

Г. Г. КОЧЕГАРОВ

ДЕСТРУКЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Скорость гетерогенных процессов зависит от величины поверхности раздела фаз, поэтому необходимо предельное диспергирование твердой фазы. По данным исследований в области механохимии, в результате механических воздействий изменяются физико-химические свойства твердых тел, что позволяет значительно ускорить протекание гетерогенных процессов [1—4]. Отсутствие прямой связи между степенью дисперсности и реакционной способностью твердых тел показывает, что диспергирование вызывает достаточно глубокие изменения в их структуре, обуславливающие более эффективное протекание гетерогенных процессов у тонко диспергированных материалов. Такое состояние твердого тела, не обладающего при определенных условиях минимальной энергией, характеризуется как активное. Однако природа процессов в твердом теле при диспергировании и его активного состояния полностью не раскрыта, что затрудняет правильную интерпретацию экспериментальных результатов и не позволяет эффективно использовать это явление в современных технологических процессах.

Необходимо отметить, что имеются противоречивые мнения относительно природы процесса разрушения твердых тел. Так, неорганические материалы классифицируют по механизму разрушения на абсолютно хрупкие, полухрупкие и пластичные [5, 6]. В то же время предполагается, что аморфизация неорганических веществ начинается только при достижении дисперсными частицами критического размера, ограничивающего их дальнейшее дробление [7]. Высказывается также мнение, что процесс механического активирования материалов протекает в две [8] или три [9] стадии. Все это вызывает необходимость более детального рассмотрения природы разрушения и активного состояния кристаллических твердых тел при диспергировании.

Необходимо различать, по нашему мнению [10], два основных явления, протекающих в твердом теле при диспергировании и определяющих природу процесса разрушения и состояния его поверхности: увеличение межфазной поверхности материала и искажение его кристаллической структуры (особенно на поверхности разрушения) вследствие пластического деформирования твердого тела (вызывающего его аморфизацию) под действием внешних нагрузок при единичном акте разрушения. Эти явления не просто сопутствуют друг другу [11, 12], а являются закономерным следствием механизма разрушения твердого тела.

В настоящее время установлено, что при механическом разрушении твердых тел на поверхности сколов имеет место пластическая деформация. Образование устойчивых трещин в идеальной кристаллической решетке невозможно — для этого необходима пластическая деформация, способствующая стабилизации микротрещин [13]. Пластическая деформация перед вершиной трещины, являющейся резким концентратором

Таблица 1

Изменение плотности горного хрусталя после диспергирования (г/см^3)

Время диспергирования	Средний размер частиц, мкм	Плотность порошка при 18 °С	Плотность аморфного слоя
Исходный	230,0	2,664	—
5 мин	70,0	2,647	—
2 ч	2,4	2,640	2,590
17 ч	1,3	2,606	2,551

значительно превышает 100 мкм, а с возрастанием скорости трещин до 600—700 м/с деформация сосредоточивается в тонком поверхностном слое толщиной 20 мкм [14]; глубина проникновения пластической деформации в хлористом натрии при умеренной скорости трещин оказалась равной 20 мкм [15].

Наиболее интенсивно пластическая деформация, вызывающая деструкцию твердого тела, протекает в «инкубационный» период зарождения трещины, при малых скоростях трещин, во время задержки разрушения и после нее [16], что реализуется при диспергировании твердых тел, поскольку нагрузка, как отмечается в [3], имеет периодический и импульсный характер. Задержка разрушения может произойти в результате недостаточной продолжительности или величины механической нагрузки либо встречи движущейся трещины с препятствием (двойниками, включениями, межзеренными границами и др.).

Деформационные процессы, протекающие в твердых телах под действием внешних нагрузок, часто приводят к разрыхлению кристаллической решетки материала вследствие образования системы микрощелей перед фронтом растущей трещины [17]. Поэтому наблюдающееся уменьшение плотности твердых тел после диспергирования (табл. 1) [18—21] можно объяснить, по-видимому, разрыхлением кристаллической решетки. Пластическая деформация, развивающаяся на поверхности излома, вызывает дробление блоков и увеличение микроискажений кристаллической решетки [22].

