

氧化硼研磨的实验与理论研究

邓丰¹, 谢洪勇¹, 张礼鸣¹, 王来²

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. 大连理工大学材料工程系, 辽宁 大连 116012)

摘要: 用行星式球磨机对 13 个不同尺寸区间氧化硼的研磨过程进行了实验与理论研究. 实验测量了 13 个不同尺寸区间氧化硼的粉碎速率常数及其分布系数, 通过对测量结果的分析得到了不同尺寸氧化硼的粉碎速率函数及其分布系数函数, 进而建立了粉碎过程质量分数的积分微分方程. 用四阶龙格-库塔法对氧化硼研磨过程的质量分数积分微分方程进行了数值计算, 并与实验结果进行了比较. 计算与比较结果表明, 氧化硼的研磨过程具有时变特征.

关键词: 氧化硼; 行星球磨; 粉碎速率; 分布系数; 研磨过程模型; 时变特征

中图分类号: TD921⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)01-0067-04

1 前言

通过机械化学法在球磨机中研磨氧化硼、镁粉及石墨粉约几十小时后, 可以得到碳化硼粉末^[1]. 目前对于其中的反应机理还不清楚. 近年来虽然用机械化学法合成了许多在通常条件下难以制得的材料, 但机械化学法反应过程的机理还在研究中. 一般认为, 在粉磨过程中, 各组元粉末在高速磨球的碰撞、挤压下, 反复发生破碎、冷焊这一循环过程, 随着该过程的不断进行, 组元颗粒不断细化、变形, 粉末颗粒中引入了大量的缺陷及应变, 从而粉末中的变形储能不断提高; 另一方面, 由于颗粒的不断细化, 新鲜表面不断暴露, 表面密度大大增加, 原子扩散距离缩短, 并形成了无数的扩散/反应偶; 同时, 磨球高速运动中提供的机械能以及磨球碰撞时产生的瞬时温升, 使反应容易进行^[2-4].

本工作针对机械化学法制备碳化硼的过程特征, 实验与理论研究了氧化硼研磨过程中粒径随时间的变化, 对于进一步研究机械化学法制备碳化硼的反应过程及机理有着重要的意义. 用行星式球磨机实验测量了 13 个不同尺寸区间氧化硼的粉碎速率常数及其分布系数, 通过对测量结果的分析得到了不同尺寸氧化硼的粉碎速率函数及其分布系数函数, 进而建立了粉碎过程质量分数的积分微分方程. 用四阶龙格-库塔法对氧化硼研磨过程的质量分数积分微分方程进行了数值计算, 并与实验结果进行了比较.

2 实验

2.1 材料及设备

氧化硼颗粒(开元化学试剂厂产品, 分析纯), 粒径

1~2 mm, 研磨筛分后使用. 实验设备为南京大学生产的 QM-1F 型球磨机. 实验所用的粉碎介质为直径 19 mm 的不锈钢球, 球料比约 6:1, 小罐的填充系数约为 1:4, 转速为公转 200 r/min(正转).

实验筛分得到了 13 个不同尺寸区间的氧化硼, 区间宽度和颗粒平均尺寸见表 1.

表 1 实验用颗粒尺寸区间与平均尺寸
Table 1 Boron oxide particle size ranges and mean values

No.	Size range (μm)	Mean size (μm)
1	440~1000	720
2	300~440	370
3	216~300	258
4	150~216	183
5	105~150	128
6	88~105	97
7	74~88	81
8	61~74	68
9	54~61	58
10	42~54	48
11	38.5~42	41
12	26~38.5	32
13	<25.8	13

2.2 粉碎速率实验与结果讨论

用 Austin 等^[5]的方法, 对不同尺寸区间, 通过短时间球磨(无二次粉碎)得到其粉碎速率常数 S . 若某一尺寸区间放入的颗粒初始质量为 M , 经过研磨时间 t 后该尺寸区间剩余的质量为 m , 通过改变研磨时间可得到 $-\ln(m/M)$ 与研磨时间 t 的曲线图, 则该尺寸区间的粉碎速率常数可由该曲线线性回归的斜率得出. 典型的实验结果(No.3)示于图 1, 由实验点线性回归得到的粉碎速率常数为 0.0066 min^{-1} . 其他尺寸区间粉碎速率常数的实验结果示于图 2, 其中颗粒尺寸为尺寸区间的平均尺寸. 从图中可以看出, 粉碎速率常数随粒度的变化可分

