого параметра ξ и, например, из условия $\alpha(\tau = \tau^*) = 0.99$ найти время МА τ^* , отвечающее протеканию выбранной модельной реакции (1a) на 99%.

Выражение для площади абразивно-реакционного контакта $s_{1,2}(1)$ в (10a) известно [12]:

$$s_{1,2}(1, z) = 3.1 R_{1,2}^2 \rho^{0.4} (\theta + \vartheta)^{-1.6} (\theta_1 + \theta_2)^2 W_n^{0.8} \quad (12)$$

где $R_{1,2}(z) = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$. Рассмотрим общий случай, имеющий место при $z = z_1^*$. Реакции частиц реагентов 1 и 2 протекают на контактах частиц реагента 1 с $R_1 = R_M$ и $R_1 = R_S$ с частицами реагента с $R_2 = R_B$. На практике идеальная структура футерованного слоя (см. рис. 2) недостижима. Поэтому, как для упрощения расчетов, так и для более реального их описания, имеет смысл принять средний размер октаэдрических и тетраэдрических пустот: $\langle R_M, R_S \rangle = R_{MS} = (6R_M + 12R_S)/18 = 0.333 \cdot 10^{-4}$ см и $R_{12}(z_1^*) = R_{MS} R_B / (R_{MS} + R_B) = 0.263 \cdot 10^{-4}$ см. При $z = z_2^*$: $R_1 = R_2 = R_B$ и $R_{12}(z_2^*) = R_B/2 = 0.625 \cdot 10^{-4}$ см. Расчет по (12) при $\theta_1 + \theta_2 = 0.329 \cdot 10^{-10}$ см²/дин дает: $s_{1,2}(z_1^*) = 2.07 \cdot 10^{-10}$ см² и $s_{1,2}(z_2^*) = 11.7 \cdot 10^{-10}$ см².

При расчете $d^*(1, z) = 2d_{1,2}(z)$, где $d_{1,2}$ - толщина зоны контактного плавления частиц 1 и 2 от начальной поверхности относительного сдвига (вязкого течения [25]) в процессе их ударно-фрикционного взаимодействия (см. рис. 1, в, г), используем такие величины [12]: $\rho_{1,2}(z_1^*) = \rho_1 \rho_2 (R_{MS} + R_B)^3 / (\rho_1 R_{MS}^3 + \rho_2 R_B^3) = 5.55$ г/см³ и $\rho_{1,2}(z_2^*) = 8\rho_1 \rho_2 / (\rho_1 + \rho_2) = 15.8$ г/см³; $\rho_i R_j^2(z_1^*) = \rho_1 \rho_2 R_{MS}^2 R_B^2 (R_{MS} + R_B) / (\rho_1 R_{MS}^3 + \rho_2 R_B^3) = 0.384 \cdot 10^{-8}$ и $\rho_i R_j^2(z_2^*) = 2\rho_1 \rho_2 R_B^2 / (\rho_1 + \rho_2) = 6.17 \cdot 10^{-8}$ г/см; $B = \xi_{1,2} W_n (\rho/\rho_{1,2})^{0.5} (\theta + \vartheta)^{-2}$

$\times (\theta_1 + \theta_2)(\rho_1\rho_2c_1c_2\lambda_1\lambda_2)^{-0.25}$, $B(z_1^*) = 539 \cdot 10^5$ и $B(z_2^*) = 319 \cdot 10^5 \text{ K}/c^{0.5}$, где $\xi_{1,2}$ – коэффициент динамического трения, равный 0.8; $\langle\rho\rangle = (\rho_1 + \rho_2)/2 = 4.875 \text{ г}/\text{см}^3$, $\langle c\rangle = (c_1 + c_2)/2 = 3.4 \cdot 10^6 \text{ эрг}/(\text{г} \cdot \text{K})$, $\langle H_m\rangle = (H_{m1} + H_{m2})/2 = 14.18 \cdot 10^8 \text{ эрг}/\text{г}$, $\langle\mu\rangle = (\mu_1\mu_2)^{0.5} = 0.016 \text{ дин} \cdot \text{с}/\text{см}^2$; $T_0 \approx 350 \text{ K}$ [12–14], $T_{c,m} \approx T_{m2}$, $T_{m2} - T_0 \approx \Delta T_m = 350 \text{ K}$ (см. табл. 1).

Детальный вывод уравнений для расчета параметров зоны плавления дан в [24–26]:

$$d^*(z) = 2w_i(z)[f(y,h)(\tau'_m - \tau_m)\langle\mu\rangle/\langle c\rangle(\langle H_m\rangle + \langle c\rangle\Delta T_m)]^{0.5} \quad (13)$$

