

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДЕСТРУКЦИЮ КВАРЦА ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2013 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, пр. академика Коптюга, 3, 63009
Новосибирск 90, Россия
e-mail: ggkoch@ngs.ru*

Поступила в редакцию: 13.10.2012 г.

Аннотация. Исследовано влияние адсорбционно-активной среды на изменение субструктуры (величины кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки) диспергированного кварца. Показано, что тонкий поверхностный слой частиц кварца при диспергировании пластически деформируется, что вызывает деструкцию поверхности дисперсной фазы. Установлено влияние адсорбционно-активной среды на изменение параметров субструктуры диспергированного кварца.

Ключевые слова: диспергирование, кварц, адсорбционно-активная среда, аморфизация.

ВВЕДЕНИЕ

Управление гетерогенными процессами является одной из важных практических задач многотоннажного производства. Эффективность этих процессов зависит как от степени дисперсности компонентов гетерогенной системы, так и от состояния их структурной решетки. Следовательно, одним из способов повышения результативности процессов, протекающих в гетерогенных системах, является получение материала в предельно дисперсном состоянии. Исследованиями школы акад. П. А. Ребиндера было установлено, что интенсифицировать процесс диспергирования твердых тел можно, используя растворы поверхностно-активных веществ, а тонкое диспергирование весьма твердых тел оказывается практически невозможным без участия адсорбционно-активных сред [1]. Установлено также, что в результате механических воздействий изменяются физико-химические свойства твердых тел, а это позволяет значительно ускорить протекание гетерогенных процессов [2, 3]. 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. Од-

нако природа процессов в твердом теле при диспергировании и его активного состояния полностью не раскрыта.

В литературе имеются противоречивые мнения относительно природы процесса разрушения твердых тел. Так, неорганические материалы классифицируются по механизму разрушения как абсолютно хрупкие, полухрупкие и пластичные [4, 5]. В частности, кварц классифицируется как абсолютно хрупкий материал [4], разрушающийся без признаков пластического деформирования. В то же время предполагается, что аморфизация неорганических веществ начинается только при достижении дисперсными частицами критического размера, ограничивающего их дальнейшее дробление [6]. Поэтому возникает необходимость более детального рассмотрения природы разрушения и активного состояния кристаллических твердых тел при диспергировании.

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 [7]. Пластическая деформация перед вершиной трещины, являющейся резким концентратором 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) значительно превышает 100 мкм, а с возрастанием скорости трещин до 600—700 м/с деформация сосредотачивается в тонком поверхностном слое глубиной 20 мкм [8]; глубина проникновения пластической деформации в хлористом натрии при умеренной скорости трещин оказалась равной 20 мкм [9].

Наиболее интенсивно пластическая деформация, вызывающая деструкцию твердого тела, протекает в «инкубационный» период зарождения трещины, при малых скоростях трещин, во время задержки разрушения и в момент начала разрушения [10], что реализуется при механическом диспергировании твердых тел, поскольку нагрузка в этом процессе имеет периодический и импульсный характер [11]. Задержка разрушения может произойти в результате недостаточной величины или продолжительности механической нагрузки либо встречи движущейся трещины с препятствием (двойниками, включениями, межзеренными границами и др.).

При хрупком разрушении деформация локализуется в слоях, на два порядка более тонких, чем при вязком [12]. С понижением температуры процесса разрушения и повышением скорости приложения разрушающей нагрузки локализация деформации также возрастает [13, 14].

Пластически деформироваться при механическом воздействии 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. Сомнение в способности кварца пластически деформироваться возник давно [15], сохранившись до настоящего времени [4]. Считалось, что кварц при температурах, не сильно отличающихся от комнатной, проявляет хрупкие свойства [16]. Однако впервые возможность пластического деформирования кварца под нагрузкой при комнатной температуре была изучена А. В. Шубниковым в [17], где описано двойникование кварца в трех гексантах под действием статической нагрузки по дофинейскому закону для граней (1010), (1011), (1101), (0001), (1120), а модель идеального механического двойника состоит из двенадцати тригональных монокристалльных призм, сложенных вместе в гексагональную призму (при распространении давления из центра кристал-

ла во все стороны по радиусам). Механизм пластического деформирования кварца под действием механической нагрузки описан как возможная трансляция части атомов кристаллической решетки по плоскостям призмы [17].

