

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СУБСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2008 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
пр-т академика Коптюга 3, 630090 Новосибирск 90, Россия*

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

**Аннотация.** Рассмотрено влияние адсорбционно-активной среды (вода, водные растворы поверхностно-активных веществ) на формирование субструктуры поверхностного слоя дисперсных частиц при диспергировании минеральных веществ. Показано, что изменение параметров субструктуры, вследствие деформации поверхности частиц при механическом воздействии, вызывает упрочнение их поверхностного слоя. Этим объяснен наблюдаемый эффект масштабного упрочнения частиц с возрастанием их степени дисперсности. Глубина упрочненного слоя частиц при разрушении в адсорбционно-активных средах меньше, чем в атмосфере воздуха. В этом проявляется эффект Ребиндера — понижение прочности твердых тел в адсорбционно-активных средах.

**Ключевые слова:** твердое тело, диспергирование, субструктура, поверхностно-активные вещества.

Структурные особенности поверхности дисперсных материалов определяют их физико-химические и механические свойства. Структуру поверхностных слоев дисперсных частиц можно регулировать, используя адсорбционно-активные среды (ААС). В работе проведено исследование влияния ААС на физико-механические свойства минералов при диспергировании. В качестве основного объекта исследования выбран кварц. Диспергирование проводили на воздухе, и в ААС, в качестве которых использованы дистиллированная вода и водные растворы поверхностно-активных веществ: цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) концентрации  $0,34 \cdot 10^{-4}$ — $2,50 \cdot 10^{-4}$  моль/л, гексилсульфата натрия (ГСН) концентрации  $1,23 \cdot 10^{-4}$ — $9,80 \cdot 10^{-4}$  моль/л и ОП-10 (полиэтиленовые эфиры моно- и диалкилфенолов) концентрации  $1,25 \cdot 10^{-3}$ — $2,50 \cdot 10^{-3}$  масс. %.

Исследование изменения структуры и физико-механических свойств кварца при его диспергировании, а также влияние ААС на изучаемые параметры проводили методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Для определения величины микроискажений кристаллической решетки ( $\epsilon$ ) и параметров областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей — так называемой, тонкой кристаллической

структуры — регистрировали рефлексы двух порядков отражений: (101) и (202). Микроискажения и величину ОКР ( $D$ ) определяли для кристаллографических направлений  $\langle 101 \rangle$  и  $\langle 202 \rangle$ . Расчеты, связанные с нахождением коэффициентов Фурье, выполнены на электронно-вычислительной машине по программе, описанной в [1]. Более подробно методика рентгеновской съемки интерференционных линий образцов кварца и Фурье-анализа профиля рентгеновских дифракционных линий изложена в [2]. Параметры процесса диспергирования описаны в [3].

Результаты расчета параметров тонкой кристаллической структуры кварца, диспергированного в разных средах, представлены в таблице (концентрация поверхностно-активных веществ указана выше). Из всех значений параметров микроискажений и ОКР, полученных для трех концентраций каждого из использованных поверхностно-активных веществ, в таблице приведены их минимальные и максимальные величины. Из таблицы видно, что у кварца, диспергированного на воздухе, величина микроискажений больше, чем у кварца, диспергированного в ААС. Микроискажения кристаллической решетки, обусловленные смещением атомов в пределах локальных потенциальных минимумов, отвечающих равновесным положениям атомов, вызывают в ней внутренние напряжения.

**Таблица 1.** Параметры относительных микроискажений и ОКР кварца, диспергированного в разных средах

Среда	$\varepsilon \cdot 10^4$	$D$ , нм
Воздух	14,0	30
Дистиллированная вода	3,2	63
Водные растворы ЦТАБ, ГСН, ОП-10	6,5—11,5	61—40

В результате релаксации напряжений в кристалле в нем развиваются необратимые структурные изменения, вызывающие дробление ОКР. Как видно из таблицы дробление ОКР тоже развивается более эффективно при диспергировании кварца на воздухе, чем в ААС. Увеличение числа элементов субструктуры и возрастание микроискажений кристаллической решетки диспергированного кварца вызывают разориентировку ОКР [4].