Здесь $w_i(z) = 0.57\rho^{0.3}\rho_{1,2}^{-0.5}(\theta + \underline{\theta})^{-1.2}(\theta_1 + \theta_2)W^{0.6}$ – относительная скорость вязкого сдвига частиц 1 и 2, $w_i(z_1^*) \approx 7200$, $w_i(z_2^*) \approx 4300 \text{ см}/\text{с}$; время существования расплава на контактах частиц $\tau'_m - \tau_m \approx 100 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ при $z = z_1^*$, $\tau'_m - \tau_m \approx 570 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ при $z = z_2^*$; $\tau_m = (\Delta T_m/B \cdot i\text{Erfc}[0])^2 = (626/B)^2$, где $i\text{Erfc}[*]$ – табулированная функция интеграла ошибок, а $i\text{Erfc}[0] = 0.5642$; $\tau'_m = (\tau_{1,2} + \tau_m)^2/(4\tau_m)$; $\tau_{1,2} = 3.5\rho^{-0.1}(\rho_i R_j^2)^{0.5}(\theta + \underline{\theta})^{0.4}W^{-0.2}$ – время ударно-фрикционного взаимодействия частиц 1 и 2, $\tau_{1,2}(z_1^*) = 22 \cdot 10^{-10}$, $\tau_{1,2}(z_2^*) \approx 90 \cdot 10^{-10} \text{ с}$; параметр $y = (\tau'_m/\tau_m) - 1$, $y(z_1^*) \approx 77$, $y(z_2^*) \approx 150$; $h = \pi^{0.5}\langle c\rangle\Delta T_m/\langle H_m\rangle \approx 1.5$; $f(y,h)$ – табулированная функция в теории контактного плавления [26], $f(75, 1.5) \approx f(150, 1.5) \approx 0.9$. Расчет по (13) дает: $d^*(z_1^*) \approx 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ и $d^*(z_2^*) \approx 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

Высокоскоростная ($\sim 10^5 \text{ K}/\text{с}$) закалка – кристаллизация расплава – приводит к образованию конечных продуктов реакции, а размеры новых образующихся фаз не могут превышать величину d^* [24]. Поэтому абразивно-реакционный износ контактирующих частиц реагентов 1 и 2 всегда приводит к образованию наноразмерных частиц продуктов в процессе протекания механохимических реакций типа (1), а наличие разбавителя 3 обеспечивает сохранение размеров целевого продукта 4. Теперь допустим, что механизм реакции (1а) в мельнице АГО-2 тождествен механизму реакции $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ в аналогичной мельнице ЭИ 2×150 [9, 24]. Скорость этой реакции лимитируется глубиной взаимной диффузии реагентов в расплавленной зоне. Для степени ее протекания в объеме V^* найдено $\Phi^* \approx 0.65$ [24]. Принимая такое же значение Φ^* для реакции (1а), можно считать по (10) кинетические кривые $\xi(\tau, z^*)$, а

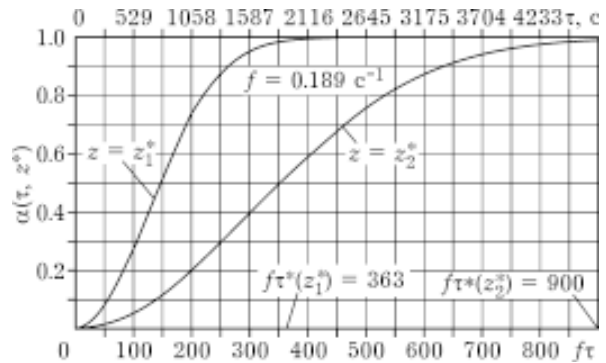


Рис. 3. Рассчитанные по уравнению (15) кинетические кривые $\alpha(\tau, z^*)$ для реакции (1а) в мельнице АГО-2.

по (10а) – значения величины $\xi(z^*)$ и, как следствие, при $\alpha(\tau^*, z^*) = 0.99$ время МА $\tau = \tau^*(z^*)$ протекания модельной реакции (1а) на 99 %:

$$\xi(z_1^*) = 3g(z_1^*)d^*(z_1^*)s_{1,2}(z_1^*)/[4\pi(R_{MS}^3 + R_B^3)] = 0.000697 \quad (14.1)$$

$$\xi(z_2^*) = 3g(z_2^*)d^*(z_2^*)s_{1,2}(z_2^*)/(8\pi R_B^3) = 0.000155 \quad (14.2)$$

$$-\ln[1 - \alpha(\tau, z^*)] = \Psi(z^*)\Phi^*f\tau^*[1 - (1 - \xi)^{f\tau^*}]/(1 - \xi)^{f\tau^*} \quad (15)$$

$$\Psi(z^*)\Phi^*f\tau^*[1 - (1 - \xi)^{f\tau^*}] = 4.60(1 - \xi)^{f\tau^*} \quad (15a)$$

На рис. 3 показаны рассчитанные по выражению (15) зависимости степени протекания $\alpha(\tau, z^*)$ реакции (1а) от числа ft абразивно-реакционных контактов и времени МА τ в планетарной мельнице АГО-2. Используя выражения (11) и (14), получаем следующие решения уравнения (15а) для времени τ^* протекания реакции (1а) на 99 % после установления “механохимического квазиравновесия” по размерам МА частиц в мельнице АГО-2 при $f = 0.189 \text{ с}^{-1}$: $f\tau^*(z_1^*) \approx 363$ и $\tau^*(z_1^*) \approx 1900 \text{ с} \approx 32 \text{ мин}$; $f\tau^*(z_2^*) \approx 900$ и $\tau^*(z_2^*) \approx 4800 \text{ с} \approx 80 \text{ мин}$. В экспериментах [6, 7] кинетика реакций (1б) и (1в) не изучалась, однако выбранное время МА $\tau = 120 \text{ мин}$ оказалось достаточным для их полного протекания. Определенные нами теоретические значения τ^* не превышают 2 ч и не только согласуются, но и дополняют опытные величины в части кинетических закономерностей новыми данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