为两段：当颗粒尺寸小于约 80 μm 时，粉碎速率常数随颗粒尺寸的增加而增加，当颗粒尺寸大于约 80 μm 时，粉碎速率常数随颗粒尺寸的增加而减小。粉碎速率常数

随粒度 d 的变化可由下面的函数近似表示：

$$S=0.01596\exp[(\ln d-\ln 88)^2/(0.125d^{0.5})]. \quad (1)$$

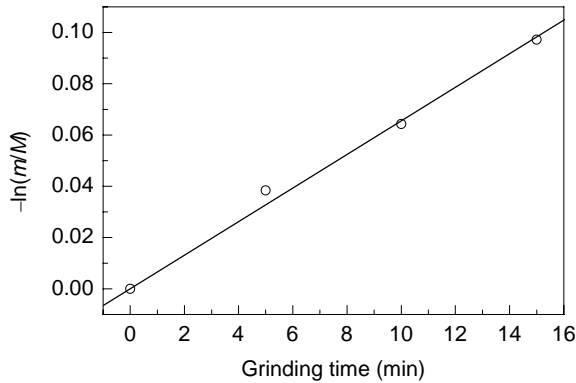


图1 实验测定的粉碎速率常数与球磨时间的关系
Fig.1 $-\ln(m/M)$ vs. grinding time

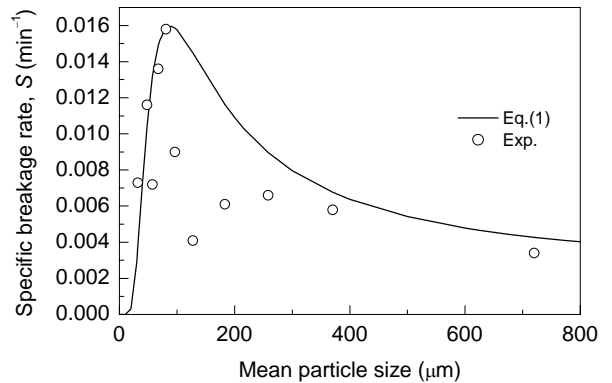


图2 粉碎速率常数与颗粒平均尺寸的关系
Fig.2 Relationship between S and mean particle size

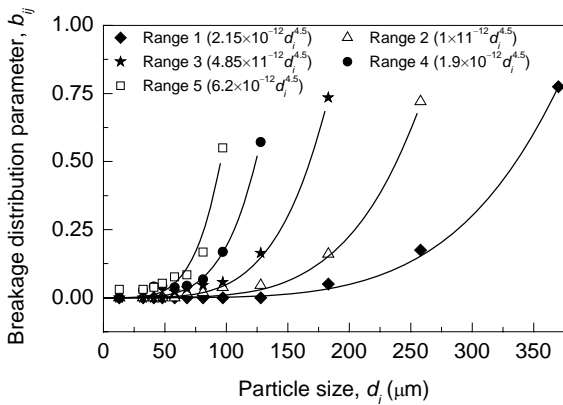


图3 分布系数与颗粒尺寸的关系
Fig.3 Relationship between b_{ij} and particle size

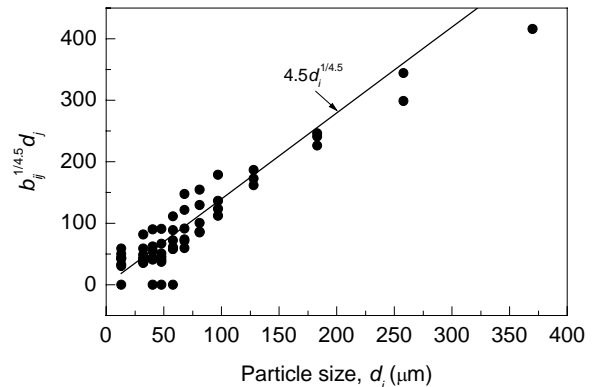


图4 $b_{ij}^{1/4.5} d_j$ 与 d_i 的关系
Fig.4 Parameter $b_{ij}^{1/4.5} d_j$ vs. particle size d_i