Повышение локального давления и температуры на контакте твердых тел и в вершине движущейся трещины [3, 4] при диспергировании способствует развитию пластической деформации в материале. Деструкция кристаллической решетки должна возрасти и при прохождении упругих волн, возбуждаемых механическим воздействием, по ее несовершенным областям (дислокациям, двойникам, мозаике и др.), в которых атомы находятся в неравновесном состоянии. Напряженные связи между атомами в этом случае могут разрываться под действием упругих импульсов, а сочетание последних с повышением локального давления и температуры должно приводить к формированию и развитию несовершенств кристаллической решетки.

При хрупком разрушении деформация локализуется в слоях, в сто раз более тонких, чем при вязком [23]. С понижением температуры процесса разрушения и повышением скорости роста трещин локализация деформации также возрастает [24, 25].

Пластически деформироваться при механическом нагружении способны не только вязкие материалы, но и хрупкие. Рассмотрим, в частности, возможность пластического деформирования кварца — материала, о природе разрушения которого в литературе имеются наиболее противоречивые мнения. Вопрос о способности кварца пластически деформироваться возник давно [26]. До исследований А. В. Шубникова считалось, что кварц при температурах, не сильно отличающихся от комнатной, проявляет хрупкие свойства [27—30].

Пластическое деформирование кварца под нагрузкой при комнатной температуре впервые изучено А. В. Шубниковым и Е. В. Цинзерлинг

напряжений, развивается в узкой области, параметры которой определяются природой твердого тела, состоянием его структурной решетки и условиями процесса разрушения. Так, глубина пластической деформации в трансформаторной стали при малых скоростях движения трещин (0—400 м/с)

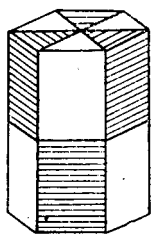


Рис. 1. Модель идеального механического двойника кварца.

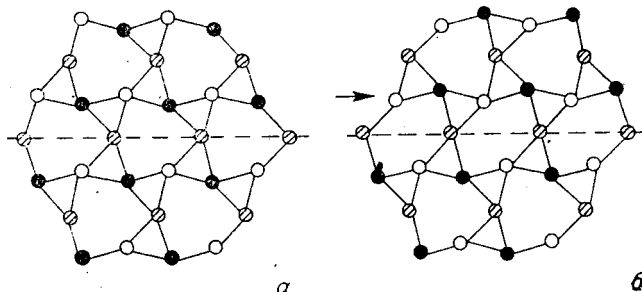


Рис. 2. Кристаллическая решетка кварца в проекции на плоскость (0001) по Р. Гиббсу и В. Бреггу (а) и строение дофинейского двойника по А. В. Шубникову (б).

[31], где описано двойникование кварца в трех гексантах под действием статической нагрузки по дофинейскому закону для граней $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(\bar{1}101)$, (0001) и $(11\bar{2}0)$. Модель идеального механического двойника (рис. 1) состоит из двенадцати тригональных монокристаллических призм, сложенных вместе в гексагональную призму (давление распространяется из центра кристалла во все стороны по радиусам) [31]. Объяснить двойникование кварца механизмом геометрических перемещений частиц кристалла путем скольжения или сдвига и вращения не удалось, поэтому механизм пластического деформирования кварца под действием механической нагрузки описан А. В. Шубниковым на основе следующих положений: кварц имеет строение, установленное Р. Гиббсом и В. Бреггом [32] (рис. 2, а); силы, производящие деформацию в кварце, должны быть направлены так, как они были бы направлены, если в кварце возможны сдвиги или скольжения по плоскостям призмы (рис. 2, б); после действия сил «серые» атомы возвращаются на свои прежние места, а «черные» и «белые» перемещаются в новые положения равновесия (рис. 2, б) [31].

Таким образом, рассмотренные выше литературные данные позволяют заключить, что при диспергировании твердых тел происходит деструкция поверхностей разрушения вследствие развития пластических деформаций в области локализации наивысших напряжений [33], характеризующейся, согласно теории упругости, быстрым убыванием поля упругих напряжений в окрестности локализации сдвига. Это приводит к аморфизации (нарушению дальнего порядка структуры вследствие ее необратимой деформации: разрыва, изменения валентных углов и неупорядоченного замыкания химических связей, изменения координационного числа атомов и перехода их в неравновесное состояние, дробления блоков, возрастания микроискажений, увеличения угла разориентировки и т. п.) поверхности частиц диспергированного материала и образованию в нем спектра дефектов, что обуславливает изменение его физико-химических и механических свойств. Пластическое деформирование в тонких поверхностных слоях твердых тел, наблюдающееся уже при единичном акте разрушения, еще в большей степени имеет место в процессе их диспергирования в мельницах с характерной для них периодичностью механического воздействия и разнообразием видов напряженного состояния материала вследствие различной величины и направления сил, под действием которых разрушается материал.

