

УДК 621.891:620.22

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ И НАНОСТРУКТУР УГЛЕРОДА

В. Н. ПАСОВЕЦ^{1, 2}, В. А. КОВТУН¹

¹Государственное учреждение образования
«Университет гражданской защиты Министерства
по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь»,
г. Минск

²Государственное научно-производственное объединение
порошковой металлургии, г. Минск, Республика Беларусь

Разработана математическая модель процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода, основанная на рассмотрении протекающих физических процессов ван-дер-ваальсового взаимодействия наноструктур углерода, их разделения и распределения на технологической стадии активирования, учитывающая форму, размеры и физико-механические свойства исходных дисперсных компонентов различного структурного уровня, частоту вращения и особенности конструкции рабочей камеры смесителя-активатора. Модель позволяет на основе критериев эффективного разделения агломератов наноструктур углерода и их распределения в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов установить оптимальное время механоактивации порошковой системы различной массы, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице.

Ключевые слова: порошковые композиционные материалы, математическая модель, наноструктуры углерода, агломераты, ван-дер-ваальсово взаимодействие.

MATHEMATICAL MODEL OF POWDER MIXTURE MECHANICAL ACTIVATION PROCESS BASED ON METAL MATRIX AND CARBON NANOSTRUCTURES

V. N. PASOVETS^{1, 2}, V. A. KOVTUN¹

¹State Educational Institution “University of Civil Protection
of the Ministry for Emergency Situations of the Republic
of Belarus”, Minsk

²State Research and Production Powder Metallurgy
Association, Minsk, the Republic of Belarus

The article presents a mathematical model of the process of mechanical activation of a powder mixture based on a metal matrix and carbon nanostructures, based on consideration of the ongoing physical processes of van der Waals interaction of carbon nanostructures, their separation and distribution at the technological stage of activation, taking into account the shape, dimensions and physical and mechanical properties of the initial dispersed components of various structural levels, rotation frequency and design features of the mixer-activator working chamber. The model allows, based on the criteria of efficient separation of agglomerates of carbon nanostructures and their distribution in the process of mixing nano- and microdimensional initial components of composite

materials, to establish the optimal time of mechanical activation of a powder system of various weights, sufficient for destruction of agglomerates of carbon nanostructures and their distribution in a powder metal matrix.

Keywords: powder composites, mathematical fashion, carbon nanostructures, agglomerates, van der Waals interaction.

Введение

Анализ многочисленных исследований свойств композиционных материалов с металлической матрицей, наполненной наноструктурами углерода, показал перспективность применения таких материалов в машино- и автомобилестроении, авиационной и космической промышленности. В качестве матриц при получении данных материалов используются порошки как чистых металлов, так и их сплавов, а наиболее распространенным, исследованным и применяемым углеродным наноструктурным наполнителем являются углеродные нанотрубки (УНТ) [1, 2].

Как известно, распределение наноструктур углерода в металлической микроразмерной матрице представляет собой серьезную проблему из-за склонности наноразмерного наполнителя образовывать микроразмерные агломераты. Следует отметить, что распределение УНТ в матрице является важным технологическим этапом, позволяющим управлять процессом формирования структуры получаемых порошковых композитов [3].

Процесс распределения наноразмерного наполнителя в металлической матрице можно интерпретировать как подвод механической энергии к исходным компонентам порошковой системы для разделения микроразмерных агломератов. При этом противодействующим фактором, затрудняющим разделение наноразмерных компонентов, является энергия связи, которая удерживает наночастицы в агломерате.

Принимая во внимание вышеизложенное, можно установить критерии эффективного разделения агломератов в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов. Во-первых, подводимая энергия должна превышать энергию связи агломератов УНТ, что позволит разрушить агломерированные микроразмерные частицы. Во-вторых, чтобы сохранить структуру и высокие физико-механические характеристики отдельных УНТ, количество подводимой энергии не должно превышать значение энергии, необходимое для разрушения отдельно взятой УНТ. Следовательно, оптимальный метод разделения агломератов наноразмерного наполнителя должен обеспечивать нижний предел величины подводимой энергии – достаточный для разрушения связи агломератов, и верхний предел энергии – недостаточный для разрушения отдельных УНТ [4].