Таким образом, исследование параметров тонкой кристаллической структуры показывает, что при диспергировании кварца поверхностный слой частиц подвергается деструкции, причем при диспергировании на воздухе деструкции подвергается более глубокий поверхностный слой, чем при диспергировании в ААС. Это согласуется с данными автора [5], подробно изучавшего аморфизацию кварца при диспергировании методом дифференциального термического анализа. Необходимо отметить, что аморфизация твердых тел, и в частности кварца, вызвана необратимыми структурными изменениями (деструкцией) в решетке материала при механической обработке [6]. Согласно данным [5] толщина аморфизованного слоя ( $l$ ) на частицах кварца, диспергированного в воде (количество воды 50 мас. % и более) остается постоянной ( $l \approx 20 \text{ \AA}$ ) в значительном диапазоне дисперсности (до удельной поверхности  $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и лишь при дальнейшем увеличении удельной поверхности начинает медленно возрастать. При диспергировании же на воздухе степень аморфизации кварца возрастает уже с начала процесса диспергирования, а толщина аморфного слоя может достигать, в зависимости от времени диспергирования, нескольких сотен ангстремов. То есть при диспергировании на воздухе деструкции подвергается более глубокий (на порядок и более) поверхностный слой частиц, чем при диспергировании в ААС. Корреляция характера структурных изменений (деструкции) поверхностного слоя частиц при диспергировании, обнаруженного

нами рентгеновским методом, с данными о толщине аморфизованного слоя дисперсной фазы показывает, что в ААС необратимые деформации по берегам прорастающей трещины локализуются в более тонком поверхностном слое образующихся частиц, чем при диспергировании в атмосфере воздуха. При этом толщина аморфизованного слоя кварца, диспергированного на воздухе, может на порядок и более превосходить глубину аморфизации кварца, диспергированного в ААС.

Анализируя литературные данные о кинетике развития микроискажений и изменения величины ОКР при диспергировании в атмосфере воздуха и в воде апатита [1], касситерита [7], каолинита, лепидолита и хлорита [8], а также данные об изменении степени кристалличности апатита [9] и структуры слюды [10], можно сделать заключение, что диспергирование на воздухе этих минералов, как и в случае кварца, вызывает пластическое деформирование (аморфизацию) в более глубоком поверхностном слое твердой фазы, чем при диспергировании в воде (заметим, что возможность пластического деформирования кварца при диспергировании рассмотрена в [11]). Отмеченная закономерность уменьшения глубины пластически деформированного поверхностного слоя у разных минералов при диспергировании в ААС свидетельствует об определенной общности процесса разрушения минеральных веществ и влияния на него ААС, обусловленного адсорбционным взаимодействием твердого тела со средой.

Отклонение от совершенной упругости твердых тел, вследствие их неоднородной структуры, наблюдалось на стеклянных волокнах при их адсорбционном взаимодействии со средой. Это отклонение проявлялось в форме упругого последствия, которое развивается в твердом теле после начальной мгновенно-упругой деформации при длительном действии деформирующего усилия. У стеклянных волокон упругое последствие в ААС (имевшее наряду с обратимым и необратимый характер, переходящий в ползучесть) превышало упруго-мгновенную деформацию на величину 7—10% [12]. Необратимый характер упругого последствия также свидетельствует о протекавшей пластической деформации в материале.

При диспергировании твердых тел по мере уменьшения линейного размера  $L$  диспергируемых частиц удельные затраты энергии на их разрушение возрастает, что обычно связывают с масштабным упрочнением — возрастанием прочности частиц с

уменьшением размера, — а механизм масштабного упрочнения остается неясным [5].