Степень аморфизации кварца, диспергированного в разных условиях, детально рассмотрел Г. С. Ходаков [2], который, в частности, показал, что если толщина аморфизованного слоя на частицах кварца в зависимости от времени диспергирования на воздухе может достигать нескольких сотен ангстрем, то для кварца, диспергированного в воде, толщина аморфизованного слоя остается постоянной, равной $\sim 20 \text{ \AA}$, в значительном диапазоне дисперсности (до $50 \text{ м}^2/\text{г}$) и лишь при дальнейшем увеличении удельной поверхности начинает медленно возрастать.

Зависимость величины ОКР и микроискажений диспергированного кварца от используемой среды

Среда	$D, \text{Å}$	$\sqrt{\Delta\epsilon^2}, \text{Å}$	$\epsilon \cdot 10^4$
Воздух	300	0,42	14,0
Дистиллированная вода	630	0,20	3,2
Водные растворы ЦТАБ, ГСН, ОП-10	610—400	0,51—0,46	6,5—14,5

Примечание. D — размер областей когерентного рассеяния; $\sqrt{\Delta\epsilon^2}$ — среднеквадратичное микроискажение; ϵ — относительное микроискажение; ЦТАБ — цетилтриметиламмонийбромид; ГСН — гексилсульфат натрия; ОП-10 — полиэтиленовые эфиры моно- и диалкилфенолов (использовались растворы концентрации: ЦТАБ $0,34 \cdot 10^{-4}$ — $2,50 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ГСН $1,23 \cdot 10^{-4}$ — $9,80 \cdot 10^{-4}$ моль/л и ОП-10 $1,25 \cdot 10^{-3}$ — $2,50 \cdot 10^{-3}$ %).

Эти результаты подтверждены нами при изучении параметров тонкой кристаллической структуры (величины областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений ϵ) методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Из табл. 2 видно, что у кварца, диспергированного на воздухе, наблюдается усложнение субструктуры (уменьшение величины ОКР и увеличение микроискажений) по сравнению с кварцем, диспергированным в адсорбционно-активных средах. Увеличение числа элементов тонкой кристаллической структуры и возрастание элементарных искажений атомной решетки, связанное со смещением центров колебаний атомов из узлов пространственной решетки, сопровождаются возрастанием угла мозаичности, характеризующего степень разориентированности ОКР друг относительно друга (возможность разориентации элементов субструктуры минеральных веществ отмечена в [34]).

Наблюдаемые изменения субструктуры диспергированного кварца необходимо отнести в большей мере к поверхностным слоям частиц. Такое заключение можно сделать на основании работы [35], из экспериментальных данных которой следует, что если с тонко диспергированного кварца, доведенного до рентгеноаморфного состояния (когда кристаллическая фаза не обнаруживается рентгеновским методом), снять аморфный слой растворением в кислоте, то вновь обнаруживается кристаллическое ядро частиц. Представление о преимущественном развитии несовершенств кристаллической решетки в поверхностных слоях частиц при диспергировании твердых тел и о влиянии на этот процесс адсорбционно-активных сред согласуется с данными [2] о влиянии среды на толщину аморфизованного слоя диспергированного кварца.

Однако аморфизация поверхности скола протекает неоднородно вследствие, как отмечалось выше, изменения скорости роста трещин. С увеличением времени диспергирования однородность аморфизации поверхности частиц возрастает, поскольку они пребывают в разных режимах механического воздействия, и зерна, испытывающие усилия трения, подвергаются в основном пластическому деформированию (строго говоря, частицы в этом случае подвергаются усталостному разрушению, затраты энергии на которое сильно возрастают, а дисперсность материала увеличивается медленно). Кроме того, твердая фаза с достаточно развитой дисперсностью по отношению к внешнему воздействию ведет себя подобно вязкой жидкости с характерным некоторым временем релаксации, а увеличение числа контактов между частицами в этом случае повышает сопротивление дисперсной системы удару [2], в результате чего все большая часть механической энергии расходуется на пластическую деформацию, повышая выход аморфной фазы диспергируемых частиц.