2.3 分布系数实验及结果讨论

对某一尺寸区间，其颗粒平均尺寸为 d_j 。设研磨前初始质量为 M ，经过短时间研磨后筛分和称量，得到该尺寸区间的剩余质量为 m ，小于该尺寸区间的某个尺寸区间(其平均尺寸为 d_i)的质量为 m_i ，则分布系数 b_{ij} 为^[6]

$$b_{ij}=m_i/(M-m). \quad (2)$$

实验结果表明，分布系数 b_{ij} 与 $d_i^{4.5}$ 成正比。典型的分布系数与粒径的关系如图 3 所示。从图中可看出，它们能较好地吻合，其比例常数与尺寸 d_j 有关。以 $b_{ij}^{1/4.5} d_j$ 为纵坐标、 d_i 为横坐标的 13 个尺寸区间的结果示于图 4。由图的结果可以得出， $b_{ij}^{1/4.5} d_j$ 与 d_i 几乎成正比，即 b_{ij} 可近似表达为

$$b_{ij}=kd_i^{4.5}/d_j^{4.5}, \quad (3)$$

则 b_{ij} 对尺寸 d_i 的导数为

$$b'_{ij}=kd_i^{3.5}/d_j^{4.5}. \quad (4)$$

又由分布系数的定义可知

$$\int_0^{d_j} b_{ij} d\phi = 1,$$

式中 ϕ 为积分变量 d_i ，则可求得 $k=1.0$ 。图 4 中的直线当 $k=1.4$ 时与实验结果符合得更好。

3 模型计算

3.1 模型的建立

对于粉碎过程有很多学者建立了不同的解析模型，其中最早的是 Epstein 在 1948 年从统计观点确立的颗粒粉碎概率的选择函数和破碎产物粒度分布的破碎分布函数微分-积分方程模型，后有 Sedlatshek 等在 1953 年将粉碎过程中粒度随时间的变化用类似化学分解反应模型的方法而建立的矩阵微分方程模型、Broadbent 等

在 1956 年导出的静态矩阵模型^[7,8]等. 其中 Austin 综合许多粉碎动力学模型提出的用时间连续、颗粒尺寸为离散形式来表示的一级动力学模型的研究及应用相对来说较为广泛^[9,10], 其表示如下:

$$dw_i(t)/dt = -S_i w_i(t) + \sum_{j=i+1} b_{ij} S_j w_j(t). \quad (5)$$

由于从实验中可近似得到粉碎速率及其分布系数与颗粒尺寸连续函数, 由式(5)可得研磨过程质量分数 w 的积分微分方程为

$$\partial w(d,t)/\partial t = -S(d)w(t) + \int_d^{d_{max}} S(\phi)b(\phi)w(\phi,t)d\phi. \quad (6)$$

将式(4)代入式(6), 并令 $\eta = \phi/d_{max}$, $\alpha = d/d_{max}$, $\beta = S/S_{max}$, $\tau = tS_{max}$, 得:

$$\partial w(\alpha,\tau)/\partial \tau = -\beta(\alpha)w(\alpha,\tau) + 4.5 \int_{\alpha}^1 \alpha^{3.5} S(\eta)w(\eta,\tau)\eta^{-4.5}d\eta. \quad (7)$$

在数值计算中, 离散时可以定义 $\eta = jh$, $h = 0.001$, $j = 1, 2, \dots, 1000$, 则上面连续方程可以化为如下离散形式:

$$\partial w_i(\tau)/\partial \tau = -\beta_i w_i + 4.5i^{3.5} \sum_{j=i+1} \beta_j w_j / j^{4.5}. \quad (8)$$

为求解在给定的初始粒度分布条件下, 研磨时间 t 后的粒度分布, 需用四阶龙格-库塔法求解如下的 1000 个一阶常微分方程组:

$$\begin{cases} \partial w_1(\tau)/\partial \tau = -\beta_1 w_1 + 4.5 \times 1^{3.5} \sum_{j=2}^{1000} \beta_j w_j / j^{4.5} \\ \dots\dots \\ \partial w_i(\tau)/\partial \tau = -\beta_i w_i + 4.5i^{3.5} \sum_{j=i+1}^{1000} \beta_j w_j / j^{4.5}. \\ \dots\dots \\ \partial w_{1000}(\tau)/\partial \tau = -\beta_{1000} w_{1000} \end{cases} \quad (9)$$

3.2 模型计算与实验结果比较

本研究选取了两种情况对实验和模型计算的粒度分布结果进行比较: 第一种情况为初始粒度区间 440~1000 μm 的氧化硼颗粒经过 35 h 研磨后, 用 BT-2000B 型扫描沉降式粒度分布仪测量其粒度分布, 并与模型计算结果比较; 第二种情况是初始粒度区间为 216~300 μm 的氧化硼颗粒经过 3 h 研磨后, 由筛分测量其粒度分布并与计算结果比较. 在计算中, 假定在给定的初始区间内粒度呈均匀分布. 计算结果表明, 当粉碎速率常数与时间呈线性关系 $\partial S/\partial t = c$ (常数 $c = 0.000275 \text{ min}^{-2}$) 时, 计算结果与实验结果吻合得很好, 如图 5 所示.

