

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУХОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

Аннотация. Приведены результаты экспериментальных исследований процессов сухого измельчения порошковых материалов для толсто пленочной и чип-технологии. Также определены характерное время и вид функции разрушения, необходимые для оптимизации процессов измельчения в механических аппаратах.

Ключевые слова: сухое измельчение, порошковые материалы, толсто пленочная и чип-технология.

Abstract. The authors introduce research results of dry milling of powder materials for thick-film and chip technologies. The researchers also determine characteristic time and type of destruction function, which are necessary for optimization of milling processes in mechanical devices.

Key words: dry milling, powder materials, thick-film and chip technologies.

Технология получения керметных толсто пленочных резистивных материалов включает приготовление резистивной композиции в виде пасты, получение отпечатка резистивной пасты требуемой конфигурации на диэлектрическом основании, выжигание резистивного слоя, подгонку к заданному значению сопротивления и контроль параметров. Эта технология отличается достаточной простотой по сравнению с технологией получения резистивных элементов методом испарения или технологией изготовления проволочных и фольговых резисторов. Несмотря на кажущуюся простоту технологии, на электрические и эксплуатационные свойства изделий из керметных композиций оказывают существенное влияние факторы, которые можно условно разделить на две основные группы:

– собственно резистивная композиция (ее состав, метод подготовки, дисперсность составляющих частей и т.д.);

– технологические режимы трафаретной печати и термообработки резистивного слоя.

При измельчении в мельницах образуется полимодальный гранулометрический состав [1–4], причем в процессе обработки такое распределение сохраняется. Однако в работе [5] показано, что при некоторых довольно общих условиях гранулометрический состав измельчаемой системы должен стремиться к логарифмически-нормальному распределению. Такое расхождение эксперимента и теории говорит о том, что в данном случае нарушаются какие-то исходные посылки теоретической модели. Для объяснения особенностей поведения гранулометрического состава в работах [1, 2, 6] было сделано предположение, что мелкие частицы при ударе попадают в пустоты между крупными, где оказываются в других условиях разрушения. При этом про-

¹ Статья подготовлена в рамках реализации проекта «Исследование научно-методологических и материаловедческих основ наноконпозиционных резисторных структур и создание суперминиатюрных чип-резисторов и самовосстанавливающихся предохранителей на фазовом переходе первого рода» (ГК № 716П от 20 мая 2010 г.) ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013 гг.)».

цесс приобретает коллективный характер: то, как будет разрушаться данная частица, зависит от ее окружения. Такой коллективный эффект является нарушением посылок модели [5], где предполагается, что частицы разрушаются независимо друг от друга. В качестве первого приближения для описания процесса разрушения можно было бы попытаться использовать модель индивидуального разрушения частиц, наложив на нее некоторые связи.

Будем рассматривать дисперсную систему как множество частиц, каждая из которых описывается одним параметром (например, размером r или массой m). Гранулометрический состав дисперсной системы как функцию времени опишем функцией распределения $\varphi(r, t)$ или $\varphi(m, t)$. Масса – более удобный параметр, так как она, во-первых, в отличие от размера, однозначно определена для частиц любой формы; во-вторых, интеграл ее по всей системе сохраняется в ходе разрушения. Если все частицы дисперсной системы имеют изометрическую форму и одинаковую плотность, то размер и масса связаны зависимостью $m \sim r^3$. Количество частиц будем измерять в массовых долях, т.е. $\varphi(a, t)da$ представляет собой долю массы частиц с параметром a в интервале $[a, a + da]$.

Изменение состояния дисперсной системы складывается из актов разрушения отдельных частиц, каждый из которых описывается функцией разрушения $f(m, m')$ [7, 8]. Здесь $f(m, m')$ представляет собой состояние системы, образовавшееся из идеальной монофракции за один акт разрушения. Другими словами, $f(m, m')$ равна вероятности обнаружить частицу массой m среди осколков частицы массой m' .

Экспериментально вид функции $f(m, m')$ можно было бы определить, подвергнув разрушению монофракцию частиц материала массой m' в короткий промежуток времени. Он должен быть таким, чтобы основная масса частиц в мельнице испытала не более одного удара (здесь и далее имеются в виду эффективные, т.е. приводящие к разрушению, удары). Тогда дисперсную систему можно представить состоящей из двух подсистем: частицы, не испытавшие удара (исходная монофракция), и осколки частиц, образовавшиеся за один удар. Гранулометрия последней системы описывается функцией $\varphi(m) = f(m, m')$, если исходное распределение достаточно узкое.