Пластическая деформация, развивающаяся на поверхности излома, вызывает дробление блоков и увеличение микроискажений в структурной решетке [18]. Поэтому при диспергировании твердых тел изменяются параметры их кристаллической решетки — увеличиваются микроискажения и уменьшаются блоки когерентного рассеяния. Рентгеновский метод позволяет количественно оценить эти параметры. Оценку размера кристаллитов можно провести уже по виду интерференционной картины поликристаллических образцов. Исследование субструктуры по дифракционному уширению рефлекса дает возможность определить рентгеновским методом величины кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки.

Цель данной работы — исследование влияния адсорбционно-активных сред (ААС) на изменение структуры кварца при диспергировании.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диспергирование проводили в воздушной среде, а в качестве ААС использованы дистиллированная вода и водные растворы поверхностно-активных веществ: цетилтриметиламмоний бромида (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.%. Диспергирование проводилось на центробежно-шаровой лабораторной мельнице «Pulverisette-7» (ФРГ). Параметры процесса диспергирования кварца и анализ результатов по изменению его степени дисперсности описаны в [19, 20], где показано, что в ААС диспергирование кварца проходит более интенсивно, чем в воздушной среде. Аналогичный вывод можно сделать и по результатам, полученным в [21].

Исследование изменений степени совершенства кристаллической структуры дисперсной фазы кварца проводили методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Рентгеновская съемка интерференционных линий исследуемых образцов проводилась на дифрактометре УРС-50ИМ на монохроматизированном CuK_α -излучении. В качестве эталона использовался хорошо окристаллизованный синтетический кварц. Для снятия напряжений в эталоне он под-

вергался отжигу с последующим медленным охлаждением. С целью учета влияния инструментального уширения эталонный и исследуемые образцы снимались в одинаковых геометрических условиях. Для определения дисперсности областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей и микроискажений кристаллической решетки (ϵ) регистрировали рефлексы двух порядков отражений: (101) и (202). Величину ОКР (D) и микроискажений 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 [22], где указана теоретическая величина ошибки для микроискажений и ОКР: $\Delta\epsilon \approx \pm 0.3 \cdot 10^{-5}$ при $D=50$ нм, $\Delta D \leq \pm 0.85$ нм, а также обосновано применение метода Фурье-анализа для определения степени совершенства кристаллической структуры минералов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета параметров тонкой кристаллической структуры кварца, диспергированного в разных средах, представлены в табл. 1 (концентрация поверхностно-активных веществ указана выше). Для трех концентраций растворов каждого из поверхностно-активных веществ, использованных в эксперименте, в таблице приведены минимальные и максимальные значения рассчитанных величин относительных микроискажений и ОКР. Из таблицы видно, что у кварца, диспергированного на воздухе, величина микроискажений больше, чем у кварца, диспергированного в ААС. Микроискажения кристаллической решетки, вызванные смещением атомов в пределах локальных потенциальных минимумов, отвечающих равновесным положениям, вызывают в ней внутренние напряжения. Вследствие релаксации напряжений в решетке кристалла развиваются необратимые структурные изменения, которые вызывают, в частности, дробление ОКР. Согласно результатам, представленным в таблице, дробление ОКР также развивается более эффективно при диспергировании кварца на воздухе, чем в ААС. Возрастание микроискажений кристаллической решетки и увеличение числа элементов субструктуры диспергированного кварца сопровождается разориентировкой ОКР [23].