Для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в металлической матрице обоснованным является использование методов механоактивации. Подведение дополнительного количества энергии к порошковой системе позволяет разделить и распределить наноразмерные компоненты в металлической микроразмерной матрице. Замена процесса смешивания механоактивацией препятствует сегрегации нанотрубок углерода и их последующей повторной агломерации.

Таким образом, цель исследования состояла в разработке математической модели процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода, позволяющей на основе критериев эффективного разделения агломератов наноструктур углерода и их распределения в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов установить оптимальное время механоактивации порошковой системы различной массы,

достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице.

Математическая модель

Изначально необходимо оценить силы, связывающие УНТ в агломераты. Хотя форма и геометрические размеры УНТ различаются, однако, силы взаимодействия между парами нанотрубок можно оценить с использованием теоретических моделей, которые проиллюстрированы ниже.

Анализ ван-дер-ваальсового взаимодействия двух УНТ выполнен с использованием постоянной Гамакера [5]. При этом энергия взаимодействия определялась путем моделирования каждой УНТ как мезомасштабного стержневого континуума [6]. В работе [7] экспериментально показано, что для ван-дер-ваальсового притяжения между наружным слоем многослойной УНТ и металлической поверхностью в вакууме постоянная Гамакера составляет $A_H = 60 \times 10^{-20}$ Дж. Можно предположить, что данная постоянная между боковыми стенками УНТ будет незначительно отличаться от представленного значения. Зная постоянную Гамакера, можно определить энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия между парой параллельных УНТ. Решение данной задачи аналогично решению, которое описывает энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса между двумя параллельными мезоскопическими цилиндрами длиной l , диаметром d , разделенными зазором H (рис. 1, а) [8]:

$$E_{//} \approx \frac{A_H}{24} l d_{\text{УНТ}}^2 H^{-\frac{3}{2}} \text{ при } H \geq H_c, \quad (1)$$

где A_H – постоянная Гамакера; $A_H = 60 \times 10^{-20}$ Дж; l – длина УНТ, нм; $d_{\text{УНТ}}$ – диаметр УНТ, нм; H – расстояние между взаимодействующими УНТ, нм; H_c – расстояние между графеновыми слоями многослойной УНТ; $H_c = 0,34$ нм.

Энергия, связанная с взаимодействием двух УНТ, может быть смоделирована двумя перпендикулярно скрещенными стержнями диаметра $d_{\text{УНТ}}$, расположенными на расстоянии H (рис. 1, б) [8]:

$$E_{+} \approx \frac{A_H}{12} \frac{d_{\text{УНТ}}}{H} \text{ при } H < d_{\text{УНТ}}. \quad (2)$$

Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия углеродного наноразмерного наполнителя в образце:

– при параллельном расположении

$$E_{\parallel} = 0,5n_{\text{УНТ}} E_{//}, \quad (3)$$

где $n_{\text{УНТ}}$ – количество УНТ в образце, шт.;

– при скрещивающемся расположении

$$E_{\perp} = 0,5n_{\text{УНТ}} E_{+}. \quad (4)$$

Общая энергия взаимодействия:

$$E_o = E_{\parallel} + E_{\perp}. \quad (5)$$

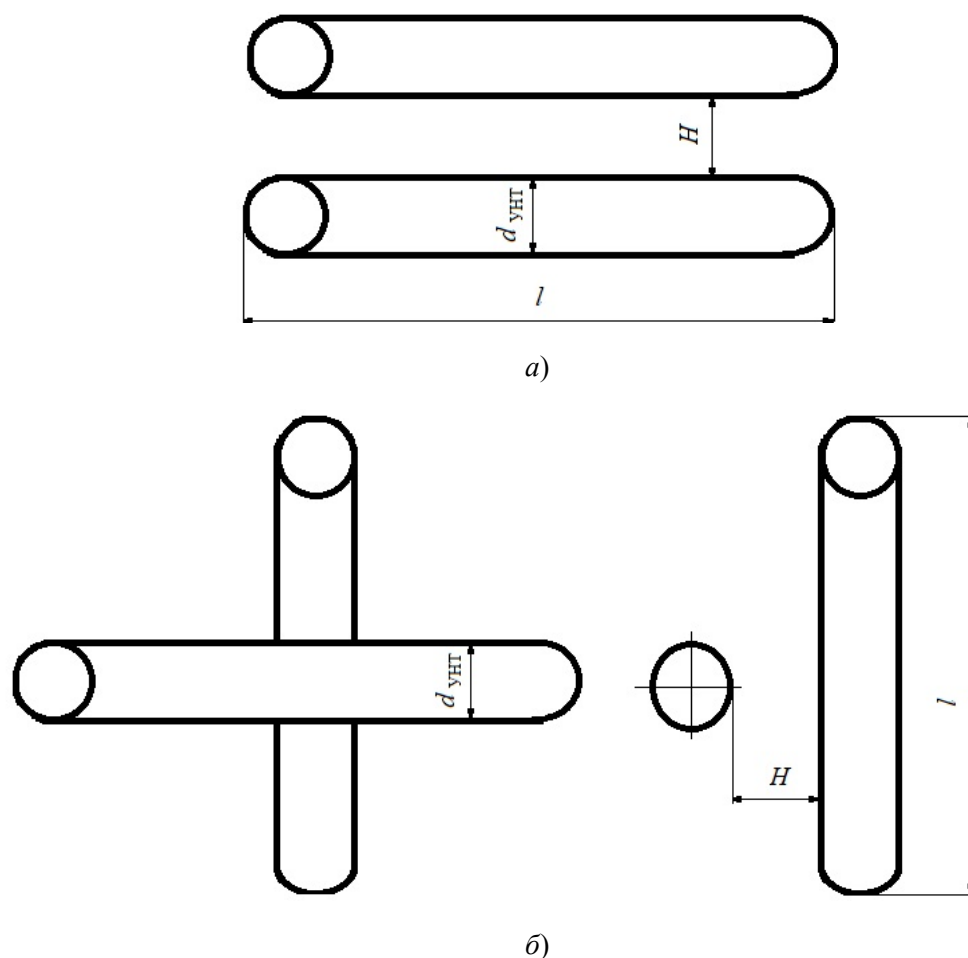


Рис. 1. Схема пространственного расположения углеродных нанотрубок при взаимодействии:
 а – параллельное расположение; б – скрещивающееся расположение

Как показано выше, однородное распределение УНТ в металлической матрице определяет свойства композита в целом и является существенной проблемой. Результаты проведенных расчетов по определению энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия УНТ, выполненные с использованием формул (1)–(5), представлены на рис. 2 и 3. Так, на рис. 2 приведена зависимость энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия при параллельном и скрещивающемся расположении двух УНТ, а на рис. 3 – общая энергия взаимодействия с учетом того допущения, что 0,07 мас. % УНТ, содержащихся в образце, находятся в агломерированном виде и взаимодействуют между собой.

Из представленных результатов расчетов видно, что значения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия при параллельном расположении УНТ значительно превышают значения энергии при скрещивающемся расположении, что объясняется значительной протяженностью взаимодействия (рис. 2). Так, на расстоянии 1 нм энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия двух УНТ при параллельном расположении составляет $\approx 10^{-16}$ Дж, а при скрещивающемся – $\approx 10^{-18}$ Дж.

Необходимо отметить, что полученные расчетные значения коррелируют с литературными данными. В работе [9] представлен расчет энергии взаимодействия двух параллельно расположенных УНТ. Показано, что между двумя УНТ энергия взаимодействия составляет приблизительно 0,095 эВ/Å ($1,36 \times 10^{-18}$ Дж).