Наиболее эффективный способ иницирования механической активации и механохимических реакций рассмотрен в [10], где предложено в

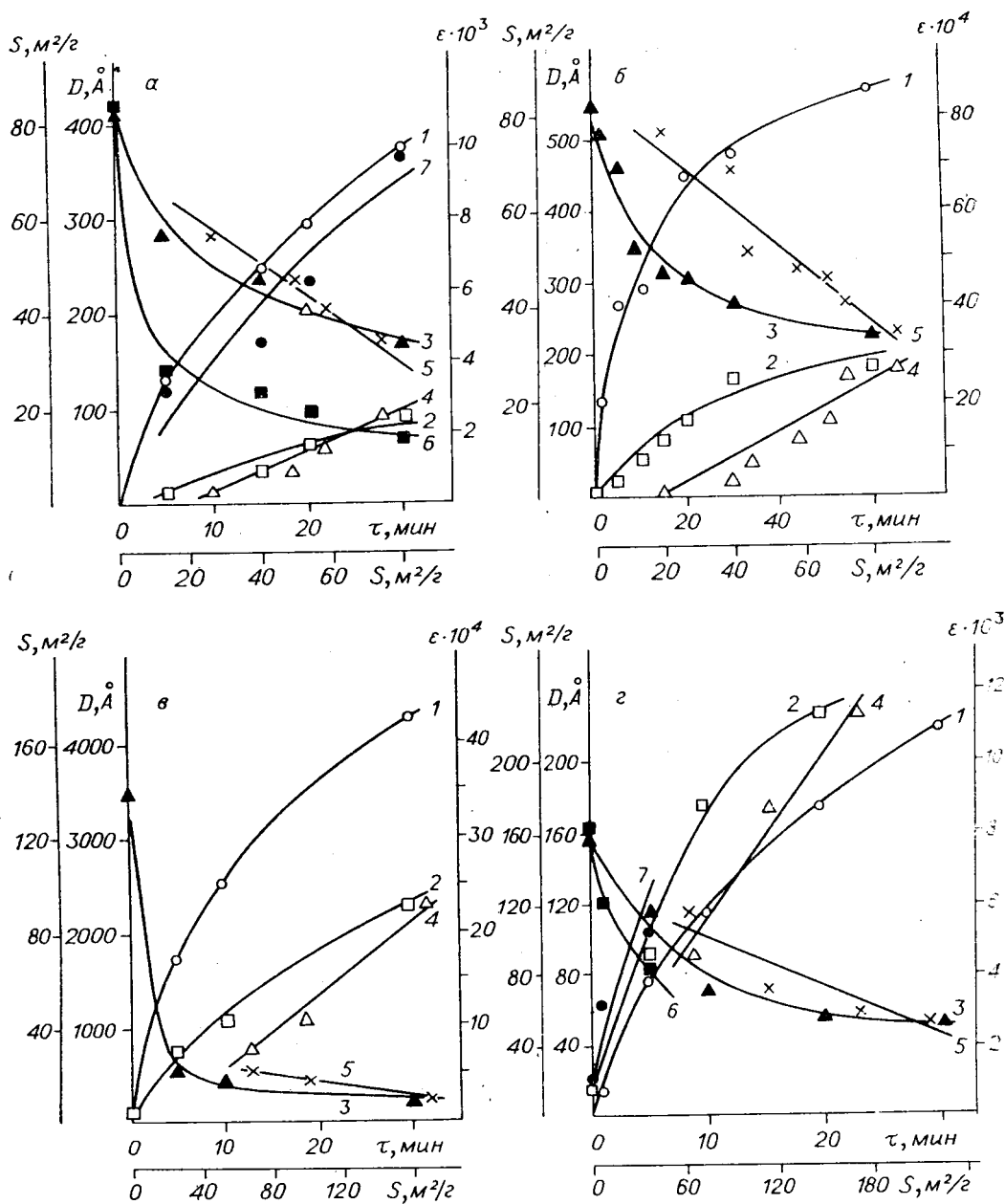


Рис. 3. Кинетика диспергирования касситерита (*а*), каолинита (*б*), хлорита (*в*) и лепидолита (*г*) в воде (1); кинетика микроискажений этих минералов при диспергировании в воде (2) и на воздухе (7) и ОКР при диспергировании в воде (3) и на воздухе (6); зависимости величины микроискажений (4) и ОКР (5) от изменения степени дисперсности минералов.