ТАБЛИЦА 2

Характеристики компонентов и оптимальные экспериментальные условия проведения реакции (1г)

Характеристика	NaCl, <i>i</i> = 1	Tl ₂ SO ₄ , <i>i</i> = 2	Na ₂ SO ₄ , <i>i</i> = 3	TlCl, <i>i</i> = 4	АГО-2, сталь <i>R</i> = 0.2 см, <i>R_B : R_M : R_S =</i>	<i>N</i> = 401
Твердость по Моосу [27, 28] (по Кнуппу [10])	2–2.5 (15.2)	– (–)	2.5–3 (–)	– (12.8)	<i>R_B : R_M : R_S =</i> 5 : 2 : 1;	4–5 (~300)
<i>M</i> , г	58.44	504.80	142.04	239.85	<i>m_b = 97.1 г;</i>	
<i>ρ</i> , г/см ³	2.165	6.675	2.663	7.000	<i>τ* = 6300 с;</i>	7.86
<i>m_i(z₁[*])</i> , г	1.106	4.832	14.97	4.491	<i>m(z₁[*]) = 20.77;</i>	
<i>m_i(z₂[*])</i> , г	1.900	8.206	12.5747798		<i>m(z₂[*]) = 22.68 ;</i>	
<i>m_b/m(z₁[*])</i>	<i>z₁[*] = 11.25</i>	<i>f =</i>	<i>m₃ + m₃' = 16.300 г</i>		<i>Ψ(z₁[*], τ*) = 0.0046</i>	4.68
<i>m_b/m(z₂[*])</i>	<i>z₂[*] = 5.44</i>	<i>0.189 с⁻¹</i>	<i>m₃ + m₃' = 14.883 г</i>	<i>ψ</i>		4.28

Примечание. Курсивом выделены значения ряда необходимых параметров.

* Оптимальные условия.

Подробные условия проведения контрольной обменной реакции (1г) в стальной, водоохлаждаемой двухбарабанной шаровой мельнице АГО-2 представлены в табл. 2 (*m₃* – масса дополнительно образующегося по реакции разбавителя Na₂SO₄). По значениям твердости реагентов (NaCl, галит, *i* = 1; Tl₂SO₄, сульфат таллия, *i* = 2) и разбавителя (Na₂SO₄, тенардит, *i* = 3) условия оптимального разбавления для реакции (1г) должны были бы описываться по (4) параметром *z₁^{*}* = 11.25, поскольку твердость сульфатов, как правило [27, 28], выше, чем твердость галогенидов. Тем не менее, поскольку найти в литературе значение твердости кристаллов Tl₂SO₄ не удалось, а также для проверки результатов теории, для экспериментов были выбраны оба состава (см. табл. 2 и выражения (4), (6)). Смеси реактивов квалификации “х. ч.” и “ч.” (Tl₂SO₄), соответствующие стехиометрическим составам с *z* = *z₁^{*}* и *z* = *z₂^{*}* = 5.44, предварительно измельчались и гомогенизировались в течение 1 ч в мельнице Fritsch Pulverisette, оснащенной стальной фурнитурой (ступка диаметром 9.45 см и 1 шар диаметром 5.16 см). Исходный средний размер частиц полученных смесей из данных по оптической микроскопии проб составлял 0.005–0.015 см, т. е. был далек от размеров в состоянии “квазиравновесия” в процессе МА: $\langle R_i \rangle \approx 1 \cdot 10^{-4}$ см. Продукты МА исследовали стандартным методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) [9, 29–34] на дифрактометре ДРОН-3. Использо-

валось отфильтрованное CuK_α-излучение при скорости сканирования по углам 2θ, равным, как правило, 1°/60 с.

Кинетику реакции (1г) исследовали по измерению проводимости водных растворов проб (1 г на 10 мл деионизованной воды) полученных продуктов. Единственный малорастворимый продукт в исследуемой системе – TlCl, что обеспечивало достаточно высокую точность измерений по падению проводимости проб продуктов МА относительно проб исходных гомогенизированных образцов. Этот метод был хорошо апробирован нами для раздельного определения изомеров – тиоцианата аммония (NH₄)CNS, псевдогалогенид) и тиокарбамида (молекулярный непроводящий кристалл, (NH₂)₂CS) – при их совместном присутствии в растворах [35, 36]. Установка для измерения проводимости создана на основе измерителя полных сопротивлений (Impedance Meter BM507, Tesla, Брно) и Pt-электрода (Conductometric Bell Electrode, type ОК-9023, Radelkis Electrochemical Instrument, Будапешт). Ошибка измерений определена из следующих характеристик системы. Максимально возможное содержание TlCl в пробе (с массой *m* = 1 г) составляет 4.491/20.77 ≈ 0.216 г, Tl₂SO₄ – 8.206/20.77 ≈ 0.395 г. В 1 мл воды растворяется ~3.5 мг TlCl и 48.7 мг Tl₂SO₄. Примем, что растворимость механически активированных частиц TlCl приблизительно в 10 раз меньше, чем частиц Tl₂SO₄, т. е. в 1 мл воды растворяется ~5 мг TlCl (известно [37], что растворимость механически активированных солей может превышать их табулирован-