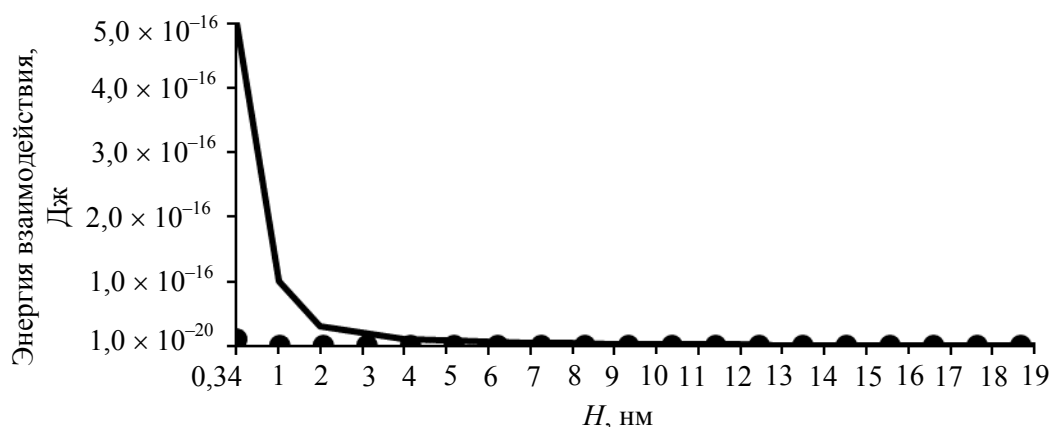


Рис. 2. Энергия вандер-ваальсового взаимодействия при параллельном и скрещивающемся расположении углеродных нанотрубок:
 — энергия взаимодействия при параллельном расположении углеродных нанотрубок; ● ● — энергия взаимодействия при скрещивающемся расположении углеродных нанотрубок

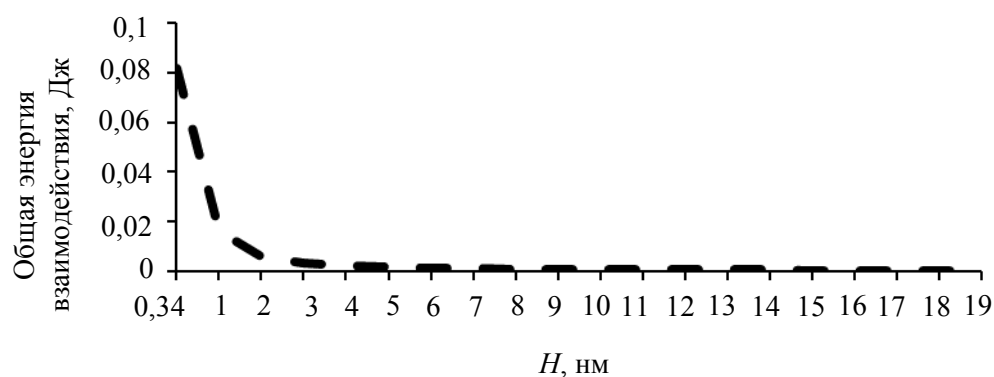


Рис. 3. Общая энергия вандер-ваальсового взаимодействия углеродных нанотрубок в агломерате

В работах [8, 10] для скрещивающихся УНТ диаметром 10 нм, расположенных на расстоянии 0,34 нм, представлены расчетные значения энергии взаимодействия, равные 10 эВ ($1,6 \times 10^{-18}$ Дж) и 15 эВ ($2,4 \times 10^{-18}$ Дж). Эти значения, рассчитанные на основе поверхностного интеграла графеновых слоев, несколько ниже, но сопоставимы с теми величинами, которые были получены в данной работе. Величина вандер-ваальсовой энергии, связывающей УНТ в агломераты, представленная в работе [11], составляет ~ 500 эВ/мкм (8×10^{-18} Дж).

Так, анализ полученных расчетных значений показал, что для разделения агломерированных 0,07 мас. % УНТ, находящихся в образце массой 0,029 кг, достаточно энергии 0,082 Дж.

Таким образом, показано влияние пространственного расположения углеродного наноструктурного наполнителя на величину энергии агломерации. На основании анализа результатов исследований можно сделать следующие выводы. Из представленных расчетов видно, что значения энергии вандер-ваальсового взаимодействия при параллельном расположении УНТ значительно превышают значения энергии при скрещивающемся расположении, что объясняется существенной протяженностью взаимодействия. Увеличение расстояние между взаимодействующими УНТ значительно снижает энергию взаимодействия [4].