Для постановки такого эксперимента необходимо знать характерное время процесса – промежуток, в течение которого основная масса частиц испытает в мельнице один удар. Чтобы определить его, был поставлен следующий эксперимент. Монофракция материала обрабатывалась в мельнице некоторое время. Затем проводили гранулометрический анализ продуктов помола. Зависимость доли исходной фракции ω от времени должна описываться следующим уравнением [8–10]:

$$\omega = \exp(-t/\tau_x), \quad (1)$$

где τ_x – характерное время разрушения.

Материалом для исследования служили частицы порошков стекол ЗС-71, помолотые в мельнице FRITSCH в четырех режимах: 4, 6, 8 и 10 часов. Гранулометрический анализ измельченных порошков производится методом лазерной дифракции на приборе «Analysette 22» COMPACT.

Параллельно был проведен тест на самоизмельчение – материал обрабатывался при тех же условиях, но без шаров. В каждом таком эксперименте

определяли долю самоизмельчения ω_0 . Так как самоизмельчение является параллельным процессом, то при вычислениях τ_x по формуле (1) параметр ω_0 следует заменить на $\omega = \omega_s/\omega_0$. Величина ω_0 оказалась не зависящей от времени в пределах точности эксперимента и составила 0,8–0,9.

Материалы проводящей фазы и стекла перед приготовлением резистивной пасты подвергаются измельчению. Целью данной технологической операции является получение высокодисперсных порошков заданного гранулометрического состава и дисперсности.

Для помола небольших лабораторных партий композиций используют малогабаритные шаровые мельницы с керамическими барабанами внешним диаметром 90, 120, 150, 180, 210, 240 и 360 мм. Шаровые мельницы имеют устройство для плавной регулировки частоты вращения. В барабан загружают в необходимом количестве исходные компоненты, воду или раствор спирта, шары, и при вращении происходит мокрое измельчение. При этом эффективность процессов зависит от числа оборотов барабана, размера и массы шаров, а также количества загруженного материала. Оптимальную частоту вращения N при мокром смешивании обычно рассчитывают по формуле

$$N = \frac{32}{\sqrt{D}}, \quad (2)$$

где D – внутренний диаметр керамического барабана.

Отклонение частоты вращения шаровой мельницы от оптимальной недопустимо. Пусть частота вращения равна f , c^{-1} ; масса шаров m , кг, ускорение свободного падения g , m/c^2 ; диаметр барабана D , м. Если частота вращения слишком высока (рис. 1,а), то шары вращаются вместе с барабаном. Если же она слишком мала, то шары лишь скапливаются внизу (рис. 1,б). При оптимальной частоте вращения (рис. 1,в) шары поднимаются до наивысшей точки, а затем падают вниз, при этом эффективность процесса помола наибольшая. При такой частоте вращения условия таковы, что сила тяжести шаров несколько больше центробежной силы, обеспечивающей вращение шаров. Поскольку центробежная сила равна $m \frac{D}{2} \omega^2$, а сила тяжести mg , получим

$$m \frac{D}{2} \omega^2 = m \frac{D}{2} (2\pi f)^2 = \eta^2 mg,$$

где η – константа, $\eta < 1$.

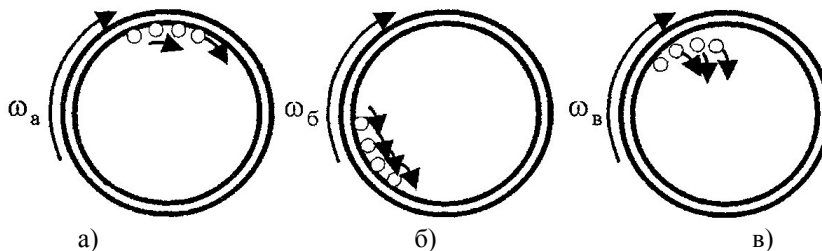


Рис. 1. Зависимость движения шаров от частоты вращения шаровой мельницы: а – частота завышения; б – недостаточная; в – оптимальная; $\omega_a > \omega_б > \omega_в$

Если частоту вращения в минуту обозначить через N , об/мин, то получим

$$N = 60f = \eta \frac{60\sqrt{g}}{2\pi\sqrt{D}} = \eta \frac{42,4}{\sqrt{D}}. \quad (3)$$

Экспериментально установлено, что $\eta = 0,66...0,75$. Подставив эту величину в (3), получим выражение (2).

