

ИЗМЕНЕНИЕ СУБСТРУКТУРЫ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ МИНЕРАЛОВ. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

© 2016 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, пр. акад. Коптюга, 3,
630090 Новосибирск,
e-mail: ggkoch@ngs.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

Аннотация. Проведено исследование влияния адсорбционно-активной среды на субструктуру (величину кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки) диспергированных минералов. Обнаружена общая закономерность во влиянии адсорбционно-активной среды на изменение структуры минералов при диспергировании. Показано, что адсорбционно-активная среда позволяет не только интенсифицировать процесс диспергирования минералов, но и влияет на изменение параметров субструктуры дисперсной фазы.

Ключевые слова: диспергированные минералы, субструктура, адсорбционно-активная среда.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что физико-химические и механические свойства твердых тел непосредственно связаны с характером дефектов реальной кристаллической структуры, топографией их на поверхности и распределением в объеме материала. При изучении прочности и других физико-механических свойств твердого тела все чаще обращаются к изучению таких несовершенств структуры, как микроискажения кристаллической решетки и дисперсность областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей — так называемой тонкой кристаллической структуры.

Процессы деформации и разрушения твердых тел приводят к развитию новых поверхностей раздела и искажению кристаллической структуры материалов. Исходя из представлений физико-химической механики, наиболее перспективным путем, приближающимся к оптимальному, следует считать процесс механического воздействия, основанный на применении адсорбционно-активных сред. Использование адсорбционно-активных сред (ААС) позволяет интенсифицировать процесс разрушения материалов [1]. Изучению закономерностей изменения механических свойств твердых тел под действием ААС, в частности адсорбционного понижения прочности твердых тел (эффекта Ребиндера), посвящено множество исследований, однако в них не уделялось достаточного внимания

влиянию понизителей прочности на развитие несовершенств кристаллической структуры твердых тел в результате их деформации и разрушения (см., например, сборник [2]).

При диспергировании твердых тел происходит деструкция их структурной решетки вследствие развития пластических деформаций в области локализации напряжений на дефектах структуры и по берегам прорастающей трещины. Искажение кристаллической структуры приводит к изменению физико-химических свойств конечных продуктов, что связано с образованием дефектной структуры в решетке материалов при диспергировании. Состояние структурной решетки зависит от вида и интенсивности механического воздействия, а также может быть обусловлено составом среды, используемой в процессе диспергирования. Следовательно, структурные особенности дисперсных материалов в значительной степени определяют их физико-химические свойства. Таким образом, процесс диспергирования твердых тел определяется в своей основе двумя факторами, протекающими при разрушении материалов: увеличением их межфазной поверхности в результате развития новых поверхностей раздела и изменением кристаллической структуры. В совокупности эти параметры имеют фундаментальный характер во многих природных и современных технологических процессах, оказывая определяющее влияние на протека-

ние гетерогенных взаимодействий в тонкодисперсных и нанокристаллических системах.

В настоящей работе проведено исследование изменения субструктуры минералов при диспергировании и рассматривается влияние ААС на эти изменения в кристаллической решетке кварца и флюорита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диспергирование кварца проводили на центробежно-планетарной шаровой мельнице М-3 с агатовыми шарами и футеровкой из агата. Диспергирование осуществлялось в воздушной среде, а в качестве адсорбционно-активной среды для этих минералов (с характерной для них гидрофильной поверхностью) использовалась дистиллированная вода [3]. Для нее центрами адсорбции на поверхности кварца являются кислород и кремний при взаимодействии с атомами соответственно водорода и кислорода молекул воды, а на поверхности флюорита центрами адсорбции для атомов кислорода и водорода молекул воды являются соответственно кальций и фтор. Подробнее описание процесса диспергирования материалов дано в [4].

Исследование влияния ААС на изменение степени совершенства кристаллической структуры дисперсной фазы минералов проводили методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Для определения параметров тонкой кристаллической структуры (микроискажений кристаллической решетки (ϵ) и дисперсности ОКР) исследуемых образцов регистрировали рефлексы двух порядков отражений. Величину ОКР (D) и микроискажений определяли для этих кристаллографических направлений. Расчеты, связанные с нахождением коэффициентов Фурье, выполнены на электронно-вычислительной машине по программе, описанной в [5], где указана и 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. Подробнее методика рентгеновской съемки интерференционных линий исследуемых образцов и Фурье-анализа профиля рентгеновских дифракционных линий изложены в [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние ААС на кинетику процесса диспергирования кварца и на кинетику развития микроискажений и дисперсности ОКР в его кристаллической структуре при диспергировании показано на рис. 1. Рисунок отражает специфичное влияние ААС на процессы диспергирования и на эволюцию кри-

сталлической решетки кварца с увеличением его степени дисперсности. Исследование показывает, что кинетика процесса диспергирования кварца в разных средах характеризуется кривыми с монотонным возрастанием его удельной поверхности и с последующим выходом кривых на плато. При этом увеличение степени дисперсности кварца (S) при диспергировании с использованием ААС (кривая 1) протекает, как и следовало ожидать, значительно более эффективно, чем возрастание его дисперсности со временем в рассматриваемом процессе в воздушной среде (кривая 2). Степень дисперсности кварца, диспергированного в течение 120 минут в ААС, превышает его дисперсность, полученную за это же время на воздухе, в 3.8 раза.

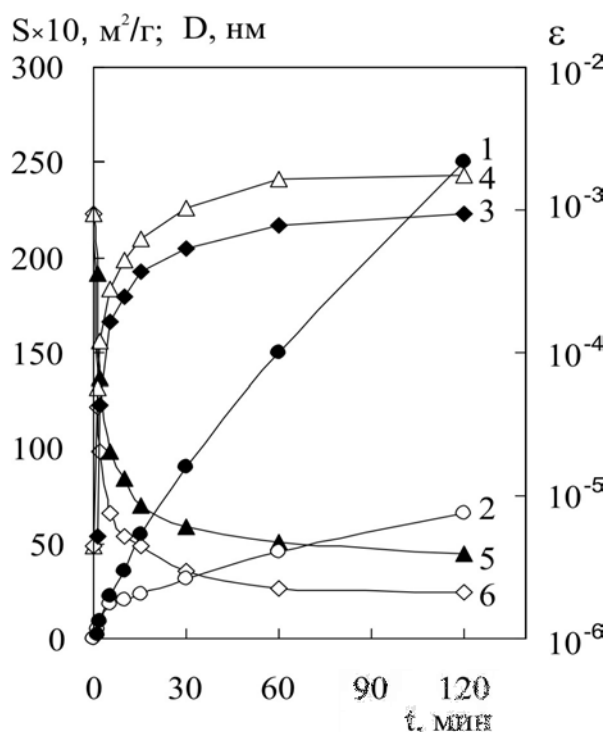


Рис. 1. Кинетика диспергирования S кварца в воде (1) и на воздухе (2); кинетика развития при диспергировании кварца: микроискажений ϵ в воде (3) и на воздухе (4) и дисперсности ОКР D в воде (5) и на воздухе (6)

Анализ полученных результатов показывает, что параметры тонкой кристаллической структуры, характеризующие неупругие деформации, протекающие при диспергировании материала, определяются условиями процесса диспергирования. Состав среды, в которой проводится процесс диспергирования, также оказывает влияние на структурные параметры решетки материала. Кинетические кривые, характеризующие процессы эволюции относительных микроискажений и дисперс-

ности ОКР в кристаллической решетке кварца, показывают, что при диспергировании на воздухе увеличение микроискажений (*кривая 4*) протекает более интенсивно, чем при диспергировании в ААС (*кривая 3*). Микроискажения в структурной решетке материала нарушают дальний порядок, в ней образуются напряженные межатомные связи, которые разрываются в поле действующих напряжений и увеличивают дисперсность кристаллитов. При этом закономерно, что более интенсивный рост микроискажений при диспергировании на воздухе способствует более эффективному развитию дисперсности ОКР при диспергировании на воздухе (*кривая 6*), чем в ААС (*кривая 5*). И уже с начала процесса диспергирования развитие микроискажений и дисперсность кристаллитов при диспергировании на воздухе идет интенсивнее, чем при диспергировании в ААС.

Ход кинетических кривых, характеризующих развитие микроискажений и дисперсности кристаллитов в структурной решетке, отражает сначала интенсивный рост этих параметров, а после тридцатиминутного диспергирования замедление протекающих процессов. Экспериментальные результаты показывают, что величина микроискажений и дисперсности ОКР в кристаллической решетке кварца, диспергированного на воздухе и в ААС, различается приблизительно в два раза и при диспергировании на воздухе микроискажения в структурной решетке накапливаются более интенсивно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ААС способствует более эффективной релаксации нарастающих микронапряжений в кристаллической решетке дисперсных частиц материала вследствие увеличения дисперсности ОКР. То есть при механическом воздействии в ААС накопление в кристаллической решетке кварца локальных структурных микронапряжений под действием внешних нагрузок затрудняется.

Кинетических кривые, отражающие развитие микроискажений и дисперсности ОКР в кристаллической решетке флюорита (рис. 2), аналогичны по своему характеру ходу этих зависимостей, наблюдаемых у кварца. С увеличением времени механической обработки наблюдаемое увеличение микроискажений (характеризующих уровень микронапряжений [7]) в структурной решетке флюорита, как и у кварца, идет более интенсивно на воздухе (*кривая 1*), чем в воде (*кривая 2*). Дисперсность кристаллитов у флюорита также развивается более интенсивно на воздухе (*кривая 4*), чем в воде (*кривая 3*). То есть у флюорита, как и у кварца, в ААС

релаксация накапливающихся микроискажений в кристаллической решетке проходит более эффективно (дисперсность ОКР возрастает при меньших напряжениях в их структуре), чем на воздухе.

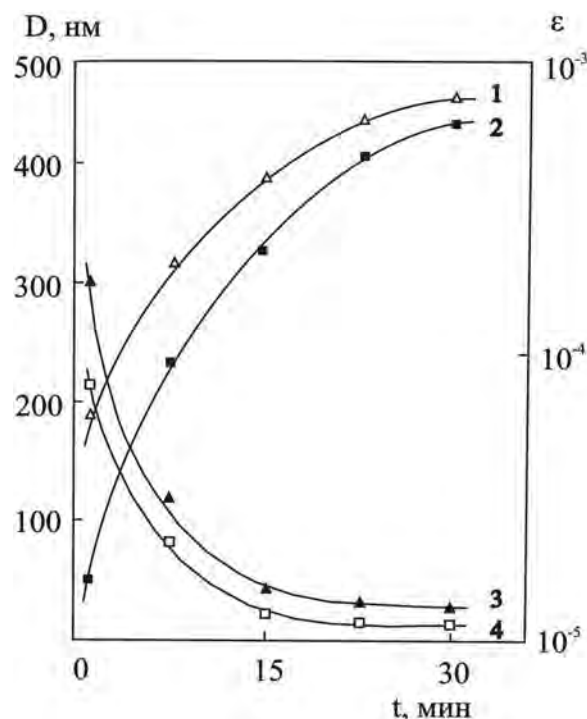


Рис. 2. Кинетика развития микроискажений ϵ (1, 2) и дисперсности ОКР D (3, 4) при диспергировании флюорита в воде (2, 3) и на воздухе (1, 4)

Анализ литературных данных (проведенный нами в [8]) по кинетике развития микроискажений и величины ОКР в кристаллической решетке при диспергировании на воздухе и в воде апатита [5], касситерита [9], каолинита, лепидолита и хлорита [10], а также данных об изменении степени кристалличности апатита [11] и структуры слюды [12] также показал, что диспергирование этих минералов вызывает более интенсивное увеличение микроискажений и дисперсности кристаллитов на воздухе, чем в воде, как и в нашем случае с кварцем и флюоритом. Формирующееся усложнение тонкой кристаллической структуры минералов в процессе диспергирования, развивается в результате необратимых (пластических) деформаций в их кристаллической структуре под действием внешних напряжений, и проходит в основном в локализованной области на поверхности дисперсных частиц [13], ограниченной окрестностью локализации сдвига [14] при прорастании трещины разрушения.

Таким образом, у всех исследованных минералов (обладающих хрупкими свойствами) наблюда-

ется накопление в их кристаллической решетке микроискажений и увеличение дисперсности кристаллитов, свидетельствующее о протекающих необратимых процессах в их структуре вследствие пластического деформирования (характерного для всех типов твердых тел [15, 16]) тонких слоев на поверхности дисперсной фазы при прорастании трещины разрушения [13]. Следовательно, можно полагать, что пластическое деформирование тонкого слоя твердых тел в устье растущих трещин является их характерным свойством.

Отклонение от совершенной упругости твердых тел, вследствие неоднородности структуры, наблюдалось ранее и на стеклянных волокнах при их адсорбционном взаимодействии со средой [17]. Такое отклонение проявлялось в форме упругого последействия, которое развивается в твердом теле после начальной мгновенно-упругой деформации при длительном действии деформирующего усилия. У стеклянных волокон упругое последействие в ААС (имевшее наряду с обратимым и необратимый характер с переходом в область ползучести) превышало упруго-мгновенную деформацию на величину 7—10 % [17]. Необратимый характер упругого последействия, наблюдавшийся при напряжениях уже около 60 % прочности волокон, также свидетельствует о протекавшей неупругой деформации в этом хрупком материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наблюдающаяся закономерность по влиянию ААС на неупругую (пластическую) деформацию и, как следствие, на субструктуру разных минералов, диспергированных в этой среде, свидетельствует об определенной общности процесса разрушения минеральных веществ и влияния на него ААС, обусловленного адсорбционным взаимодействием минералов с молекулами среды. Проведенное исследование показывает, что использование ААС при диспергировании твердых тел позволяет не только интенсифицировать этот

процесс, но и регулировать субструктуру поверхностных слоев дисперсной фазы, изменяя ее физико-химические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. // *Успехи физ. наук*, 1972, т. 108, № 1, с. 3.
2. *Чувствительность механических свойств к действию среды* / Под ред. Щукина Е. Д. Москва, Мир, 1969, 352 с.
3. Ребиндер П. А. // *Труды IV Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии*. Ленинград, НХТИ НТО ВСНХ, 1925, вып. 20, с. 95.
4. Кочегаров Г. Г., Пантюкова Л. П., Юсупов Т. С. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1979, вып. 3, № 7, с. 67.
5. Кривоуцкая Л. М. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1977.
6. Кочегаров Г. Г. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1978, вып. 5, № 12, с. 65.
7. Богородский О. В., Уманский Я. С. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1956, т. 20, № 6, с. 614.
8. Кочегаров Г. Г. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1986, вып. 1, № 2, с. 65.
9. Кривоуцкая Л. М., Юсупов Т. С. // *Физико-химические методы анализа минералов*, 1977, вып. 315, Новосибирск, Наука, с. 22.
10. Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. *Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации*. Новосибирск, Наука, 1981, 87 с.
11. Колосов А. С., Чайкина М. В., Гордеева Г. И. и др. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1981, вып. 4, № 9, с. 38.
12. Barta R., Bruthans Z. // *Silicaty*, 1962, В. 6, Н. 1, р. 9.
13. Кочегаров Г. Г. // *Доклады РАН*, 2001, т. 376, № 3, с. 324.
14. Надаи А. *Пластичность и разрушение твердых тел*. Москва, ИЛ, 1954, 644 с.
15. Кочегаров Г. Г. // *Доклады РАН*, 1996, т. 350, № 2, с. 187.
16. Кочегаров Г. Г. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 3, с. 283—287.
17. Асланова М. С., Ребиндер П. А. // *Доклады АН СССР*, 1954, т. 96, № 2, с. 299.