начале диспергирования использовать адсорбционно-активную среду (в количестве, достаточном для формирования насыщенного мономолекулярного слоя на поверхности частиц), позволяющую получать материал в предельно дисперсном состоянии. С достижением твердой фазой предельно развитой поверхности в системе возникает дефицит среды, что сведет к минимуму ее влияние на собственно механическую активацию или механохимическую реакцию. Использование адсорбционно-активных сред открывает также возможность получения частиц твердой фазы весьма малого размера, проактивированных на всю их глубину, в которых, как отмечается в [3], механохимический процесс может начаться по всему их объему, что значительно повысит его эффективность. Не исключено и положительное влияние адсорбционно-активных сред на протекание механохимического процесса, однако здесь необходимо учитывать взаимное влияние среды и внутренней динамики работы аппарата на эффективность изучаемого процесса [36].

Рассмотрим некоторые кинетические закономерности структурных изменений минералов при диспергировании. Используя опубликованные литературные данные и проведя соответствующую их обработку, проследим за кинетикой ОКР и микроискажений при диспергировании касситерита [11, 12] (рис. 3, а), каолинита [37] (рис. 3, б), хлорита [38] (рис. 3, в) и лепидолита [39] (рис. 3, г). Как видно, экспериментальные точки по кинетике микроискажений закономерно укладываются на параболические кривые при диспергировании касситерита, каолинита, хлорита и лепидолита в воде (кривые 2) и на воздухе касситерита и лепидолита (кривые 7). С увеличением времени диспергирования развитие микроискажений замедляется (кривые плавно переходят в область насыщения) и оно протекает симбатно кинетике процесса диспергирования (кривые 1). Ход кинетических кривых для ОКР также характеризуется постепенным замедлением дробления блоков мозаики при диспергировании минералов в воде (кривые 3) и на воздухе (кривые 6). Плавный переход зависимостей $\varepsilon(\tau)$ и $D(\tau)$ в область насыщения свидетельствует о том, что механизм процесса разрушения минералов и природа их механической активации (обусловленной деструкцией кристаллической решетки) в процессе диспергирования остаются неизменными. Построенные в настоящей работе по данным [11, 12, 37—39] зависимости изменения величины микроискажений (кривые 4) и ОКР (кривые 5) от увеличения удельной поверхности при диспергировании в воде показывают, что наблюдается тенденция к пропорциональной зависимости изменения этих величин от роста удельной поверхности минералов (принимая во внимание, что точность метода $\sim 20\%$). Это согласуется с данными [34] о пропорциональной зависимости содержания аморфной фазы от роста удельной поверхности кварца (в значительном диапазоне дисперсности) при диспергировании в воде. Следовательно, экспериментальные данные указывают на то, что процесс механического активирования протекает в одну стадию и развитие дефектности структуры протекает симбатно увеличению степени дисперсности материала. Эта закономерность, наблюдающаяся для разных минералов, говорит об определенной общности их разрушения и механической активации, обусловленных природой процесса разрушения твердых тел.

Автор выражает благодарность Е. Д. Шукину за интерес к работе и обсуждение результатов.