Однако дезагломерированные УНТ склонны к образованию новых агломератов. Следовательно, их необходимо закрепить на поверхности микроразмерных частиц медной матрицы.

Проведем расчет энергии, необходимой для закрепления УНТ на поверхности частиц матрицы. Данная энергия будет представлять собой работу, которую нужно совершить для внедрения УНТ в медную матрицу при условии ее локального деформирования.

Энергия, необходимая для внедрения УНТ в поверхность меди:

$$E_{\text{УНТ-Сu}} = n_{\text{УНТ}} \sigma_{\text{ТCu}} S_{\text{УНТ}} \delta, \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{ТCu}}$ – предел текучести металла матрицы, для меди $\sigma_{\text{ТCu}} = 68,5$ МПа; $S_{\text{УНТ}}$ – площадь проекции УНТ, м²; δ – глубина внедрения УНТ, м;

$$S_{\text{УНТ}} = ld_{\text{УНТ}}. \quad (7)$$

Также в процессе механоактивации энергия затрачивается на деформирование частиц металлической матрицы. Количество энергии на деформирование частиц матрицы можно рассчитать следующим образом:

$$E_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \sigma_{\text{ТCu}} S_{\text{Cu}} \delta_{\text{Cu}}, \quad (8)$$

где S_{Cu} – площадь проекции частицы меди, м²; δ_{Cu} – величина деформации частиц меди, мкм; n_{Cu} – количество частиц меди в образце, шт.;

$$S_{\text{Cu}} = \frac{\pi d_m^2}{4} \quad (9)$$

где d_m – диаметр частицы меди, м².

Количество энергии, подводимой к активируемой системе в единицу времени [12]:

$$P = 0,5 K_a K_b^2 K_v m_b \left(\frac{\pi n}{30} \right)^3 R^2 N_b, \quad (10)$$

где K_a – коэффициент, зависящий от упругости соударения; K_b – константа, которая зависит от геометрии рабочих органов смесителя-активатора; K_v – константа, зависящая от конструктивных особенностей рабочей камеры смесителя-активатора; m_b – масса одного активного рабочего органа, кг; n – частота вращения рабочей камеры, мин⁻¹; R – радиус окружности рабочей камеры смесителя-активатора, м; N_b – количество активных рабочих органов; t – время работы смесителя-активатора, с.

Таким образом, проведенный энергетический расчет процесса предварительной механоактивации порошковых систем «медь – УНТ» показал, что количество подводимой энергии зависит от частоты вращения и размеров рабочей камеры смесителя-активатора, диаметра и материала активных органов. Сопоставляя необходимое количество энергии с подводимым количеством энергии при использовании смесителя-активатора, можно рассчитать время механоактивации:

$$t(n) = \frac{0,5n_{\text{УНТ}} \left(\frac{A_H}{24} l d_{\text{УНТ}}^{\frac{1}{2}} H^{\frac{3}{2}} + \frac{A_H}{12} \frac{d_{\text{УНТ}}}{H} \right) + n_{\text{УНТ}} \sigma_{\text{TCu}} S_{\text{УНТ}} \delta + n_{\text{Cu}} \sigma_{\text{TCu}} S_{\text{Cu}} \delta_{\text{Cu}}}{0,5K_a K_b^2 K_v m_b \left(\frac{\pi n}{30} \right)^3 R^2 N_b}; \quad (11)$$

$$m_b = \frac{4\pi r_b p_b}{3}, \quad (12)$$

где r_b – радиус рабочего органа, м; p_b – плотность материала рабочего органа смесителя активатора, кг/м³.

Граничные условия:

$$\begin{aligned} H &\geq H_c; \\ H &< d_{\text{УНТ}}; \\ \delta &\leq d_{\text{УНТ}}; \\ \delta_{\text{Cu}} &< d_m; \\ n &\leq n_{\text{кр}}, \end{aligned} \quad (13)$$

ГДЕ $n_{\text{кр}}$ – критическая частота вращения рабочей камеры, мин⁻¹.