Если бы каждое касание мелющего тела приводило к разрушению, экспериментально определяемое время разрушения τ_k было бы минимальным и зависело только от кинематики движения шаров в аппарате. Очевидно и обратное: чем менее эффективен для исследуемого процесса удар (касание), тем больше будет характерное время разрушения.

Приняв во внимание тот факт, что не все удары одинаково эффективны, можно было бы объяснить расхождение наших оценок τ_x с оценками других авторов [9, 11]. По всей видимости, определяемые по кинетике разрушения значения $\tau_{ж}$ более близки к τ_k , чем τ_x процессов, описанных в [9, 11]. Представленные в этих работах данные $\tau_{ж}$ определены по кинетике образования структур, характерных для сильно деформированного материала. При хрупком разрушении эффективными могут оказаться сравнительно слабые удары, и искажения кристаллической решетки могут быть небольшими.

Рассмотрим теперь функцию разрушения $f(m, m')$. Для определения ее вида использовали данные ситового анализа. Типичная гранулометрия в виде диаграммы показана на рис. 2 (для стекла ЗС-71). Она имеет вид чередующихся пиков и провалов. С увеличением времени обработки их положение почти не меняется, происходит в основном «перекачка» из одного пика в другой. Отношение размеров, соответствующее соседним пикам, составляет около 0,6–0,8. Отношение масс осколков при раскалывании пополам $m/m' \sim 0,5$ соответствует отношению размеров $r/r' \sim (m/m')^{1/3} \sim 0,78$, что близко к экспериментально наблюдаемому $r/r' = 0,75$. Следовательно, можно считать, что частицы раскалываются преимущественно на две части. Выраженные минимумы функции распределения указывают, по-видимому, на то, что функция $f(m/m')$ довольно узкая.

Рассчитаем гранулометрический состав дисперсной системы после нескольких разрушений. Согласно (1) за промежутков времени $\Delta t = \tau_x$ будет разрушена доля частиц $a = 1 - \exp(-1)$. Учитывая этот остаток, при помощи алгоритма, близкого к описанному в [5], после одного шага деления ($N = t/\tau_x = 1$) запишем

$$\varphi(m, 1) = \alpha \int_0^{\infty} f(m, m')\varphi(m', 0)dm' + (1 - \alpha)\varphi(m, 0), \quad (4)$$

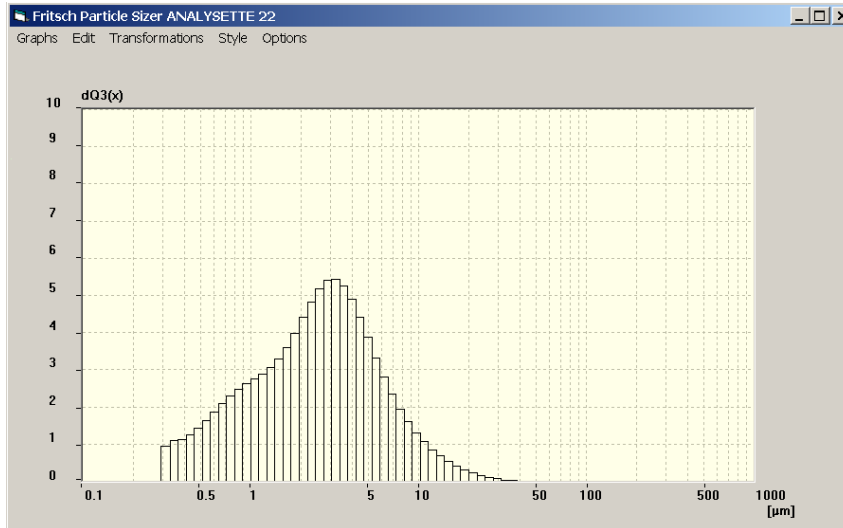
то есть гранулометрический состав является суперпозицией функций распределения для исходных частиц и их осколков.