*Институт геологии и геофизики
СО АН СССР, Новосибирск*

*Поступила в редакцию
29/XI 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев В. В. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 6, с. 1411.
2. Ходаков Г. С. Физика измельчения.— М.: Наука, 1972.— 308 с.
3. Болдырев В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ.— Новосибирск: Наука, 1983.— 64 с.
4. Аввакумов Е. Г. Механохимические методы активации химических процессов.— Новосибирск: Наука, 1979.— 256 с.
5. Stokes R. J. In: Fracture and advanced treatise.— N. Y.— London: Acad. Press, 1972, v. 7, p. 153; Fundamental Phenomena in the Materials Sciences.— N. Y.: Plenum Press, 1967, v. 4, p. 151.
6. Parikh N. M. In: Proceedings of the Conference on Non-Fissionable Ceramics.— Washington, 1966, p. 31.
7. Бананов С. С., Бокарев В. П. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1980, т. 16, № 9, с. 1650.
8. Юсунов Т. С., Истомин В. Е. и др. Изв. СО АН СССР, 1983, № 14. Сер. хим. наук, вып. 6, с. 3.
9. Юсунов Т. С. Комбинированные методы при комплексном обогащении полезных ископаемых.— Л.: Наука, 1977, с. 112.
10. Кочегаров Г. Г. В кн.: Тезисы докладов Всесоюз. совещ. «Механохимия неорганических веществ». Новосибирск, 1982, с. 98.
11. Юсунов Т. С. и др. В кн.: Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975, с. 37.
12. Кривошунская Л. М., Юсунов Т. С. В кн.: Физико-химические методы анализа минералов. Новосибирск: Наука, 1977, вып. 315, с. 22.
13. Плишкин Ю. М. ПМТФ, 1962, № 2, с. 95.
14. Финкель В. М. и др. ФММ, 1963, т. 15, № 5, с. 781.

15. Strom R. G., McCarthy K. A. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 4173.
16. Финкель В. М., Куткин И. А. ФММ, 1962, т. 13, № 1, с. 114.
17. Джонстон Т. и др. В кн.: Механизмы упрочнения твердых тел. М.: Metallurgia, 1965, с. 117.
18. Dempster P. B., Ritchie P. D. Nature, 1952, v. 169, N 4300, p. 538.
19. Burton T. G. Trans. Inst. Chem. Engrs., 1966, v. 44, N 196, p. 37.
20. Chandra R. R. Proc. Roy. Soc., 1913, v. 102, p. 640.
21. Dale A. J. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1923—1924, v. 23, p. 211.
22. Касаткин Б. С. Изв. АН СССР. ОН, 1953, № 7, с. 68.
23. Касаткин Б. С., Мовчан Б. А. Изв. АН СССР. ОН, 1956, № 5, с. 151.
24. Финкель В. М., Кротенок П. И. ФММ, 1961, т. 11, № 4, с. 601.
25. Forty A. J. Proc. Roy. Soc., 1957, v. A242, N 1230, p. 392.
26. Judd I. W. Mineral. Mag., 1888, Bd 36, S. 1.
27. Sederholm J. Bl. Comm. Geol. Finlande, 1895, Bd 2, S. 7.
28. Rinne F. Stbl. Min., 1902, S. 262.
29. Joffe A. Ann. Physic, 1906, Bd 20, S. 919.
30. Rose H., Mügge O. Neues Jahrb. Min., 1923, Bd 48, S. 150.
31. Шубников А. В., Цинзерлинг Е. В. Тр. Ломоносовского ин-та геохим., кристаллогр. и минерал., сер. кристаллогр., 1933, вып. 3, с. 5.
32. Christie J. H., Griggs D. T., Carter N. L. J. Geol., 1964, N 4, p. 72.
33. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел.— М.: ИЛ, 1954.
34. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов.— М.: Изд. лит. по строительству, 1972.— 240 с.
35. Андреева Т. А. и др. В кн.: Геохимия докембрийских и палеозойских отложений Сибири. Новосибирск, 1973, с. 144.
36. Коцегаров Г. Г. Коллоидный журн., 1981, т. 43, № 1, с. 29.
37. Лапухова Е. С. и др. Изв. СО АН СССР, 1977, № 8. Сер. хим. наук, вып. 4, с. 110.
38. Лаптева Е. С. и др. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации.— Новосибирск: Наука, 1981.— 88 с.
39. Лапухова Е. С. и др. В кн.: Рентгенография и спектроскопия минералов. Вып. 385, Новосибирск, 1978, с. 49.

G. G. Kochegarov

DESTRUCTION OF THE MECHANICAL ACTIVATE SOLIDS

The nature of fracture and of mechanical activation of inorganic solids in the grinding process is considered. The influence of adsorption of the surface-active medium on the mechanical activation of minerals is studied as well. It is shown that the nature of mechanical activation of solids is conditioned by mechanism of their fracture. The solutions of the surface-active media allow to regulate the disperse and mechanical activation processes. It was found that the destruction mechanism and the nature of mechanical activation of minerals remain invariable.