Представленная математическая модель процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода базируется на анализе рассмотрении протекающих физических процессов на технологической стадии активирования. При этом модель учитывает варьирование форм, размеров и свойств исходных дисперсных компонентов различного структурного уровня, частоты вращения и особенностей конструкции рабочей камеры смесителя-активатора и позволяет на основе критериев эффективного разделения агломератов наноструктур углерода и их распределения в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов определить оптимальное время механоактивации порошковой системы различной массы, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице.

Анализ разработанной математической модели позволил сделать следующие выводы. Для композиционной системы на основе медной матрицы, наполненной 0,07 мас. % УНТ, количества механической энергии, подводимого в течение времени – от 55 до 60 мин при частоте вращения рабочей камеры смесителя-активатора – от 80 до 90 мин⁻¹, достаточно для разрушения агломератов и распределения УНТ в металлической матрице (рис. 4). При этом количество подводимой энергии позволяет сохранить структуру дендритных частиц медной матрицы.

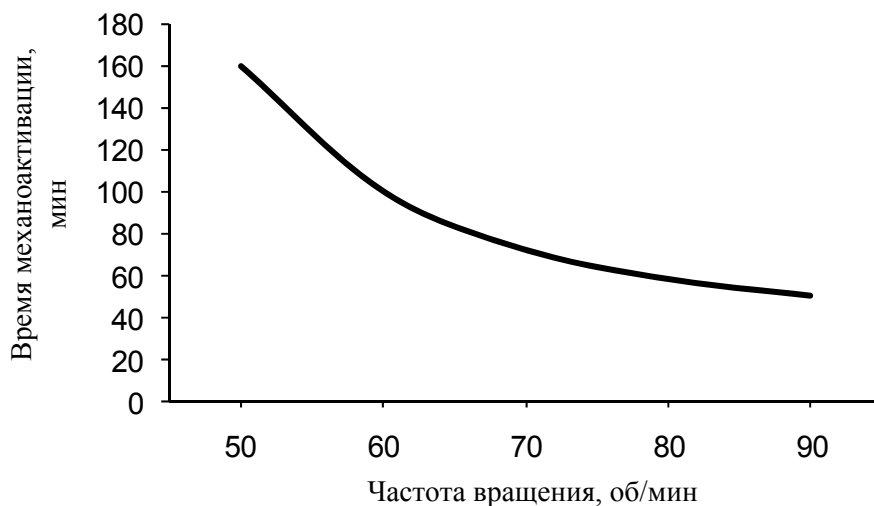


Рис. 4. Зависимость времени механоактивации от частоты вращения рабочей камеры смесителя-активатора

Таким образом, при обработке композиционных материалов на основе порошковых систем «медь – наноструктурный наполнитель» в смесителе-активаторе возникают одновременно протекающие процессы разрушения и уменьшения размеров агломератов наноструктур углерода, распределения и закрепления наночастиц наполнителя в поверхностном слое и в междендритном пространстве порошковых частиц металлической матрицы, что в итоге обеспечивает рост числа контактов металл–металл.

Заключение

Разработана математическая модель процесса механоактивации порошковой смеси на основе металлической матрицы и наноструктур углерода, основанная на рассмотрении протекающих физических процессов ван-дер-ваальсового взаимодействия наноструктур углерода на технологической стадии активирования, учитывающая форму, размеры и физико-механические свойства исходных дисперсных компонентов различного структурного уровня, технологические параметры механоактивации и особенности конструкции рабочей камеры смесителя-активатора, позволяющая на основе критериев эффективного разделения агломератов наноструктур углерода и их распределения в процессе смешивания нано- и микроразмерных исходных компонентов композиционных материалов установить значения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия наноструктур углерода, значения энергии, подводимой смесителем-активатором при заданных технологических параметрах механоактивации, а также прогнозировать оптимальное время механоактивации порошковой системы различной массы, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и их распределения в порошковой металлической матрице.

С использованием разработанной математической модели установлено, что для композиционной системы на основе медной матрицы, наполненной 0,07 мас. % УНТ, количество механической энергии, подводимое в течение 55–60 мин при частоте вращения рабочей камеры смесителя-активатора – $80\text{--}90\text{ мин}^{-1}$, является достаточным для разрушения агломератов и распределения УНТ в металлической матрице.