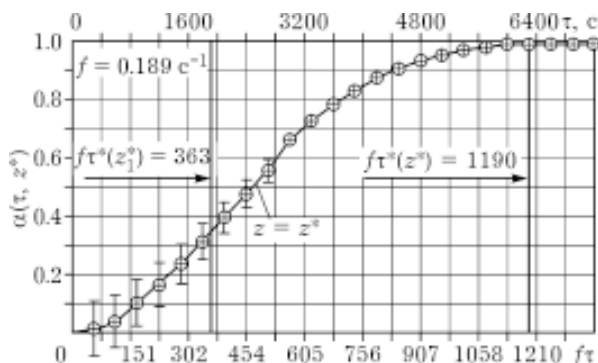


Рис. 4. Опытная кривая $\alpha(t, z^* = z_1^*)$ для реакции (1r) по измерению проводимости растворов МА-образцов.

ную равновесную растворимость). Следовательно, при массе пробы 1 г в 10 мл воды растворится ~50 мг TiCl и заведомо все остальные компоненты системы, поэтому:

- ошибка измерения проводимости только по электропроводности растворов проб МА образцов составила бы $0.05/0.216 \approx 23\%$;

- калибровка (получение кривой проводимости на разных составах смесей исходных реактивов) позволяет уменьшить ошибку измерений до $(0.05-0.035)/0.216 \approx 7\%$;

- введение поправочного коэффициента 2 (усреднение по составу или на половине степени протекания изучаемой реакции) позволяет увеличить точность измерений до $\sim 4\%$;

- диаметр экспериментальных точек на кинетической кривой (рис. 4) протекания реакции (1r) соответствует именно этой ошибке измерений.

Для грубого контроля полученных результатов также использовались данные РФА (динамику [29] процесса или степень протекания реакции [9] характеризовали по относительному изменению основных дифракционных пиков кристаллических фаз).

В процессе изучения кинетики реакции (1r) мы столкнулись с рядом трудностей. Ожидалось, что для полного протекания реакции (1r) время МА должно быть примерно равным рассчитанным значениям $\tau^*(z^*)$ (см. рис. 3): $\tau^*(z_1^*) \approx 1900$ с и $\tau^*(z_2^*) \approx 4800$ с. В предварительных опытах мы выбрали заведомо большее время МА – 7200 с. Однако выяснилось (см. рис. 4), что только в образце с $z = z_1^*$ реакция прошла нацело ($\alpha \approx 1$), в то время как для образца с $z = z_2^*$ степень протекания α не превышала ~ 0.4 . На рис. 5, а показан

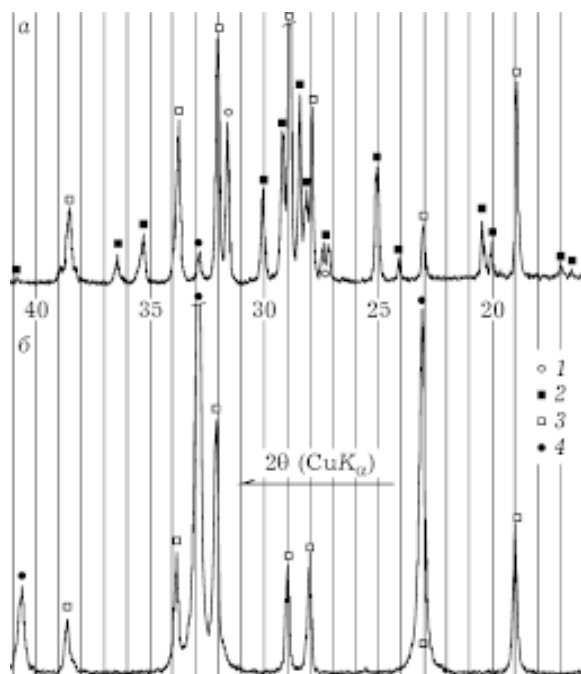


Рис. 5. Данные РФА образцов: а – гомогенизированной в течение 1 ч в мельнице Fritsch Pulverisette-7 исходной смеси реактивов для реакции (1r) при $z = 11.25$; б – гомогенизированной смеси, подвергнутой МА в мельнице АГО-2 в течение 7200 с: 1 – NaCl , 2 – Ti_2SO_4 , 3 – Na_2SO_4 , 4 – TiCl .

результат РФА образца при $z = z_1^*$, представляющий собой суперпозицию рефлексов исходных реагентов (NaCl , см., например, PDF 77-2064 и Ti_2SO_4 , PDF 7-188) и разбавителя (Na_2SO_4 , PDF 74-2036). Однако отметим, что уже в условиях гомогенизации (см. рис. 5, а) при $2\theta \approx 33^\circ$ можно обнаружить рефлекс продукта реакции – TiCl , PDF 6-486. На рис. 5, б показан результат МА образца при $z = z_1^*$. Видно, что реакция (1r) полностью завершилась. Поэтому дальнейшие исследования проводили с образцами при $z = z_1^* = z^*$ (см. рис. 4). Полученные данные, возможно, могут подтвердить наше предположение о соотношениях твердости исходных компонентов смеси для реализации реакции (1r). Аналогичное соотношение имело место и при теоретическом расчете механизма и кинетики модельной реакции (1a) при $z = z_1^*$.