CHANGING MINERALS SUBSTRUCTURE DISPERSED. INFLUENCE OF ENVIRONMENT

©2016 G. G. Kochegarov

*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS
Academic Koptug av., 3, 630090 Novosibirsk, Russia
e-mail: ggkoch@ngs.ru*

Received 10.11.2015

Abstract. The effect of adsorption-active environment on the substructure (crystallite value and microdistortions lattice) dispersed minerals it was investigated. The general pattern is found in the effect of adsorption-active environment to change the structure of minerals by dispersing. It was shown that the adsorption-active environment not only allows to intensify the process of dispersion of minerals, but also affect the change in the parameters of the substructure of the dispersed phase.

Keywords: dispersed minerals, substructure, adsorption-active environment.

REFERENCES

1. Rebinder P. A., Shchukin E. D. *Uspekhi fiz. nauk*, 1972, vol. 108, no. 1, p. 3.
2. *Chuvstvitel'nost' mekhanicheskikh svoistv k deistviyu sredy* [Environment-sensitive mechanical behavior to the action]. / Russ. ed.: Shchukin E. D., Moscow, Mir Publ., 1969, 352 p.
3. Rebinder P. A. *Trudy IV Mendeleevskogo s'ezda po chistoi i prikladnoi khimii*. Leningrad, NKhTINTO VSNKh Publ., 1925, iss. 20, p. 95.
4. Kochegarov G. G., Pantyukova L. P., Yusupov T. S. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk*, 1979, iss. 3, no. 7, p. 67.
5. Krivoputskaya L. M. Dis. ... kand. geol.-min. nauk. Novosibirsk, In-t geologii i geofiziki SO AN SSSR Publ., 1977.
6. Kochegarov G. G. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk*, 1978, iss. 5, no. 12, p. 65.
7. Bogorodskii O. V., Umanskii Ya.S. *Izv. AN SSSR. Ser. fiz.*, 1956, vol. 20, no. 6, p. 614.
8. Kochegarov G. G. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk*, 1986, iss. 1, no. 2, p. 65.
9. Krivoputskaya L. M., Yusupov T. S. *Fiziko-khimicheskie metody analiza mineralov*, 1977, iss. 315, Novosibirsk, Nauka Publ., p. 22.
10. Lapteva E. S., Yusupov T. S., Berger A. S. *Fiziko-khimicheskie izmeneniya sloistykh silikatov v protsesse mekhanicheskoi aktivatsii* [Physical and chemical changes of phyllosilicates during mechanical activation]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1981, 87 p.
11. Kolosov A. S., Chaikina M. V., Gordeeva G. I. i dr. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk.*, 1981, iss. 4, no. 9, p. 38.
12. Barta R., Bruthans Z. *Silicaty*, 1962, B. 6, H. 1, p. 9.
13. Kochegarov G. G. *Doklady RAN*, 2001, vol. 376, no. 3, p. 324.
14. Nadai A. *Plastichnost' i razrushenie tverdykh tel* [Theory of flow and fracture of solids]. Moscow, IL Publ., 1954, 644 p.
15. Kochegarov G. G. *Doklady RAN*, 1996, vol. 350, no. 2, p. 187.
16. Kochegarov G. G. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 283—287. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_010.pdf
17. Aslanova M. S., Rebinder P. A. *Doklady AN SSSR*, 1954, vol. 96, no. 2, p. 299.

Кочегаров Герман Гаврилович — к. х. н., с. н. с.,
Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН;
тел.: +7(383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru

Kochegarov German G. — Cand. Sci. (Chem.), Senior
Researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and
Geophysics SB RAS; ph.: +7(383) 3303188; e-mail: gg-
koch@ngs.ru