Приведенные в данной работе экспериментальные результаты по изменению параметров субструктуры кварца, диспергированного в разных средах, и рассмотренные выше литературные

Таблица 1. Параметры относительных микроискажений (ϵ) и ОКР (D) кварца, диспергированного в разных средах

Среда	$\epsilon \cdot 10^4$	D , нм
Воздух	14.0	30
Дистиллированная вода	3.2	63
Водные растворы:		
ЦТАБ	6.5—11.6	61—40
ГСН	5.5—7.4	58—60
ОП — 10	4.6—7.8	48—54

данные о возможности его пластического деформирования позволяют заключить, что при диспергировании происходит деструкция поверхностей разрушения материала вследствие развития пластических деформаций в области локализации наивысших напряжений [24], характеризующейся, согласно теории упругости, быстрым убыванием поля упругих напряжений в окрестности локализации сдвига. Следовательно, наблюдаемое усложнение субструктуры кристаллической решетки диспергированного кварца, развивающееся в результате необратимой деформации в его структуре, проходит в основном в поверхностном слое дисперсной фазы (в локализованной области по берегам развивающихся трещин). К такому выводу приводят и результаты работы [25], в которой показано, что если с рентгеноаморфных частиц дисперсной фазы кварца травлением в кислоте снять аморфный слой, то у них вновь обнаруживается кристаллическое ядро, а глубина аморфного слоя кварца, полученного диспергированием на воздухе, превосходит глубину этого слоя, образующегося при диспергировании в ААС. Очевидно, что деструкция кристаллической решетки при ее деформации на поверхности скола носит необратимый характер в процессе разрушения твердого тела вследствие протекающей пластической деформации. Пластическая деформация, приводящая 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, возрастания микроискажений, дробления блоков, увеличения угла разориентировки и т. п.) поверхности частиц диспергированного материала и образованию в нем спектра дефектов, обуславливает изменение его

физико-химических и механических свойств. Пластическое деформирование в тонких поверхностных слоях хрупких материалов, наблюдающееся уже при единичном акте разрушения, в еще большей степени имеет место в процессе их диспергирования в мельницах с характерной для них периодичностью механического воздействия и разнообразием видов напряженного состояния материалов вследствие различной величины и направления сил, под действием которых разрушается материал.

Полученные нами результаты согласуются с данными работы [3], где показано, что если толщина аморфизованного слоя на частицах кварца, диспергированного на воздухе, может достигать нескольких сотен ангстремов (с увеличением времени диспергирования), то у кварца, диспергированного в воде, толщина аморфизованного слоя остается постоянной, равной примерно двадцати ангстремам, в значительном диапазоне дисперсности (до $50 \text{ м}^2/\text{г}$) и лишь при дальнейшем увеличении удельной поверхности начинает медленно возрастать.

Об аморфизации кварца при диспергировании в воде свидетельствуют и результаты рентгенографических исследований фракций, полученных в процессе его самоистирания в кварцевом барабане инерционной мельницы. Из данных (любезно предоставленных Т. С. Юсуповым) табл. 2 следует, что тонкие фракции минерала, полученные самоизмельчением, существенно различаются по интенсивности рентгеновских рефлексов в сравнении с рефлексами исходной фракции (здесь I — относительная интенсивность рефлексов; d — межплос-

костные расстояния). Видно, что наибольшие изменения интенсивности рефлексов регистрируются у фракции — 1 мкм, их интенсивность снизилась на 18—66 %, а отдельные рефлексы вообще пропали. Все это в значительной мере связано с аморфизацией поверхности частиц. Аморфная структура поверхности минерала способствует интенсификации его гидратации и адсорбционному взаимодействию с флотореагентом. Полученные результаты представляют интерес при решении ряда технологических задач.