Предполагалось, что для получения экспериментальных кинетических кривых будут использованы только два образца с $z = z_1^* = z^*$ (мельница АГО-2 водоохлаждаемая, что имеет принципиальное значение для достижения

ряда специфических результатов [38], работает с двумя барабанами [18, 19]). Отбор проб осуществлялся поочередно из каждого барабана через каждые 300 с прерывания МА (общее время прерывания МА не превышало 1500 с) в количестве ~ 0.3 г, что очень мало по сравнению с навеской МА-образцов (~ 20 г) и, казалось, не должно было повлиять на протекание реакции (1г). Однако результаты сопоставления степени протекания реакции, например, для образца МА суммарно 1800 с ($\alpha \approx 0.15$) с аналогичным образцом МА непрерывно ($\alpha \approx 0.3$) показали кардинальное влияние эффекта прерывания МА [4, 39] на кинетику реакции. Поэтому в дальнейшем изучение кинетики реакции (1г) проводили при непрерывном режиме МА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения (14), (15) для описания кинетических параметров (16), (17) и кинетической кривой (18) протекания модельной реакции (1а) в мельнице АГО-2 будут иметь следующий вид: $\Psi(z_1^*) = N_{2B}(z_1^*)/N_{3B}(z_1^*) = 1/14.8 = 0.0675$ (16) $\xi(z_1^*) = 3g(z_1^*)d^*(z_1^*)s_{1,2}(z_1^*)/[4\pi(R_{MS}^3 + R_B^3)] = 0.000697$ (17) $-\ln[1 - \alpha(\tau, z_1^*)] = \Psi(z_1^*)\Phi^*f\tau \times [1 - (1 - \xi)^{f\tau}]/(1 - \xi)^{f\tau}$ (18) $f\tau^*(z_1^*)[1 - (1 - \xi)^{f\tau^*(z_1^*)}]/(1 - \xi)^{f\tau^*(z_1^*)} = 4.60/\Psi(z_1^*)\Phi^* \approx 105$ (19) а из $\alpha(\tau = \tau^*, z_1^*) = 0.99$ следует: $-\ln[1 - \alpha(\tau^*, z_1^*)] = 4.60$ и (19). В этих выражениях единственным недостаточно обоснованным теоретически или как-либо экспериментально является $\Psi(z)$ – безразмерная функция параметра разбавления z , учитывающая массоперенос подвижной шаровой загрузкой в футерованных слоях обрабатываемого материала на мелющих телах для создания новых контактов между частицами реагентов. До настоящего време-

ни авторам неизвестны работы, посвященные изучению массопереноса в механохимических реакторах. Очевидно, что при экспериментально известной кинетической кривой численное значение функции $\Psi(z^*)$ может быть определено из (18) при любом конкретном $\alpha = \alpha'$. Более того, в отличие от теории можно установить и временную зависимость $\Psi(z^*, \tau)$.

Допустим (см. (17)), что $\xi(z_1^*) \approx \xi(z^*)$, где безразмерный параметр $\xi(z^*)$ описывает долю изъятого объема V^*/V на ударно-фрикционном контакте выделенной пары частиц с общим объемом V для исследуемой реакции (1г). Отличие в значениях $\xi(z_1^*)$ и $\xi(z^*)$ обусловлено только разницей величин плотности ρ и податливости $\theta = 4(1 - v^2)/E$ реагентов в реакциях (1а) и (1г), где E и v – коэффициент Пуассона и модуль Юнга соответственно. Только ρ и θ различаются при расчете $d^*(z_1^*)$ и $s_{1,2}(z_1^*)$ – толщины реакционного объема V^* и площади ударно-фрикционного контакта выбранной пары частиц соответственно, – так что $V^* = d^*(z^*)s_{1,2}(z^*)$.

Это позволяет нам (см. рис. 4) впервые экспериментально оценить значение коэффициента массопереноса $\Psi(z^*)$ в процессе МА. Действительно, кондуктометрические измерения показывают, что приблизительно через $\tau = \tau^* = 6300$ с МА реакция завершается и дальнейшая МА не влияет на результаты измерений. Примем значение времени МА τ^* в качестве маркера протекания реакции (1г) на 99%. Тогда из (16) и (17) вытекают следующие выражения и оценка для функции $\Psi(z^*, \tau)$: $\Psi(z^*, \tau^*) \approx 7.1(1 - \xi)^{f\tau^*(z^*)}/f\tau^*(z^*)[1 - (1 - \xi)^{f\tau^*(z^*)}] = 0.0046$ (20)

$$\Psi(\tau) = -\ln[1 - \alpha(\tau)] \times (1 - \xi)^{f\tau} / \{\Phi^*f\tau[1 - (1 - \xi)^{f\tau}]\} \quad (21)$$

Из (20) следует, что на конечной стадии протекания реакции (1г) $\Psi(z^*, \tau^*) \approx 0.0046$.

ТАБЛИЦА 3

Расчетные изменения параметров $f\tau$, $\alpha(\tau)$ и $\Psi(\tau)$ в зависимости от времени МА τ

Параметр τ , с	900	1200	1500	2100	2400	2700	3000	3300	3900	4200	4800
$f\tau$	170	227	283	397	454	510	567	624	737	794	907
$\alpha(\tau)$	0.10	0.16	0.23	0.39	0.47	0.55	0.66	0.72	0.83	0.87	0.93
$\Psi(\tau) \cdot 10^3$	7.6	6.9	6.5	6.0	5.8	5.6	6.0	0.45	0.55	5.4	5.1

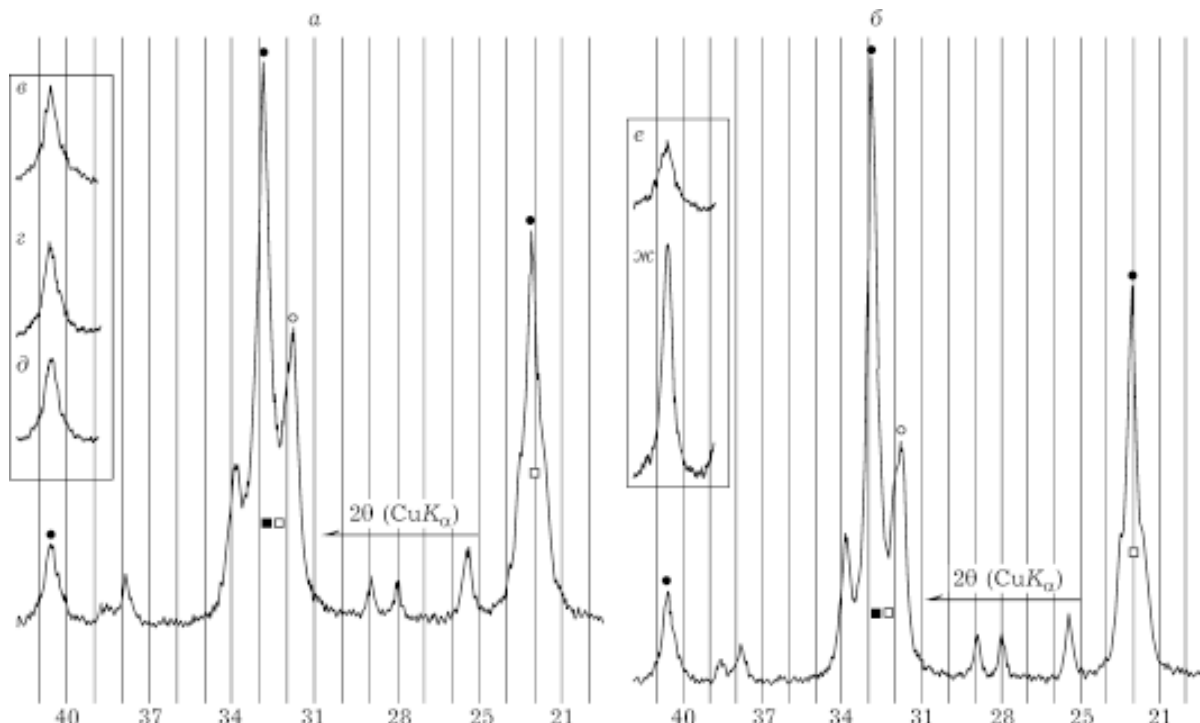


Рис. 6. Данные РФА о динамике протекания реакции (1r) и изменении ОКР в зависимости от времени МА τ , с: а – 1800, б – 2100. На вставках представлены рефлексы при $2\theta = 40.65^\circ$ от плоскости (111) TiCl при значениях τ , равных 600 (е), 900 (з), 3600 (д), 5400 (е), 300 с (ж) (увеличение по вертикали $\sim 3\text{--}4$ раза).

Выражение (21) для $\Psi(\tau)$ имеет явно нелинейный вид, поэтому имеет смысл продолжить исследование свойств функции $\Psi(\tau)$. В табл. 3 представлены рассчитанные значения $\Psi(\tau)$ в интервале изменения $1 - \alpha(\tau)$ от 0.90 до 0.07. Даже беглого взгляда на полученные результаты достаточно, чтобы установить тригонометрический (скорее всего, затухающая и сжимающаяся во времени синусоида) характер функции $\Psi(\tau)$.

Объяснение такой закономерности изменения $\Psi(\tau)$ представляется несложным. В начале МА смеси (первые 10 мин) преимущественно имеет место процесс самофутеровки мелющих тел, поэтому среднее значение коэффициента массопереноса на этом участке МА $\langle \Psi(\tau = 300 \text{ с}) = 0.0065 \approx \Psi(\tau = 600 \text{ с}) = 0.0058 \rangle \approx 0.0061$ меньше, чем $\Psi(\tau = 900 \text{ с})$ (см. табл. 3). В дальнейшем также должно происходить чередование интенсивностей процессов самофутеровки и массопереноса мелющими телами, однако такая тенденция с ростом времени МА должна сглаживаться и стремиться к своему некоторому равновесному значению, которое, к сожалению, трудно установить теоретически. Мы рекомендуем использовать

в качестве равновесного значения $\Psi_{\text{eq}}(\tau) = \Psi[\alpha(\tau_{\text{eq}}) = 0.5] \approx 0.0057$.

Расчеты по данным РФА

На рис. 6 показаны результаты РФА образцов, которые использованы нами как для оценки кинетики протекания МА реакции (1r), так и для оценки размеров D областей когерентного рассеяния (ОКР) и деформаций Y кристаллической решетки целевого наноразмерного продукта – хлорида таллия (TiCl).

Из рис. 6 можно установить, что отношение $\alpha(\tau = 2100 \text{ с})/\alpha(\tau = 1800 \text{ с}) \approx 0.31/0.23 \approx 1.3$. Если воспользоваться относительными значениями интенсивностей I от плоскостей (110) для TiCl ($2\theta = 32.9^\circ$, $d_{110} = 0.272 \text{ нм}$) и (200) для NaCl ($2\theta = 31.7^\circ$, $d_{200} = 0.282 \text{ нм}$), получим (см. рис. 6): $I(\text{TiCl})/I(\text{NaCl}) \approx 1.9 = I(\tau = 1800 \text{ с})$ (см. рис. 6, а); $I(\tau = 2100 \text{ с}) \approx 2.4$ (см. рис. 6, б). Следовательно, $I(\tau = 2100 \text{ с})/I(\tau = 1800 \text{ с}) \approx 2.4/1.9 \approx \alpha(\tau = 2100 \text{ с})/\alpha(\tau = 1800 \text{ с})$ (см., например, [9, 29]). Однако контроль кинетической кривой $\alpha(\tau, z^*)$ на рис. 4, по данным РФА, не так безупречен, поскольку перекрытие рефлексов исходных и конечных

ТАБЛИЦА 4

Расчетные изменения размеров ОКР и микродеформаций в решетке TiCl (рефлекс от плоскости (111)) в зависимости от времени МА τ

τ , с	300	600	900	1200	1800	2100	3600	5400	7200
V , рад ^а	0.0056	0.0071	0.0078	0.0048	0.0089	0.0073	0.0090	0.0110	0.0029
D , нм ^а	26	21	19	31	17	20	16	13	50
V_i , рад ^б	0.009	0.011	0.012	0.011	0.013	0.010	0.012	0.014	0.006
D , нм ^б	47	28	24	30	34	48	80	80	85
Y , % ^б	0.0025	0.0026	0.0028	0.0031	0.0046	0.0038	0.0056	0.0075	0.0077

^а По формулам Шерера $D = 0.9\lambda/V\cos\theta$ и Уоррена $V^2 = V_s^2 - V_{st}^2$.

^б По Фойгту или интегральной интенсивности.

продуктов в области исследуемых углов 2θ значительно увеличивает расхождение определения относительных изменений $\alpha(\tau, z^*)$ методами проводимости и РФА при времени МА $1800\text{ с} > \tau > 2100\text{ с}$. Более того, на начальном участке МА перекрывание рефлексов исходных и конечных продуктов реакции выражено настолько, что максимум $I(\text{NaCl})$ смещается к значению угла дифракции $2\theta \approx 32^\circ$. Не перекрывается другими рефлексами компонентов реакции рефлекс от плоскости (111) TiCl (см. рис. 6). В дальнейшем это обстоятельство использовано в данном исследовании.

Для расчета по данным РФА размеров D частиц (ОКР) и микродеформаций решетки Y использовались широко известные способы [22, 29–34] (табл. 4).

1. Формула Шерера (Scherrer) по значению ширины V_s рефлекса РФА от плоскости (111) TiCl для механически активированных образцов на половине их интенсивности и формула Уоррена (Warren), стандартное уширение V_{st} рефлексов РФА, обусловленное прибором (так называемое инструментальное уширение), учитывалось полушириной линии (222) исходного порошка Na_2SO_4 ($2\theta = 38.6^\circ$, $d_{222} = 0.233\text{ нм}$) (см. рис. 1), близкой по 2θ и d_{hkl} к рефлексу (111) TiCl.

2. Аппроксимация по одной линии Фойгта [32], предполагающая, что вклад в профиль линии за счет D описывается формулой Коши, за счет Y – формулой Гаусса, а также использование интегральной интенсивности рефлекса V_i .

Применение формулы $V\cos\theta = (0.9\lambda/D) + Y\sin\theta$ [22], где λ – длина волны используе-

мого CuK_α -излучения, равная 0.5418 нм, было затруднено перекрыванием рефлексов (110) с соответствующими рефлексами Na_2SO_4 (см. рис. 5 и 6). Разделение же эффектов D и Y с использованием вторых порядков отражений (222), (444) может дать неоднозначную картину из-за очень слабой их интенсивности (высокая дисперсность, искаженность и/или многофазность материала, перераспределение интенсивности из-за наличия текстуры [30]). Как правило [30, 31], при использовании всех описанных методов в качестве иллюстрации приводят необработанные спектры РФА (оригинал, полученный непосредственно с ленты самописца), как это и сделано в нашей работе (см. рис. 5 и 6).

В качестве комментария к табл. 4 следует добавить следующее (см. также [34]). Заниженное и немонотонное изменение размеров кристаллитов, рассчитанное по формуле Шеррера без учета влияния микродеформаций Y на уширение рефлекса (111), нельзя признать корректным. Учет Y кардинально меняет характер изменения D , который становится ожидаемым. На начальном этапе МА (первые 10 мин) “работают” имеющиеся ударно-фрикционные контакты частиц реагентов в исходной смеси, поэтому значения размеров ОКР высокие и близки к значениям для традиционных механохимических реакций [22, 24, 30]. С увеличением τ в результате образования новых контактов реагентов и действия частиц разбавителя (Na_2SO_4) происходит уменьшение размеров ОКР. Дальнейшее увеличение τ должно приводить к росту размеров ОКР в результате массопереноса (со-

здания контактов между наноразмерными частицами целевого продукта реакции $TiCl$, поэтому функция $D(\tau)$ при $\tau \approx 900$ с имеет минимум и непрерывную тенденцию к росту при $\tau > 900$ с. Эта происходит и после формального завершения реакции (1τ) при $\tau > 6300$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено численное моделирование условий механосинтеза наночастиц методом разбавления конечным продуктом. Таким образом, на примере экспериментального исследования реакции (1τ) подтверждена величина теоретической оценки параметра молярного разбавления $z = z_1^* = z^* = 11.25$; получена кинетическая кривая протекания реакции; определен коэффициент массопереноса подвижными мелющими телами (шаровой загрузкой) в мельнице АГО-2; рассчитаны размеры блоков ОКР и микродеформаций в кристаллической решетке целевого наноразмерного продукта. Получено удовлетворительное соответствие теоретических оценок с имеющимися и полученными экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №02-03-32109, № 03-03-32271) и Интеграционного гранта СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 F. Miani, F. Maurigh, in: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker Inc., 2004, p.
- 2 С. С. Koch, *Ibid.*, 2004, p.
- 3 P. G. McCormick, T. Tsuzuki, J. S. Robinson, J. Ding, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1008.
- 4 L. Takacs, *Progress Materials Sci.*, 47 (2002) 355.
- 5 T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Nanosrtuctured Materials*, 12 (1999) 75.
- 6 T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, *Physica B*, 239 (1997) 378.
- 7 T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Appl. Physics A*, 65 (1997) 607.
- 8 Е. Г. Авакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 9 Ф. Х. Уракаев, Е. Г. Авакумов, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 7, 3 (1978) 10.
- 10 Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров, Оптические материалы для инфракрасной техники (Справочное издание), Наука, Москва, 1965.
- 11 О. Андерсон, Под ред. У. Мэзона, В кн.: Физическая акустика, т. III, ч. Б, Динамика решетки, Мир, Москва, 1968, с. 62–121.
- 12 F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Technology*, 107 (2000) 93.
- 13 Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. С. Шевченко и др., *ЖФХ*, 76 (2002) 1052.
- 14 Ф. Х. Уракаев, Т. А. Кетегенов, Е. И. Петрушин и др., *ФТПРПИ*, 3 (2003) 110.
- 15 В. Н. Лейцин, *Вестн. Том. ун-та*, 5 (2001) 1.
- 16 U. Schneider, *Aufbereitungs-Technik*, 9 (1968) 567.
- 17 Ю. И. Веснин, Вторичная структура и свойства кристаллов, изд. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 1997.
- 18 Ф. Х. Уракаев, Ю. Н. Пальянов, В. С. Шевченко, Н. В. Соболев, *ДАН*, 394 (2004) 677.
- 19 Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, Т. А. Кетегенов, *ЖФХ*, 78 (2004) 571.
- 20 P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi, *Mater. Chem. Phys.*, 68 (2001) 85.
- 21 F. Delogu, M. Monagheddu, G. Mulas et al., *Int. J. Non-Equilibrium Processing*, 11(2002) 235.
- 22 С. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1.
- 23 Ф. Х. Уракаев, Т. А. Кетегенов, О. А. Тюменцева, В. В. Болдырев, *ЖФХ*, 78 (2004) 828.
- 24 F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Technology*, 107 (2000) 197.
- 25 Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка и др., *ЖФХ*, 75 (2001) 2174.
- 26 H. G. Landau, *Quarterly Appl. Mathematics*, 8 (1950) 81.
- 27 Горная энциклопедия, т. 1–5, Под ред. Е. А. Козловского, Сов. энциклопедия, Москва, 1984–1991.
- 28 L. G. Berry, B. Mason, R. W. Dietrich, *Mineralogy*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1983.
- 29 П. Н. Кузнецов, Л. И. Кузнецова, А. М. Жижаев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 135.
- 30 J. Z. Jiang, R. K. Larsen, R. Lin et al., *J. Solid State Chem.*, 138 (1998) 114.
- 31 Н. С. Белова, А. А. Ремпель, *Неорганические материалы*, 40 (2004) 7.
- 32 Th. H. de Keijsers, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, В. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.*, 15 (1982) 308.
- 33 А. Н. Иванов, Т. А. Свиридова, Е. В. Шелехов и др., *Поверхность*, 2 (2001) 47.
- 34 П. Н. Кузнецов, Л. И. Кузнецова, А. М. Жижаев и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 12 (2004) 193.
- 35 Ф. Х. Уракаев, Л. Ш. Базаров, *ЖНХ*, 46 (2001) 54.
- 36 Ф. Х. Уракаев, Л. Ш. Базаров, В. С. Шевченко и др., *Кокс и химия*, 8 (2001) 26.
- 37 Ф. Х. Уракаев, Е. Л. Гольдберг, А. Ф. Еремин и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 17 (1985) 22.
- 38 М. В. Луханин, Е. Г. Авакумов, С. И. Павленко, *Огнеупоры и техн. керамика*, 1 (2004) 32.