Деформация поверхности частиц при диспергировании вызывает упрочнение их поверхностного слоя. Действительно, согласно зависимости скалывающего напряжения  $\tau$  от линейного размера ОКР, полученной в [13]:  $\tau = Ga/2D$  (здесь  $G$  — модуль сдвига,  $a$  — межатомное расстояние в направлении сдвига), скалывающее напряжение обратно пропорционально величине ОКР. При диспергировании твердых тел, когда  $L \gg l$  ( $l$  — толщина упрочненного слоя вследствие его аморфизации), развитие трещины разрушения проходит в основном по неупрочненной области частицы (по ее внутреннему ядру) [14]. В дальнейшем, когда  $L$  становится соизмеримым с  $l$ , вклад упрочненного слоя в механические свойства частицы становится заметным. В предельном случае при  $L \approx 2l$  прочность частицы возрастает до максимального значения. Этим можно объяснить природу масштабного упрочнения материала при диспергировании.

Результаты, полученные в работе, показывают, что максимальные линейные размеры упрочненных по всему объему частиц, полученных в процессе диспергирования в атмосфере воздуха  $L_\theta$ , могут быть значительно больше, чем при диспергировании в ААС  $L_a$ , то есть, возможно соотношение  $L_\theta \gg L_a$ . Это одна из сторон механизма эффекта Ребиндера наряду с изменением электронной структуры химической связи, понижающим энергию ее разрыва, при адсорбционном взаимодействии твердого тела с ААС [15].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кривоуцкая Л.М.* Особенности кристаллической структуры апатитов различного генезиса. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. 1977. 143 с.
2. *Кочегаров Г.Г.* Расчет характеристик тонкой кристаллической структуры диспергированного кварца методом гармонического анализа // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. Вып. 5. № 12. С. 65.
3. *Кочегаров Г.Г.* Некоторые вопросы оптимизации процесса диспергирования // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 4. № 9. С. 23.
4. *Ходаков Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 240 с.
5. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 308 с.

6. *Кочегаров Г.Г.* Технологические аспекты механической активации твердых тел // Тез. Всес. совещания «Механохимия неорганических веществ». Новосибирск, 1982. С. 98.

7. *Кривоуцкая Л.М., Юсупов Т.С.* Определение размеров кристаллитов и микроискажений касситерита методом рентгеновского анализа // Физико-химические методы анализа минералов. Вып. 315. Новосибирск: Наука, 1977. С. 22.

8. *Лантева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981, 88 с.

9. *Колосов А.С., Чайкина М.В., Гордеева Г.И. и др.* Особенности механической активации апатита в воздушной и водной средах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Вып. 4. № 9. С. 38.

10. *Barta R., Bruthans Z.* Thermographic study of activation by vibration grinding // Silicaty. 1962. В. 6. Н. 1. S. 9.

11. *Кочегаров Г.Г.* Деструкция механически активированных твердых тел // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 1. № 2. С. 65.

12. *Асланова М.С., Ребиндер П.А.* Адсорбционные эффекты упругого последствия и ползучести в стеклянных волокнах // Доклады АН СССР. 1954. Т. 96. № 2. С. 299.

13. *Богородский О.В., Уманский Я.С.* Изменение тонкой кристаллической структуры аустенитной марганцевой стали при пластической деформации // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 6. С. 614.

14. *Кочегаров Г.Г.* Природа масштабного упрочнения при диспергировании. Влияние среды // Доклады РАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 324.

15. *Кочегаров Г.Г.* Молекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз при диспергировании кварца // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 2. № 5. С. 39.

---

*Кочегаров Герман Гаврилович* — с.н.с., к.х.н., институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630090, Новосибирск, 90, проспект академика Коптюга, 3; тел./факс: (383) 330-3188, 333-2301; e-mail: lab02@uiggm.nsc.ru, ggkoch@ngs.ru

---

*Kochegarov Herman G.* — candidate of chemical science, senior researcher, Institute of oil-and-gas geology and geophysics it A.A.Trofimuka of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk; e-mail: lab02@uiggm.nsc.ru