Аналогично для N -го шага получим

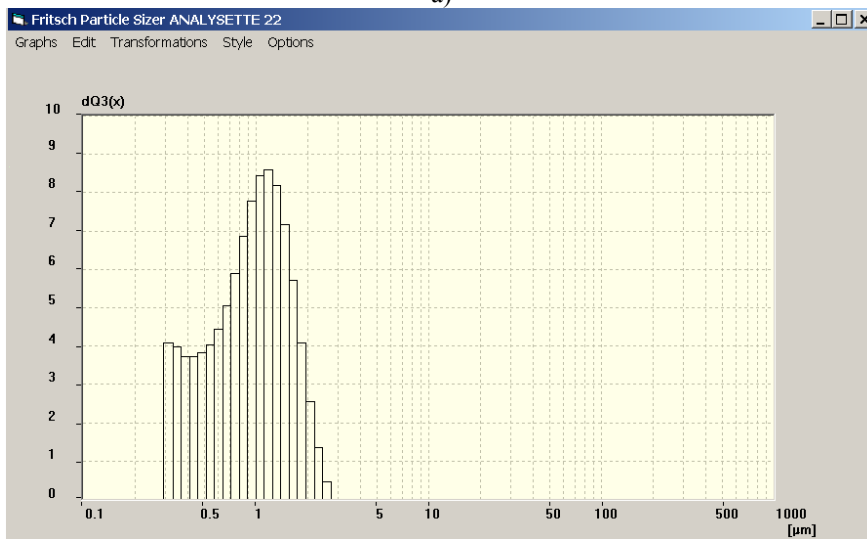
$$\varphi(m, N) = \alpha \int_0^{\infty} f(m, m')\varphi(m', N-1)dm' + (1 - \alpha)\varphi(m, N-1) \quad (5)$$

и т.д. Положим согласно [5], что частицы разрушаются подобным образом, т.е. функция разрушения зависит только от относительной массы частиц m/m' . Выберем функцию разрушения в виде гауссиана с максимумом в $m/m' = 0,5$:

$$f(m, m') = \frac{A}{m'} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\frac{m}{m'} - 0,5\right)^2\right). \quad (6)$$



а)



б)

Рис. 2. Гранулометрический состав образцов ЗС-71 после механической обработки в течение 4 ч (а) и 8 ч (б)

Начальную функцию распределения примем в виде используемой в эксперименте монофракции 160–200 мкм и проведем численное моделирование. На рис. 3 сравнены результаты расчета по формулам (4)–(6) и

данные эксперимента по измельчению фракции 160–200 мкм. Количество ударов определяли как отношение времени обработки к длительности одного удара. Соответствие результатов расчета и эксперимента указывает на корректность процедуры моделирования (4)–(5).

В наших экспериментах функция разрушения соответствует числу осколков $N = 2$. Возникает вопрос, насколько общим будет этот результат. Количество образующихся при хрупком разрушении осколков можно связать с эффектом ветвления трещины. Известно, что достигнув некоторой критической скорости, трещина начинает ветвиться [12]. В таком случае можно ожидать образования множества осколков: $N > 2$, иначе частица раскалывается единственной трещиной; $N = 2$, если, конечно, рост магистральной трещины не стимулирует развитие других зародышевых трещин или таковых вообще нет. Скорость трещины является функцией ее длины и растет с ее увеличением [12]. Следовательно, должен существовать некоторый критический размер частицы такой, ниже которого трещина не успевает набрать необходимую скорость и который раскалывает частицу, не начав ветвиться. При размерах частицы больше критического, ветвление может произойти, и число осколков окажется больше двух, причем, чем больше частица, тем более разветвленной может быть трещина, тем больше осколков получится. Это подтверждается экспериментами: для больших частиц наблюдалось $N \sim 10^4$, при уменьшении размера – $N \sim 10^2$ [13].

Попробуем оценить критический размер частицы r^* , ниже которого она разрушается на две части. Для скорости хрупкой трещины можно использовать формулу Мотта [14]:

$$v = 0,38v_{\omega}\sqrt{1-l_0/l}, \quad (7)$$

где v_{ω} – скорость звука; l_0 – гриффитсовская длина трещины.

Экспериментально установлено, что ветвление трещины начинается при $v = 0,95v_{\max}$ [12], отсюда $r^* = 10l_0$. Можно было бы оценить нижнюю границу критического размера, рассматривая разрушение абсолютно хрупкого тела при напряжениях порядка теоретического предела прочности. В этом случае: $l_0 \sim (\gamma E) / \sigma^2$; $\gamma \sim (Ga) / 8$, $l_0 \sim a(G / \sigma)^2$; $a \sim 5 \cdot 10^{-10}$ м; $\sigma_T = G / 25$, $l_0 \sim 5 \cdot 10^{-7}$.

Тогда $r^* \sim (1-10$ мкм). Для реальных материалов необходимо учитывать работу пластической деформации, т.е. в (7) вместо l_0 подставлять длину трещины по Оровану, а она в зависимости от пластичности материала может быть на 1–3 порядка больше гриффитсовской [15]. Кроме того, критический размер является функцией σ , а значит, зависит от аппарата и его режима, так как a , развиваемое в аппарате, может быть меньше σ_T . С учетом этих замечаний сделанная оценка критического размера является нижней границей, т.е. реально и более крупные частицы могут разрушаться на два осколка.