Литература

1. Chung, D. D. L. *Composite materials* / D. D. L. Chung. – Berlin : Springer, 2010. – 368 p.
2. Hutchings, I. *Tribology: friction and wear of engineering materials* / I. Hutchings, Ph. Shipway. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2017. – 412 p.
3. Пасовец, В. Н. Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктур углерода / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун, Ю. М. Плескачевский. – Гомель : БелГУТ, 2011. – 200 с.
4. Research of the interaction energy of carbon nanotubes in the agglomeration process / V. Kovtun [et al.] // *NDT Days*. – 2020. – Vol. 3, iss. 2. – P. 72–79.
5. Hamaker, H. C. The London van der Waals attraction between spherical particles / H. C. Hamaker // *Physica*. – 1937. – Vol. 4, iss. 10. – P. 1058–1072.
6. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces* / J. N. Israelachvili. – London : Academic Press, 1992. – 704 p.
7. Bhushan, B. *Applied scanning probe methods viii: scanning probe microscopy techniques* / B. Bhushan, H. Fuchs, M. Tomitori. – Berlin : Springer-Verlag, 2008. – 519 p.
8. Huang, Y. Y. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / Y. Y. Huang, E. M. Terentjev // *Polymers*. – 2012. – Vol. 4, iss. 1. – P. 275–295.
9. Girifalco, L. A. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential / L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62, iss. 19. – P. 13104–13110.
10. Zhbanov, A. I. Van der Waals interaction between two crossed carbon nanotubes / A. I. Zhbanov, E. G. Pogorelov, Y. C. Chang // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, iss. 10. – P. 5937–5945.
11. Pavlenko, E. *Probing interaction and dispersion of carbon nanotubes in metal and polymer matrices* / E. Pavlenko. – Toulouse : Paul Sabatier University, 2014. – 148 p.
12. Kovtun, V. Carbon nanostructures introduction into powder micro-sized copper matrix / V. Kovtun, V. Pasovets // *IARSAS-2021: proceedings book 1st International Architectural Sciences and Application Symposium, Ankara, 27–29 October 2021* / ed.: A. Gul, O. Demirel, S. Seydosoglu. – Ankara, 2021. – P. 588–596.

References

1. Chung D. D. L. *Composite materials*. Berlin, Springer Publ., 2010. 368 p.
2. Hutchings I., Shipway Ph. *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Oxford, Butterworth-Heinemann Publ., 2017. 412 p.
3. Pasovets V. N., Kovtun V. A., Pleskachevskiy Yu. M. *Production, properties and safety of composites based on powder metals and carbon nanostructures*. Gomel, BelGUT, 2011. 200 p. (in Russian).
4. Kovtun V., Pasovets V., Mirchev Y., Mihovski M. Research of the interaction energy of carbon nanotubes in the agglomeration process. *International journal “NDT Days”*, 2022, vol. 3, iss. 2, pp. 72–79.
5. Hamaker H. C. The London van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 1937, vol. 4, iss. 10, pp. 1058–1072.

6. Israelachvili J. N. *Intermolecular and surface forces*. London, Academic Press, 1992. 704 p.
7. Bhushan B., Fuchs H., Tomitori M. *Applied scanning probe methods viii: scanning probe microscopy techniques*. Berlin, Springer-Verlag Publ., 2008. 519 p.
8. Huang Y. Y., Terentjev E. M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 2012, vol. 4, iss. 1, pp. 275–295.
9. Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, iss. 19, pp. 13104–13110.
10. Zhbanov A. I., Pogorelov E. G., Chang Y. C. Van der Waals interaction between two crossed carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, iss. 10, pp. 5937–5945.
11. Pavlenko E. *Probing interaction and dispersion of carbon nanotubes in metal and polymer matrices*. Toulouse, Paul Sabatier University Publ., 2014. 148 p.
12. Kovtun V., Pasovets V. Carbon nanostructures introduction into powder micro-sized copper matrix. *1st International Architectural Sciences and Application Symposium*, Ankara, 27–29 October 2021. Eds. Gul A., Demirel O., Seydosoglu S. Isparta, ISPEC Publ., 2021. pp. 588–596.

Поступила 26.04.2023