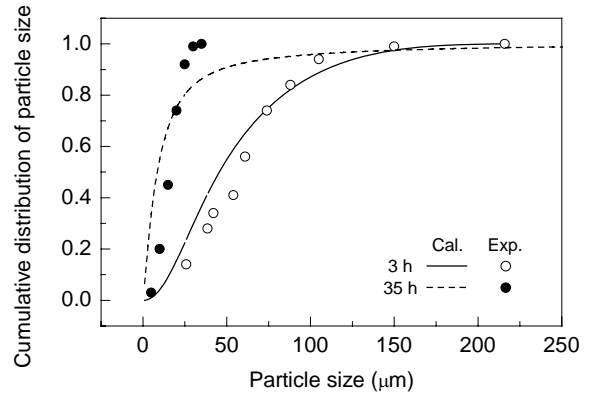


图 5 粒度分布计算结果与实验值的比较
Fig.5 Comparisons of experimental and calculated data in particle size distribution

4 结论

(1) 实验测定了氧化硼的粉碎速率常数 S 和分布系数 b_{ij} , 可分别表示为

$$S = 0.01596 \exp[(\ln d - \ln 88)^2 / (0.125 d^{0.5})],$$

$$b_{ij} = k d_i^{4.5} / d_j^{4.5}.$$

(2) 建立了粉碎过程质量分数积分微分方程, 计算结果与实验结果的比较表明, 氧化硼研磨过程有时变特征, 其粉碎速率常数与时间成线性, 可表示为 $\partial S/\partial t = c$, 常数 $c = 0.000275 \text{ min}^{-2}$.

参考文献:

- [1] 谢洪勇, 张礼鸣, 王来. 用机械化学法制备 B_4C 硬质合金材料 [P]. 中国专利: 200410021162. X. 2005-08-22.
- [2] 朱心昆, 林秋实, 陈铁力, 等. 机械合金化的研究及进展 [J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(4): 291-296.
- [3] 邹正光, 李金莲, 陈寒元. 高能球磨在复合材料制备中的应用 [J]. 桂林工学院学报, 2002, 22(2): 174-178.
- [4] 郑水林. 超细粉碎 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1999. 77-127.
- [5] Austin L G, Bhaha V K. Experimental Methods for Grinding Studies in Laboratory Mills [J]. Powder Technol., 1971/1972, 5: 261-264.
- [6] Austin L G, Luckie P T. Methods for Determination of Breakage Distribution Parameter [J]. Powder Technol., 1971/1972, 5: 215-222.
- [7] 盖国胜. 超细粉碎分级技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 77-78.
- [8] 卢寿慈. 粉体加工技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 135-143.
- [9] Fayed F E, Otten L. 粉体工程手册 [M]. 黄长雄, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1992. 501-505.
- [10] 李凤生. 超细粉体技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 7, 36-43.

Experimental and Theoretical Studies of Grinding Process of Boron Oxide

DENG Feng¹, XIE Hong-yong¹, ZHANG Li-ming¹, WANG Lai²

(1. Sch. Chem. Eng., Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116012, China;

2. Dept. Mater. Sci. & Eng., Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116012, China)

Abstract: Grinding of boron oxide particles by a planetary ball mill was studied both experimentally and theoretically. Specific breakage rate and breakage distribution parameter were measured for different size ranges, and the relationships between specific breakage rate and breakage distribution parameter with particle size were obtained from the measured results. An integral-differential equation for the mass fraction in grinding process was built and numerical solutions were carried out. Comparison was made on particle size distribution in different grinding times between measured and predicted data, and the comparison results showed that the specific breakage rate of boron oxide was proportional to grinding time.

Key words: boron oxide; planetary ball milling; specific breakage rate; breakage distribution parameter; grinding model; acceleration behavior