Заключение

Экспериментально определено характерное время разрушения в планетарно-центробежной мельнице: 1–3 с. Существенен тот факт, что оно, как оказалось, зависит от материала, поэтому эффективность ударов в мельнице различна.

Определен вид функции разрушения для модельных веществ. Она оказалась довольно узкой и центрированной на $m/m' \sim 0,5$.

Множественность образования осколков рассмотрена с точки зрения теории хрупкого разрушения. Существует критический размер, ниже которого частицы раскалываются пополам.

Список литературы

1. **Гольдберг, Е. Л.** Моделирование разрушения при стесненном ударе / Е. Л. Гольдберг, С. В. Павлов // Порошковая металлургия. – 1990. – № 7. – С. 1–5.
2. **Гольдберг, Е. Л.** Эффект «плотной упаковки» при измельчении / Е. Л. Гольдберг, А. Ф. Еремин, В. В. Болдырев // Изв. Сиб. отделения АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 2. – С. 51–53.
3. **Домкин, К. И.** Физические основы гранулометрического анализа частиц с помощью «ANALYSETTE-22» СОМПАСТ / К. И. Домкин // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2007. – Т. 2. – С. 63–64.
4. **Каминская, Т. П.** Исследование гранулометрического распределения порошков стекла для толсто пленочной технологии с применением лазерной дифракции на приборе «ANALYSETTE-22» СОМПАСТ / Т. П. Каминская, С. В. Подшибякин, К. И. Домкин // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2007. – Т. 2. – С. 69–70.
5. **Домкин, К. И.** Гранулометрическое распределение порошков стекол для толсто пленочной и чип-технологии / К. И. Домкин // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2011. – Т. 2. – С. 148–150.
6. **Павлов, С. В.** Эволюция функции распределения частиц по размерам при разрушении / С. В. Павлов, Е. Л. Гольдберг, А. Ф. Еремин // Тезисы 10-го Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Ростов н/Д, 1986. – С. 211–212.
7. **Peterson, T. W.** Comparison of comminution data with analytical solution of the fragmentation equation / T. W. Peterson, M. V. Scotto, A. F. Sarojim // Powder Technol. – 1985. – V. 45, № 1. – P. 87–93.
8. **Домкин, К. И.** Оптические методы определения размеров мелкодисперсных материалов / К. И. Домкин, В. А. Трусов, В. Г. Недорезов // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2011. – Т. 2. – С. 154–158.
9. **Домкин, К. И.** Физические основы измерения размера частиц / К. И. Домкин, В. А. Трусов, А. М. Гусев // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2011. – Т. 2. – С. 256–259.
10. **Austin, L. G.** Comminution kinetics of fine powder pulverizing technology / L. G. Austin // Proc. 2-nd Seishin Enterprise Company Symposium on powder technology. – Tokyo, 1985. – P. 36–71.
11. **Домкин, К. И.** Физические основы гранулометрического анализа частиц методом лазерной дифракции / К. И. Домкин // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2011. – Т. 2. – С. 150–152.
12. **Финкель, В. М.** Физика разрушения / В. М. Финкель. – М. : Металлургия, 1970. – 376 с.
13. **Ходаков, Г. С.** Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М. : Наука, 1972. – 307 с.
14. **Данилова, Е. А.** Классификация дисперсных систем и влияние размеров частиц на некоторые свойства / Е. А. Данилова, А. М. Гусев, К. И. Домкин // Надежность и качество : тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2011. – Т. 2. – С. 376–379.
15. **Владимиров, В. И.** Физическая природа разрушения металлов / В. И. Владимиров. – М. : Металлургия, 1984. – 280 с.

Домкин Кирилл Иванович

аспирант, Пензенский государственный
университет

E-mail: yurkov_nk@mail.ru

Domkin Kirill Ivanovich

Postgraduate student,
Penza State University

Юрков Николай Кондратьевич

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой конструирования
и производства радиоаппаратуры,
Пензенский государственный
университет

E-mail: yurkov_nk@mail.ru

Yurkov Nikolay Kondratyevich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of radio
equipment design and production,
Penza State University

УДК 678

Домкин, К. И.

Моделирование процесса сухого измельчения порошковых материалов / К. И. Домкин, Н. К. Юрков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 1 (21). – С. 131–138.