Однако аморфизация поверхности скола протекает неоднородно вследствие, как отмечалось выше, изменения скорости роста трещин в неоднородном поле напряжений. С увеличением времени диспергирования увеличение дисперсности материала замедляется вследствие увеличения в этом процессе и преобладания в конечном счете режима трения. Однородность аморфизации поверхности частиц должна возрастать, 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. Увеличение числа контактов между частицами в этом случае повышает сопротивление дисперсной системы удару

Таблица 2. Рентгенографический анализ частиц кварца, полученных самоистиранием

Исходный, мм		Фракция, мкм					
- 0,14		- 10 + 5		- 5 + 1		- 1	
I	$d \cdot 10^{-7}$	I	$d \cdot 10^{-7}$	I	$d \cdot 10^{-7}$	I	$d \cdot 10^{-7}$
73	4.29	63	4.29	60	4.28	39	4.28
46	1.824	45	1.822	43	1.823	25	1.823
36	1.378	31	1.378	29	1.377	17	1.378
35	1.545	35	1.546	31	1.546	17	1.545
31	2.29	24	2.29	24	2.29	15	2.29
21	2.137	21	2.135	20	2.135	11	2.135
4	1.422	2	1.422	1	1.420	-	-

[3], в результате чего все бóльшая часть механической энергии расходуется на пластическую деформацию, повышая выход аморфной фазы у дисперсного материала.

ВЫВОДЫ

Таким образом, необходимо различать два основных явления, развивающихся в твердом теле при диспергировании, которые определяют природу процесса разрушения и активного состояния дисперсной фазы: увеличение межфазной поверхности материала и искажение его кристаллической структуры (особенно на поверхности разрушения) вследствие пластической деформации, протекающей в структурной решетке твердого тела и вызывающей его аморфизацию, под действием внешних нагрузок. Искажение структурной решетки вызывает изменение физико-химических свойств материала. Аморфизованная структура кварца проявляется в усложнении субструктуры поверхности дисперсных частиц, а аморфная фаза находится в метастабильном состоянии. Вследствие этого повышается реакционная способность материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П. А., Щукин Е. Д.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 1. С. 3.
2. *Болдырев В. В.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 6. С. 1411.
3. *Ходаков Г. С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
4. *Stokes R. J.* Fracture and advanced treatise / Ed. by Liebowits H. N.Y.— London: Acad. Press, 1972. V. 7. P. 153.
5. *Parikh N. M.* Proceedings of the conference on non-fissionable ceramics / Ed. by Freese F. Washington, 1966. P. 31.
6. *Бацанов С. С., Бокарев В. П.* // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 16. № 9. С. 1650.
7. *Плишкин Ю. М.* // ПМТФ. 1962. № 2. С. 95.
8. *Финкель В. М.* // ФММ. 1963. Т. 15. № 5. С. 781.
9. *Strom R. G., McCarthy K.A.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4173.
10. *Финкель В. М., Куткин И. А.* // ФММ. 1962. Т. 13. № 1. С. 114.
11. *Болдырев В. В.* Экспериментальные методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1983.
12. *Касаткин Б. С., Мовчан Б. А.* // Изв. АН СССР. ОТН. 1956. № 5. С. 151.
13. *Финкель В. М., Кротенок П. И.* // ФММ. 1961. Т. 11. № 4. С. 601.
14. *Forty A. J.* // Proc. Roy. Soc. 1957. V. A242. N. 1230. P. 392.
15. *Judd I. W.* // Mineral. Mag. 1888. Bd. 36. S. 1.
16. *Rose H., Mügge O.* // Neues Jahrb. Min. 1923. Bd. 48. S. 150.
17. *Шубников А. В., Цинзерлинг Е. В.* // Тр. Ломоносовского ин-та геохим., кристаллогр. и минерал. Сер. кристаллография. 1933. Вып. 3. С. 5.
18. *Касаткин Б. С.* // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 7. С. 68.
19. *Кочегаров Г. Г.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 1. С. 29.
20. *Кочегаров Г. Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 4. № 9. С. 23.
21. *Лантева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981.
22. *Кривоуцкая Л. М.* Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. 1977.
23. *Ходаков Г. С.* Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972.
24. *Надаи А.* Пластичность и разрушение твердых тел. М.: ИЛ, 1954.
25. *Кочегаров Г. Г.* // Доклады РАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 324.

Кочегаров Герман Гаврилович — к. х. н., с. н. с., Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН; тел.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru

Kochegarov German G. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS; tel.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru