

**ФМ**

Г. С. ХОДАКОВ

**Ф**изика  
измельчения

**БИ**

**Ф**изико-  
**М**атематическая  
**Б**iblioteca  
**И**нженера

---

Г. С. ХОДАКОВ

# ФИЗИКА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1972

530.1

X-69

УДК 532.6

**Физика измельчения.** Г. С. Х о д а к о в, монография, Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1972 г.

Изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований механического измельчения неорганических твердых тел до частиц микронных и субмикронных размеров. Рассмотрены влияние внешней среды на процесс получения высокодисперсных порошков, изменение кристаллической структуры малых частиц и возникающие в связи с этими изменениями механохимические явления. В монографии показано, как по мере уменьшения размеров частиц растет влияние физико-химического их взаимодействия с внешней средой, пластического деформирования и масштабного упрочнения на кинетику и энергетику процесса измельчения.

Механическое измельчение твердых тел с целью их дальнейшей технологической переработки является одним из самых распространенных в промышленности процессов. Исследования механики измельчения, физического состояния и физико-химических свойств дисперсных порошков вызваны запросами практики и имеют своей целью повышение эффективности технологических процессов.

Рис. 94. Табл. 22. Библ. 266 назв.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	5
<b>Г л а в а I. Основные способы механического измельчения и дисперсионного анализа твердых тел . . . . .</b>	<b>8</b>
§ 1. Машины для измельчения порошков . . . . .	8
§ 2. Разделение частиц по размерам . . . . .	18
§ 3. Введение в дисперсионный анализ порошков . . . . .	23
<b>Г л а в а II. Взаимодействие твердых тел со средой в про- цессе их механического диспергирования . . . . .</b>	<b>42</b>
§ 1. Действие среды на прочность и пластичность твердых тел . . . . .	42
§ 2. Влияние среды на процесс диспергирования . . . . .	53
§ 3. Агрегация и дезагрегация высокодисперсных твер- дых частиц при их измельчении . . . . .	75
§ 4. Самопроизвольное диспергирование молекулярно- плотных агрегатов . . . . .	92
<b>Г л а в а III. Особенности хрупкого разрушения твердых тел малых размеров . . . . .</b>	<b>99</b>
§ 1. Изменение кристаллической структуры частиц при измельчении . . . . .	100
§ 2. Механизм хрупкого разрушения малых частиц . . . . .	119
<b>Г л а в а IV. Закономерности измельчения . . . . .</b>	<b>135</b>
§ 1. Основные определения и параметры процесса . . . . .	135
§ 2. Уравнение кинетики измельчения . . . . .	149
§ 3. Экспериментальный анализ уравнения измельчения . . . . .	162
<b>Г л а в а V. Физико-химические свойства измельченных порошков . . . . .</b>	<b>182</b>
§ 1. Влияние уменьшения размеров частиц и деструкции их поверхностных слоев на растворимость порошков . . . . .	182
§ 2. Механохимическая диссоциация неорганических твердых тел . . . . .	211

§ 3. Энергетическое состояние твердой фазы, аморфизованной при измельчении . . . . .	227
§ 4. Особенности сорбции газов и паров на тонкоизмельченных порошках . . . . .	247
<b>Г л а в а VI. Реакционная способность свежеобразованных при измельчении поверхностей твердых тел . . . . .</b>	<b>260</b>
§ 1. Сорбция газов в процессе измельчения порошков . . . . .	261
§ 2. Диссоциация жидкостей на свежеобразованных поверхностях . . . . .	275
§ 3. О природе механохимических реакций . . . . .	287
<b>Литература . . . . .</b>	<b>298</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Диспергирование твердых тел — их измельчение до частиц малых размеров — осуществляется с целью повышения скорости гетерогенных процессов. В большинстве случаев практическое использование твердых материалов в гетерогенных и твердофазных реакциях без их предварительного измельчения вообще невозможно. Поскольку почти все применяемые промышленностью материалы в обычных условиях находятся в твердом состоянии, измельчение является одной из основных операций их переработки. Известны различные способы получения твердых тел в дисперсном состоянии, из них наиболее простым, экономичным и, вследствие этого, наиболее распространенным является механическое измельчение.

В настоящее время мировое производство порошков достигает миллиарда тонн в год. На это затрачивается около 10% всей вырабатываемой электроэнергии. Несколько миллионов тонн высококачественной стали расходуется ежегодно на изготовление мелющих тел. Измельчение применяют в таких многотоннажных отраслях промышленности, как горнорудная, цементная, стекольная, пищевая, и в производстве металлокерамики, ферритовых изделий, твердых топлив для реактивных двигателей, взрывчатых веществ, ядерных тепловыделяющих элементов, лекарственных порошков, ядов и др.

В зависимости от природы материала и характера его использования к измельчению предъявляют разнообразные, но, чаще всего, вполне конкретные требования по дисперсности, чистоте, сохранности и др. В большинстве случаев ставится задача получения возможно более тонких порошков при условии, однако, ограничения затрат энергии и времени. Все это привело к необходимости исследования закономерностей процесса измельчения и свойств порошков, а также потребовало развития методов

их дисперсионного анализа. Цель научных работ в области измельчения твердых тел состоит в определении условий и разработке способов их наиболее рационального диспергирования и применения.

Первые попытки научно обоснованного анализа процесса измельчения принадлежит Риттингеру (1867 г.) [1] и Кикку (1885 г.) [2]. С того времени появилось множество публикаций, посвященных этой теме. Интерес к измельчению особенно возрос в последние десятилетия в связи с резким расширением производства и потребления порошков и новыми техническими возможностями увеличения их дисперсности. Однако к началу нашего исследования (1958 г.) почти не имелось работ, которые рассматривали бы этот процесс с позиций физики и физической химии, с учетом изменения механических свойств твердых тел под влиянием взаимодействия с жидкостями и газами.

В процессе диспергирования можно усмотреть два основных этапа. Первый — разрушение частиц внешней силой, прилагаемой обычно к их совокупности. Второй — агрегация частиц, как самопроизвольная, так и вызванная внешними сжимающими усилиями. Изучение диспергирования связано, следовательно, с проблемой прочности твердого тела и проблемой агрегативной устойчивости, рассматриваемой физико-химией дисперсных систем и поверхностных явлений. Оба процесса — разрушение и агрегация — существенным образом зависят от природы внешней среды и условий ее взаимодействия с частицами. Для дисперсных систем вследствие относительно очень развитой поверхности-раздела фаз влияние среды особенно велико.

Наряду с диспергированием и агрегацией при измельчении, как и при всяком другом виде механической обработки, происходит изменение кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц. Их исследование представляет интерес для физики поверхностных явлений и очень важно для понимания механизма измельчения. Состояние поверхностных слоев существенно влияет на взаимодействие частиц между собой и со средой и, тем самым, на дисперсность порошков. Знание физико-химических свойств поверхностей в ряде случаев необходимо для определения усло-

вий практического использования измельченных материалов.

Монография посвящена изучению процесса тонкого измельчения твердых тел. В ней рассмотрены различные стороны влияния поверхностно-активных веществ на интенсивность разрушения и взаимодействие дисперсных частиц, механизм их хрупкого разрушения с учетом изменения размеров частиц и общие закономерности процесса диспергирования. Изложены результаты исследований влияния механической обработки на некоторые физико-химические свойства твердых тел, фазовые превращения в них, структуру и энергетическое состояние поверхностных слоев. Здесь же рассмотрены особенности взаимодействия газов и паров со свежееобразованными в момент разрушения поверхностями твердых тел.

Необходимой предпосылкой проведения исследований процесса измельчения является владение методами дисперсионного анализа. В области высокой дисперсности практически все они основаны на измерении какого-либо параметра частиц, изменяющегося с уменьшением их размеров. Однако, поскольку физико-химические свойства порошков, получаемых измельчением, определяются не только размерами частиц, их дисперсионный анализ осложняется. Кроме различных способов дисперсионного анализа, в работах по измельчению используются рентгеноструктурный и термографический анализ, электронная микроскопия, масс-спектро스코пия, инфракрасная спектроскопия и химический анализ. Каждый из этих методов применяется в соответствии с конкретными частными задачами исследования. Одним из действенных способов исследования оказался адсорбционный. Явление адсорбции газов и паров в данном случае рассматривается не только как объект, но и в качестве инструмента изучения свойств поверхностей твердых тел и изменения их энергетического состояния в процессе механического разрушения до частиц малых размеров.



## Г Л А В А I

### ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Способы механического измельчения, т. е. способы разрушения твердых тел на все более мелкие частицы путем создания в них разрушающих напряжений, как и машины, предназначенные для этой цели, являются предметом изучения машиноведения. Физики измельчения они касаются в той мере, в какой действие среды изменяет прочность твердых тел и характер взаимодействия между дисперсными частицами. Поскольку условия, в которых производится измельчение, для каждого способа различны, то в зависимости от этих условий различен и характер взаимодействия твердых тел со средой, и, вследствие этого, — и эффекты, вызываемые влиянием среды.

По той же причине эффективность применения многих поверхностно-активных веществ для интенсификации процесса измельчения определяется принципом действия и особенностями конструкции машины. В связи с этим представляется уместным краткое описание и систематизация основных приемов тонкого измельчения, применяемых в промышленности и лабораторной практике.

Обзор не претендует на полноту и касается лишь тех разделов этой обширной темы, которые необходимы для понимания рассмотренных далее приложений концепций физико-химической механики к диспергированию твердых тел.

## § 1. Машины для измельчения порошков

При конструировании мельниц учитываются дисперсность, которую необходимо получить, размеры исходного материала, его механические свойства (твердость, пластичность, прочность), температурные характеристики, реакционная способность и ее изменение при измельчении, а также возможная степень загрязнения материала продуктами износа мельницы и мелющих тел, допустимая степень его окисления при взаимодействии с воздухом, взрывоопасность и ряд других показателей. Непременным условием промышленного процесса измельчения должна быть его экономичность, разумная длительность, простота устройства машины и надежность ее работы. Все многообразие требований, предъявляемых практикой к порошкам и суспензиям и к способам их получения, привело к созданию самых разнообразных типов машин для измельчения. По мере развития техники в связи с появлением новых конструкционных материалов и изменением требований к измельченным порошкам и расширением их ассортимента машины для измельчения становятся более совершенными; число их типов, отличающихся размерами, производительностью и другими параметрами, все многочисленнее. Это вызвало необходимость некоторой их систематизации, связанной как с нуждами конструирования, так и предназначенной для облегчения их выбора для каждого конкретного случая промышленного использования или лабораторных нужд. Различные варианты систематизации измельчителей приведены в ряде монографий [3—10]. Несмотря на значительные расхождения в деталях, можно наметить общие принципы систематизации и выявить несколько вполне определенных классов измельчителей и линий их развития.

Обычно разрушение материала производится путем механического воздействия на него мелющих тел или кусков того же материала. К машинам этого класса относятся вращающиеся, вибрационные и струйные мельницы, молотковые, валковые и другие дробилки. В машинах другого класса разрушение производится посредством воздействия на материал окружающей среды — жидкости или газа. К этому классу относятся электрогидравлические дробилки и кавитационные мельницы. Разрушение

в них осуществляется всесторонним сжатием материала и последующим резким сбросом давления, создаваемого генерацией в жидкости упругих волн и кавитацией. В некоторых случаях разрушение пористых влагосодержащих материалов облегчается их быстрым нагревом, в результате чего в твердом теле за счет давления пара создаются разрушающие напряжения.

Подавляющую часть порошков измельчают в машинах, в которых реализуется обычное механическое разрушение. Их сравнительно простое конструктивное оформление сочетается с надежностью и экономичностью. Из машин, использующих другие принципы, электрогидравлический измельчитель пригоден для разрушения крупных кусков, а кавитационный и ультразвуковой, в силу сравнительно малой мощности генерируемых колебаний и малых длин упругих волн, — лишь для разрушения мягких материалов и агрегатов уже измельченных частиц.

Мельницы различаются также назначением; одни из них приспособлены для грубого измельчения, которое принято называть дроблением, другие — для тонкого измельчения — диспергирования. Резкой разницы между дроблением и диспергированием не существует. Имеется большая группа машин, на которых можно получать материал средней тонкости. Диапазон дисперсности, достижимый в каждой машине, обычно бывает велик, однако каждой из них в силу особенностей устройства свойственна некоторая дисперсность материала, при которой помол наиболее эффективен и экономичен.

Элементарные акты разрушения осуществляются созданием в частицах предельных напряжений сдвига путем сдавливания, удара или среза. Кинетическая энергия сообщается либо непосредственно мелющим телам, как в молотковых, щековых и других дробилках, в ударно-центробежных и дезинтеграторных мельницах, либо корпусу мельницы, от которого она передается свободным шарам, стержням или кускам материала посредством трения, центробежного эффекта и с использованием сил тяжести (вращающиеся шаровые и стержневые мельницы самоизмельчения, а также отражательные дробилки) или инерционных сил (вибрационные и планетарные мельницы). В струйных мельницах элементарные акты разрушения осуществляются при ударе частиц, разо-

гнанных струями газа, друг о друга либо об отбойную плиту из твердого материала.

Как в промышленности, так и в лабораторной практике чаще всего применяются четыре типа мельниц: вращающиеся шаровые, вибрационные, ударные и струйные. Эффективность их работы, экономичность и область дисперсности, в которой они дают лучшие показатели, зависят от таких факторов, как материалы стенок и мелющих тел, размеры и количество шаров, в случае струйной — скорость и запыленность газа, в случае вибрационной — частота и амплитуда колебаний и т. д. Многое определяет сопряженный с мельницей агрегат загрузки и удаления измельченного материала.

На основании известных в настоящее время данных можно с уверенностью утверждать, что не имеется такого одного типа мельницы, который мог бы всегда и во всех случаях эффективно заменить все другие, даже в сравнительно узкой области дисперсности. (Более того, можно, по-видимому, показать принципиальную невозможность создания такой универсальной машины.) Выбор мельниц для промышленных и исследовательских целей должен осуществляться с учетом конкретных свойств измельчаемого материала и условий его применения. В самых общих чертах из названных четырех типов мельниц при помоле абразивных материалов вращающаяся шаровая наиболее экономична, она позволяет получать продукт такой же тонкости, что и струйная. Для очень тонкого измельчения предназначены вибрационные мельницы, но измельченный материал в них загрязняется продуктами износа мелющих тел. В струйной мельнице износ минимален, но велики потери материала, уносимого отработанным газом. Мельницы ударного действия, называемые дезинтеграторами, пригодны для измельчения только очень мягких материалов, абразивность которых достаточно мала. Ниже дано более подробное описание конструкций и принципов действия измельчителей этих видов.

Вращающиеся мельницы с мелющими телами являются наиболее распространенным типом измельчителей. Они успешно применяются в горнообогатительной, строительной и химической промышленности. Многие особенности этих мельниц свойственны также вибрационным и планетарным шаровым мельницам.

Вращающиеся шаровые и стержневые мельницы состоят из пустотелого барабана, имеющего торцевые крышки, с полыми цапфами, которые установлены в подшипниках. Помольная камера заполнена мелющими телами (шары, стержни, цильпебс, кремневая галька) и измельчаемым материалом. При вращении помольной камеры мелющие тела увлекаются посредством сил трения и центробежного эффекта стенками, поднимаются на некоторую высоту и падают вниз, измельчая частицы в зоне соприкосновения шаров (или других мелющих тел). Перемещение измельчаемого материала по мельнице осуществляется за счет естественного напора при непрерывной его подаче. При мокром помоле материал увлекается жидкостью. В случае сухого помола через мельницу может продуваться поток воздуха, выносящий более легкие измельченные частицы. Подача горячего воздуха позволяет совместить помол с сушкой.

В расчетах обычно рассматривается шар, увлекаемый силами трения во вращение барабаном мельницы. При движении шара по круговой траектории в некоторой ее точке проекция силы тяжести шара на радиус его вращения вокруг оси мельницы становится равной центробежной силе. Поскольку тангенциальная сила погашается реакцией опоры и сопротивлением последующего ряда шаров того же слоя, шар получает возможность двигаться по круговой траектории под действием собственного веса как тело, брошенное под некоторым углом к горизонту.

На параболическом участке траектории при свободном падении шар обгоняет корпус мельницы. Вследствие этого число ударов шара за единицу времени о нижнюю часть барабана превышает число его оборотов.

Работа, затрачиваемая на подъем шара, равная его кинетической энергии в точке падения, и определяет основные технические характеристики барабанной мельницы. Очевидно, что при надлежащем выборе скорости вращения, обеспечивающей необходимый подъем шаров, их кинетическая энергия растет с увеличением диаметра барабана. Однако расчет энергии шара в момент падения осложняется совокупным движением других шаров и измельчаемого материала и может быть выполнен только при допущении ряда упрощающих приближений.

Полуэмпирическим путем была найдена приближенная формула для мощности, непосредственно затрачиваемой на движение мелющих тел и измельчаемого материала:

$$W = k_1 k_2 k_3 k_4 D^{2,5} L \gamma, \quad (1.1)$$

где  $D$  и  $L$  — диаметр и длина помольной камеры;  $\gamma$  — насыпной вес мелющих тел, равный 0,6—0,75 удельного веса их материала;  $k_1, k_2, k_3, k_4$  — коэффициенты, учитывающие свойства измельчаемого материала и, прежде всего, внутреннее трение в измельчаемом материале, форму обкладок внутренней поверхности барабана, скорость его вращения и степень заполнения мелющими телами (обычно 25—30%).

Для мельниц различных размеров при постоянных степени заполнения шарами, скорости вращения и форме футеровки коэффициенты  $k_1, k_2, k_3$  и  $k_4$  можно заменить одним общим коэффициентом  $K$ .

Тогда

$$W = K D^{2,5} L \gamma. \quad (1.2)$$

Мощность, сообщаемая единице объема помольной камеры, обычно называемая ее энергонапряженностью, равна:

$$W = \frac{K D^{2,5} L \gamma}{\frac{\pi D^2}{4} L} = \frac{4}{\pi} K \gamma \sqrt{D}. \quad (1.3)$$

Из формул (1.1)—(1.3) следует, что производительность вращающихся мельниц пропорциональна их геометрическим размерам, а удельная (на единицу объема) производительность — корню квадратному из диаметра помольной камеры. Высокопроизводительные вращающиеся мельницы имеют диаметры размером до 4—5 м и длины до 24—30 м.

Невозможность повышения энергонапряженности вращающейся мельницы иным путем, кроме как увеличением диаметра, особенно сказывается при сверхтонком измельчении. Как будет показано в дальнейшем, максимально достижимая в любой вращающейся мельнице дисперсность пропорциональна ее энергонапряженности. Поэтому вращающаяся шаровая мельница не может быть эффективно применена для тонкого измельчения. Длительность измель-

чения во вращающихся мельницах лабораторного типа для достижения достаточной дисперсности материала устанавливается иногда в десятки и даже сотни часов.

Малая энергонапряженность вращающихся мельниц побудила к созданию машин, в которых мелющие тела движутся с ускорениями, значительно превышающими ускорение силы тяжести. Из машин такого рода наибольшее признание и распространение получили вибрационные мельницы.

Принцип действия вибрационных мельниц основан на приведении массы шаров и измельчаемого материала в круговое колебательное движение посредством вибратора, сопряженного с электромотором. Частицы материала разрушаются, попадая в пространство между шарами. Активные для разрушения зоны вокруг каждого шара могут быть рассчитаны аналогично тому, как это было сделано для шаровой вращающейся мельницы.

Экспериментальные данные показывают, что эффективность измельчения в вибрационной мельнице определяется, кроме свойств материала, частотой и амплитудой колебаний, твердостью и размерами шаров, степенью заполнения ими объема мельницы, формой и объемом помольной камеры, степенью заполнения ее измельчаемым материалом, условиями его поступления и скоростью удаления измельченного продукта. Установлено, что эффективность измельчения пропорциональна частоте и квадрату или кубу амплитуды колебаний. Она оптимальна, когда шары заполняют около трех четвертей объема помольной камеры. Скорость измельчения растет с повышением плотности и твердости материала, из которого изготовлены шары, а наиболее выгодные их размеры определяются размерами частиц исходного и измельченного продукта и его дисперсностью. С уменьшением размеров частиц исходного продукта и увеличением требований к его дисперсности необходимо уменьшать размеры шаров. В связи с этим обычно применяют шары двух или трех диаметров, взятых в соотношении один к пяти как по размерам, так и по количеству. Степень заполнения оптимальна, когда объем измельчаемого материала составляет около одной-двух десятых долей объема камеры.

В среднем энергонапряженность вибрационных мельниц составляет около  $(0,8—1,2) \cdot 10^{-3}$  *квт/см<sup>3</sup>* объема по-

мольной камеры, хотя в лабораторных мельницах достигаются значительно большие величины. Такая высокая энергонапряженность приводит к интенсивному выделению тепла в помольной камере, что вынуждает принимать специальные меры по его отводу путем принудительного охлаждения.

В настоящее время созданы различные по производительности и назначению вибрационные мельницы. Крупные промышленные машины, с объемом помольных камер 1000, 600 и 230 л, применяются для тонкого измельчения цемента, кварцевого песка, известняка и других материалов и могут работать как в непрерывной схеме, так и периодически. Имеются также образцы вибромельниц малого объема, используемые в лабораторных условиях. Из них наиболее удобны мельница с объемом помольной камеры 10 л (марки М-10 конструкции ВНИИНСМ [6]) и эксцентриковая мельница с четырьмя барабанами, каждый объемом 100 см<sup>3</sup>.

Недостатком мельниц, заполненных мелющими телами, является большой удельный расход металла на конструкцию и износ (соответственно — загрязнение дисперсных порошков продуктами износа мелющих тел и корпуса). В связи с этим были созданы машины, в которых разрушение осуществляется высокоскоростным ударом. К мельницам этого типа относятся различные конструкции струйных мельниц и дезинтеграторы.

Струйными называют мельницы, в которых кинетическая энергия передается частицам измельчаемого материала потоком воздуха, пара или продуктов сгорания, а измельчение осуществляется либо при столкновении встречных потоков частиц материала, либо при их ударе об отбойную плиту. В обоих случаях некоторая часть материала измельчается от касательных ударов о внутреннюю поверхность установки при разгоне или при транспортировке по трактам пневмокласификационной системы.

Поскольку частицы довольно быстро приобретают требуемую для разрушения скорость на относительно коротких участках, струйные мельницы оказываются относительно малогабаритными машинами. Их размеры и веса определяются, в основном, габаритами генератора энергоносителя, а также классифицирующих



пылеосадительных и пылеуловительных устройств, в то время как собственно помольная часть имеет весьма небольшие размеры.

В настоящее время известно большое количество различных типов струйных мельниц, отличающихся как по типу энергоносителя — воздухоструйные, пароструйные и газоструйные (продукты сгорания топлива), так и по давлению газа-энергоносителя перед мельницей — высоконапорные, с давлением перед соплом от 2 до 15 *ати*; низконапорные — от 0,2—0,3 до 2 *ати*; вентиляторные — до 0,2—0,3 *ати*. Наиболее распространенным типом являются двухструйные противоточные мельницы, применяющиеся либо с вынесенным классификатором, либо с совмещенной помольно-классификационной схемой. Газоструйные и, частично, пароструйные мельницы могут быть использованы для совмещенного помола и сушки. Газоструйные мельницы при повышении температуры энергоносителя могут быть использованы для совмещенного помола и обжига, т. е. для механотермической обработки.

В струйных мельницах значительно изнашивается разгонный аппарат и, прежде всего, конфузор, расположенный в начале разгонной трубы, а также отбойной плиты. Несмотря на то, что 73% материала измельчается за счет ударов об отбойную плиту и только 5% за счет ударов о стенки разгонного аппарата и другие узлы мельницы, 80—90% износа приходится на разгонный аппарат [7]. Это объясняется различием угла атаки поверхности металла с частицами. Как известно, изменение угла атаки с 90° (нормальный удар) до 30° вызывает увеличение износа в 4—5 раз. С этой позиции, очевидно, особенно большим должен быть износ в конфузоре мельницы, что и было отмечено при ее эксплуатации. Строго говоря, на цилиндрическом участке разгона износ должен быть невелик (угол атаки ламинарного потока равен нулю).

Однако значительная турбулизация потока летящих частиц, усугубляемая неравномерным распределением твердой фазы по сечению струи и обменом энергии при столкновениях, а также расширение газового потока вызывают появление частиц, ударяющихся о поверхность металла под различными углами атаки (вплоть до 30°). Общий же

расход металла на износ у струйных мельниц существенно ниже, чем у шаровых.

Экспериментальные исследования, проведенные на воздушоструйных и пароструйных противоточных мельницах производительностью 300—500 кг/час, показали влияние на рабочий процесс длины и диаметра разгонных трубок, а также расстояния между их срезами. Было установлено, что зависимость производительности и энергозатрат от геометрических факторов носит явно выраженный экстремальный характер.

Простота устройства, отсутствие движущихся частей и сложных подшипников обуславливают преимущества струйных мельниц по сравнению с шаровыми. Конструктивная возможность выполнить небольшие участки, подвергающиеся интенсивному локальному воздействию, из высокопрочной абразивостойкой керамики или твердых сплавов определяют малые величины загрязнения готового материала продуктами износа. Отсутствие существенных механических напряжений в конструкциях помольной камеры делает эти машины весьма долговечными.

Недостатком струйных мельниц являются значительно большие по сравнению с шаровыми энергозатраты при тонком измельчении и необходимость очистки отработанного газа в фильтрах. Неизбежен также унос наиболее высокодисперсной фракции материала с отработанным газом. Возможности струйной мельницы ограничены, таким образом, с одной стороны — трудностью разгона крупных кусков материала, а с другой — необходимостью развития больших скоростей для измельчения очень мелких частиц и сложностью улавливания продуктов их измельчения. Опыт показывает, что наиболее эффективны эти мельницы в области среднетонкого измельчения (до 10—40 мкм) хрупких материалов с размерами частиц менее 5 мм.

Дезинтеграторы, как и струйные мельницы, относятся к числу машин ударного действия, однако измельчение в них производится ударом вращающихся стержней по свободно падающим частицам материала. Дезинтегратор содержит в своем кожухе два вращающихся навстречу один другому диска с насаженными с внутренней стороны по окружности рядами штифтов цилиндрической (иногда конической или призматической) формы. Ряды штифтов

обоих дисков расположены на разных радиусах вращения и входят с некоторым зазором один в другой.

Мельницы с одним вращающимся ротором называются дисмембраторами. Их преимуществом является сравнительно простая конструкция. Вместе с тем, для достижения тех же, что и в дезинтеграторах, скоростей удара необходимо обеспечить соответственно большие скорости вращения диска.

Измельчаемый материал поступает в центральную часть барабана. Частицы, проходя через ряды стержней, подвергаются их ударам и по мере продвижения к периферии становятся все мельче и либо высыпаются через донный люк, либо выносятся потоком воздуха в классификатор. Степень измельчения материала в дезинтеграторе определяется скоростью вращения дисков, их диаметром, числом рядов, расположением и размерами стержней.

Важное значение для работы дезинтегратора имеет качество материала стержней. Их износ является самым уязвимым местом этих машин. Некоторые конструкции дезинтеграторов предусматривают возможность полной замены роторов. Однако износ всегда является лимитирующим фактором работы дезинтеграторов, и поэтому их применяют в основном для измельчения таких малоабразивных материалов, как мел, каолин, пластмассы, уголь, пигменты.

Теории работы дезинтеграторов к настоящему времени не создано. Имеются попытки расчета окружных скоростей, необходимых для достижения заданной степени измельчения. В расчетах предполагается, что число ударов, получаемых частицей, равно числу ударов стержней, а скорость удара равна сумме скоростей соседних рядов. Степень измельчения при каждом ударе принята одинаковой. Однако на практике производительность и дисперсность помола каждого вида дезинтегратора определяются эмпирически. Точно так же эмпирически подбирается материал стержней, их форма и другие параметры.

## § 2. Разделение частиц по размерам

Получение высокодисперсных материалов осуществляется, как уже указывалось, с применением сепараторов, предназначенных для выделения тонких фракций

требуемой крупности из продукта помола. Из всех возможных машин подобного ряда в области тонкого измельчения хорошо зарекомендовали себя и получили распространение в промышленности воздушно-центробежные сепараторы. Принцип их действия заключается в том, что частицы материала подвергаются одновременно действию двух сил — центробежной, создаваемой вращением потока, и радиальной, создаваемой движением потока к центру сепарационной камеры. В строго стационарных условиях равенство этих двух сил определяет радиус круговой траектории частиц заданных размеров. Частицы крупнее расчетного значения будут двигаться по спиральной траектории к периферии, а мельче — по спирали же к центру.

Простейшая теория сепарации в центробежно-воздушных полях рассматривает некоторую частицу сферической формы или формы, приводимой к сферической посредством введения некоего эквивалентного сфере ее размера и коэффициента формы. Предполагается, что частица не соприкасается с движущимися деталями машины, т. е. свободно подвешена в потоке.

Центробежная сила, действующая на сферическую частицу диаметром  $X$ , равна

$$f_{\text{ц}} = \pi X^3 (D - D_0) U_{\varphi}^2 / 6R. \quad (1.4)$$

Сила увлечения ее потоком —

$$f_{\text{п}} = 1/8 C \pi \chi X^2 D_0 U_r^2, \quad (1.5)$$

где  $D$  и  $D_0$  — соответственно плотность частицы и среды, в которой производится сепарация;  $R$  — радиус траектории;  $U_{\varphi}$  и  $U_r$  — тангенциальная и радиальная составляющие скорости потока на расстоянии  $R$  от центра;  $\chi$  — безразмерный коэффициент, учитывающий отклонение формы частицы от сферической в данном процессе,

$$C = 24 \operatorname{Re} \quad \text{при } 0 < \operatorname{Re} < 1, \quad (1.6)$$

$$C = 13/\operatorname{Re}^{1/2} \quad \text{при } 1 < \operatorname{Re} < 10, \quad (1.7)$$

( $\operatorname{Re}$  — число Рейнольдса).

Равенство сил  $f_{\text{ц}}$  и  $f_{\text{п}}$  определяет граничный размер частиц  $X_0$ , находящихся на круговой траектории задан-

ного радиуса. Для очень мелких частиц и небольших скоростей в соответствии с (1.6)

$$X_0 = 4,24 \left( \frac{D_0}{D - D_0} v \chi \right)^{1/2} (R U_r)^{1/2} U_\varphi^{-1}. \quad (1.8)$$

В случае частиц средней крупности и сравнительно больших  $U_r$  в соответствии с (1.7) имеем

$$X_0 = 4,54 \left[ \left( \frac{D_0}{D - D_0} \chi \right)^2 v \right]^{1/3} \frac{R^{2/3} U_r}{U_\varphi^{1/3}}, \quad (1.9)$$

$$U_r = Q/2\pi R H, \quad U_\varphi = U_{\varphi_0} (R_0/R)^\alpha, \quad (1.10)$$

где  $Q$  — объемный расход воздуха,  $H$  — высота зоны разделения,  $U_{\varphi_0}$  — тангенциальная составляющая у внешней границы зоны,  $R_0$  — расстояние внутренней границы зоны до центра. В зависимости от способа организации потока величина  $\alpha$  может изменяться в пределах  $-1 \leq \alpha \leq 1$ .

При  $\alpha=0$  и  $H(R)=\text{const}$  для очень мелких частиц  $U_\varphi=\text{const}$  и  $X_0$  не зависит от  $R$ . Следовательно, вся зона сепарации разделяет частицы только по одному значению их размеров. Круговые траектории движения равновесных частиц в пределах зоны являются устойчивыми и, в принципе, равновесные частицы могут находиться в этой зоне как угодно долго. Этот случай является идеальным для работы сепаратора. Для его осуществления необходимо, чтобы скорость закручивания (угловая скорость) потока увеличивалась пропорционально  $1/R$  по мере приближения к центру. Попадая в любое место классификационной зоны, частицы крупнее  $X_0$  будут по спиральям удаляться на периферию, а мельче  $X_0$  — также по спиральям к центру.

Если  $0 < \alpha \leq 1$ , то на круговых орбитах, приближающихся к центру, равновесными будут частицы все больших размеров, а при  $-1 \leq \alpha < 0$  — все меньших. Это означает, что при  $\alpha \neq 0$  в сепараторе существует не один граничный размер разделения, а некоторая область, определяемая формулами (1.8) и (1.9). Движение равновесных частиц по круговым траекториям при  $\alpha \neq 0$  носит неустойчивый характер. Флуктуации потока и случай-

ные забросы частиц будут переводить их на неравновесные спиральные траектории и направлять в один из продуктов сепарации.

На основании (1.8), (1.9) и (1.10) справедливо соотношение

$$\frac{X_{01}}{X_{02}} = \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^\alpha, \quad (1.11)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — граничные радиусы области сепарации,  $X_{01}$  и  $X_{02}$  — равновесные размеры частиц на внешней и внутренней границах зоны разделения. Частицы с размерами  $X_{01} < X < X_{02}$ , в зависимости от места их попадания в зону сепарации могут пойти как в грубый, так и в тонкий продукт. Поэтому тонкий продукт будет содержать все частицы мельче  $X_{02}$ , а грубый продукт — все частицы крупнее  $X_{01}$ .

Доля частиц данного размера, попадающих в определенную зону сепарации, при равновероятности попадания частиц в любую точку зоны пропорциональна ширине этой зоны. Тогда на основании (1.11):

$$\frac{\pi R_2^2 - \pi R_1^2}{\pi R_2^2 - \pi R_1^2} = \frac{(R/R_1)^2 - 1}{(R_2/R_1)^2 - 1} = \frac{(X/X_{01})^\alpha - 1}{(X_{02}/X_{01})^\alpha - 1}. \quad (1.12)$$

Состав тонкой фракции представляет собой, следовательно:

$$P_1(X) = \int_0^{X_{01}} F(X) dX + \int_{X_{01}}^{X_{02}} \frac{(X/X_{01})^\alpha - 1}{(X_{02}/X_{01})^\alpha - 1} F(X) dX. \quad (1.13)$$

Коэффициенты полезного действия сепаратора равны

$$K_1 = \frac{P_1(X)}{\int_0^{X_{02}} F(X) dX}, \quad K_2 = \frac{\int_0^{X_{01}} F(X) dX}{P_1(X)}. \quad (1.14)$$

Если  $\alpha$  заметно отличается от нуля, а отношение  $R_2/R_1$  велико (порядка 2—5), то, очевидно, точность разделения и КПД классификации низкие (при условии, что на интервал  $X_{01}—X_{02}$  приходится значительная часть материала). Другие факторы — турбулентность потока,

взаимодействие частиц, трение их о стенки — также существенно ухудшают точность сепарации.

В общем случае точность сепарации при фиксированной границе разделения определяется флуктуациями сил, действующих на частицы граничного размера. Очевидно, что чем резче меняется действующая на частицу сила с изменением ее размеров, т. е. чем больше абсолютная величина производной  $df/dX$ , тем точнее разделение. Этим обстоятельством, в частности, обусловлена необходимость применения центробежных сепараторов вместо гравитационных для разделения частиц малых размеров.

Действительно, для гравитационной силы и противодействующей ей силы воздушного потока

$$\begin{aligned} f_g &= 1/6\pi(D - D_0)gX^3 - 3\pi\eta XV = \\ &= 1/6\pi(D - D_0)g(X^3 - XX_0^2), \end{aligned} \quad (1.15)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость среды,  $V$  — скорость потока относительно частицы, а  $X_0$  — равновесное значение размера частиц для  $f=0$ :

$$X_0^2 = 18\eta V / (D - D_0)g.$$

Величина производной и дифференциал  $X$  в точке  $X=X_0$  равны

$$\begin{aligned} df_g/dX &= 1/6\pi(D - D_0)g(3X^2 - X_0^2); \\ dX|_{X=X_0} &= 3df/\pi(D - D_0)gX_0^2. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Для центробежных полей

$$\begin{aligned} f_{\text{ц}} &= 1/6\pi X^3(D - D_0)\omega^2 R - 13/8\pi D_0 \nu^{1/2} X^{3/2} U_r^{3/2} = \\ &= 1/6\pi(D - D_0)\omega^2 R(X^3 - X^{3/2} X_0^{3/2}), \end{aligned} \quad (1.17)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения на расстоянии  $R$  от центра. Равновесное значение размера частиц на расстоянии  $R$  от центра вращения равно

$$X_0 = \left( \frac{39U_r^{3/2} D_0 \nu^{1/2}}{4\omega^2 R (D - D_0)} \right)^{2/3}.$$

Величина производной и дифференциал в точке  $X=X_0$  для центробежных полей равны

$$\begin{aligned} \frac{df_{\pi}}{dX} &= 1/6\pi (D - D_0) \omega^2 R (3X^2 - 3/2 X_0^{3/2} X^{1/2}), \\ dX|_{X=X_0} &= 4df/(D - D_0) \omega^2 R X_0^2. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Сравнивая формулы (1.16) и (1.18), можно видеть, что величина дифференциала  $dX$  при равных значениях  $df$  в случае центробежных полей меньше, чем в случае гравитационного поля, в число раз, пропорциональное отношению  $\omega^2 R/g$ . Обычно это отношение составляет несколько сотен и, следовательно, во столько же раз выше точность разделения. Из формул (1.16) и (1.18) следует также, что с уменьшением граничного размера величина случайного отклонения размеров частиц по обе стороны границы разделения увеличивается весьма быстро. Следовательно, точность сепарации с ростом дисперсности резко падает, а экспериментальные трудности практического осуществления процесса разделения возрастают. Опыт создания сепарационных устройств подтверждает справедливость данного вывода.

На качестве сепарации сказывается также значение разности плотностей сепарируемых частиц и среды. Очевидно, качество сепарации тем лучше, чем плотность частиц выше и чем менее плотной является сепарационная среда.

Приведенные выше расчеты выполнены без учета аэродинамических особенностей конструкций. Между тем, создаваемые в них турбулентные потоки могут существенно ухудшить качество сепарации. В связи с этим в сепараторах весьма важна аэродинамическая корректность форм и качество изготовления. КПД по разделению некоторых из таких машин достигает 60—80%.

### § 3. Введение в дисперсионный анализ порошков

Для определения размеров частиц порошков применяются различные способы, объединенные общим названием, — методы дисперсионного анализа. Эти методы делятся на прямые и косвенные. К прямым относится непосредственное измерение размеров частиц с помощью



некоторого масштаба, будь то шкала микроскопа или ячейки сит. К косвенным — определение размеров по какому-либо признаку, непосредственно от них зависящему, например, по скорости оседания в вязкой среде, скорости растворения, отражению света суспензией, адсорбционной способности и др. Разнообразие применяемых в настоящее время методов дисперсионного анализа весьма велико [11, 12]. Объясняется это не только большим ассортиментом порошков, отличающихся своей природой и дисперсностью, но и специфичностью их применения. Часто оказывается, что характеристика дисперсности, удовлетворительная в одном случае, неприемлема в другом.

Можно констатировать, что в настоящее время не существует ни одного достаточно универсального метода дисперсионного анализа, который даже с ограниченной надежностью мог бы быть применен ко всему многообразию порошкообразных материалов. В связи с этим возникает необходимость правильного выбора способа определения дисперсности с учетом конкретных физико-химических свойств, условий получения и использования порошков. Непременным требованием в этом случае является соответствие изучаемых свойств порошка и процесса его переработки одной из возможных характеристик дисперсности.

В значении терминов, применяемых для характеристики дисперсности порошкообразных материалов, наблюдаются, как об этом можно судить по литературным данным, значительные расхождения. Ряду основных понятий дисперсионного анализа, таким, как частица, ее размер и форма, удельная поверхность, приписывают разное содержание. Вызвано это не только соображениями формально-лингвистического порядка, но и особенностью дисперсных систем, для которых, в зависимости от условий их получения или применения, те или иные характеристики становятся определяющими.

Рассмотрим в качестве примера некоторый порошок, состоящий из очень мелких частиц, которые обычно собираются в агрегаты. При осаждении в вязкой среде, например, агрегаты ведут себя как единое целое и применительно к данному процессу также именуется частицами. Если же порошок применяется в сорбционном или

химическом процессе и внутренняя поверхность агрегатов принимает в нем участие, то частицей является часть твердого материала, ограниченная смежной (газообразной или жидкой) фазой. Возможно также, что каждая такая частица состоит из плотно скрепленных между собой однородных или разнородных по составу элементарных частиц, на которые она распадается лишь при заметном механическом воздействии. Составные элементы такой частицы называют опять-таки частицами. Следовательно, понятие частица прилагается к разным составным элементам порошка. Аналогичными примерами можно проиллюстрировать и другие термины дисперсионного анализа. Такое положение с терминологией в дисперсионном анализе побуждает дать по возможности однозначные определения основным его понятиям.

Применительно к порошкам частицей назовем объем вещества твердой фазы, имеющий поверхность раздела с газом или жидкостью и сообщаящийся с подобными же образованиями твердой фазы не более чем точечными контактами. При этом контакты должны иметь вторичное происхождение, т. е. они должны быть образованы при соприкосновении ранее раздельных частиц, содержащихся в ограниченном объеме. Каждая такая частица при измельчении или при других сильных механических воздействиях может очень плотно соединиться с ей подобными в более крупные образования, удовлетворяющие определению термина частица, но неоднородных по строению и менее прочных. Такие образования назовем вторичными частицами, а составляющие их частицы — первичными. Группы частиц, скрепленные в точечных контактах, которые в конкретных рассматриваемых процессах ведут себя как единое целое, назовем агрегатами.

Для непористой частицы любой формы определение объем является вполне однозначным (отношение ее веса к плотности материала). В качестве объема агрегата примем объем пространства, ограниченный внешней поверхностной границей, разделяющей свойства среды вне и внутри агрегата в рассматриваемом процессе. Например, при седиментации жидкость внутри агрегата движется вместе с твердой фазой, его граница проходит по жидкой фазе и определяется условием равенства скорости движения жидкости и агрегата. Аналогично определяется

и объем пористых частиц. С одной стороны, их объем равен объему твердого материала, из которого они состоят, а с другой — объему пространства, ими занимаемого.

Термин «площадь поверхности» непористых частиц вполне однозначно определяется как площадь поверхности границы твердой фазы. Для агрегатов и пористых частиц понятия полной и внешней поверхности определяются также аналогично соответствующим понятиям объема.

Удельной поверхностью любой частицы называют отношение площади ее полной или только внешней поверхности к объему или весу. Здесь необходимо отметить, что применяемый выше термин «поверхность раздела фаз» не однозначен. Действительно, площадь границы раздела с твердым телом определяется доступностью ее для молекул среды. Известно, однако, что молекулы жидкостей и газов существенно отличаются своими размерами. Поэтому величина поверхности твердого тела с очень узкими порами зависит от размера молекул среды. Так, площадь поверхности частиц, измеряемая по сорбции жирных кислот или красителей, часто заметно меньше, чем измеряемая по сорбции воды или азота.

Характеристика частиц каким-либо линейным размером (часто называемая диаметром) удобна и общепринята. Вполне однозначно линейный размер описывает только геометрически правильные частицы — шар, куб и другие, которые можно описать одним параметром. Во всех остальных случаях необходимо дополнительное определение того, что подразумевается под линейным размером. При прямых наблюдениях, когда возможна геометрическая интерпретация, размером считают, например, среднее из трех измерений — длины, ширины и толщины, или длину стороны эквивалентного по объему куба. Определение размеров возможно при использовании косвенных методов. Так, в случае седиментационных измерений за диаметр частиц принимают диаметр сферических частиц той же плотности, оседающих со скоростью исследуемых частиц, при измерении поверхности — диаметр сферы, поверхность которой равна поверхности частицы.

Так же, как и размер, определения формы частиц в большинстве случаев условны. Принято разделять ча-

стицы, форма которых близка к сферической, на вытянутые похожие на цилиндр или призмы, и угловатые, похожие на многогранники с неровными краями, и др. Сильно вытянутые нитеобразные частицы характеризуют отношением длины к ширине, плоские — отношением наименьшей толщины к ширине. Отношение наибольшего линейного размера к наименьшему используется как показатель (или фактор) формы. Сравнение численных значений фактора формы имеет смысл лишь для геометрически подобных частиц при строгом определении измеряемых параметров. Наиболее наглядное представление о форме частиц может быть получено прямым визуальным наблюдением их с помощью микроскопа. Возможно также измерение формы как отношения скоростей оседания в вязкой среде изучаемых частиц и равных им по массе сферических частиц того же материала. Применяются и другие косвенные определения. С уменьшением размеров частиц численное выражение фактора формы становится все более затруднительным.

Дисперсностью порошка называют характеристику размеров и формы частиц, составляющих порошок. Дисперсность выражается функцией распределения и некоторой величиной, средней для всех частиц порошка, а также удельной поверхностью порошка. Размеры частиц могут быть определены одним из способов, описанных выше. Например, распределение может быть выражено как функция объемов, поверхностей или одного из линейных размеров. Наиболее распространенным является распределение по (условному) диаметру.

Удельной поверхностью порошка (выше дано определение удельной поверхности частицы) называют отношение суммарной поверхности частиц к их весу. Легко видеть, что для порошка из неодинаковых частиц средняя удельная поверхность частиц, вообще говоря, не равна удельной поверхности порошка.

К прямым методам дисперсионного анализа относятся ситовой и микроскопический. Ситовой анализ заключается в просеивании пробы исследуемого материала через набор сит и в определении процентного содержания остатка на каждом из них\* по отношению к весу исходной пробы. Изготовление тканых сит с размерами отверстий ячеек менее 60—40  $\mu\text{м}$  технически крайне затруднительно.

Сетки с такими мелкими ячейками содержат множество отверстий неправильной формы, размеры которых значительно отличаются от среднего. Это ведет к искажению гранулометрического состава по данным ситового анализа. В последнее время стали известны приемы получения сеток обработкой металлических пластин либо травлением, либо электродуговым способом. Таким путем удастся получать геометрически совершенные отверстия с размерами до 5  $\mu\text{м}$ .

Определение гранулометрического состава, так называемой подситовой фракции порошков, под которой обычно подразумевают фракцию с размерами частиц менее 40—60  $\mu\text{м}$ , выделенную просеиванием, может быть произведено с помощью микроскопа. Микроскопический анализ (в том числе с электронной оптикой) заключается в измерении условных размеров и в подсчете числа частиц в заданном интервале размеров либо визуально, либо по микрофотографиям препарата. Микроскопия дает надежные и воспроизводимые результаты только при тщательных измерениях (точность пропорциональна корню квадратному из сосчитанного числа частиц). Микроскопия с обычной световой оптикой применяется для частиц с размерами выше 0,5  $\mu\text{м}$ , а с электронной — в интервале 0,001—10  $\mu\text{м}$ . Нижняя граница размеров зерен, которые еще могут быть измерены микроскопом, определяется его предельной разрешающей способностью.

Микроскопический анализ дает возможность определить выраженное в процентах относительное содержание частиц данного размера, то есть частичную концентрацию. На практике, однако, больший интерес представляет определение состава частиц по их весу — весовая концентрация. Необходимый в таких случаях пересчет может быть осуществлен, если предположить, например, что частицы геометрически подобны, а распределение частиц по размерам внутри узкой фракции с размерами от  $X_i$  до  $X_{i+1}$  таково, что  $f(X) = dn_i/dX = \text{const}$ . Тогда весовое содержание этой фракции равно

$$P_i^0 = \frac{n_i (X_{i+1} - X_i) (X_{i+1}^2 + X_i^2)}{\sum_i n_i (X_{i+1} + X_i) (X_{i+1}^2 + X_i^2)}. \quad (1.19)$$

Здесь  $l$  — число выбранных интервалов,  $n_i$  — число частиц, сосчитанных в каждом  $i$ -м интервале.

Обычно для пересчета концентраций частиц в весовые пользуются более простым расчетом, в котором принимают вес фракции равным весу среднего по размеру зерна, умноженному на число частиц в этой фракции. Такой расчет оправдан лишь тогда, когда интервалы  $X_{i+1} - X_i$  выбраны очень узкими. Однако подсчет зерен, размеры которых жестко ограничены, требует величайшей тщательности и, тем не менее, не может быть выполнен достаточно точно. Практически удобнее выбирать широкие интервалы. Но в этом случае упрощенный пересчет становится очень неточным и необходимо пользоваться приведенной здесь формулой.

Из косвенных методов определения гранулометрического состава порошков наиболее широко применяются в практической работе седиментационные. Седиментационный анализ основан на зависимости скорости осаждения (седиментации) однородных частиц в вязкой среде от их размеров. Для определения гранулометрического состава порошков, состоящих из очень малых частиц (менее 2—3 мкм), ввиду медленности их оседания в поле сил тяжести применяют центробежные поля.

Определение гранулометрического состава по наблюдению седиментации может быть произведено посредством измерения во времени на заданной высоте следующих величин: концентрации твердой фазы, плотности суспензии, веса осадка.

Концентрацию измеряют путем отбора проб через фиксированные промежутки времени, по рассеянию и поглощению света, по поглощению радиоактивного излучения и некоторыми другими приемами.

Плотность суспензии измеряют ареометром или по величине гидростатического давления. Плотность суспензии  $\rho$  на глубине  $H$  от поверхности в момент времени  $t$  и ее концентрация  $C$  связаны между собой простым соотношением

$$\rho(H, t) = D_1 + \frac{D_2 - D_1}{D_1} C(H, t),$$

где  $D_1$  — плотность дисперсионной среды,  $D_2$  — плотность твердой фазы.

Вес осадка фиксируется тем или иным способом по изменению веса седиментационной чашки, подвешенной к весам посредством тонкой нити или стержня. Иногда для измерения веса осадка применяют обратное рассеяние  $\gamma$ -лучей.

Определение размеров частиц и, следовательно, гранулометрического состава порошков по седиментационным данным базируется на законах движения твердых сферических частиц в вязкой среде. Обязательными условиями применимости этих законов является безграниченность и сплошность среды, а также возможность рассматривать движение каждой частицы независимо от других. Практически эти условия означают, что уравнения движения частиц в жидкости или газе строго справедливы лишь для сильно разбавленных суспензий и газовых взвесей, твердые частицы которых велики по сравнению с размерами молекул среды и длинами их свободного пробега, а расстояния между частицами и удаление от стенок сосуда значительно превышает их размеры.

Частица, помещенная в вязкую и плотную среду, движется под действием сил тяжести (в случае седиментации в гравитационном поле). Ее скорость полностью определяется действием этих сил и сопротивлением среды — вязким и гидродинамическим:

$$w = 6\pi\eta rv + \frac{1}{3}\pi r^2 D_1 v^2 = 6\pi\eta^2 \text{Re}/D_1 + \pi \text{Re}^2/3 D_1,$$

где  $r$  — радиус сферы,  $v$  — скорость перемещения частицы относительно среды,  $\eta$  — вязкость среды,  $\text{Re}$  — число Рейнольдса. В области малых чисел Рейнольдса ( $\text{Re} \ll 1$ ) можно пренебречь значением второго из слагаемых, а в области больших ( $\text{Re} \gg 1$ ) — можно пренебречь первым.

Наибольшее практическое значение имеет область применимости закона Стокса ( $\text{Re} < 0,2$ ), поскольку седиментационному анализу подвергаются обычно очень мелкие частицы, скорости движения которых невелики. Применимость закона Стокса со стороны малых чисел Рейнольдса ограничена, в принципе, требованием сплошности среды. Однако практически эта граница для седиментации в жидкости определяется требованием к скорости движения малых частиц, которая должна быть достаточно велика, чтобы время полного оседания не пре-

вышало по крайней мере нескольких часов. В противном случае малейшие температурные градиенты, вызывающие конвективные потоки жидкости, существенно изменяют ход седиментации.

Скорость падения в жидкости частиц неправильной формы может значительно отличаться от скорости движения сферических частиц равной массы. Разница в скорости зависит также от ориентации анизометричных частиц относительно направления их движения. Однако вряд ли имеется практическая возможность учета формы частиц. Поэтому порошки с резко анизометричными частицами исследовать седиментационным путем вообще не рекомендуется. Во всех практических определениях принимают за размер частиц диаметр эквивалентной по скорости падения сферической частицы, т. е. явно или неявно считают частицы сферическими, оговариваясь, что размеры являются седиментационными (или стоксовскими).

Гранулометрический состав является наиболее полной дисперсной характеристикой порошка. Однако во многих случаях достаточной, а порой и единственно необходимой, является величина удельной поверхности. В настоящее время наиболее часто ее определяют двумя методами: по воздухопроницаемости спрессованного слоя порошка и по эффекту низкотемпературной адсорбции азота (последний метод разработан Брунауэром, Эмметом и Теллером).

Определение удельной поверхности по воздухопроницаемости является самым распространенным методом дисперсионного анализа порошков. Этот метод широко применяется в научных исследованиях и особенно для контроля производственных процессов. Метод отличается простотой аппаратного оформления, экспрессностью измерений и легкостью расчетной работы. Известны два его варианта. В одном из них, разработанном Козени и Карманом, используется эффект фильтрации через слой спрессованного порошка воздуха при атмосферном давлении, в другом (метод Дерягина) — тот же самый эффект при значительном разрежении. В обоих вариантах их основой являются теоретические или экспериментальные закономерности течения газов через пористые тела.

Как показывает опыт, практическое использование фильтрации во многих случаях обнаруживает серьезные



затруднения принципиального характера, ставящие под сомнение его корректность. Имеют место значительные расхождения в величинах удельных поверхностей, определенных методами проницаемости и другими. Наблюдается неоднозначность их относительно уплотнения порошка. Вызывает возражения применение воздуха при атмосферном давлении для анализа высокодисперсных порошков.

Основой теории метода Козени—Кармана является соотношение Пуазейля для течения вязких жидкостей по трубам. Пористое тело моделируется системой параллельных капилляров. В расчеты вносится из экспериментальных данных поправка на их извилистость. Вводится понятие гидравлического радиуса, величина которого определяется пористостью слоя и удельной поверхностью порошка. Для случая когда размеры пор сравнимы с длиной среднего свободного пробега молекул газа при температуре опыта, вводится поправка на скольжение и молекулярное течение.

Для определения удельной поверхности по эффекту низкотемпературной адсорбции паров экспериментально измеряется величина адсорбции газа при заданной температуре и его давление. Удельная поверхность рассчитана по уравнению, приведенному в [11].

При изучении свойств дисперсных материалов, а также при разработке способов их получения и использования часто возникает необходимость в выявлении закономерностей распределения частиц по их размерам. Наличие таких закономерностей в определенных классах порошков, позволяющих аппроксимировать кривые распределения математическим выражением, отмечалось неоднократно на основании многочисленных экспериментальных данных. Аналитическая форма записи кривых распределения практически удобнее графической и позволяет производить корректное сравнение дисперсных характеристик, полученных разными методами дисперсионного анализа. Аналитические выражения облегчают экстраполирование распределения, вычисление его средних характеристик и расчет удельных поверхностей порошков. Стремление выявить закономерности распределения обусловлены также необходимостью в ряде случаев описания дисперсности порошков ограниченным числом параметров. Это

особенно важно при сравнительном анализе дисперсности в зависимости от работы измельчителей, применяемых процессов и аппаратов.

В общем случае порошок представляет собой набор частиц различной массы и геометрической формы. Их размеры ограничены как со стороны верхнего, так и со стороны нижнего значения масс, что обусловлено характером производства и свойствами высокодисперсных материалов. Очень большие и очень малые частицы не попадают в порошок в результате естественных или искусственных классификационных процессов. Даже при отсутствии классификации существование предельно малых частиц ограничивается термодинамическим стремлением их к взаимному слиянию — агрегации.

Кроме массы, частицы можно охарактеризовать еще и геометрическими параметрами — объемом, поверхностью и размером. Как уже указывалось выше, для частиц произвольной формы все эти характеристики, вообще говоря, не связаны однозначно между собой. Однако обычно в реальных порошках форма зерен практически не зависит от их массы, и соблюдается геометрическое подобие (хотя бы по статистическому среднему). Это обстоятельство позволяет установить зависимость между массой, объемом, поверхностью и определяющим размером зерна. Во всяком случае, в дальнейших расчетах будет принято, что частицы твердых тел однозначно характеризуются их массой  $M$ , объемом  $V$ , поверхностью  $S$  и размером  $X=2r$ , причем  $S=\beta X^2$ ,  $M=DV$ ,  $V=\alpha X^3$ , где  $D$  — плотность вещества,  $\alpha$  и  $\beta$  — численные коэффициенты. При этом принимают, что частицы однородны по составу и не имеют внутренних полостей. Размер частиц  $X$  может быть определен в каждом конкретном случае по-разному, в зависимости от их формы, практического применения порошка и способа его дисперсионного анализа.

Распределение частиц по размерам представляет собой наиболее полную дисперсионную характеристику порошка. Это особенно справедливо для однородных по составу, непористых и не слишком шероховатых зерен правильной или почти правильной формы. Поскольку число частиц в порошках обычно очень велико, для аналитического описания распределения частиц по размерам можно

применить дифференциальное и интегральное исчисления. Применительно к порошкам под числом частиц  $dN$  обычно подразумевается число частиц, значительно меньшее общего числа их. Размеры этих частиц отличаются не более, чем на  $dX$ . Аналогично этому в дисперсной системе определяют и понятия дифференциала массы, объема, площади поверхности.

Статистика дисперсных систем, в частности порошков, уже довольно хорошо изучена в экспериментальном отношении. Из многочисленных наблюдений известно, что функция распределения частиц по их размерам в большинстве случаев имеет один хорошо выраженный максимум асимметричной формы с крутым спадом в сторону мелких частиц и пологим — в сторону крупных. Были сделаны неоднократные попытки математического описания (правда, без уяснения физического смысла) кривых распределения.

Асимметричные кривые распределения в общем случае описываются уравнением вида

$$\frac{dN}{dX} = F\left(\frac{(X - X_{\min})(X_{\max} - X)}{X_{\max} - X_{\min}}\right) = F(X), \quad (1.20)$$

где  $F(X)$  — логарифмически нормальная функция,  $X$  — размер частиц, изменяющийся в пределах  $X_{\min} < X < X_{\max}$ . Практическое использование уравнения (1.20), называемого неидеальным логарифмически нормальным законом, довольно сложно. Поэтому учитывая, что нижний предел размеров частиц, особенно для высокодисперсных материалов, очень мал и практически определить его невозможно, обычно принимают  $X_{\min} = 0$ . Учитывая, также, что спад кривой  $F(X)$  со стороны крупных частиц довольно плавный, для описания кривой распределения в области  $X \ll X_{\max}$  можно принять  $X_{\max} = \infty$ . Тогда распределение частиц по размерам сводится к логарифмически нормальному закону, впервые выведенному применительно к продуктам разрушения твердых материалов Колмогоровым [13].

Логарифмически нормальный закон весового распределения частиц по их размерам имеет вид

$$F(X) = AX^{-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln \frac{X}{\xi}}{\sigma}\right)^2\right], \quad (1.21)$$

где  $A$  — постоянная нормировки,  $\xi$  — медиана,  $\sigma$  — дисперсия распределения.

В тех же предположениях относительно предельных размеров частиц дифференциальная кривая распределения может быть аппроксимирована и степенным выражением [14, 15], которое в наиболее общей форме записывается как

$$F(X) = AX^m \exp(-\alpha X^p), \quad (1.22)$$

где  $A$  — постоянная нормировки, а степень  $m$  удобно записать как  $m = m_0 + n$ . Параметры  $m_0$ ,  $\alpha$ ,  $p$  определяют остроту максимума и степень асимметричности кривой,  $n$  — целое число. В такой записи, если  $F(X) = dN/dX$ , то есть  $F(X)$  представляет собой распределение числа частиц по размерам, то  $m = m_0$ ; если  $F(X) = dS/dX$ , то есть — распределение поверхностей, то  $m = m_0 + 2$ ; если  $F(X) = dM_0/dX$ , то есть — распределение частиц по массам или объемам, то  $m = m_0 + 3$ . Величина  $m_0$  определяет при этом только особенности распределения исследуемого порошка. Величина  $A$  выбирается обычно

так, чтобы  $\int_{-\infty}^{\infty} F(X) dX$  выражался в долях единицы или

в процентах. Выражение (1.22) обобщает ряд известных аналитических форм записи кривых распределения. Все они отличаются между собой тем, что описывают распределения различной степени асимметрии и крутизны максимума. Столь же широкой общностью обладает и формула Свенсона, которая в принятых здесь обозначениях в дифференциальной форме может быть записана в виде

$$F(X) = A \exp[-(X/X_0)^{n/p}] (X/X_0)^{n-1}, \quad (1.23)$$

где  $n$ ,  $p$ ,  $X_0$  — параметры распределения.

Экспериментальные исследования состава порошков по размерам частиц показали возможность их описания в одних случаях логарифмически нормальным, в других — различными степенными законами [15, 16]. При надлежащем выборе параметров степенные законы, выраженные как в форме (1.22), так и в форме (1.23), вполне пригодны для описания кривых распределения тех порошков, к которым применим и логарифмически нормаль-

ный закон. Наибольшее практическое приложение из всех частных видов степенного закона имеет уравнение Розина и Раммлера ( $m=p=\alpha$ ). Поскольку параметры всех уравнений определяются на основании экспериментальных данных, с практической точки зрения предпочтение должно быть отдано простейшему из них.

В тех случаях, когда распределение частиц по размерам имеет два и более максимума, аналитическое описание становится довольно сложным и фактически нигде не употребляется [14—16]. Получено аналитическое выражение таких кривых в виде степенного многочлена и разработана система определения их параметров [14]. Число слагаемых многочлена равно числу максимумов кривой распределения.

Все приведенные здесь формулы нормируются для определения постоянной  $A$ . Удобно нормировать так, чтобы  $\int_0^{\infty} F(X) dX = 1$ . В этом случае нормировка по уравнению (1.22) приводит к выражению

$$A = p\alpha^{\frac{m+1}{p}} \left[ \Gamma\left(\frac{m+1}{p}\right) \right]^{-1},$$

где  $\Gamma\left(\frac{m+1}{p}\right)$  — гамма-функция.

Для вычисления параметров логарифмически нормального распределения по экспериментальным данным удобно представить их в вероятностно-логарифмических координатах. В случае дифференциальной кривой по оси абсцисс откладывают  $\ln X$ , а по оси ординат — значение функции Гаусса от  $\ln X$ ; для интегральной кривой абсцисса —  $\ln X$ , а ордината — интеграл вероятности. Если кривые распределения аппроксимируются логарифмически нормальным законом, они будут изображены в таких координатах в виде прямых. Действительно, в прежних обозначениях содержание частиц с размерами, большими данного, равно

$$A \int_x^{\infty} \exp(-1/2 z^2) dz = A \operatorname{erf}(z),$$

где  $z = \frac{1}{\sigma} \ln \frac{X}{\xi}$ ,  $\text{erf}(z)$  — интеграл вероятности, а  $F(z) = -dP/dz$  — функция Гаусса. Если  $P(X)$  выражено в долях единицы, а  $0 < X < \infty$ , то  $A=2$ . Для построения шкалы по оси ординат следует воспользоваться таблицей интеграла вероятности.

По определению, медиана  $\xi$  равна такому размеру частиц, для которого  $P(\xi)=0,5$ , т. е. половина всего количества частиц имеет размер больше  $\xi$ , половина — меньше. (Это определение не зависит от вида функции  $F(X)$ .) Поэтому значение  $\xi$  легко находят по графикам  $P(X)$  или  $F(X)$ , представленным в любых координатах. Тангенс угла наклона прямой в вероятностно-логарифмических координатах, как легко видеть, равен дисперсии  $\sigma$ .

Если определена медиана, дисперсию можно найти и по какой-либо точке кривой, для которой  $P(X) \neq 0,5$ , т. е.  $\ln(X/\xi) \neq 1$ . Для этого, воспользовавшись таблицами интеграла вероятности, находят значение  $z$ , соответствующее выбранному  $P(X)$ . Затем вычисляют  $\sigma = \frac{1}{z} \ln \frac{X}{\xi}$ .

На основании вычисленных параметров  $\xi$  и  $\sigma$  можно найти и остальные характеристики распределения. Так, средний размер частиц

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} XF(X) dX = \xi \exp(\sigma^2/2)$$

всегда больше  $\xi$ . Мода распределения (значение  $X$ , при котором  $F(X)$  имеет максимум)  $\zeta = \xi \exp(-\sigma^2)$  всегда меньше медианы.

Распределение по числу частиц также может быть аппроксимировано логарифмически нормальным законом и отличается от весового распределения только значением медианы, дисперсия же их одинакова. Поэтому в вероятностно-логарифмических координатах оба вида распределения изображаются параллельными линиями. Этот вывод следует из особенностей логарифмически нормальной функции. Действительно:

$$\begin{aligned} \int X^n \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln X - \ln \xi}{\sigma}\right)^2\right] \frac{dX}{\sigma X} = \\ = \xi^n \exp\left(\frac{1}{2}n^2\sigma^2\right) \int \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln X - \ln \xi}{\sigma} + n\sigma\right)^2\right] \frac{dX}{\sigma X}. \end{aligned}$$

Кроме логарифмически нормального распределения, как уже указывалось, кривые гранулометрического состава часто неплохо описываются уравнением Розина—Раммлера, которое в дифференциальной форме (распределение объемов или масс) удобно записать в виде

$$F(X) = \alpha p A X^{p-1} \exp(-\alpha X^p).$$

Для определения параметров распределения  $\alpha$  и  $p$  выгодно использовать интегральную характеристику — содержание частиц с размерами больше данного:

$$P(X) = \int_X^{\infty} F_c(X) dX = A \exp(-\alpha X^p).$$

Для  $X=0$  положим  $P(0)=1$ , т. е. относительное суммарное содержание всех частиц будем считать равным 1, тогда  $A=1$  и  $P(X) = \exp(-\alpha X^p)$ .

Для определения  $\alpha$  и  $p$  графическим методом кривую распределения удобно представить в двойном логарифмическом масштабе:

$$\ln \ln(1/P) = \ln \alpha + p \ln X. \quad (1.24)$$

Уравнение (1.24) в координатах: абсцисса  $\ln X$ , ордината  $\ln \ln(1/P)$  — представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен  $p$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $\ln \alpha$ .

Уравнение Розина—Раммлера удобно представить в виде:

$$P(X) = \exp[-(X/X_0)^p], \quad \text{где} \quad (1/X_0)^p = \alpha. \quad (1.25)$$

В такой интерпретации при любом  $p$  значение параметра  $X_0$  определяется из условия  $X=X_0$  и  $P=1/e$ , т. е. содержание частиц с размерами, большими  $X_0$ , составляет  $1/e=0,368$ .

Величина  $X_0$  характеризует дисперсность продуктов измельчения (которая тем выше, чем меньше значение  $X_0$ ),  $p$  — дисперсия распределения (которая тем больше, чем меньше значение  $p$ ).

Распределение объемов частиц по размерам в такой записи имеет вид:

$$F(X) = -\frac{dP}{dX} = \frac{p}{X_0} \left(\frac{X}{X_0}\right)^{p-1} \exp\left[-\left(\frac{X}{X_0}\right)^p\right]. \quad (1.26)$$

Максимум этой функции имеет место в точке  $\zeta = X_0^p \sqrt{(p-1)/p}$  при условии, что  $p > 1$ . Экспериментальные значения  $p$  не могут быть меньше 1, поскольку на опыте функции распределения всегда имеют максимум.

Медиана распределения  $\xi$  может быть найдена из условия

$$P = \exp \left[ - \left( \frac{\zeta}{X_0} \right)^p \right] = 0,5, \quad \text{т. е.} \quad \xi = X_0^p \sqrt{\ln 2}.$$

Среднее значение размера по распределению Розина—Раммлера:

$$\bar{X} = \frac{p}{X_0^p} \int_0^{\infty} X^p \exp \left[ - \left( \frac{X}{X_0} \right)^p \right] dX = X_0 \Gamma \left( \frac{1}{p} + 1 \right).$$

При  $p > 1$  в такой записи  $\Gamma \left( \frac{1}{p} + 1 \right)$  мало отличается от 1. Так, при  $p=2$   $\Gamma(1,5)$  минимальна и равна 0,89, при  $p=1$  значения  $\Gamma(2)=1$ . При всех других  $p$  ( $1 < p < \infty$ ) значения гамма-функции находятся в пределах  $0,89 < \Gamma < 1$ . Величины среднего значения, моды и медианы, как это следует из формул (1.25) и (1.26), близки между собой. Так, при  $p=2$ , что встречается довольно часто,  $\zeta=0,71X_0$ ,  $\xi=0,83X_0$ ,  $\bar{X}=0,89X_0$ ; при  $p=3$   $\zeta=0,88X_0$ ,  $\xi=0,89X_0$ ;  $\bar{X}=0,89X_0$ .

Часто в практической работе возникает необходимость в определении по данным гранулометрического состава удельной поверхности порошков. Если функция  $F(X)$  — весовое распределение частиц по размерам, то удельная поверхность порошка равна

$$S = \sum_i \frac{\beta g_i}{X_i} = \beta \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} \frac{F}{X} dX, \quad (1.27)$$

где  $S$  выражено в единицах площади на единицу объема,  $g_i$  — весовое содержание фракции частиц с размерами  $X_i$  (в долях единицы).

Отношение численных коэффициентов поверхности к объему частиц —  $\beta$  — для шара и куба с гладкими стенками равно 6. Для частиц измельченных материалов, форма которых отлична от правильной, а поверхность неровная, это отношение может принимать значения,



значительно большие 6, часто в 2—4 раза. Величина  $\beta$  зависит от природы материала, способа его измельчения, размера частиц и должна быть определена прямыми измерениями в каждом конкретном случае. С этой целью можно, например, воспользоваться измерением площади поверхности какой-либо фракции одним из сорбционных методов. Формула (1.27) в виде суммы удобна для вычисления удельной поверхности по экспериментальным измерениям гранулометрического состава. Интегральная форма (1.27) применяется в тех случаях, когда значение  $F(X)$  дано в аналитическом виде.

Произведем подсчет удельной поверхности, предполагая справедливым распределение Розина—Раммлера

$$S = \beta \int_0^{\infty} \frac{p}{X_0^p} X^{p-1} X^{-1} \exp \left[ -\left( \frac{X}{X_0} \right)^p \right] dX = \frac{\beta}{X_0} \Gamma \left( 2 - \frac{2}{p} \right).$$

Значение гамма-функции находят из таблиц для заданного  $p$ , измеренного по экспериментальным данным. Если таблицы содержат значения гамма-функции только в пределах изменения аргумента от 1 до 2, то для  $1 < p < 2$  следует воспользоваться тем ее свойством, что

$$\Gamma(m+1) = m\Gamma(m).$$

В нашем случае

$$S = \frac{\beta}{X_0} \Gamma \left( 2 - \frac{2}{p} \right) = \frac{\beta \Gamma \left( 3 - \frac{2}{p} \right)}{X_0 \left( 2 - \frac{2}{p} \right)}. \quad (1.28)$$

Как видно из выражения (1.28), для  $p=2$  значение  $\Gamma \left( 2 - \frac{2}{p} \right) = 1$ , а для  $p > 2$  значение гамма-функции нигде не становится меньше 0,89 и величина удельной поверхности близка к вычисленной по характеристикам распределения — моде, медиане или среднему. Такое положение можно считать справедливым с достаточной в практических расчетах степенью приближения для всех  $p > 1,5$  ( $\Gamma \approx 1,3$ ). Даже для

$$p = 1,3 \quad \Gamma \left( 2 - \frac{2}{p} \right) \approx 1,8.$$

Это означает также, что для достаточно узких распределений с малой дисперсией ( $p > 1,5$ ) по удельной поверхности можно приближенно оценить характеристики распределения.

Если же  $p$  приближается к 1, что означает расширение кривой, вклад мелких фракций в общее содержание частиц возрастает, а удельная поверхность стремится к бесконечности. Причина такого расхождения кроется, возможно, в несоответствии распределения закону Розина—Раммлера, в котором предполагается равной нулю нижняя граница размеров частиц.

## Г Л А В А II

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СО СРЕДОЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Как показано выше, диспергирование твердых материалов путем их механического разрушения может быть осуществлено различными способами. Из них самым распространенным и наиболее эффективным, особенно для получения высокодисперсных систем, является измельчение с помощью твердых и массивных, по сравнению с зернами материала, мелющих тел. Мелющие тела приводятся в движение относительно друг друга внешним источником энергии, а зерна материала разрушаются на их поверхности в результате удара, раздавливания или среза. На процесс такого диспергирования наиболее существенное влияние оказывают, во-первых, изменение прочности и пластичности твердых тел в результате взаимодействия их поверхностей с окружающей средой и, во-вторых, взаимодействие частиц друг с другом и влияние среды на характер их взаимодействия. По мере уменьшения размеров частиц (увеличения их удельной поверхности) влияние среды на механические характеристики, большое даже для массивных тел, увеличивается и при тонком измельчении высокодисперсных материалов становится особенно сильным. Эффект взаимодействия частиц друг с другом также возрастает с увеличением их дисперсности.

#### § 1. Действие среды на прочность и пластичность твердых тел

Молекулы твердых тел на границе с вакуумом или другой фазой в отличие от молекул в объеме подвергаются действию сил, результирующая которых направлена внутрь тела. Поэтому часть вещества, находящаяся на

поверхности раздела фаз, обладает некоторыми особыми свойствами, отличными от свойств этого вещества в объеме. Этот факт определяет целый ряд явлений, получивших название «поверхностных», которые включают такие важные с практической и научной точки зрения разделы, как катализ, адсорбция, адгезия, капиллярность и др. К ним относится и эффект понижения прочности активных веществ под влиянием физической сорбции на их поверхности, обнаруженный в 1928 г. П. А. Ребиндером [17—19]. Эффект Ребиндера и другие поверхностные явления оказывают значительное влияние на процесс измельчения. Сорбционные методы, кроме того, широко применяются для анализа дисперсности и при изучении свойств поверхностей дисперсных материалов [20—35]. В силу этого здесь уместно привести основные положения теории поверхностных явлений, имеющие непосредственное отношение к предмету данного исследования.

Для описания поверхностных явлений общепринят термодинамический метод. В соответствии с терминологией термодинамики поверхностные слои твердых частиц, как и жидких капель, характеризуются значениями свободной и полной энергии, химическим потенциалом и энтропией.

Удельная свободная поверхностная энергия  $\sigma$  определяется как минимальная величина работы, необходимая для создания единицы площади раздела фаз в обратимом изотермическом процессе. Полное удельное тепло-содержание и полная удельная энергия поверхности по уравнению Гиббса и Гельмгольца равны

$$H_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p; \quad E_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v. \quad (2.1)$$

В уравнениях (2.1) величина  $[-T (\partial \sigma / \partial T)]$  — скрытая теплота образования единицы поверхности в обратимом изотермическом процессе.

Теплоемкость поверхностного слоя при постоянном давлении и объеме

$$\begin{aligned} C_{sp} &= \left( \frac{dH_s}{dT} \right)_p = - \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_p; \\ C_{sv} &= \left( \frac{dE_s}{dT} \right)_v = - \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_v. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Избыточная по сравнению с энтропией объема энтропия единицы поверхности равна

$$\eta_s = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V. \quad (2.3)$$

Экспериментальные определения свободной энергии поверхности жидкостей сравнительно просты и хорошо разработаны [23—26]. В этом случае используется высокая подвижность их молекул, что позволяет заменить измерение энергетических величин силовыми — поверхностным натяжением. Поверхностную энергию твердых тел обычно находят из косвенных данных [26, 27], например, на основании опытов по изучению зависимости растворимости малых частиц от их размера. Прямые методы определения поверхностного натяжения основаны на измерениях при достаточно высокой температуре вязкой ползучести твердых тел. Тогда, как и для жидкостей, вместо энергетических величин измеряют усилия, удлиняющие листочки испытываемого материала.

Поверхностную энергию хрупких твердых тел можно измерить лишь в исключительных случаях (расщепление листочков слюды и трещины в стекле). В обзорной статье Бикермана [27] было показано, что все известные экспериментальные способы определения поверхностной энергии твердых тел при тщательном логическом рассмотрении являются некорректными. Более того, для реальных твердых тел значение поверхностной энергии весьма неоднозначно. Ее величина зависит от геометрии и структуры поверхностного слоя конечной толщины.

Чаще всего поверхностную энергию твердых тел находят расчетным путем, исходя из представлений о силах взаимодействия молекул (или атомов), их составляющих. Вычисляется энергия связи, определяющая прочность бездефектного твердого тела, а по ней и работа обнажения единицы поверхности (работа, минимально необходимая для разрыва связей в одной атомной плоскости). Расчет такого рода был предложен Френкелем [28], который учитывал в случае металлов и силы отталкивания, вызываемые электронной пленкой на их поверхности. При справедливости принятых в расчетах допущений должна иметь место пропорциональность величин свободной поверхностной энергии и теоретической прочности

твердых тел. Последняя в свою очередь приблизительно пропорциональна их реальной прочности [29].

Значения теоретической поверхности энергии различных твердых материалов, как и их прочности, варьируют в весьма широких пределах. Так, для алмаза  $\sigma = 11\,400 \text{ эрг/см}^2$ , для кварца —  $980 \text{ эрг/см}^2$ , а для граней спайности кристаллов NaCl  $\sim 150 \text{ эрг/см}^2$ . При принятом определении удельной свободной энергии твердого тела на границе с вакуумом ее величина не зависит от размеров частиц вплоть до размеров молекулярного порядка, для которых сделанные допущения становятся неверными.

На основании кристаллографических исследований следует ожидать, что реальная свободная поверхностная энергия твердых тел будет отличаться от рассчитанной теоретически в связи с искажением кристаллической структуры, особенно значительным в поверхностных слоях. Для массивных тел с учетом толщины разупорядоченных слоев и запасенной в них энергии (в расчете на одну молекулу) прирост энергии в поверхностном слое за счет его деструкции сравнительно невелик.

Термодинамика поверхностных явлений основывается на классических работах Гиббса и Тугенгейма по теории капиллярных явлений [30]. По Гиббсу для двухфазной системы выражение для увеличения внутренней энергии в поверхностном слое может быть записано в виде

$$du_s = Tsd\eta_s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma ds, \quad (2.4)$$

где  $u_s$  — избыточная полная внутренняя энергия поверхности,  $n_i^s$  — избыточное содержание молей,  $s$  — площадь поверхности раздела фаз,  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента. Тогда

$$u_s = Ts\eta_s + \sum_i \mu_i n_i^s + \sigma s. \quad (2.4')$$

После дифференцирования по факторам интенсивности и при условии постоянства  $u_s$  (замкнутая система)

$$s d\sigma = -\eta_s s dT - \sum_i n_i^s d\mu_i. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) — уравнение адсорбции Гиббса, которое обычно записывают в виде

$$d\sigma = -\eta_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad \Gamma_i = n_i^s/s. \quad (2.5')$$

Для адсорбции чистого вещества при постоянной температуре на нерастворяющем адсорбенте

$$d\sigma = \Gamma d\mu. \quad (2.6)$$

Обычно химический потенциал выражается через фугитивности (или приближенно — через упругости пара), тогда:

$$d\sigma = \Gamma d \left( RT \ln \frac{P_0}{P} \right), \quad (2.7)$$

где  $P_0$  — давление в начальном состоянии,  $P$  — в равновесном.

Интегрирование уравнения Гиббса позволяет рассчитывать теплоту и максимальную работу адсорбции, характеризующие соответственно изменение полной внутренней и свободной энергии системы при адсорбции чистого компонента на инертном адсорбенте.

Уравнение Гиббса справедливо для поверхностей разрыва с любой кривизной. В случае, когда радиус кривизны поверхности сопоставим с толщиной адсорбированного слоя, необходимо учитывать различие в парциальных давлениях фаз над искривленной поверхностью. Подробное рассмотрение влияния кривизны поверхности на адсорбционные процессы проведено в работе Русанова [31].

Важной для физики дисперсного состояния и измельчения твердых тел является задача о зависимости термодинамического значения поверхностной энергии от радиуса кривизны поверхности раздела фаз. Однако даже для сравнительно простых случаев жидкости в капиллярных системах и в тонких слоях она не решена еще однозначно. Имеются совершенно противоречивые исследования, в одних из которых знак производной  $(\partial\sigma/\partial r)$  считается положительным, в других — отрицательным для одних и тех же условий. Молекулярно-кинетическое рассмотрение этой задачи осложняется изменением структуры жидкостей и особенно твердых тел в высокодисперсном состоянии. Свойства жидкости в тонких слоях изу-

чались в цикле работ Дерягина и его сотрудников [32]. Экспериментальное исследование зависимости поверхностной энергии твердых тел от их размеров, особенно малых частиц, чрезвычайно сложно и до настоящего времени не произведено.

Кроме термодинамического описания, большое значение для развития представлений об адсорбционных явлениях, особенно для понимания механизма адсорбционного понижения прочности, имеет анализ молекулярных сил в поверхностных слоях. Согласно молекулярной концепции сорбцию газов и жидкостей на поверхности твердых тел принято делить на физическую и химическую. Физическая сорбция обусловлена преимущественно вандер-ваальсовыми силами, возникающими при приближении посторонних атомов к поверхности твердого тела [34—39].

Квантово-механические, как и классические, расчеты адсорбционного взаимодействия осложняются трудноучитываемым при современном состоянии теории влиянием кристаллической решетки. Для решения задачи о взаимодействии адсорбируемых атомов с твердыми поверхностями Мак-Каролл и Эрлих [40], а также Мажуга и Соколов [41] ограничивали ее рассмотрением полубесконечной цепочки упруго связанных между собой атомов с налетающим на ее конец атомом газовой фазы. Отмечено значительное влияние поверхностных примесей на величину коэффициента аккомодации при адсорбции [40].

Химическая связь адсорбируемой молекулы с поверхностью в общем случае описывается волновой функцией, представляющей собой сумму волновых функций для ковалентной и ионной связи. Расчет энергии химической связи наиболее корректно разработан на основе метода молекулярных орбит Миликена—Гунда. Точность расчетов химической сорбции в значительной мере зависит от возможности учета степени заполнения поверхности, геометрической структуры поверхностного слоя и их влияния на величину суммарной энергии. В тех случаях, когда химическая адсорбция сопровождается диссоциацией молекул на атомы, для ее осуществления необходима некоторая энергия активации. Энергия активации определяется не только механизмом элементарного акта, но и природой адсорбционных центров.



Электронная теория химической адсорбции разрабатывалась Волькенштейном, Каганом, Сандомирским, Бонч-Бруевичем [33, 42]. Рассмотрена роль дефектов структуры в процессах сорбции, в частности, адсорбции на  $F$ -центрах. Основная особенность электронной теории заключается в том, что в ней учитывается влияние объема твердого тела. В частности, Каган показал, что в случае малых размеров тела положение уровня Ферми на его поверхности зависит от дисперсности, в связи с чем изменяются и ее удельные адсорбционные свойства. Эффект дисперсности становится заметным, когда размер зерен сравним с длиной дебаевского экранирования ( $10^{-4}$ — $10^{-6}$  см).

В расчетах энергии сорбции в большинстве случаев поверхность твердого тела принималась адекватной идеальному сечению кристаллической решетки. Предполагалось, что межатомные расстояния вблизи поверхности такие же, как в объеме идеального кристалла. Однако обрыв периодичности на поверхности приводит к нарушению координационной сферы поверхностных атомов и к возрастанию их потенциальной энергии. Это вызывает уменьшение межатомных расстояний в поверхностном слое и вследствие этого изменение поверхностной энергии кристалла по сравнению с рассчитанной по данным для идеальной решетки. Нарушение идеальной периодичности имеет место до глубины в сотни межатомных расстояний. Изменение геометрии поверхностного слоя также приводит к неопределенности в вычислениях равновесного расстояния адсорбированной молекулы, определяющего положение ее потенциальной ямы.

Микро- и макродефекты поверхности могут создавать препятствия для адсорбции молекул и вносят значительные изменения в распределение электростатического и дисперсионного потенциала. В порах, трещинах имеет место резкое повышение дисперсионного потенциала. Дислокации, выходящие на поверхность, приводят к таким же эффектам, но роль их ввиду малой концентрации невелика, и вносимые ими искажения адсорбционного потенциала следует учитывать лишь на ранних стадиях заполнения поверхности. Хемосорбированные атомы удобно рассматривать как дефекты структуры, являющиеся центрами физической сорбции. Этой точки зрения придержи-

вается Полтораки [43], показавший, что концентрация таких дефектов соответствует по порядку величины концентрации активных центров, определенной из каталитических данных.

Из всех поверхностных эффектов для проблемы измельчения особенно важное значение имеет изучение влияния сорбции из внешней среды на прочность и пластичность. Впервые в 1924 г. Иоффе с сотрудниками [44] показал, что прочность кристаллов каменной соли, помещенных в воду, значительно возрастает, не достигая, однако, теоретических значений. Дискуссия по вопросу о природе обнаруженного явления сыграла значительную роль в развитии физики твердого тела. Краткий исторический обзор исследований влияния среды на процесс разрушения твердых тел содержится в статье Вествуда [45]. Вествуд отмечает, что эффекты изменения пластичности металлов при их контакте с жидкими металлами и повышение пластичности обычно очень хрупкой каменной соли при помещении ее в раствор были замечены еще в начале нашего века. Однако лишь в последнее время эти и другие поверхностные явления изменения механических свойств твердых тел стали предметом тщательного изучения.

Современные представления о влиянии поверхностных эффектов на механические свойства твердых тел последовательно развиваются в работах академика Ребиндера и его сотрудников, начиная с 1928 г. [46—48]. Ими было показано, что адсорбция поверхностно-активных веществ из внешней среды в отсутствие заметного химического взаимодействия может значительно понижать предел упругости, прочность и твердость, облегчать диспергирование хрупких тел и увеличивать пластичность металлов. При деформации твердого тела в его поверхностном слое развиваются клиновидные микротрещины, способные смыкаться после снятия нагрузки подобно тому, как происходит смыкание пластинок слюды. Адсорбционные слои, мигрируя по поверхности, достигают устья микрощелей и препятствуют их смыканию. Как было установлено Дерягиным [49], пленки жидкости между твердыми поверхностями оказывают на них расклинивающее действие, которое в случае очень узких щелей заметно способствует их расширению. Если жидкость вполне смачивает твердое тело, то энергия тонкой пленки  $E = 2\sigma_{12} + e(l)$ , где

$2\sigma_{12}$  — свободная поверхностная энергия границы раздела твердое тело — жидкость,  $e(l)$  — избыток свободной энергии по сравнению с толстыми пленками.

Величина  $e(l)$  резко возрастает при уменьшении толщины щели  $l$  и равна нулю при  $l \geq l_2$  (то есть при двойной толщине переходного слоя жидкости на границе с твердым телом). Избыток энергии  $e(l)$  можно представить как результат некоторого расклинивающего давления  $P(l) = d e(l)/dl$ , которое противодействует уменьшению толщины пленки. Величина  $l_2$  увеличивается с увеличением энергии смачивания, и расклинивающее давление для вполне лиофильных систем становится заметным уже при не очень узких щелях.

В последние годы представления о механизме действия среды получили дальнейшее развитие в свете новейших успехов физики твердого тела [50]. Согласно этим представлениям адсорбционные эффекты носят кинетический характер, а понижение прочности вызывается облегчением выхода дислокаций на поверхность в результате снижения поверхностной энергии твердого тела. Величина межфазного поверхностного натяжения определяет работу  $A_m$  и вероятность образования сдвигов и трещин разрушения на основе слабых мест в поверхностных слоях твердого тела:

$$A_m = \sigma_{12} s_m, \quad W = C \exp(-\sigma_{12} s_m / kT),$$

$$C = \exp(\beta P_f V_m / kT), \quad s_m = \delta_m^2, \quad V_m = \delta_m^3,$$

$\delta_m$  — размер ультрамикроблоков неоднородности структуры или расстояние между дефектами, соответствующее размеру коллоидных частиц ( $10^{-6}$  см);  $P_f$  — напряжение; коэффициент  $\beta > 0$  для растягивающего и  $\beta < 0$  для сжимающего напряжения. Применительно к процессам деформации металлов отмечается существование трех весьма различных экспериментально установленных эффектов влияния среды. В зависимости от конкретных условий опыта действие среды проявляется либо в пластификации, либо в увеличении хрупкости, либо придает твердым телам способность к самопроизвольному диспергированию. Определяющим фактором принадлежности к одному из этих трех случаев является величина снижения поверхностной энергии твердого тела. При незна-

чительном снижении, на несколько десятков  $\text{эрг/см}^2$ , наблюдается пластифицирование; если поверхностная энергия снижается в несколько раз — увеличение хрупкости, а при снижении до десятых долей  $\text{эрг/см}^2$  — самопроизвольное диспергирование. Расчеты величин эффектов, произведенные на основе теории дислокаций, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассмотренная картина, отображающая влияние среды на свойства твердых тел, является весьма общей и подтверждается всей совокупностью данных, полученных при изучении деформаций и диспергирования твердых тел в поверхностно-активных средах.

Особое значение для адсорбционного понижения прочности твердых тел имеют дефекты их строения. Поскольку дефекты обладают избыточной свободной энергией, на них происходит интенсивная адсорбция поверхностно-активных веществ. Адсорбция и обусловленное ею снижение поверхностной энергии приводят к увеличению размеров микротрещин, возникающих в местах высокой концентрации напряжений, и к снижению уровня напряжений, при котором микротрещины развиваются в трещины разрушения. По дефектам структуры осуществляется поступление сорбированных атомов с поверхности образца к месту зарождения объемной трещины. По этим причинам адсорбционное понижение прочности проявляется тем сильнее, чем выше дефектность структуры. На бездефектных кристаллах адсорбционное понижение прочности может отсутствовать. Наиболее общее объяснение действия среды на прочность и пластичность твердых тел изложено в работе Вествуда [45]. Действие среды на зарождение трещин обусловлено тем обстоятельством, что число дислокаций в исходном скоплении, необходимое для зарождения трещины, пропорционально величине межфазной поверхностной энергии. Поскольку образование трещин разрушения, как об этом свидетельствуют экспериментальные данные, начинается, в основном, с поверхности, то снижение поверхностной энергии в результате сорбционного или химического взаимодействия со средой облегчает этот процесс.

Условие развития уже сформированной трещины в соответствии с критерием Гриффитса записывается в виде:  $P_p = (2E\sigma/\pi l_c)^{1/2}$ , где  $P_p$  — растягивающее напряжение,  $l_c$  —

критическая длина трещины,  $\sigma$  — работа создания единицы свободной поверхности, которую удобно представить как сумму:  $\sigma = \sigma_0 + \beta$ , где  $\sigma_0$  — величина межфазной свободной поверхностной энергии, а  $\beta$  — удельная (на единицу поверхности) работа пластического деформирования, затрачиваемая на продвижение трещины. Как показывают расчеты, основанные на экспериментальных данных, в зависимости от пластичности твердого тела  $\beta$  больше  $\sigma_0$  в  $10$ — $10^3$  раз.

Блокирование в результате сорбции из внешней среды и химического взаимодействия выходящих на поверхность тела или к границе трещины дислокаций приводит к снижению пластичности, то есть к уменьшению затрат энергии на предельное пластическое деформирование. Наряду с этим, как следует из приведенной формулы, снижение величины  $\sigma = \beta + \sigma_0$  понижает прочность твердого тела, если величина и строение трещины в результате взаимодействия со средой не изменяется. Среда, однако, может вызвать изменение конфигурации вершины трещины, что изменит расчеты Гриффитса, сделанные в предположении чечевицеобразной формы полости. Значение  $\sigma$  повышается, если в результате растворения уменьшается острота трещины, и тогда прочность тела возрастает. Если же среда образует с твердым телом прочные соединения, которые как мостик стягивают вершину трещины, ее острота увеличивается, а прочность твердого тела падает.

Действие среды весьма разнообразно и зависит от многих факторов, среди которых существенное значение имеют соотношения в числе и размерах внутренних и поверхностных дефектов. Поэтому одна и та же среда в одинаковых условиях может оказывать различное действие. В связи с этим роль пленочных покрытий, взаимодействие с жидкой и газообразной фазой и их влияние на прочность и пластичность твердого тела определяется предысторией образца.

На величину изменения прочности и пластичности влияют также некоторые физико-химические особенности взаимодействия между средой и поверхностью твердого тела. Впервые этот аспект рассмотрен в работе Перцова и Ребиндера [51] и более подробно исследован Щукиным, Суммом и Горюновым применительно к металлам [52]. Проявление адсорбционного эффекта определяется строе-

нием электронных оболочек взаимодействующих атомов, разницей в их атомных радиусах и величиной энтропии смешения. Таким образом, эффект адсорбционного понижения прочности весьма специфичен — одного только снижения поверхностной энергии на границе фаз для его проявления явно недостаточно.

Из представлений о механизме влияния жидких сред на прочность твердых тел следует, что их эффективность, вообще говоря, зависит также от условий механического воздействия на твердые тела. Наиболее благоприятными случаями для проявления сорбционных эффектов считаются, во-первых, деформации, достаточно медленные по сравнению со скоростью миграции жидкости по поверхности, и во-вторых, периодические силовые воздействия. Во втором случае имеет значение соотношение периодов приложения силы и «отдыха». Часть образованных во время приложения воздействия трещин за время достаточно длительного «отдыха» смыкается, а попавшие в них молекулы жидкости выдавливаются. Происходит «залечивание» поверхностных дефектов. С уменьшением периода «отдыха» и при увеличении частоты приложения внешней силы (при периодических воздействиях) эффективность действия поверхностно-активных сред растет.

При дальнейшем увеличении частоты внешних воздействий или скорости деформации эффективность поверхностно-активных веществ снижается в связи с тем, что их молекулы не успевают адсорбироваться на вновь образованных поверхностях. Величина этого снижения эффективности менее заметна в однородной среде и очень заметна в малоконцентрированных растворах в вязких средах.

Эффективность растворов поверхностно-активных веществ одного гомологического ряда изменяется согласно правилу Траубе. Предполагается, что уменьшение эффекта в сторону больших концентраций связано с ассоциацией молекул в растворе. Отмечено также, что некоторые жидкости, такие, как вазелиновое масло, считавшиеся в ранних работах совершенно пассивными, во многих случаях не остаются полностью нейтральными, а оказывают существенное влияние на процесс сорбции активных веществ и на их действие при разрушении.

В случае смазочного действия адсорбционных слоев возникает пластификация поверхностного слоя твердого тела, что улучшает притирку поверхностей, увеличивает площадь контакта и тем самым снижает нормальное давление и силу трения.

Дерягиным [53] и его сотрудниками проведены подробные исследования молекулярной природы сил трения. Показана независимость истинного коэффициента трения от числа монослоев смазки. При определенном давлении, зависящем от природы подкладки и полярных свойств молекул смазки, вместо смазочного действия наблюдается усиленный износ, связанный с понижением прочности твердого тела под влиянием поверхностно-активных веществ. При малых давлениях преобладает смазочное действие, а с увеличением давления наблюдается адсорбционное понижение прочности, которое проявляется при значительных пластических деформациях, вызываемых касательными напряжениями в поверхностном слое.

Число и значение исследований действия среды на механические свойства твердых тел в связи с технической актуальностью этой проблемы все возрастает. В последние годы выполнены работы, объектом исследования которых были не только металлические моно- и поликристаллы, но также стекла и полимеры [54]. Обнаружено значительное влияние среды как на технологические процессы получения ряда материалов, так и на эксплуатационные свойства конструкций.

Для проблемы измельчения работы в области действия среды на механические свойства твердых тел актуальны, во-первых, в связи с возможностью облегчения диспергирования ряда технически важных материалов, а во-вторых, в связи с влиянием среды на износ оборудования.

Как правило, материалами, подвергаемыми измельчению, являются различные окислы и соли, их прочность и пластичность желательно уменьшить. Оборудование же изготавливается почти исключительно из металла. Его прочность и стойкость желательно увеличить или, во всяком случае, не слишком ухудшить, поскольку расход металла при измельчении составляет весьма существенную часть затрат на тонкое диспергирование.

## § 2. Влияние среды на процесс диспергирования

Понижение прочности твердых тел было использовано в процессах измельчения. Ожидалось, что адсорбция некоторых органических соединений на образованных при измельчении поверхностях должна привести к облегчению диспергирования — к повышению дисперсности материала, к снижению затрат энергии или к увеличению производительности мельниц. В связи с этим были поставлены опыты, в которых изучалась эффективность вносимых в мельницу различных поверхностно-активных веществ в зависимости от условий процесса измельчения. Изучено, например, действие добавок олеата натрия, ализаринрота и других веществ на измельчение руд в шаровых мельницах. Оказалось, что в случае применения стальных шаров эффекта от введения таких добавок не наблюдается, а в случае стеклянных шаров при благоприятных условиях выход тонкой фракции увеличивался на 15—18%. Не обнаружено также положительного влияния поверхностно-активных добавок на скорость измельчения кварцевой руды в шаровой мельнице. При помоле апатито-нефелиновой руды с наиболее активными органическими реагентами — жидким мылом и олеатом натрия эффект по выходу фракции частиц диаметром меньше 0,1 мм составляет 4—10%. Отмечено уменьшение эффективности добавок с ростом дисперсности порошка. При введении поверхностно-активных веществ обнаружен эффект 15—25% по выходу мелкой фракции корунда. Аналогичные по величине эффекты отмечены при помоле в шаровой мельнице кварцевого песка, магнезита и доломита. Особенно большое практическое значение имеют исследования влияния поверхностно-активных веществ на помол цемента. Сведения о выполненных до 1950 г. исследованиях влияния среды на процесс измельчения можно найти в ряде обзоров и монографий [5, 6, 10, 17—19, 46, 47].

Необходимо подчеркнуть, что во многих ранее выполненных работах по измельчению исследовалась область сравнительно грубой дисперсности. Условия диспергирования и методы оценки его эффективности были весьма разнообразны, чем в значительной мере и объясняются



разногласия в результатах, полученных разными авторами.

Среди исследований, посвященных области среднетонкого измельчения, следует отметить работу Гётте и Циглера [55]. Ими изучено влияние паров полярных и неполярных жидкостей на помол в вибрационной мельнице клинкера, кварца, мрамора и стекла. Помол мрамора в парах этилформиата, ацетона и гептана по сравнению с помолом в сухом воздухе, как выяснилось, происходит значительно интенсивнее. Заметной разницы в интенсивности измельчения кварца и стекла в парах этих жидкостей и в сухом воздухе в работе не найдено. У клинкера обнаружен ряд особенностей, связанных с его способностью химически взаимодействовать с водой. При измельчении мрамора отмечена значительно более высокая эффективность полярных жидкостей по сравнению с неполярными. Аналогичные результаты получены Эйхборном для тех же материалов [56].

В работах Фейгина и Рожанского [57] исследована специфика действия поверхностно-активных веществ на помол графита. Было показано, что появление на поверхности графита адсорбированных слоев жидкостей приводит к резкому уменьшению его диспергируемости. Эта особенность объясняется пластинчатой структурой кристаллов графита, легко расщепляющихся в присутствии адсорбированной жидкости по плоскостям спайности, что приводит к уменьшению силы трения в системе и тем самым способствует снижению эффективности диспергирования. Однако, как показали дальнейшие исследования Мацкевич и Бутягина [58], добавки к воде, в которой производилось диспергирование графита, минеральных поверхностно-активных веществ вызывают увеличение его диспергируемости (рис. 1).

Применение в ряде работ вибрационных мельниц является особенно благоприятным для наблюдения адсорбционных эффектов. Высокочастотный характер воздействий в вибрационных мельницах и тот факт, что величина создаваемых в них однократных напряжений во многих случаях остается ниже предела прочности при статическом нагружении, способствуют проявлению влияния среды на процессы диспергирования. Этому же способствует концентрация в небольшом поверхностном слое

напряжений, возникающих за счет относительного движения частиц с ускорениями, много большими ускорения сил тяжести при малых нормальных давлениях. В результате закономерности вибрационного измельчения твердых тел сближаются с закономерностями абразивного износа.

Анализ литературных данных показывает, что действие среды на прочность металлических твердых тел, по крайней мере в экспериментальном отношении, сравнительно полно и всесторонне изучено. В публикациях [29, 45, 54], посвященных этой теме, описан ряд общих закономерностей действия среды в зависимости от температуры, свойств как самой среды, так и исследуемых объектов. Рассмотрены различные аспекты механизма понижения прочности, базирующиеся на результатах исследований, систематически публиковавшихся в научной литературе. Вместе с тем, изменение под влиянием среды прочности и пластичности неметаллических твердых тел — окислов, солей и пр. и, особенно, значение этого явления при их измельчении, несмотря на актуальность проблемы, изучено еще очень мало. Большинство исследований проведено без необходимого учета условий диспергирования измельчаемых порошков, что вносит значительную путаницу даже в представление о порядке величины наблюдаемых эффектов.

Необходимо подчеркнуть, что почти во всех известных исследованиях действия поверхностно-активных веществ на измельчение дисперсность твердых тел оставалась низкой. Область дисперсности по размерам частиц менее микрона оказалась совершенно неизученной. Это было связано в первую очередь как с трудностями получения, так и с трудностями дисперсионного анализа таких

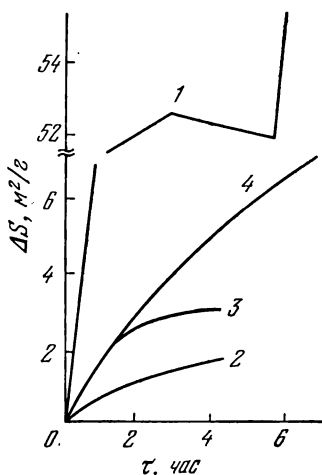


Рис. 1. Измельчение графита [58]

1 — в воздухе, 2 — в воде, 3, 4 — в водном растворе сульфитного щелока. Концентрация в опыте 4 выше, чем в опыте 3.

систем. Последнее имеет тем более важное значение, что освоенные промышленностью вибрационные, струйные и другие мельницы, краткое описание которых приведено в гл. I, дают возможность получать чрезвычайно высокодисперсные порошки в суспензии.

В толковании механизма действия среды при диспергировании твердых тел также существуют значительные разногласия. Здесь отмечаются две точки зрения; полагали, что эффект облегчения диспергирования обусловлен либо только дезагрегирующим действием поверхностно-активных веществ, либо только понижением прочности измельчаемого твердого тела. Возможность проявления каких-либо других явлений в процессах диспергирования вообще не рассматривалась. Такое состояние вопроса побудило нас провести подробное исследование действия поверхностно-активных сред на измельчение ряда твердых тел с учетом внешних условий и дисперсности порошков.

В основном, исследовано действие среды на измельчение кварца, обычно используемого в качестве модельного материала для сравнительной характеристики мельниц. Кварцевый песок Люберецкого месторождения, содержащий 99% чистого кремнезема и 1% глинистых примесей, промывался водой на сите с размером ячеек 150 мкм для отделения пылевидных фракций и глины. Верхний предел размеров зерен кварца не превышал 500 мкм. Рентгенограммы исходных образцов содержат лишь дифракционные линии кристаллического кварца низкотемпературной модификации.

Кальцит представлял собой крупные, хорошо ограненные прозрачные кристаллы, которые предварительно дробились в ступке до получения зерен размером менее 1 мм.

Тальк содержал примерно 95% чистого минерала Анодского месторождения и применялся в виде предварительно измельченного до значительной дисперсности (около  $30 \text{ м}^2/\text{г}$  порошка).

Корунд применялся в виде белого чистого кристаллического порошка  $\alpha$ -модификации, полученного плавлением глинозема в пламени вольтовой дуги.

Кварцевое стекло было приготовлено плавлением чистого горного хрусталя и перед измельчением подвергалось

дроблению в ступке до размеров зерен менее 1 мм. Такой же операции подвергалось и силикатное стекло марки 3С-5.

Рутил применялся в виде белого кристаллического порошка с размером зерен менее 0,3 мм.

Все исходные порошки перед измельчением высушивались при температуре  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких часов. Диспергирование производилось, как правило, в лабораторной эксцентриковой вибромельнице. Общность полученных в работе результатов подтверждали опыты по измельчению некоторых из перечисленных материалов в вибромельницах других типов с различными параметрами. Объем помольных камер этих мельниц составлял 0,01 м<sup>3</sup> и 0,2 м<sup>3</sup>, амплитуда колебаний 1—5 мм. Ряд опытов был поставлен с лабораторной планетарной мельницей, которая имеет два помольных цилиндра, совершающих одновременно два движения: вращение вокруг собственной оси и вокруг оси, проходящей через середину линии, соединяющей их центры.

Выбор кварца в качестве основного объекта исследования [59—62] обусловлен прежде всего возрастающим применением тонкоизмельченного кварцевого песка в ряде отраслей промышленности и главным образом в промышленности строительных материалов. Изучение диспергирования и свойств тонкоизмельченного кварца является в настоящее время практически актуальным для решения технологических задач, связанных с бесцементным строительством, разработкой цементных и цементно-песчаных бетонов с наименьшим расходом цемента, с потребностями стекольного производства и др.

Кроме практического значения, исследования диспергирования и свойств дисперсного кварца как одного из наиболее типичных хрупких и прочных твердых тел представляют и значительный научный интерес. Изучение чисто адсорбционного действия воды на процессы диспергирования кварца несколько осложнены тем, что на его поверхности, как и на поверхностях силикатных стекол, образуются студни кремнекислоты различного состава. По представлениям, развитым Гребенщиковым [63], такие поверхностно-химические взаимодействия важны в процессе поверхностного диспергирования — при полировке стекол.

Измельчение кварца производилось в сухом воздухе и в различных жидкостях и их парах, в том числе в таких полярных, как ацетон и вода, и неполярных — бензол, парафин. Дисперсность порошков определялась величиной их удельной поверхности, измерявшейся методом Брунауэра, Эмметта и Теллера по низкотемпературной адсорбции азота. В ходе исследования было установлено, что помол кварца с 50—100% воды от его веса приводит к многократному увеличению его удельной поверхности по сравнению с удельной поверхностью порошков такого же по продолжительности помола в сухом воздухе. Разница в дисперсности порошков сухого и мокрого помолов возрастает с увеличением продолжительности процесса. Вместе с тем, помол кварца с другими жидкостями, как это видно из табл. 1, не вызывает такого значительного повышения эффективности диспергирования.

Таблица 1

Изменение удельной поверхности кварца в процессе измельчения с различными жидкостями ( $m^2/g$ )

Среда	Длительность помола, мин				
	2	4	8	16	32
Воздух	3,8	5,2	4,7	6,5	5,9
Вода	9,8	17,0	27,0	42,0	73
Бензол	—	2,8	6,6	8,3	9,3
Ацетон	—	2,0	6,8	13,2	13,3
Спирт	—	4,1	7,1	—	—

Такие результаты опытов казались очень странными. Действительно, по отношению к кварцу адсорбционные способности представленных в табл. 1 жидкостей не слишком сильно отличаются между собой. Поэтому согласно представлениям об адсорбционном понижении прочности можно было ожидать во всех случаях примерно одинаковых эффектов повышения диспергируемости. Трудно было объяснить и результаты опытов по длительному измельчению кварца в сухом воздухе и ряда других твердых тел. Удельные поверхности таких порошков в процессе измельчения достигали максимального значения, а затем

в ряде случаев заметно уменьшались при дальнейшем помоле.

Совокупность полученных данных привела к мысли о возможности очень плотного слипания частиц кварца при измельчении и об особой роли воды в предотвращении такого слипания. Как выяснилось, кратковременные (в течение 10—30 сек) помолы с водой порошков, полученных продолжительным диспергированием в сухом воздухе с ацетоном, бензолом и спиртом (настолько кратковременные, что диспергированием за время такого помола можно пренебречь), привели к резкому увеличению (в несколько раз) их удельной поверхности. Подобное же увеличение удельной поверхности наблюдается и для порошков кварца, полученных диспергированием с малыми добавками воды и других жидкостей. Опыт показывает, что резкое увеличение удельной поверхности порошков заканчивается менее чем за 40 сек помола в воде. При дальнейшем увеличении продолжительности такого помола рост удельной поверхности совершается в соответствии с кинетикой измельчения в воде.

Резкое увеличение удельной поверхности в результате кратковременного помола в воде можно объяснить образованием в процессе измельчения и последующим разрушением довольно плотных, но сравнительно малопрочных агрегатов из частиц, поры между которыми заполнены более мелкими частицами. В результате такой плотной упаковки большая часть внутренней поверхности агрегатов становится недоступной для адсорбции азота. Всеми методами дисперсионного анализа, кроме рентгеновского, подобные совокупности частиц воспринимаются как отдельные частицы соответственно большей крупности. Применение же в рассматриваемом случае рентгеновского метода не дает положительных результатов в связи с недостаточно малыми размерами первичных частиц и их аморфизацией. Явление агрегации частиц порошков кварца и их дезагрегации в воде, регистрируемое методом низкотемпературной адсорбции азота, представляет самостоятельный интерес и будет рассмотрено в § 3. Здесь же мы будем касаться этого вопроса только в той мере, в какой это необходимо при обсуждении опытов по изучению действия сред на процессы диспергирования.

Легкость, с которой разрушаются агрегаты, показывает, что они не оказывают заметного влияния на кинетику диспергирования кварца. Необходимость в дезагрегации вызвана тем, что агрегация тонких порошков, как отме-

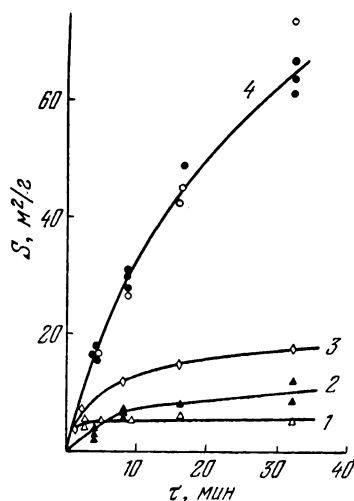


Рис. 2. Измельчение кварцевого песка в эксцентриковой мельнице с амплитудой колебания 4 мм.

1 — в сухом воздухе без дезагрегации, 2 — в ацетоне, бензоле и спирте без дезагрегации, 3 — в сухом воздухе с последующей дезагрегацией, 4 — с 70—80% воды (светлые кружки) и в ацетоне, бензоле и спирте с последующей дезагрегацией (темные кружки).

чалось, сильно искажает результаты измерения их дисперсности, в связи с чем оценка действия сред при измельчении становится невозможной. Этот факт особенно наглядно представлен на рис. 2 и 3, на которых приведены кинетика измельчения кварца в воде, ацетоне, спирте и бензоле. После дезагрегации кривые кинетики диспергирования в этих жидкостях практически совпадают.

Обнаруженное явление плотной агрегации высокодисперсных твердых частиц при их измельчении и простой способ дезагрегации позволили получать близкие к истинным значения удельных поверхностей. В результате этого появилась возможность исследования диспергирования и действия добавок жидкостей на процесс измельчения твердых тел в области их высокой дисперсности.

Эффективность действия жидкостей изучалась в зависимости от их природы и концентрации при различных механических условиях измельчения и дисперсности твердых тел. В качестве поверхностно-активных сред применялись, кроме воды, ацетона, бензола и спирта, также триэтаноламин, парафин, олеиновая кислота, вазелин и др. Поскольку по отношению к кварцу вода является одним из самых активных веществ, что видно, например, из значений теплоты смачивания кремнезема водой,

действие добавок воды на диспергирование кварца изучалась наиболее подробно.

Приведенные на рис. 3 и 4 данные по измельчению кварцевого песка различной влажности в эксцентриковой мельнице при амплитуде 5 мм указывают на сильное влияние даже очень малых доз воды на интенсивность диспергирования. Так, уже при влажности, равной 0,04%, интенсивность диспергирования заметно выше, чем при помоле в сухом воздухе, и резко возрастает с увеличением влажности до 1%. При дальнейшем увеличении содержания воды от 2 до 30% интенсивность диспергирования значительно снижается, а при 30—40% снова резко возрастает и достигает оптимальных условий при переходе к помолу с 50—80% воды.

Снижение интенсивности диспергирования при увеличении содержания воды находит объяснение при рассмотрении механических свойств влажного порошка. Как показывают наблюдения, массе из тонкомолотого кварца с влажностью несколько процентов присуща значительная вязкость и прочность, что вызывает прилипание части порошка и шаров к стенкам цилиндров и тем самым — уменьшение интенсивности диспергирования. Можно полагать, что такие механические свойства влажных порошков связаны с образованием коагуляционных структур в системе, состоящей из частиц кварцевого песка,

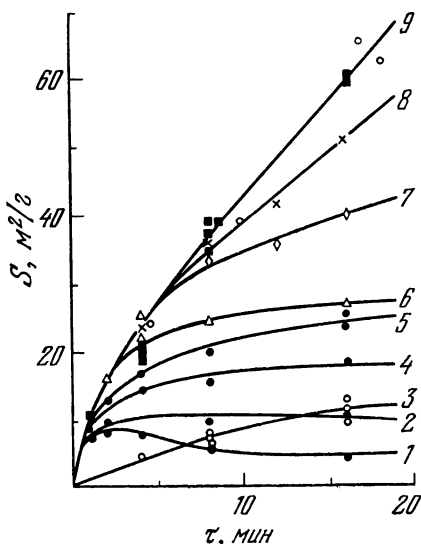


Рис. 3. Измельчение кварцевого песка в эксцентриковой мельнице с амплитудой колебаний 5 мм.

1 — в сухом воздухе без дезагрегации, 2 — с 1,2% воды без дезагрегации, 3 — в ацетоне без дезагрегации, 4 — в сухом воздухе с дезагрегацией, 5, 6, 7, 8 — соответственно с 0,04, 0,2, 0,4, 1,2% воды с дезагрегацией, 9 — с 80% воды (светлые кружки) или ацетона (темные квадраты с дезагрегацией).



соединенных между собой тонкими прослойками воды.

Среднюю толщину прослоек воды между частичками твердого тела, соответствующую началу образования коагуляционных структур (максимум на кривых рис. 4), можно определить из наших опытов по измеренным величинам удельной поверхности и содержанию воды. Удобно

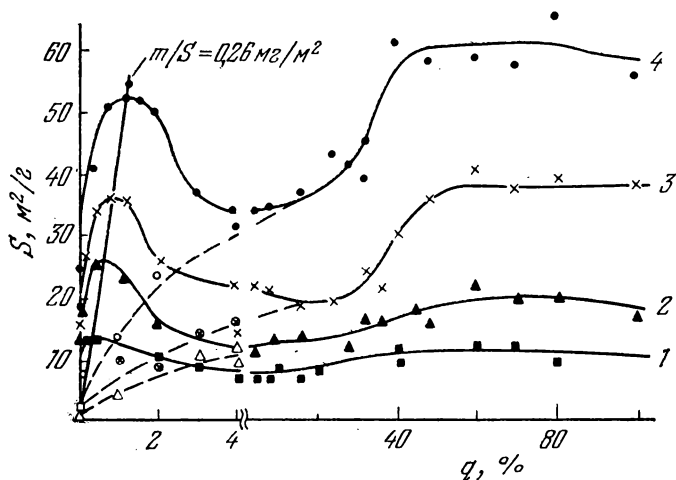


Рис. 4. Влияние содержания воды на интенсивность измельчения кварцевого песка.

Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют 2, 4, 8, 16 мин помола. Штриховые кривые — без дезагрегации.

толщину таких пленок выражать числом насыщенных мономолекулярных слоев на поверхности частиц порошка. Количество воды, соответствующее одному насыщенному мономолекулярному слою, равное  $0,26 \text{ мг}/\text{м}^2$ , вычисляется, исходя из посадочной площадки молекулы воды, равной  $11,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  и ее веса  $18,1 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  (рассчитывались по значениям плотности жидкой воды).

Из расчетов по данным рис. 4 следует, что максимумы кривых соответствуют образованию на поверхности порошков (к моменту окончания помола) одного насыщенного мономолекулярного слоя воды.

Можно полагать, что наименьшая эффективность измельчения (минимумы на кривых рис. 4) совпадает со

значением наибольшей прочности коагуляционной структуры влажного порошка. Такая наименьшая эффективность получается при средней толщине оболочек воды вокруг зерен кварца в 5—10 насыщенных монослоев. При дальнейшем увеличении толщины прослойки воды между частичками происходит ослабление коагуляционной структуры, что и приводит к повышению интенсивности измельчения. Если же содержание жидкости таково, что средняя толщина оболочек может составить около 40—100 монослоев ( $\sim 0,1$ — $0,02$  мкм), дальнейшее увеличение влажности, как показывают эксперименты, оказывается безрезультатным. Одновременно такие оболочки воды надежно предохраняют частицы порошка от агрегации. Полученные данные находятся в полном согласии с теорией коагуляционного структурообразования, согласно которой прочность таких структур определяется ван-дер-ваальсовыми силами, эффективность действия которых распространяется всего на несколько молекулярных радиусов [65, 66].

Таким образом, образование коагуляционных структур, на разрушение которых затрачивается значительная доля энергии мельницы, является весьма важным фактором в процессе диспергирования с малыми добавками к сухому порошку поверхностно-активных веществ. Пренебрежение этим фактором при исследовании измельчения приводит к неправильным выводам относительно истинной величины эффекта облегчения диспергирования и понижения прочности твердых тел.

Максимальная интенсивность диспергирования, как это видно из рис. 4, для 2-, 4- и 8-минутного помола достигается при толщине сольватной оболочки воды в один монослой. Несколько меньшее значение удельной поверхности в максимуме кривой 16-минутного помола по сравнению со значением, соответствующим большому количеству воды, объясняется замедлением скорости диспергирования на начальных стадиях помола, когда толщина оболочек воды в этом случае заметно превышает монослой. Таким образом, условия измельчения с количеством жидкости, составляющим один насыщенный молекулярный слой вокруг твердых частичек, являются наиболее выгодными. Это особенно хорошо видно, если вычислить скорость диспергирования в зависимости от толщины

оболочек, выраженной в числе монослоев жидкости, как представлено на рис. 5. Данные по скорости диспергирования были получены путем дифференцирования кривых рис. 3 и 4 для удельной поверхности порошка 25 и 35  $\text{м}^2/\text{г}$ . Дисперсность в 25 и 35  $\text{м}^2/\text{г}$  была выбрана в качестве наиболее удобного примера. И в других случаях положение максимума остается вблизи одного насыщенного монослоя, хотя его величина изменяется. Левая ветвь

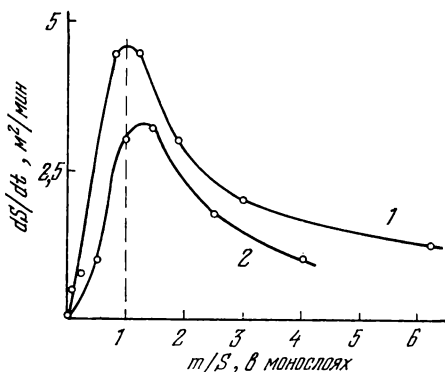


Рис. 5. Влияние концентрации воды на скорость измельчения кварца.

1 — 25  $\text{м}^2/\text{г}$ , 2 — 35  $\text{м}^2/\text{г}$ .

кривой скорости диспергирования обусловлена эффектом облегчения разрушения в активной среде, тогда как правая — образованием коагуляционных структур. Большая крутизна кривых скорости диспергирования по обе стороны от максимума указывает на источник значительных ошибок при изучении действия малых добавок воды на скорость этого процесса. Небольшие неточности в дозировке воды и в измерениях дисперсности могут приводить к существенно разным результатам. Это необходимо принимать во внимание при оценке величины сорбционных эффектов.

Следует особо отметить, что действие малых добавок жидкости становится хорошо заметным и при концентрациях, значительно меньших одного монослоя. Так, добавка воды порядка 0,04%, которая на порошке с удельной поверхностью 15  $\text{м}^2/\text{г}$  составляет примерно 0,1 насыщенного мономолекулярного слоя, увеличивает скорость

измельчения при этой дисперсности примерно в 2,5 раза по сравнению со скоростью измельчения без добавок. Избавиться от таких слабых следов влаги в реальных условиях почти невозможно, так что на самом деле начальные стадии диспергирования практически всегда проходят в присутствии паров воды. По мере увеличения дисперсности поверхностная концентрация паров в герметичных цилиндрах уменьшается и помол становится уже фактически сухим. Здесь уместно отметить, что наблюдаемые эффекты изменения диспергируемости в области малых добавок воды могли быть обнаружены только на деагрегированных порошках. Как показано на рис. 4 (штриховые кривые) молекулярноплотная агрегация высокодисперсных частиц полностью нивелирует максимум интенсивности измельчения в случае малых доз воды.

Т а б л и ц а 2

**Влияние малых добавок воды, ацетона, этилового спирта и бензола на диспергирование кварца**  
( $S[m^2/g]$ , продолжительность — 16 мин, амплитуда — 5 мм)

Содержание жидкости, % объема кварца	0,0	0,5	1	3	6	9	12
Вода	19	25	41	52	—	—	35
Ацетон	19	26	33	43	56	48	68
Спирт	19	21	28	41	62	59	60
Бензол	19	29	29	41	59	41	49

Действие малых добавок ацетона, этилового спирта и бензола на диспергирование кварца, как это видно из табл. 2, во многом подобно действию малых доз воды. Из данных табл. 2 следует также, что высокая (сравниваемая с действием воды) эффективность диспергирования кварца в ацетоне, бензоле и спирте не может быть отнесена за счет загрязнения этих жидкостей водой. В противном случае следовало бы предположить наличие, например, в бензоле около 30% воды. На самом деле содержание примесей в бензоле заведомо не превышало 1%. Характерно, что добавки ацетона, бензола, спирта в количествах, соответствующих образованию коагуля-

ционных структур, не приводят, как это имеет место в случае добавок воды, к снижению интенсивности измельчения. Эта особенность обязана своим происхождением сравнительно большой величине поверхностного натяжения воды ( $\sigma=111 \text{ эрг/см}^2$ ) по сравнению с поверхностным

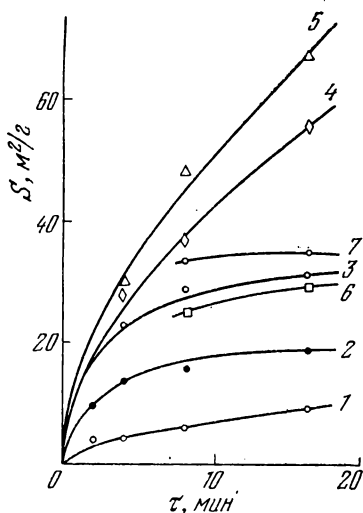


Рис. 6. Измельчение кварца с различными добавками.

1 — с 3% триэтанолamina без дезагрегации, 2, 3, 4, 5 — с 0,0, 0,2%, 0,4%, 1,2% триэтанолamina с дезагрегацией, 6 и 7 — с олеиновой кислотой, и с парафином с дезагрегацией (оптимальные концентрации).

теплота смачивания которыми кварца значительно ниже, чем у перечисленных жидкостей, дают значительно меньший эффект (рис. 6). Аналогичные результаты получены и с добавками к кварцевому порошку вазелинового масла.

Рассмотрим теперь влияние дисперсности порошка и механических условий измельчения на величину сорбционного эффекта облегчения диспергируемости кварца. Из приведенных на рис. 2 и 3 данных видно, что роль жидкостей по мере роста дисперсности порошков становится все более существенной. Так, скорость диспергиро-

вания других жидкостей (ацетон  $\sigma=23$ , бензол  $\sigma=29$ , спирт  $\sigma=22 \text{ эрг/см}^2$ ). Особенности образования коагуляционных структур с малым содержанием жидкостей в дальнейшем были теоретически рассмотрены Щукиным [65] и Яхниним [66], выводы которых нашли экспериментальное подтверждение при статическом испытании на прочность некоторых дисперсных систем.

Действие добавок ряда других жидкостей на диспергирование кварца, таких, как триэтаноламин и водный раствор аммиака, оказалось практически таким же, как и действие малых добавок воды, ацетона, бензола и спирта. В противоположность этому добавки олеиновой кислоты и парафина (оптимальные концентрации),

вания сравнительно крупных частиц при продолжительности измельчения менее 2 мин мало изменяется от присутствия воды. При более длительном измельчении в сухом воздухе рост удельной поверхности прекращается, а в водной среде скорость диспергирования остается значительной даже для порошков с удельной поверхностью 60—70 м<sup>2</sup>/г. Зависимость эффекта облегчения диспергирования от дисперсности порошков и механических свойств измельчителя удобно оценить, принимая за меру этого эффекта величину  $(S_1 - S_2)/S_2$ , где  $S_1$  — удельная поверхность при помоле с водой,  $S_2$  — удельная поверхность сухого помола той же длительности. Данные рис. 7 показывают, что влияние воды возрастает с увеличением дисперсности и при уменьшении амплитуды колебаний мельницы с 5 до 3 мм.

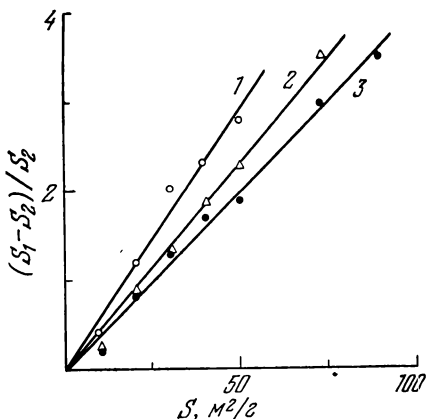


Рис. 7. Зависимость величины адсорбционного эффекта облегчения измельчения кварца от дисперсности при различных интенсивностях процесса.

1, 2 и 3 — амплитуда соответственно 3, 4 и 5 мм.

При измельчении до достаточно высокой дисперсности удельная поверхность порошка увеличивается в  $10^3$ — $10^4$  раз. В этом случае можно пренебречь влиянием загрязнений кварца сухого помола первоначально адсорбированной влагой в результате очень значительного уменьшения ее поверхностной концентрации. Это обстоятельство позволяет оценить влияние среды в сравнительно корректных условиях. Как показывают экспериментальные данные, эффективность диспергирования в некоторых жидких средах выше в 5—7 раз, чем при помоле в сухом воздухе с такими же затратами энергии.

Такие большие эффекты увеличения интенсивности диспергирования, вызванные действием среды, приближаются по своей величине к эффектам понижения проч-

ности металлических монокристаллов под влиянием тонких жидких металлических покрытий. Столь большое значение сорбционного эффекта увеличения интенсивности диспергирования сопровождается значительным (расчетным) снижением поверхностной энергии кварца в воде и других жидкостях. Поверхностная энергия кварца понижается с  $980 \text{ эрг/см}^2$  в вакууме до  $416 \text{ эрг/см}^2$  в воде, а аморфного кремнезема — с  $275 \text{ эрг/см}^2$  в вакууме до  $130\text{—}80 \text{ эрг/см}^2$  в воде [64]. Эти данные позволяют ожидать снижения прочности и пластичности кварца и кремнезема примерно в 2 раза, что в конечном итоге и может вызвать наблюдаемые эффекты.

Отмечено также весьма большое увеличение интенсивности измельчения металлов в присутствии адсорбционно-активных расплавов. Так, введение 3% галлия в цинк приводит к 200-кратному снижению работы его диспергирования [67]. Поверхностная энергия цинка с 3% галлия уменьшается до  $200 \text{ эрг/см}^2$ , тогда как для чистого цинка она равна  $830 \text{ эрг/см}^2$ . Однако, как было показано на примере графита [57] и кварца, введение жидкостей не во всех случаях приводит к соответствующему увеличению эффективности измельчения. Причинами этого оказались различные явления, такие, как образование коагуляционных структур, агрегация частиц, уменьшение коэффициента трения, обусловленные в значительной мере свойствами измельчаемых твердых тел.

При исследовании действия жидких сред на измельчаемость кальцита, корунда, талька, рутила, глинозема, силикатного и кварцевого стекла, цемента выяснилось, что многие из них аналогично кварцу склонны к образованию плотных агрегатов, которые легко разрушаются кратковременным помолем с водой. Пренебрежение такой агрегацией высокодисперсных частиц приводит к значительным искажениям результатов измельчения и в других случаях. Так, например, из опытов с кальцитом было получено, что дисперсность порошков без их дезагрегации в случае помола с малыми дозами олеиновой кислоты или триэтаноламина оказалась намного ниже дисперсности порошков, измельченных с водой. Однако дезагрегация приводит к многократному увеличению дисперсности порошков, измельченных с триэтаноламином и олеиновой кислотой, и к значительному увеличению

дисперсности порошков, измельченных в сухом воздухе. При этом выяснилось, что добавки триэтаноламина дают наибольший эффект, добавки олеиновой кислоты — несколько меньший, а воды — еще меньший. Относящиеся к этому данные представлены на рис. 8.

Корунд является одним из самых твердых и абразивных материалов. Тонкое диспергирование корунда без добавок поверхностно-активных веществ, как это видно из рис. 9, является практически неосуществимым. Так, при измельчении в сухом воздухе не удастся получить порошок с удельной поверхностью более 5—7  $\text{м}^2/\text{г}$ , в воде можно легко достигнуть удельной поверхности 50  $\text{м}^2/\text{г}$ , что близко к дисперсности порошков, получаемых путем дегидратации алюмогелей. При измельчении корунда, так же как и кварца, эффективность процесса сильно зависит от влажности порошков, что также связано с образованием коагуляционных структур; меньше влияние воды на измельчение глинозема, полученного дегидратацией алюмогеля. В отличие от корунда, при сухом измельчении глинозема не наблюдается заметной агрегации частиц (или дезагрегации — при домоле с водой).

Значительно влияние поверхностно-активных веществ и при измельчении аморфных твердых тел. Так, например, при измельчении плавленного кварца в сухом воздухе и с водой кинетика роста удельной поверхности соответствует таковой для кристаллического кварца (рис. 10). В этом случае также наблюдается зависимость интенсивности диспергирования от влажности порошков и агрегация частиц, приводящая к уменьшению удельной поверхности.

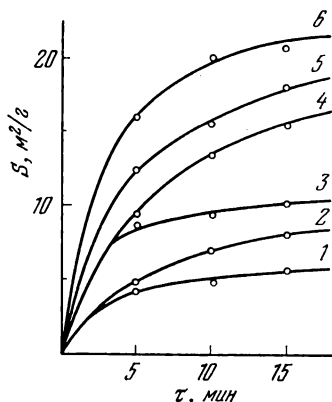


Рис. 8. Измельчение кальцита.

1 — в сухом воздухе без дезагрегации, 2 — с 1,2% олеиновой кислоты без дезагрегации, 3 — в сухом воздухе с дезагрегацией, 4 — с 80% воды, 5 и 6 — с 1,2% олеиновой кислоты и с 1,2% триэтаноламина с дезагрегацией.



Сравнительно малые эффекты наблюдаются при диспергировании с водой рутила и силикатного стекла. Этот факт объясняется, возможно, химической активностью рутила и стекла по отношению к воде. Образующиеся вблизи поверхности частичек водные растворы, по-видимому, частично способствуют залечиванию поверхностных трещин аналогично тому, как это наблюдалось при исследовании прочности каменной соли [44, 45, 54]. Возможно также, что этим материалам свойственна особо прочная

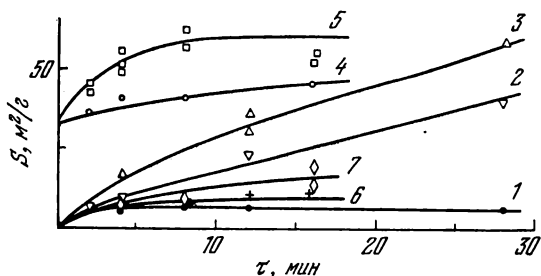


Рис. 9. Измельчение в эксцентриковой вибромельнице кристаллических порошков:

1 — корунд в сухом воздухе, 2 — корунд с 10—30% воды, 3 — корунд с 80% воды, 4 — глинозем в сухом воздухе, 5 — глинозем с 80% воды, 6 — рутил в сухом воздухе, 7 — рутил с 80% воды.

молекулярноплотная агрегация частиц, так что при обычном в наших опытах домоле с водой их агрегаты не распадаются. Во всяком случае, явления дезагрегации частиц рутила и стекла не обнаружено. Вместе с тем прочность стекла и рутила заметно ниже прочности корунда и кварца.

Специфичность действия жидких сред на диспергирование особенно ярко проявляется в случае талька, отличительной особенностью которого является пластинчатое строение и лиофобность. Как показывают, данные, представленные на рис. 11, малые добавки воды, ацетона и спирта (так же как и для кварца) вызывают сначала значительное повышение интенсивности диспергирования талька. Однако дальнейшее увеличение содержания жидкостей, в противоположность тому, как это имело место для кварца, не повышает скорости диспергирования. Такая особенность поведения талька обусловлена, вероятно, уменьшением коэффициента трения в системе из

порошка и мелющих тел, что в свою очередь вызвано скольжением друг по другу плоских частичек, разделенных шариками несмазывающей жидкости. Увеличение эффективности диспергирования талька, как и для других веществ, связано с сорбцией первого слоя воды или других жидкостей. Расчеты, подобные тому, какой был сделан для кварца, показывают, что максимум кривых на рис. 11 соответствует образованию насыщенного мономолекулярного слоя жидкости. Заметного уменьшения удельной поверхности порошков талька как при сухом, так и при мокром помоле нами не обнаружено.

Значительная агрегация наблюдается при измельчении цемента (рис. 12). Измельчение в вибрационной мельнице в сухом воздухе вызывает сначала рост, а затем уменьшение его удельной поверхности. Небольшие добавки олеиновой кислоты даже без последующей дезагрегации приводят к росту дисперсности в продолжение всего помола.

Провести обычным путем дезагрегацию частиц цемента в воде не удастся ввиду гидратации клинкерных минералов.

Вся совокупность данных по исследованию действия поверхностно-активных сред на процессы диспергирования различных твердых тел показывает, что наиболее эффективным оказывается применение поверхностно-активных веществ при диспергировании самых твердых и хрупких твердых тел, таких, как карборунд, корунд и кварц. С уменьшением твердости минералов влияние сред на их измельчение резко падает. Величина эффекта убывает в последовательности, совпадающей с убыванием твердости по шкале Мооса (корунд, кварц, кальцит, тальк).

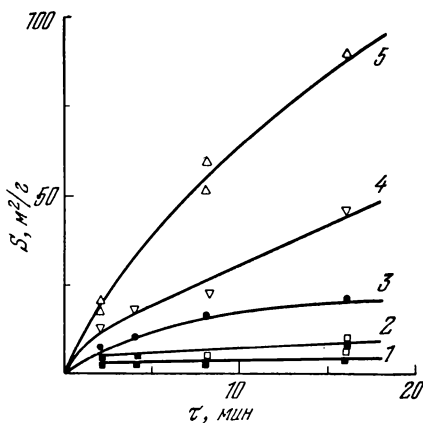


Рис. 10. Измельчение аморфных порошков в эксцентриковой вибрационной мельнице.

1, 2 — силикатное стекло в сухом воздухе и с 80% воды, 3, 4, 5 — кварцевое стекло в сухом воздухе, с 20% и 30% воды.

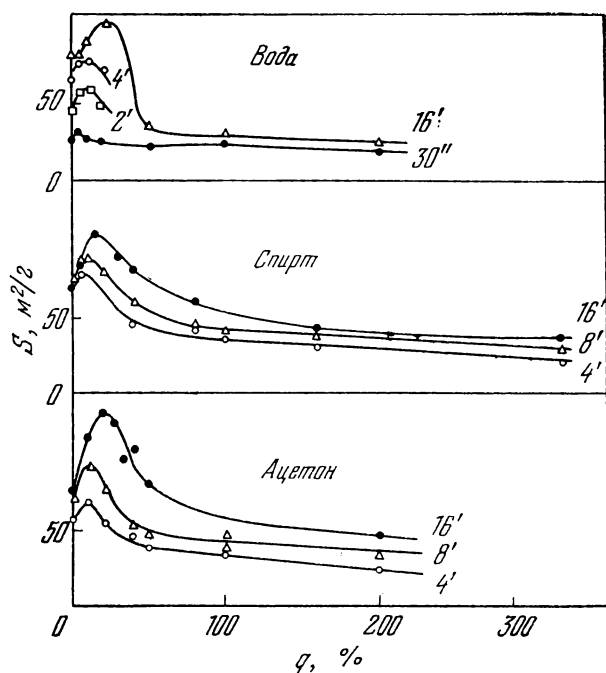


Рис. 11. Влияние воды, спирта и ацетона на диспергирование талька.

Числа у кривых — продолжительность измельчения; содержание жидкостей дано в объемных процентах от измельчаемого талька.

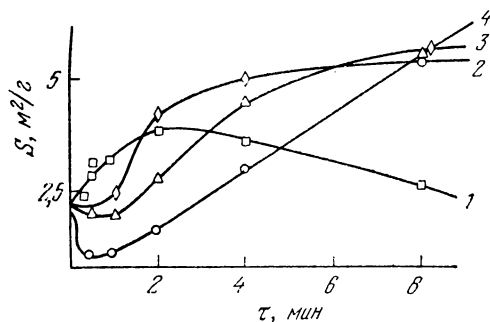


Рис. 12. Влияние олеиновой кислоты на диспергирование цемента.

1 — в сухом воздухе, 2 — 0,75%, 3 — 1,5%, 4 — 3%.

Понижение прочности или повышение хрупкости твердых тел в результате сорбции не всегда может быть замечено в процессах диспергирования. Во многих случаях этот эффект маскируется другими побочными явлениями, что особенно резко проявляется для высокодисперсных порошков. Как было показано выше, роль жидких сред при измельчении заключается также в стабилизирующем и дезагрегирующем действии.

### **§ 3. Агрегация и дезагрегация высокодисперсных твердых частиц при их измельчении**

Выше отмечалось, что удельная поверхность многих высокодисперсных твердых тел, полученных измельчением либо в сухом воздухе, либо с малыми добавками поверхностно-активных сред, увеличивается в несколько раз после кратковременного помола порошков в воде. Это явление было объяснено образованием в процессе измельчения и разрушением при домоле с водой очень плотных агрегатов из мелких частиц, настолько плотных, что поверхность пор между частицами становится недоступной для адсорбции молекул азота. Такое увеличение удельной поверхности, как было показано, играет весьма существенную роль в изучении процессов диспергирования и заслуживает отдельного изучения.

Доказательством того, что увеличение удельной поверхности, наблюдаемое при кратковременном домоле порошков в воде, обязано разрушению агрегатов, является обратимость этого эффекта. Действительно, если увеличение удельной поверхности вызвано разрушением агрегатов при домоле в воде, то помол в сухом воздухе высокодисперсного порошка должен способствовать образованию таких агрегатов, и удельная поверхность при этом должна уменьшиться. Повторный домол в воде полученных таким путем агрегатов снова приведет к росту удельной поверхности. Опыты показывают, что увеличение удельной поверхности вполне обратимо. Так, если измельчением с водой или с другими жидкостями и последующей дезагрегацией в воде получить порошки с большой удельной поверхностью, а затем хорошо высушить их и молоть дополнительно в сухом воздухе или с небольшими добавками воды и других жидкостей, то удельная

поверхность, как это видно из табл. 3, значительно уменьшается. При дезагрегации — домоле в воде полученных таким путем порошков — их удельная поверхность снова резко возрастает, достигая либо исходной величины, если измельчаемый порошок был хорошо просушен, либо большей, в зависимости от дисперсности порошков, вводимых добавок и времени такого дополнительного помола.

Таблица 3

**Уменьшение удельной поверхности высокодисперсного кварцевого порошка в процессе помола**

Удельная поверхность до помола, $\text{м}^2/\text{г}$	Добавки, вес. %	Продолжительность помола, мин	Удельная поверхность после помола
39	—	2	30
39	—	8	20
39	—	12	15
58	—	16	28
58	1,2% вода	16	32
58	2,5% вода	16	34
58	5,0% вода	16	35
60	8,0% вода	16	46
60	20% вода	16	61
60	40% вода	16	140
74	—	20	22
74	33% ацетон	20	40

Уменьшение удельной поверхности наблюдается также и при помоле в сухом воздухе высокодисперсного порошка корунда. Так, например, за 16 мин помола удельная поверхность трех образцов порошка корунда уменьшилась с 33 до 8  $\text{м}^2/\text{г}$ , с 41 до 13  $\text{м}^2/\text{г}$ , с 59 до 19  $\text{м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность карборунда — карбида кремния уменьшилась за 10 мин с 14—23 до 10  $\text{м}^2/\text{г}$ , цемента — с 10 до 6,5  $\text{м}^2/\text{г}$  и т. д. Обратимость изменений удельной поверхности доказывает также, что это явление не связано с процессами химического взаимодействия кварца или корунда с водой и, в частности, с их растворимостью и последующим выпадением в осадок гелей при высушивании образцов. Растворимость кварца в воде при нали-

чий большой плотности центров кристаллизации в виде тонкомолотых частичек скорее всего может привести только к уменьшению дисперсности за счет переноса вещества с мелких частиц на более крупные. В пользу этого же соображения свидетельствует и тот факт, что одинаковые по дисперсности недезагрегированные порошки, измельченные с разными добавками или при разной продолжительности и дезагрегированные в совершенно одинаковых условиях, приобретают существенно различные удельные поверхности, по которым затем можно построить кривые кинетики измельчения с монотонно возрастающей функцией дисперсности.

Изменение удельной поверхности в процессах измельчения нельзя также объяснить образованием и разрушением прослоек из геля кремнекислоты между частичками кварца. Действительно, агрегаты всего лучше образуются при помоле в сухом газе или вакууме, когда такие прослойки не могут быть получены, и значительно хуже с малыми добавками воды и других жидкостей. С этой точки зрения нельзя было бы также объяснить наличие агрегатов порошка кальцита, который при нормальных условиях образует только очень слабые растворы.

Уменьшение удельной поверхности наблюдалось ранее при сухом и мокром помоле силикагеля [64]. Это явление было объяснено переносом вещества либо под влиянием высоких температур в местах контакта, либо через раствор, что в обоих случаях приводит к закрытию пор и, как следствие, к уменьшению удельной поверхности. Таким образом, уменьшение удельной поверхности силикагеля обязано наличию в нем пористой структуры и существенно отличается от подобного явления для непористых тонкомолотых порошков.

Молекулярноплотная агрегация высокодисперсных непористых порошков, полученных путем химического осаждения, протекает несколько своеобразно.

Приведенные в табл. 4 данные показывают также, что в отличие от порошков кварца удельная поверхность аэросила, равная первоначально  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , уменьшается не только при измельчении в сухом воздухе, но и при измельчении с водой. В значительно меньшей степени происходит уменьшение его дисперсности при помоле с ацетоном или спиртом. В этих случаях на начальном

этапе имеет место даже небольшой рост дисперсности, что объясняется чрезвычайно малой растворимостью кремнезема в выбранных жидкостях. Характерно, что уменьшение удельной поверхности аэросила происходит необратимо. Обычный кратковременный помол с водой молотых в вибромельнице порошков аэросила не приводит к заметному росту их удельной поверхности.

Таблица 4

Изменение удельной поверхности  $[м^2/г]$   
аэросила в процессе помола  
в эксцентриковой мельнице

Среда	Продолжительность измельчения, мин		
	2	16	32
Воздух	60	17	23
Вода	172	157	184
Ацетон	230	146	—
Спирт	252	186	—

По-видимому, агрегаты высокодисперсных частиц образуются в результате развиваемых в мельнице достаточно больших высокочастотных механических воздействий, которые вынуждают группы частиц в местах контактов шаров принять положение плотной упаковки. Легкость разрушения молекулярноплотных агрегатов при домоле в воде по сравнению с неразрушенными частицами свидетельствует об их малой (по сравнению с монолитными) прочности, что можно объяснить точечным характером контактов между частицами.

Образованные при измельчении агрегаты проявляют себя не только по изменению удельной поверхности порошков, но могут быть непосредственно наблюдаемы с помощью электронного микроскопа. На приведенных микрофотографиях (рис. 13) хорошо видна разница в размерах агрегированных и неагрегированных частиц. Средние размеры частиц, измеренные по этим микрофотографиям, примерно совпадают со средними размерами, вычисленными из значений удельной поверхности (для кварца), что свидетельствует об отсутствии заметной пористости в агрегатах. Этот вывод подтверждается измерением

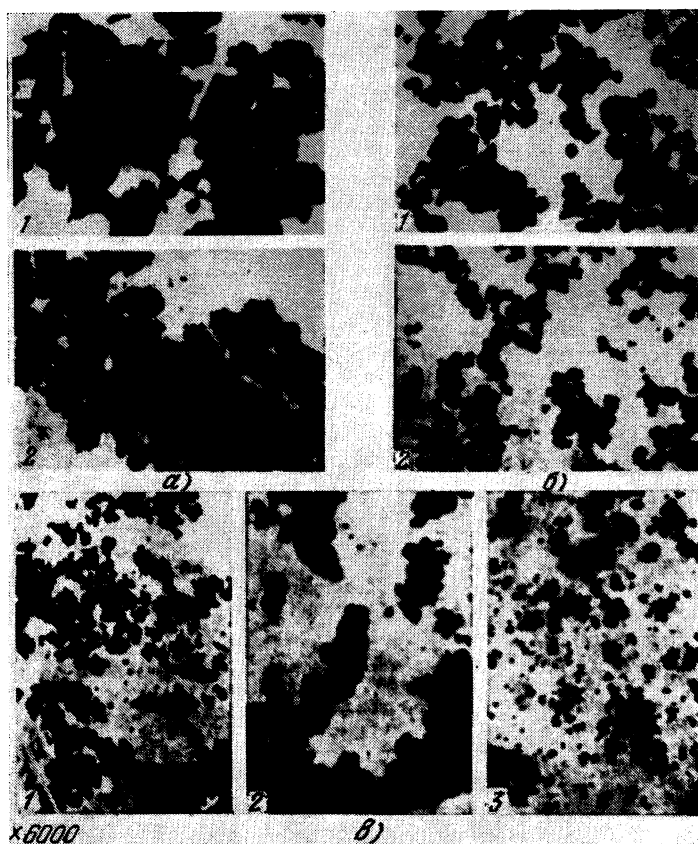


Рис. 13. Микрофотографии агрегированных и неагрегированных образцов твердых тел.

*а)* кальцит (1 — 10 мин помола в сухом воздухе,  $S=10 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2 — 10 мин помола в сухом воздухе, дезагрегированный,  $S=20 \text{ м}^2/\text{г}$ ); *б)* кварц (1 — 8 мин помола в сухом воздухе,  $S=6 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2 — 8 мин помола в сухом воздухе, дезагрегированный,  $S=18 \text{ м}^2/\text{г}$ ); *в)* аэросил (1 — исходный,  $S=200 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2 — 32 мин помола в сухом воздухе,  $S=23 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 3 — 32 мин помола в воде,  $S=184 \text{ м}^2/\text{г}$ ).



изотермы адсорбции азота на образцах кварца при 78° К. Абсолютные изотермы адсорбции азота (рис. 14) на агрегированном и дезагрегированном образцах совпадают, в то время как при наличии молекулярной пористости в агрегированном образце наклон соответствующей изотермы согласно теории полимолекулярной адсорбции должен быть более пологим.

Агрегаты измельченных в сухом воздухе порошков кварца не распадаются при кипячении их в воде и при

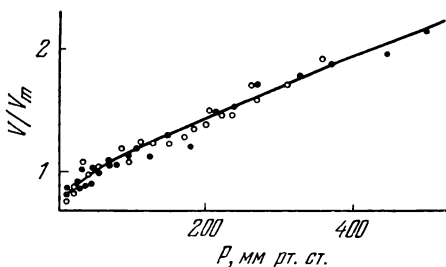


Рис. 14. Изотерма адсорбции азота на агрегированном (темные точки) и дезагрегированном (светлые) образцах кварца.

растирании их с водой в ступке резиновым пестиком. Добавление к воде небольших количеств аммиака или едкой щелочи также оказалось безрезультатным. В наших опытах дезагрегация обычно производилась 20—30-секундным домолом с 80% воды. При этом специально было показано, что увеличение продолжительности домола с 10 до 40 сек не изменяет заметным образом дисперсности порошка. Дальнейшее увеличение продолжительности домола приводит к увеличению дисперсности порошков согласно кинетике измельчения с водой.

Как будет показано в § 4, порошки кварца, измельченные с малыми добавками жидкостей, как и порошки кальцита, корунда, талька и др., измельченные и в сухом воздухе, и с добавками жидкостей, при длительном хранении (несколько суток) в воде комнатной температуры самопроизвольно диспергируют. При этом могут быть получены удельные поверхности, близкие к удельным поверхностям порошков при механической их дезагрегации. Самопроизвольной дезагрегации в других жидкостях не наблюдается.

Из всех исследованных жидкостей только вода обладает достаточно универсальной способностью к дезагрегации порошков. Другие жидкости, такие, как спирт и ацетон, наряду с водой могут быть применены для механической дезагрегации кальцита, но не пригодны для дезагрегации кварца и корунда. Дезагрегация проходит тем хуже, чем меньше содержание воды в порошках и, следовательно, чем тоньше прослойки жидкостей между твердыми частичками. При средней толщине прослоек до 5—10 насыщенных монослоев дезагрегации практически не происходит. При 20—30 монослоях дезагрегация становится уже заметной. Хорошая дезагрегация получается при содержании воды, соответствующем толщине прослоек воды порядка 100 и более монослоев или около 0,02—0,03 *мкм*.

Можно полагать, что дезагрегация порошков в воде является достаточно полной. В пользу этого соображения свидетельствует своеобразный эффект насыщения — увеличение влажности порошков после достижения толщины сольватных оболочек порядка 0,02 *мкм* не увеличивает дезагрегирующую способность воды. Другим подтверждением полноты дезагрегации порошков является возможность достижения при измельчении с водой удельной поверхности до 150  $\text{м}^2/\text{г}$ . Как показывает опыт, предельные значения удельной поверхности обусловлены лишь механическими условиями измельчения — энергонапряженностью процесса, амплитудой и частотой колебаний мельницы, а не образованием агрегатов. В противном случае можно было бы ожидать, например, при увеличении амплитуды колебаний мельницы от 3 до 5 *мм* уменьшения (из-за увеличения контактных давлений), а не увеличения, предельного значения дисперсности.

Агрегаты не оказывают заметного влияния на процесс измельчения. Это следует из данных, согласно которым после дезагрегации порошков кварца, измельченных с добавками различных поверхностно-активных веществ, их удельные поверхности совпадают в довольно широком интервале дисперсности с удельными поверхностями порошков, молотых с большим количеством воды при прочих равных условиях. Независимость результатов измельчения от степени агрегированности объясняется сравнительно малой прочностью агрегатов по сравнению с

прочностью первичных частиц. Агрегаты, образованные при сухом измельчении, в этом отношении не составляют исключения.

Агрегация частиц с уменьшением поверхности, доступной для молекул азота, заметно проявляется при тонком диспергировании корунда, карборунда, кварца, плавленного кварца и, в несколько меньшей степени, при диспергировании кальцита, асбеста. Агрегация частиц графита нами не отмечалась ни при сухом, ни при мокром диспергировании, что, однако, нельзя отнести за счет его гидрофобности. Это следует, например, из того факта, что кварцевый порошок, измельченный с добавками парафина или додециламина, которые делают его поверхность гидрофобной, обладает не меньшей, чем в остальных случаях, склонностью к агрегации и так же легко дезагрегируется в воде.

Характерно, что по агрегативной способности, за меру которой можно принять, например, отношение удельных поверхностей порошков сухого помола равной дисперсности до и после дезагрегации, тонкоизмельченные твердые тела располагаются в той же последовательности, что и по отношению к действию на них поверхностно-активных сред, т. е. по степени уменьшения твердости. Зависимость агрегативной способности порошков и дезагрегативной способности жидкостей от свойств твердых тел, связанных с особенностями их кристаллического строения, дает некоторые основания для суждения о механизме образования агрегатов. Можно полагать, что плотная упаковка частиц сухих порошков происходит в результате запрессовки очень небольших количеств порошка под воздействием напряжений в местах контакта шаров. Если при этом силы сцепления между частицами достаточно велики, то агрегаты оказываются устойчивыми и не распадаются от случайных слабых механических воздействий. Сцепление между частицами определяется связями в точечных контактах, которые, естественно, тем прочнее, чем больше силы молекулярного взаимодействия в твердых телах. Поэтому чем тверже минерал, тем агрегативная способность его при прочих равных условиях проявляется заметнее.

Роль жидкостей в дезагрегации заключается, как нам кажется, в создании препятствий для тесного сближения

частиц, в уменьшении числа и площади контактов между ними. При условии, что площадь контактов частиц друг с другом становится меньше той площади, которая необходима для придания агрегатам необходимой прочности, они распадаются. С этой точки зрения становится понятным, почему тонкие прослойки воды или другой жидкости не способны предотвратить агрегацию корунда и кварца, а спирт и ацетон наряду с водой могут служить для дезагрегации кальцита. Тонкие прослойки жидкости, недостаточные для оказания препятствий сближению частиц, не способны полностью предотвратить агрегацию. С увеличением толщины прослоек воды условия контактирования частиц ухудшаются. Не исключено, что специфичность воды по отношению к дезагрегации порошков обусловлена ее способностью образовывать сольватные оболочки, а также высокой поверхностной энергией и энергией смачивания ею многих твердых тел и в связи с этим — расклинивающим (по Дерягину) действием.

Привлечение косвенных методов дисперсионного анализа, из которых самым эффективным оказался адсорбционный, дало возможность обнаружить молекулярно-плотное агрегирование высокодисперсных частиц и изучить эффект облегчения их диспергирования в присутствии активных веществ. На следующем этапе было естественно привлечь для изучения этих явлений прямой метод, в качестве которого была использована электронная микроскопия. Необходимо отметить значительные экспериментальные трудности таких исследований, обусловленные плохой разделяемостью частиц измельченных порошков при их препарировании и малой статистической представительностью в каждом изученном препарате. Среди работ, в которых для исследования процесса измельчения применена электронная микроскопия, примечательна работа Такахаши [71], наблюдавшего агрегацию каолинита и галоузита при их продолжительном измельчении в сухом состоянии (рис. 15). Однако Такахаши не исследовал природу наблюдаемых им агрегатов. Не исключено, что сферические частицы (рис. 15) появились не в результате агрегации в мельнице, а вследствие неудачного препарирования — осаждения высокодисперсных частиц из водной суспензии при испарении ее капель на пленке-подложке. Очевидно, что с увеличением

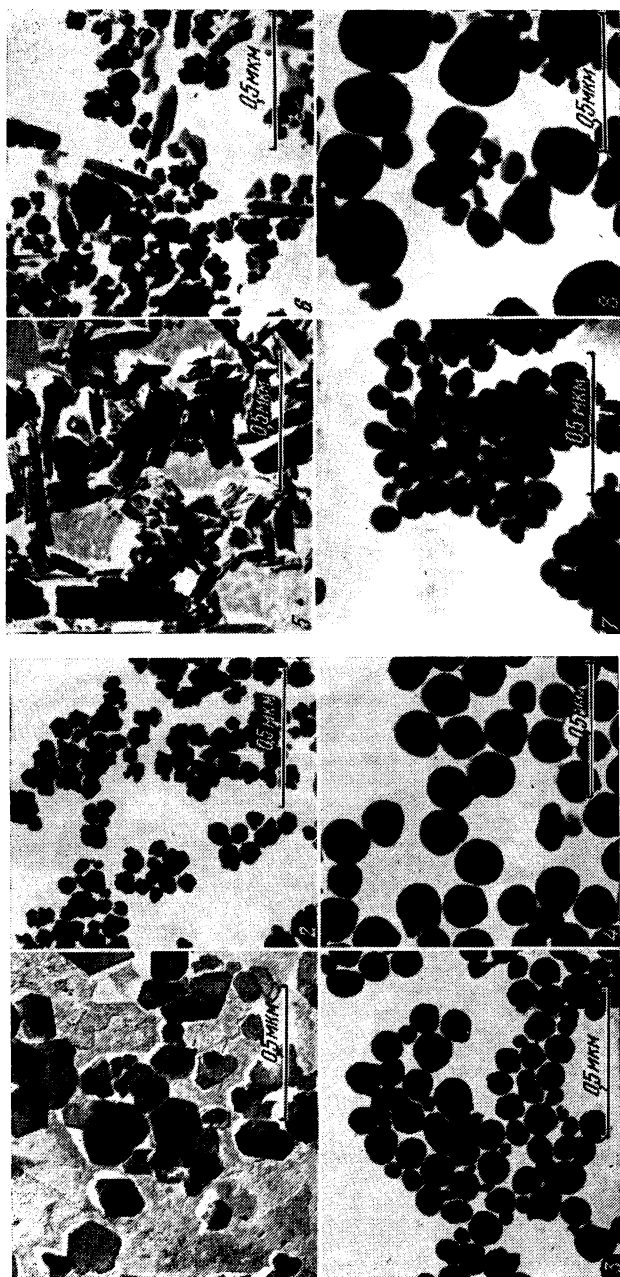


Рис. 15. Эффект агрегации при измельчении в шаровой мельнице [71].

1 — исходный каолинит; 2 — 48 час измельчения, 3 — 144 час, 4 — 384 час, 5 — исходный галоузит, 6 — 48 час измельчения, 7 — 144 час, 8 — 240 час.

продолжительности измельчения — с ростом дисперсности первичных частиц склонность их к агрегированию обычного типа возрастает.

При помощи электронной микроскопии были изучены дисперсные продукты измельчения порошков кварца, белой сажи, силиката алюминия и асбеста [72]. Для исследования процесса агрегации служили предварительно измельченные или полученные химическим путем порошки с большой удельной поверхностью. Дополнительный помол производили в вибромельницах как в сухом виде, так и в водной среде, в течение различного времени. Удельную поверхность порошков до и после дополнительного помола определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра, Эмметта, Теллера). Электронно-микроскопические наблюдения велись на микроскопе УЭМБ-100 и УЭМБ-200 (разрешающая способность соответственно 20 и 25 Å) как на просвет, так и при помощи реплик.

Предварительные опыты показали, что обычное препарирование порошков (использованное также в работе Такахаши [71]) является непригодным: если порошок сухого помола разбавить водой и каплю суспензии нанести на подложку, то после испарения воды, в зависимости от концентрации суспензии, размеров капли и условий испарения на снимках наблюдаются наряду с бесформенными округлые частицы различных размеров. Очевидно, при испарении воды за счет действия капиллярных сил происходит агрегация частиц. Поэтому для прямого исследования порошки наносили на подложки без их увлажнения. Для получения реплик порошки уплотняли надавливанием стеклянной пластинкой, предварительно оттеняли платиной и затем покрывали слоем напыленного углерода. Затем углеродно-платиновую реплику обрабатывали смесью фтористоводородной и соляной кислот до полного удаления прилипших к ней минеральных частиц.

На рис. 16 приведены снимки препаратов белой сажи и силиката алюминия. Оба порошка перед измельчением обладали значительной дисперсностью ( $S=120 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $75 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Как видно из снимков, образцы состояли из мелких частиц округлой формы (диаметром около 100 Å для силиката алюминия и 200—100 Å для белой сажи), при

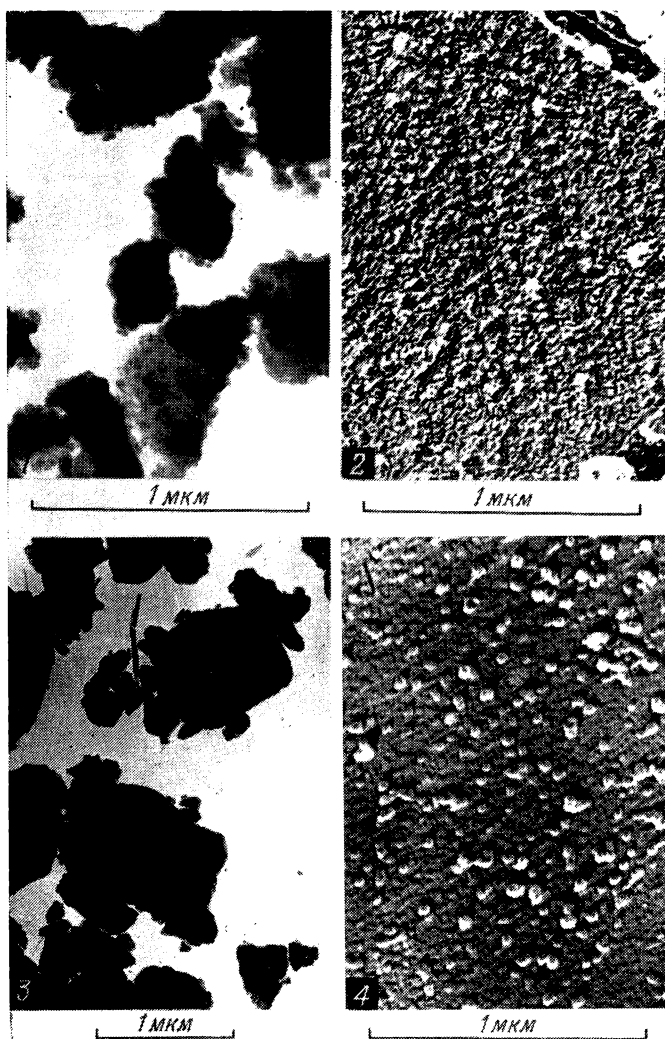


Рис. 16. Агрегация высокодисперсных порошков белой сажи (1 и 2) и силиката алюминия (3 и 4) в процессе измельчения.

1 — белая сажа исходная ( $S=120 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 2 — после помола в течение 8 мин ( $S=15 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 3 — силикат алюминия исходный ( $S=75 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 4 — после помола в течение 8 мин ( $S=9 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

препарировании легко отделяющихся друг от друга. Измельчение сухого порошка привело к уменьшению удельной поверхности в несколько раз. При этом отдельные частицы, как видно из рис. 16, собираются в плотные агрегаты, не разделяющиеся при препарировании даже в случае применения ультразвуковой обработки.

Как было показано выше, для осуществления молекулярноплотной агрегации (как и для обычной) требуется наличие в достаточном количестве высокодисперсных частиц. (По этой причине при измельчении в сухом воздухе грубодисперсных порошков удельная поверхность сначала растет, а затем падает.) Необходимо было выявить минимальный размер частиц, достаточный для осуществления молекулярноплотной агрегации. Из рис. 13, 16 и 17 следует, что высокодисперсные материалы, такие, как белая сажа, силикат алюминия и кварц мокрого длительного помола, содержащие в большом количестве мельчайшие частицы 100—300 Å, при дополнительном помоле агрегируют особенно легко. По данным электронной микроскопии можно констатировать, что размер частиц в 300 Å (белая сажа и силикат алюминия) все еще благоприятен для образования агрегатов. При измельчении в водной среде дисперсность таких порошков не растет и, следовательно, не образуются более мелкие, чем в исходном материале, частицы.

Размеры первичных частиц, составляющих обычные агрегаты частиц кварца мокрого помола, также можно оценить по электронно-микроскопическим снимкам или по измерению удельной поверхности. Так, например, как видно из рис. 17, края обычного агрегата усеяны частицами, поперечники которых измеряются сотыми долями микрона. По данным удельной поверхности средний размер частиц того же порошка составляет 100—300 Å. Примерно таков же размер частиц, выявленных методом реплик. Следовательно, оценки размеров первичных частиц, полученные из данных удельной поверхности и из прямых измерений, совпадают. На снимках кварца с характерным молекулярноплотным агрегированием частицы такого размера как первичные почти не встречаются. Реплики с таких порошков позволяют констатировать наличие плотных неоднородных образований, размеры которых также



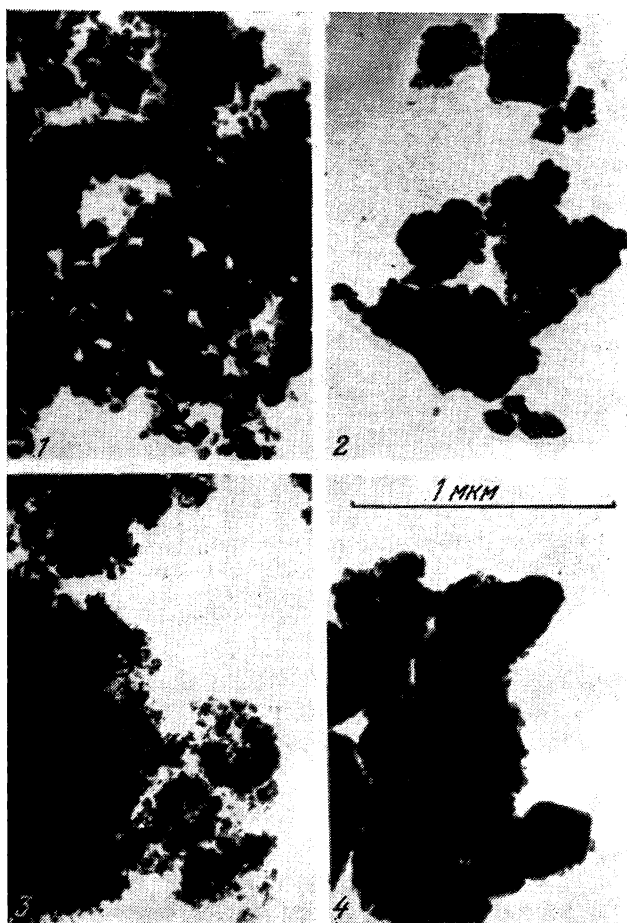


Рис. 17. Вибрационное измельчение кварца в водной среде и агрегация его частиц при помоле в сухом воздухе.

1 и 2 — после измельчения в воде ( $S=77 \text{ м}^2/\text{г}$ ), на просвет и реплика, 3 и 4 — после агрегирования сухим помолом ( $S=16,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ), на просвет и реплика.

близки к вычисленным по данным удельной поверхности. Этот факт свидетельствует о необыкновенно плотной структуре агрегатов, у которых практически вся доступная молекулам азота поверхность является внешней.

Если принять частицы порошков сферическими и все одинаковыми, то из простых геометрических соображений следует, что внутренний объем между частицами становится недоступным для молекулы азота при условии, что их размер не более чем в 5 раз превышает размер молекулы, т. е. около  $12 \text{ \AA}$ . В действительности же требуется лишь наличие достаточного количества таких частиц, которые будут закупоривать пространство между большими. Однако на изученных нами препаратах белой сажи и силиката алюминия частицы близких к этому размеров не обнаружены. Не исключено поэтому, что в механизме образования молекулярноплотных агрегатов значительную роль играет пластическая деформация поверхностных слоев частиц. Можно полагать, что частицы не только плотно соединяются в точках контакта, но благодаря пластическому деформированию точечные контакты превращаются в контакты по некоторой поверхности. Этим, возможно, и обусловлена сравнительно высокая прочность молекулярноплотных агрегатов. Предельная величина контактной площадки определяется величиной внешнего давления и твердостью частиц и не зависит, по-видимому, от их размеров. Поэтому с уменьшением размеров частиц суммарная площадь контактов на единицу веса материала возрастает и прочность агрегатов увеличивается. Это приводит к тому, что образование молекулярноплотных агрегатов становится возможным и для частиц, значительно больших  $12 \text{ \AA}$ . Действительно, по условию работы мельницы, частицы всегда подвергаются напряжениям, близким к предельным, разрушающим. Особенно сильные напряжения возникают в местах контакта. Независимо от механизма явления можно полагать, что здесь возникают пластические деформации, глубина которых того же порядка, как и при разрушении. При измельчении сухого кварца, как показано ранее, глубина пластических деформаций составляет  $150\text{--}200 \text{ \AA}$ . Следовательно, при измельчении в сухом воздухе кварцем могут быть заполнены поры до  $150$  и даже  $300 \text{ \AA}$ , если контактирующие частицы

деформируются одинаково. Размер частиц, способных соединяться в молекулярноплотные агрегаты, составит в этом случае (с учетом геометрического фактора) до  $1500 \text{ \AA}$ . Такой механизм не противоречит, в частности, представлениям о дезагрегирующем действии воды (или других жидкостей), в которой глубина пластического деформирования примерно в 10 раз меньше, чем при помоле в сухом воздухе (см. гл. III).

Т а б л и ц а 5  
Влияние среды  
на диспергирование асбеста  
( $S$  в  $\text{м}^2/\text{г}$ )

Среда	Время помола, мин		
	2	4	8
Воздух	32	32	16
Вода	40	42	52

Роль агрегации в процессах измельчения и влияние среды на форму частиц особенно показательна на примере измельчения асбеста — минерала с ярко выраженной волокнистой структурой (рис. 18). Данные по измерению удельной поверхности методом Брунауэра, Эмметта и Теллера образцов асбеста помещены в табл. 5.

На микрофотографиях хорошо видно, что форма частиц асбеста, получаемых мокрым и сухим измельчением, существенно разная. В первом случае асбест измельчается, разъединяясь на тончайшие волокна. Диаметры волокон образцов мокрого помола, вычисленные по удельной поверхности в предположении, что их форма — длинные цилиндры, совпадают с измеренными по электронно-микроскопическим снимкам ( $200\text{--}400 \text{ \AA}$ ). При сухом измельчении асбеста его волокна ломаются, а отдельные частицы по мере измельчения соединяются в плотные агрегаты неправильной формы, что сопровождается резким уменьшением удельной поверхности. Благодаря особой волокнистой структуре кристаллов роль среды при измельчении асбеста проявляется особенно отчетливо.

Уместно отметить, что в отличие от кварца и многих других твердых тел разрушение агрегатов асбеста имеет место не только при измельчении в присутствии больших количеств воды, но также и других жидкостей и даже при их малом содержании. Измельчение в присутствии малых количеств воды и ацетона, как это видно из рис. 18, в,



Рис. 18. Влияние среды на измельчение асбеста.  
 а) измельчение в сухом воздухе в течение 2 (1), 4 (2) и 8 (3) мин.; б) измельчение в водной среде в течение 2 (1), 4 (2) и 8 (3) мин.; в) измельчение с малыми добавками воды (1), ацетона (2) и в среде ацетона (3).

способствует как расщеплению асбеста на волокна, так и их поперечному разрушению. Молекулярноплотные агрегаты асбеста в присутствии малых количеств воды и ацетона не образуются, что подтверждается измерением удельной поверхности порошков методом Брунауэра, Эмметта, Теллера (соответственно 70 и 60  $\text{м}^2/\text{г}$  по сорбции  $\text{N}_2$ ). Для измельчения в среде ацетона характерно, однако, образование рыхлых комков, сплетенных из асбестовых нитей различной длины.

Наблюдаемые здесь свойства асбеста по отношению к молекулярноплотной агрегации при измельчении имеют некоторое сходство в аналогичном случае со свойствами графита и талька, т. е. материалов также мягких и обладающих слабой энергией взаимодействия по одному из параметров кристаллической решетки. Однако в отличие от асбеста графит не агрегирует и при сухом помоле. Асбест представляет собой, таким образом, промежуточный случай между самыми твердыми — корунд, карборунд, кварц, дезагрегация которых возможна только в воде, и самыми мягкими материалами, вообще не склонными к агрегации. Этот факт находится в согласии с положением о роли межмолекулярных взаимодействий в местах контакта частиц в эффекте молекулярноплотной агрегации.

#### § 4. Самопроизвольное диспергирование молекулярноплотных агрегатов

Как известно, термодинамическое состояние дисперсной системы, находящейся при постоянном давлении и температуре, можно описать свободной энергией Гиббса, а также знаком и величиной первой и второй ее производных по дисперсности [25]. В качестве характеристики дисперсности может быть принята поверхность раздела фаз или число частиц (в общем случае — гранулометрический состав) при заданной массе дисперсной фазы. В отсутствие внешних механических напряжений и при равенстве нулю изменений электрических, гравитационных, химических и др. потенциалов свободная энергия Гиббса для заведомо не очень малых частиц равна по величине поверхностной энергии раздела фаз ( $G = \sigma s$ ). В связи с этими условиями единственно возможным направлением изменения состояния системы является уменьшение дисперсности либо пу-

тем слияния частиц, либо путем перекристаллизации в соответствии с законом Кельвина ( $s \rightarrow s_{\min}$  при  $\sigma = \text{const}$ ). Однако если дисперсная фаза состоит из частиц, содержащих дефекты и внутренние напряжения, возможно не только уменьшение ее дисперсности, но и самопроизвольное диспергирование [29, 50, 68, 69].

Макродефекты структуры твердых тел в довольно общем случае будем рассматривать как некие полости, обладающие фазовой границей. При благоприятных условиях полости могут заполняться окружающими тело жидкостью или газом. В принципе, возможно диффузионное залечивание полостей, в результате чего будет образована наиболее устойчивая система. Однако при температурах, далеких от точки плавления, такой диффузионный процесс происходит крайне медленно.

Уменьшение свободной энергии системы возможно также и в результате флюктуативного разрушения зон контакта между макродефектами, связывающих в единое целое отдельные бездефектные блоки твердого тела. Рассмотрим в качестве примера порошок, содержащий частицы, площадь внешней поверхности которых в начальный момент времени равна  $s_{01}$ , а площадь внутренних дефектов  $s_{02}$ . Изменение свободной энергии такой системы может быть записано в виде

$$\Delta G = (s_1 - s_{01})\sigma_1 + (s_2 - s_{02})\sigma_2. \quad (2.8)$$

Здесь  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — удельные значения поверхностной энергии на границе твердого тела с внешней средой и с вакуумом. Условием самопроизвольности процесса является  $\Delta G < 0$ . Решения для  $\Delta G < 0$ :

$$\Delta s_1 = s_1 - s_{01} < 0, \quad \Delta s_2 = s_2 - s_{02} < 0$$

(вместе или порознь) определяют процессы агрегации частиц ( $\Delta s_1 < 0$ ), смыкания внутренних полостей ( $\Delta s_2 < 0$ ) и диффузию молекул среды в полости дефектов ( $\Delta s_1 = -\Delta s_2$ ). Условием самопроизвольного диспергирования, т. е.  $\Delta s_1 - (-\Delta s_2) > 0$ , является:

$$0 < \Delta s_1 \sigma_1 < (-\Delta s_2) \sigma_2; \quad s_{02} > s_2. \quad (2.9)$$

Если обозначить через  $\Delta s_n$  площадь поверхности перемычек, в результате разрыва которых вследствие тепловых колебаний поверхность возрастает на  $\Delta s_1$ , то

$$(s_1 + s_2) - (s_{01} + s_{02}) = \Delta s_n, \quad \Delta s_n = \Delta s_1 - (-\Delta s_2). \quad (2.10)$$

Условие (2.9) тогда можно записать в виде

$$-\Delta s_2 > \Delta s_n \sigma_1 / (\sigma_2 - \sigma_1) = \Delta s_n / (\sigma_2 / \sigma_1 - 1). \quad (2.11)$$

Для случая, например, кварца в воде  $\sigma_2 / \sigma_1 \approx 2$ , и следовательно, самопроизвольное диспергирование становится возможным, если площадь поверхности дефектов составляет более половины площади сечения частицы в плоскости дефекта.

В довольно общем случае вероятность отрыва одной из частиц от первичной частицы — агрегата (в рассматриваемом случае от молекулярноплотного) — при любых значениях энергии активации отрыва пропорциональна числу еще оставшихся недиспергированных частиц. Тогда уравнение кинетики процесса:

$$dn = K_d (N - n) dt; \quad \ln (N / (N - n)) = K_d t. \quad (2.12)$$

Здесь  $K_d$  — константа скорости диспергирования ( $K_d = \frac{C_s}{\delta} \exp(-\frac{U}{kT})$ ),  $C_s$  — скорость звука,  $\delta$  — размер отделяющихся частиц,  $U$  — энергия активации,  $N$  — первичное число частиц в агрегате,  $n$  — число уже отделившихся частиц. При постоянстве массы дисперсной фазы выражение (2.12) можно получить и в виде

$$\ln (s_m / (s_m - s)) = \ln (S_m / (S_m - S)) = K_d t, \quad (2.13)$$

где  $s_m = N s_0$  — площадь поверхности раздела фаз в предельно диспергированной системе,  $s = n s_0$  — площадь поверхности твердой фазы в момент  $t$ ,  $s_0$  — площадь поверхности одной частицы,  $S_m$  и  $S$  — соответствующие значения удельных поверхностей.

Согласно (2.12) и (2.13) скорость диспергирования весьма чувствительна к величине энергии активации отрыва. Действительно, примем скорость звука в твердом теле близкой  $5 \cdot 10^5$  см/сек. Размер частиц выберем в широком интервале  $10^{-2}$ — $10^{-6}$  см. Тогда для состояния си-

стемы, характеризуемого величиной  $N/(N-n) \approx e \approx 2,7$  при  $U=20 \text{ kT}$ , для разделения агрегатов самых крупных частиц (из заданного интервала) требуется всего около 10 сек, а при  $U=50 \text{ kT}$  для разделения агрегатов даже самых мелких частиц — более 30 лет. Следовательно, диапазон энергии активации отрыва частиц в агрегатах, которые делают доступным наблюдению процесс самопроизвольного (теплового) диспергирования, очень узок и составляет 20—50  $kT$ . Агрегаты с меньшей энергией активации распадаются столь быстро, что необходимы особые приемы их наблюдения, а распад агрегатов с энергией связи, большей 50  $kT$ , чрезмерно длителен. Системы с доступным для наблюдения обычным способом и в обычных условиях диапазоном энергий активации встречаются крайне редко.

Энергия 20—50  $kT$  при обычной температуре составляет  $8 \cdot 10^{-13}$ — $2 \cdot 10^{-12}$  эрг. Для сравнения — энергия межмолекулярной связи в кристалле кварца  $\sim 10^{-11}$  эрг. Если считать, что энергия отрыва частиц равна приращению их поверхностной энергии, то для кварцевого стекла в воде, например ( $\sigma=100 \text{ эрг/см}^2$ ),

$$\Delta s_n \approx 10^{-12}/100 = 10^{-14} \text{ см}^2 = 100 \text{ \AA}^2 \quad (\delta = 10 \text{ \AA}).$$

Однако на самом деле энергия активации значительно превосходит энергию связи в контакте и зависит от способа отрыва частицы. Необходимо особо подчеркнуть, что низкие значения энергии активации являются только необходимыми, но еще не достаточными условиями самопроизвольного диспергирования.

Следует также отметить, что всякие другие варианты уравнения кинетики не изменяют существенно величину диапазона энергии активации, в пределах которого самопроизвольное диспергирование доступно наблюдению. Однако в случае очень быстрого распада его скорость может лимитироваться скоростью диффузии частиц, что облегчает исследование процесса.

В качестве объектов экспериментального исследования самопроизвольного диспергирования выбраны дисперсные порошки, получаемые путем тонкого вибрационного измельчения. Как уже отмечалось, в известных условиях частицы порошков можно получить в виде своеобразных очень плотных агрегатов из первичных частиц, внутренняя поверхность которых недоступна измерению всеми мето-



дами дисперсионного анализа, в том числе и адсорбционными [62]. По этим признакам, такие молекулярноплотные агрегаты представляют собой отдельные сплошные, но с дефектами, частицы твердых тел, которые, как показано выше, сравнительно легко распадаются при кратковременном их измельчении в водной среде.

Были исследованы высокодисперсные порошки кварца, электрокорунда, кальцита, талька, полученные диспергированием в лабораторной эксцентриковой вибромельнице, либо сухим способом, либо в различных жидкостях — воде, толуоле, дихлорэтаноле, ацетоне, этиловом и *n*-амиловом спирте. В некоторых опытах добавки составляли несколько процентов от веса материала. Хорошо высушенные после помола порошки хранились длительное время при комнатной температуре или в воде, или в органических жидкостях — гептане, ацетоне, диметилформамиде. Кинетика самопроизвольного диспергирования (распада) оценивалась по изменению во времени удельной поверхности высушенных порошков (методом Брунауэра, Эмметта, Теллера по  $N_2$ ). Наличие молекулярноплотных агрегатов частиц в измельченных порошках предварительно устанавливалось путем кратковременного их домола в воде.

Основные результаты исследования сводятся к следующему: эффективная удельная поверхность тонкоизмельченного без добавок кварца при длительном хранении в воде изменяется незначительно (рис. 19). Аналогично кварцевым порошкам ведет себя и белая сажа. Удельные поверхности кальцита и корунда сухого помола при хранении в воде возрастают в несколько раз. Особенно большой эффект самопроизвольного диспергирования наблюдается у талька. При хранении порошков сухого помола в перечисленных выше органических жидкостях изменения их эффективных значений  $S$  не происходит.

Удельные поверхности порошков кварца, корунда, измельченных в органических жидкостях и хранившихся в воде, увеличиваются в несколько раз (рис. 20). Наибольший их прирост имеет место при распаде агрегатов кварца. Те же порошки кварца, но хранившиеся в органических жидкостях, например, в таком растворителе, как диметилформамид, самопроизвольному диспергированию (агрегатов) не подвергаются. Удельная поверхность порошков

кварца, измельченных с малыми добавками органических жидкостей, например, с 2% по весу ацетона, этилового спирта, бензола, при длительном хранении их в воде в течение нескольких месяцев увеличивается в несколько раз.

Для сравнения проведены опыты с бентонитовой глиной, не подвергавшейся измельчению. Как следует из рис. 20 (кривая 7), удельная поверхность неизмельченного бентонита по мере хранения в воде несколько растет, а затем падает. Путем измельчения удельная поверхность бентонита может быть увеличена в 2—3 раза. При хранении в воде диспергирование таких порошков протекает аналогично неизмельченному образцу. При кипячении порошков в воде скорость самопроизвольного диспергирования выше, чем при комнатной температуре. Предварительный обжиг порошков при температуре 500° С предотвращает этот процесс, хотя растворимость порошков значительно возрастает [70].

Уменьшение дисперсности порошков при хранении в воде имеет место в случае измельченных сухим способом порошков кальцита, корунда (рис. 19) и кварца, измельченного в воде (рис. 20). Этот факт свидетельствует о протекающих параллельно процессах — разрушении агрегатов частиц и укрупнении первичных частиц.

Из рис. 19 и 20 следует, что скорость роста удельной поверхности существенно зависит от условий измельчения порошков. Наиболее прочные агрегаты кварца, измельченного в сухом воздухе, почти не распадаются. Менее прочные агрегаты, полученные измельчением с малыми (до 2%) добавками жидкостей, распадаются значительно

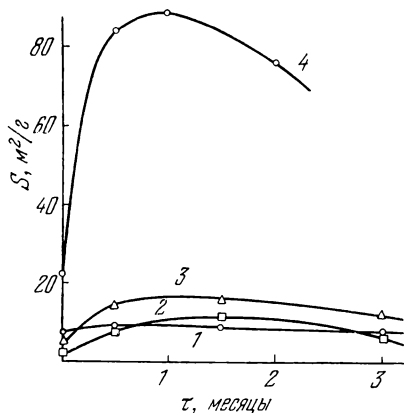


Рис. 19. Изменение эффективной удельной поверхности порошков сухого измельчения при длительном хранении их в воде:

1 — кварцевый песок, 2 — корунд, 3 — кальцит, 4 — талек.

медленнее, чем агрегаты порошков мокрого (не в воде) измельчения.

Частицы кальцита при измельчении с органическими жидкостями, как показывают опыты с кратковременным

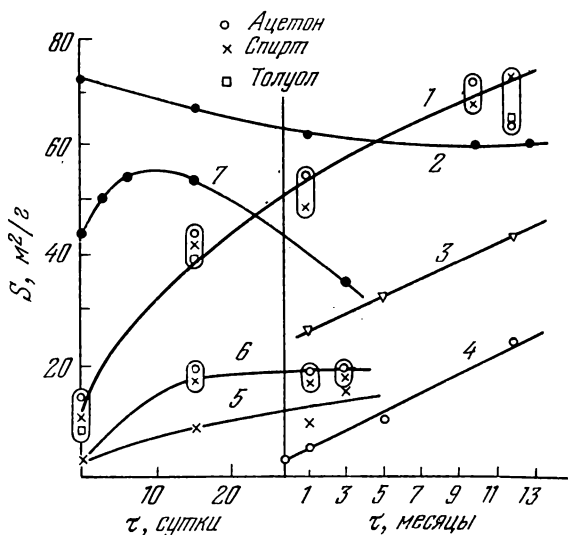


Рис. 20. Изменение эффективной удельной поверхности порошков при длительном хранении их в воде.

1—4 — кварц, 5—6 — корунд, 7 — бентонит. Порошки измельчены в воде (2 и 7), в смеси воды и ацетона (3), в ацетоне, спирте и толуоле (1 и 6) и с добавкой 2% ацетона к сухому порошку (4).

домолом в воде, молекулярноплотной агрегации не подвержены. Вследствие этого длительное хранение их в воде не приводит к заметному росту удельной поверхности. Как и для порошков, измельченных в сухом воздухе, в данном случае имеет место уменьшение дисперсности при хранении их в воде.

Очевидно, что описанное здесь изменение дисперсности, как, впрочем, и задача об устойчивости коллоидной системы вообще, непосредственно связаны с методом измерения. Эти эффекты не были бы замечены, если бы дисперсность измерялась не методом Брунауэра, Эмметта и Теллера, а скажем, рентгеновским (размерами первичных кристаллитов).

### Г Л А В А III

## ОСОБЕННОСТИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ

В работах, посвященных исследованию процесса измельчения, в качестве основного критерия оценки его результатов принята одна из характеристик дисперсности. Такая оценка приемлема только в том случае, когда энергия разрушения вполне определяется созданными внешней силой предельными упругими деформациями и зависит только от размеров разрушаемых частиц. Между тем в обычных условиях при разрушении частицы испытывают наряду с упругими и пластические деформации, величина и удельные значения которых зависят от способа приложения напряжений, природы твердого тела, размера частиц и взаимодействия их с жидкой или газообразной фазой. На пластическое деформирование затрачивается значительная доля энергии измельчения, вполне сопоставимая с энергией предельного упругого деформирования.

Остаточные пластические деформации, кроме того, существенно изменяют физико-химические свойства порошков, часто в значительно большей мере, чем уменьшение размеров частиц. Вследствие этого их надлежит считать наряду с диспергированием основным результатом процесса (иногда основным по значимости). Таким образом, объяснение изменения физико-химических свойств высокодисперсных порошков и механизма действия среды, так же как и создание теории измельчения, оказалось связанным с исследованием особенностей разрушения малых частиц и степени их пластического деформирования в процессе измельчения.

### § 1. Изменение кристаллической структуры частиц при измельчении

Принято делить твердые тела на хрупкие и пластичные. К пластичным относят обычно металлы, к хрупким — минералы типа алмаза, корунда, кварца, разрушение которых при нормальной температуре происходит при увеличении напряжений до разрушающих. Однако в ряде случаев при измельчении таких материалов были обнаружены явления, которые можно объяснить лишь эффектом их пластического деформирования. К ним относится впервые исследованная Ленхером [73] высокая химическая активность измельченного кварца, которая была объяснена образованием на поверхности частиц тонкого разрушенного слоя, типа слоя Бейльби [23] на поверхности полированных металлов. В дальнейшем Пухегер [74] обнаружил на поверхности алмаза при царапании его алмазным же резцом характерные сбросы, которые также можно было считать результатом пластического деформирования в области борозды. На основании подобного рода данных отличительной чертой хрупких тел можно считать не отсутствие, а лишь сравнительно очень малую величину пластического деформирования, сосредоточенного в области максимальных напряжений. Пластическое деформирование таких материалов несущественно при разрушении крупных образцов, но в процессах измельчения его роль становится все более значительной. К этому выводу пришли также Шатава с Кохановской [75] и Геленти [76].

Возможность наблюдения пластического деформирования больших образцов хрупких тел определяется точностью приборов. При достаточно аккуратной постановке опытов, в которых деформации фиксируются с высокой точностью, она обнаруживается и на больших образцах при их медленном сжатии. Такие опыты проведены с кристаллами кварца [77] и с образцами ряда хрупких горных пород [78, 79]. К сожалению, в работе с кварцем деформации кристаллов при их сжатии измерялись по смещению поршня в прессе, которое могло быть частично вызвано разрушением дефектов на торцевых поверхностях, что имитирует пластическое деформирование и делает ненадежным сопоставление работы упругих и пластических деформаций. В противоположность этому в исследовании

Коняшина, Барона и Веселова [78] индикаторы деформаций прикреплялись к самому деформируемому цилиндру (высота 40 мм, диаметр — 400 мм), что исключает погрешности, вносимые деформацией пресса. Из приведенных на рис. 21 данных видно, что различные горные породы и среди них такие хрупкие, как джеспилит и кварцит, на самом деле имеют значительную область пластического деформирования. При этом вклад работы предельного пластического деформирования составляет для джеспилита немного меньше половины всей работы разрушения, а для мрамора — более 80%. Подробные данные о механизме разрушения хрупких и полухрупких твердых тел и оценка роли их пластического деформирования сообщались в ряде докладов на конференции, посвященной экспериментальным и теоретическим исследованиям разрушения твердых тел [80].

Данные, приведенные на рис. 21, позволяют оценить поверхностную плотность (в расчете на единицу вновь образованной поверхности) энергии предельного пластического деформирования изученных материалов. Действительно, прирост новой поверхности в результате разрушения твердой горной породы — джеспилита, по механическим свойствам близкой к кварцу, можно считать таким же, как у кварца. Согласно работам Квонга, Адамса, Джонсона и Пиретта [81] и Аксельсона и Пиретта [77] средний прирост удельной поверхности, измеренной методом Брунауэра, Эмметта и Теллера, при разрушении кварца составляет  $14 \text{ см}^2/\text{кг} \cdot \text{см}$ , т. е. затраты на предельное пластическое деформирование составляют около  $2 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ . Для мрамора и известняка получим такое же значение плотности энергии пластического деформирования, если примем, что для них согласно эксперименталь-

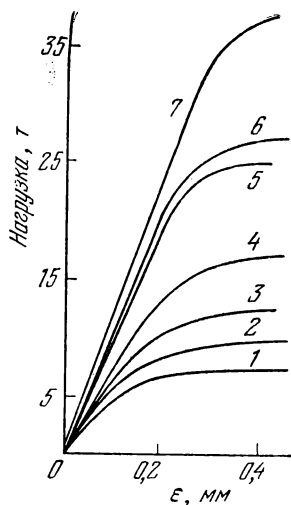


Рис. 21. Диаграмма одноосного сжатия горных пород [78].

1 — мрамор, 2 — известняк, 3 — апатит, 4 — роговик, 5 — железистый кварцит, 6 — скарн, 7 — джеспилит.

ным данным тех же авторов [81], как и для кальцита, прирост поверхности на единицу затраченной энергии вдвое больше, чем для кварца. Эта величина примерно в 20 раз превосходит затраты энергии на создание новых поверхностей (увеличение свободной поверхностной энергии).

Опытами Демпстера и Ричи [82], в которых исследовано измерение физико-химических свойств кварца в результате его измельчения, было показано, что аномальной химической активностью отличается лишь тонкий поверхностный слой частиц измельченного кварца. Удаление поверхностного слоя растворением во фтористоводородной кислоте значительно снижало химическую активность порошка до значений, свойственных кристаллическому кварцу. Рентгеновские и термогравиметрические исследования аморфизации измельченного кварца также приводят к выводу о локализации аморфизованного пластической деформацией вещества на поверхности частиц. Такие опыты были проведены Гордоном [83], исследовавшим изменение интенсивности линии [102 $\bar{2}$ ] ( $d=1,81 \text{ \AA}$ ) кварца для размеров частиц от 0,2 до 20  $\mu\text{м}$ . Было обнаружено уменьшение интенсивности и небольшое расширение линий с ростом дисперсности порошка. Обработка порошков фтористоводородной кислотой привела к росту интенсивности отражений в случае малых частиц. Измеренные Гордоном на основании рентгеновских данных толщины аморфизованного слоя оказались близкими к 1000  $\text{\AA}$ . К такому же значению приводят термографические исследования, тогда как из опытов по растворимости толщина аморфного слоя оказалась в 10 раз меньше [84—87].

Представленные на рис. 22 рентгенограммы порошков кварца, измельченных в воздушной среде, показывают, что с увеличением продолжительности измельчения происходит постепенное увеличение плотности фона, вызывающее почернение дебаеграммы. При этом даже при очень большой длительности помолов дифракционные максимумы, характерные для решетки кварца, оказываются совершенно четкими, без заметного их расширения. Следовательно, аморфизацию кварца нельзя приписать уменьшению размеров кристаллических частиц, как это имеет место, например, для графита, когда по мере измельчения происходит постепенное расширение рентгеновских миниму-

мов. Во всяком случае, рентгеновские данные указывают на отсутствие в порошках кварца значительных количеств кристаллических блоков размером больше 20 и меньше 300 Å. Сравнение кривых почернения дебаегграмм свидетельствует о значительном сходстве (в смысле полного отсутствия дальнего порядка в расположении атомов) структур

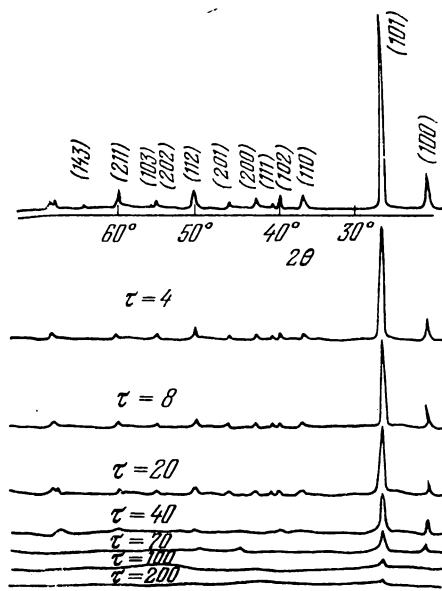


Рис. 22. Дебаегграммы измельченного кварца.

Время измельчения указано в часах.

кварца, аморфизованного путем длительного измельчения, и кварцевого стекла, что подтверждается также данными термического анализа [88, 89]. Для аморфизованного кварца, в отличие от кристаллического, тепловой эффект фазового перехода при 574° полностью отсутствует.

К идентичному с нашим выводом о природе и характере структурных изменений в кварце пришли позднее Сцанто и Линднер [90], проводившие измельчение в сравнительно малоинтенсивной вибромельнице. По их данным скорость аморфизации зависит от материала мелющих тел (рис. 23).



Для измерения толщины активных аморфизованных слоев, образованных на поверхности кристаллических частиц кварца при его измельчении, применяли различные методы, в том числе дифференциальный термический анализ, электронографию, рентгеноструктурный анализ,

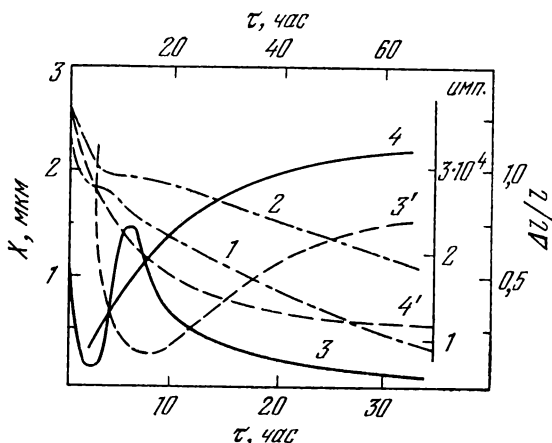


Рис. 23. Зависимость скорости аморфизации кварца от условий измельчения и особенности аморфизации каменной соли.

1 и 2 — при измельчении стальными и корундовыми шарами — в числе импульсов линий (101), верхняя шкала  $\tau$  [90]. 3 и 4 — аморфизация каменной соли и кварца — в относительных единицах, 3' и 4' — соответствующая кинетика изменений размеров частиц, нижняя шкала  $\tau$  [94].

инфракрасную спектроскопию, а также данные по уменьшению плотности и увеличению растворимости [82—87]. В этих работах (данные по ним сведены в табл. 6), когда это было необходимо для вычисления толщины аморфного слоя, средние размеры частиц определяли по величинам удельных поверхностей, измеренным методом воздухопроницаемости.

Как видно из табл. 6, в определении аморфизованного слоя наблюдаются значительные расхождения. Объяснение этому можно найти в том, что кварцевый порошок при сухом помоле, как показано выше, подвергается сильной молекулярноплотной агрегации. Кроме того, метод определения удельной поверхности по воздухопроницаемости для тонких порошков дает ненадежные и, во вся-

Т а б л и ц а 6

Оценка толщины поверхностного аморфизованного слоя на кварце

Название метода определения (условно)	Толщина слоя, мкм
Растворение в плавиковой кислоте	0,02—0,03
Дифракция рентгеновских лучей	0,03—0,10
Измерение плотности	0,03—0,15
Дифракция электронов	0,03—0,06
Химический анализ	0,04—0,07
Дифференциальный термический анализ	0,11—0,15
Инфракрасная спектроскопия	0,5

ком случае, заниженные результаты. Поэтому приведенные данные, полученные также без учета специфики измельчения, следует рассматривать только как сравнительные. Ненадежность литературных данных о толщине аморфизованного слоя и отсутствие сведений об особенностях процесса аморфизации в связи с действием среды побудили к более подробному исследованию этого явления [88, 89].

Количество кварца, перешедшего в процессе измельчения в аморфную форму, определялось в наших опытах методом дифференциального термического анализа. Применение этого метода основано на известном свойстве кристаллического кварца, у которого при температуре  $574^{\circ}\text{C}$  совершается фазовый переход из низкотемпературной  $\alpha$ -формы в высокотемпературную  $\beta$ -форму. Тепловой эффект  $\alpha \rightarrow \beta$ -инверсии довольно значителен и составляет примерно  $1,6\text{—}3,5 \text{ Дж/г}$ , что делает возможным использование этого эффекта для оценки содержания кристаллической фазы кварца в смесях с другими веществами. Необходимо отметить, что такие формы кремнезема, как тридимит, кристобалит и кварцевое стекло, не имеют при температуре  $574^{\circ}\text{C}$  каких-либо фазовых переходов и не переходят заметным образом в кварц при любых температурах и нормальном давлении. Измерения теплового эффекта инверсии производились на фоторегистрирующем пирометре Курнакова. В пирометре предусмотрена фотозапись температуры образца и разности температур

образца и эталона, которые регистрировались с помощью платино-платинородиевых термопар с зеркальными гальванометрами. Исследуемые пробы были выбраны равными 2,5 г.

Измерения производили при охлаждении образцов после предварительного нагревания до  $650^{\circ}\text{C}$ — $700^{\circ}\text{C}$ . Проведение измерений при охлаждении позволило избежать влияния ряда помех, в том числе неравномерности нагревания образца из-за колебаний напряжений в сети и сетевых наводок на термопары, заметно искажающих результаты наблюдений. Охлаждение проходило достаточно равномерно и одинаково во всех опытах со скоростью около  $250^{\circ}$  в час в рабочем интервале температур ( $550$ — $600^{\circ}\text{C}$ ). В этих условиях величина температурного пика, соответствующего фазовому переходу чистого кварца, составляла 50 мм.

Для определения содержания в образцах кристаллического кварца по высоте температурного пика были поставлены градуировочные опыты. Такие опыты состояли в определении высоты пиков для смесей порошков чистого кристаллического кварца с прокаленным глиноземом или кварцевым стеклом, взятых в различных соотношениях между собой. По полученным данным строили градуировочную кривую зависимости высоты от содержания кристаллической фазы кварца в образце. Характерной особенностью этой кривой является нелинейность в области малых содержаний примесей, благоприятствующая хорошей точности метода дифференциального термического анализа при определении даже очень небольших количеств кварца, перешедших при измельчении в другие формы кремнезема. Повторные измерения с одинаковыми пробами показывают, что в наших опытах при содержании кристаллической фазы кварца в количестве 80—100% ошибки в определениях составляли  $\pm 2,5\%$  от измеряемых величин, а в интервале 10—80% — в среднем примерно  $\pm 4\%$ .

Исследована аморфизация кварцевых порошков, измельчавшихся в эксцентриковой вибрационной мельнице. Содержание кристаллического и аморфного кварца определено с учетом поправки на загрязнение порошков продуктами износа измельчителя (окислов железа), количество которых определяли химическим путем. Измерение удельной поверхности производили методом низкотемпе-

ратурной адсорбции азота, причем все порошки предварительно подвергали дезагрегации. Из представленных на рис. 24 термограмм порошков кварца, измельченных в сухом воздухе, видно, что высота температурного пика  $\alpha \rightarrow \beta$ -инверсии при  $573^\circ \text{C}$  уменьшается в несколько раз при изменении продолжительности измельчения от 1 до 64 мин. В соответствии с этим содержание аморфной фазы

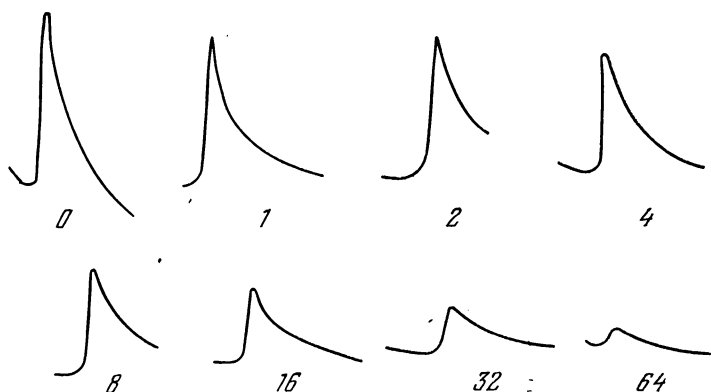


Рис. 24. Термографические эффекты  $\alpha \rightarrow \beta$ -инверсии измельченных порошков кварца.

Время измельчения указано в минутах.

увеличивается от 0 до 95% и становится вполне заметным уже при продолжительности измельчения около 1—2 мин. Данные по содержанию аморфной фазы кремнезема и значения удельных поверхностей тех же порошков позволяют рассчитать среднюю толщину аморфизованного слоя на кристаллических ядрах. На рис. 25 показано изменение содержания аморфной фазы в кварцевых порошках, измельченных в сухом воздухе, с 1,2% воды или триэтанол-амина и с 80% воды, в зависимости от удельной поверхности. Толщина аморфного слоя из этих данных определяется как  $l = \Delta Q / \rho \Delta S$  (мкм), где  $Q$  — содержание аморфной фазы (в долях единицы),  $\rho$  — плотность аморфизованного кварца,  $S$  — удельная поверхность ( $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Как следует из рис. 25, толщина аморфизованного слоя ( $\Delta Q / \rho \Delta S$ ) на частицах кварца, измельченного в сухом воздухе, изменяется очень резко от значения примерно

20 Å для грубой дисперсности и до нескольких сотен ангстрем в случае достаточно длительного измельчения. В противоположность этому при измельчении с водой толщина аморфного слоя остается постоянной, равной  $\sim 20$  Å, в значительном диапазоне дисперсности (до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При увеличении удельной поверхности выше  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  толщина аморфного слоя возрастает, но значительно медленнее, чем при измельчении в сухом воздухе. Толщина

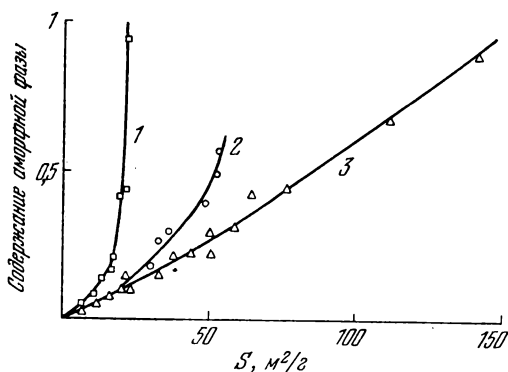


Рис. 25. Сопоставление дисперсности кварца со степенью его аморфизации в процессе измельчения.

1 — в сухом воздухе, 2 — с 1,2% воды, 3 — с 80% воды.

аморфного слоя на крупных частицах, полученных измельчением с малыми добавками (1,2% по весу) воды или триэтанолamina, — такая же, как и при помоле с 80% воды. С увеличением дисперсности величина  $l$  для порошков, измельченных с малыми добавками, растет медленнее, чем при измельчении в сухом воздухе, но значительно быстрее, чем при измельчении с водой. Резкий рост толщины аморфного слоя при измельчении с 1,2% воды или триэтанолamina начинается при достижении дисперсности 30—60  $\text{м}^2/\text{г}$ , которая соответствует поверхностной концентрации добавок жидкостей от 0,5 до 1 насыщенного мономолекулярного слоя.

Экспериментальные данные показывают, что количество кварца, перешедшего в аморфное состояние за одинаковое время, в случае измельчения с малыми добавками значительно больше, чем для частиц, измельченных

в сухом воздухе или с водой. Эта особенность видна на рис. 26, на котором представлены кривые кинетики аморфизации порошков кварца, измельченных без добавок, с 80% воды и с 1,2% (весовых) воды. Сравнение данных по аморфизации с кинетикой диспергирования кварца показывает, что малые дозы жидкостей (пары) способствуют не только повышению эффективности диспергирования, но и существенно увеличивают выход химически более активной аморфной фазы. В отличие от этого

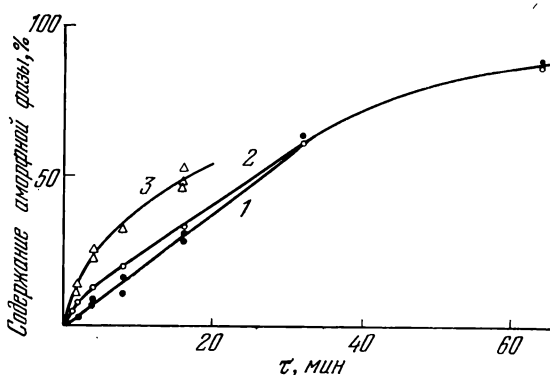


Рис. 26. Кинетика аморфизации кварца при измельчении в эксцентриковой мельнице.

1 — с 80% воды, 2 — в сухом воздухе, 3 — с 1,2% воды.

при помоле с большим количеством воды (80%) увеличения выхода аморфной фазы по сравнению с помолом в сухом воздухе не наблюдается.

Из данных наших опытов [88, 89], в противоположность работам Демпстера и Ричи [82] и Шерпа, Ричи и Гибба [84], следует, что толщина аморфного слоя на кристаллах измельченного кварца, вообще говоря, не остается постоянной и зависит как от продолжительности измельчения, так и от присутствия поверхностно-активных веществ, причем влияние таких веществ сказывается особенно сильно. На этом основании можно объяснить расхождение между измеренной методом электронной дифракции и приведенной нами выше оценками толщины аморфного слоя. Действительно, в опытах с использова-

нием метода электронной дифракции [84] исследован кварцевый порошок, измолотый в шаровой агатовой мельнице в продолжении 17 час и с содержанием аморфной фазы 50%. Полученное значение толщины аморфного слоя оказалось равным 0,03—0,06 мкм. Наши определения толщины аморфного слоя на частицах кварца, измельченного без добавок и с таким же содержанием аморфной фазы, дают величину 0,02—0,03 мкм.

Аморфизация кварца в процессе измельчения может быть вызвана, вообще говоря, либо пластической деформацией частиц, либо оплавлением их поверхностных слоев за счет высоких температур в местах контакта с мелющими телами. Можно, однако, полагать, что в условиях наших опытов обычного оплавления частиц кварца фактически не происходило. Для плавления кварца необходимы температуры, превышающие  $1700^{\circ}\text{C}$ , тогда как сталь, из которой изготовлены мельница и мелющие тела, плавится при значительно более низкой температуре,  $1500^{\circ}\text{C}$ . Возникновение в местах контакта температур выше температуры плавления одного из контактирующих тел вряд ли возможно. В пользу этого же соображения свидетельствуют и сравнительно низкие кинетические энергии мелющих тел, так что разрушение происходит, в основном, сжимающими усилиями. Кроме того, как уже указывалось, на примере массивных образцов было установлено, что пластическое деформирование имеет место и в случае самых хрупких материалов. С другой стороны, на процесс аморфизации, как и измельчения, сильно влияют малые дозы поверхностно-активных веществ. Такое влияние нельзя объяснить, если считать причиной аморфизации плавление поверхности уже разрушенных частиц.

На основании изложенного будем в дальнейшем полагать, что вся аморфная фаза кремнезема в высокодисперсном кварце обусловлена пластическими деформациями в процессе разрушения частиц. Пластическим деформациям придается определенное значение в теории Степанова [91], который полагал, что они возникают при разрушении в тонких слоях, прилежащих к поверхности разлома, и предшествуют ему. К такому же выводу приводят также и результаты новейших исследований механизма разрушения хрупких металлов и неметалличе-

ских твердых тел [80]. Оценка толщины аморфизованного слоя позволяет считать, что пластическую деформацию хрупких тел, таких, как кварц, можно не учитывать в балансе затрат энергии на разрушение лишь до тех пор, пока толщина слоя, подвергаемого пластическому деформированию, остается малой по сравнению с размерами кристаллов. Если же размеры частиц сравнимы с толщиной такого слоя, роль затрат на пластические деформации становится уже существенной, что подтверждается исследованиями аморфизации кварца в процессе измельчения.

Уместно отметить, что в исследованиях Демпстера и Ричи [82] толщина аморфного слоя, определенная по данным дифференциального термического анализа, превышала в несколько раз значение, измеренное другими методами. Причина этого расхождения заключается в неправильной оценке ими размеров частиц, вычисленных на основе данных по удельной поверхности, измеренной методом Козени—Кармана. Сравнение в наших опытах удельных поверхностей одних и тех же проб кварцевого песка сухого помола, измеренных методами адсорбции азота и воздухопроницаемости Козени—Кармана, показывает, что молекулярно доступная поверхность тонкоизмельченных порошков кварца в 2,0—3,5 раза больше соответствующих величин, измеренных по методу Козени—Кармана. Описанная выше плотная агрегация высокодисперсных частиц приводит к уменьшению истинной удельной поверхности порошков, измельченных без добавок, еще примерно в 2 раза. Следовательно, можно полагать, что толщина аморфного слоя в опытах Демпстера и Ричи, измеренная методом дифференциального термического анализа, завышена в 4—7 раз. С учетом этой поправки глубина аморфизованного слоя согласуется с другими определениями. Из них наиболее надежными, как нам кажется, является измерение методом дифракции электронов [84].

Можно было априори предположить, а описанные здесь опыты это подтвердили, что кварц является весьма благоприятным объектом для исследования пластического деформирования малых частиц при их механическом измельчении. Столь же удобным в этом отношении является графит [92] и другие кристаллические материалы,



в которых пластическое деформирование необратимо изменяет кристаллическую структуру. В общем же случае изучать пластическое деформирование твердых тел при измельчении по содержанию в них аморфной фазы не удастся. Связано это либо с трудностями регистрации остаточных деформаций, что имеет место для всех аморфных материалов, либо с релаксацией остаточных деформаций кристаллитов — своеобразной обратимостью в условиях измельчения.

К числу материалов, в которых происходит релаксация деформаций в условиях наших опытов, относится

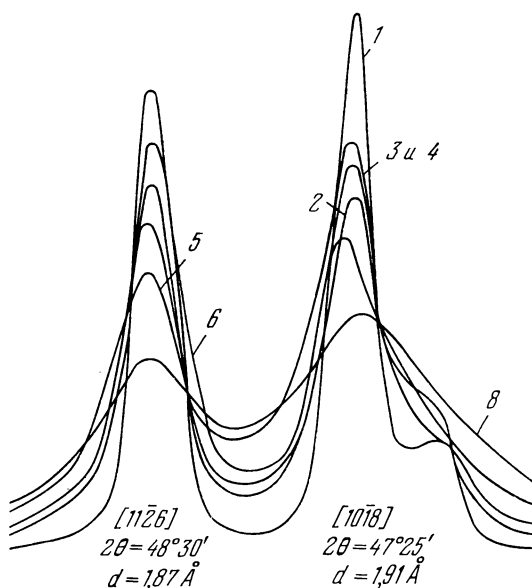


Рис. 27. Рентгенографическое исследование измельченного кальцита.

Обозначения соответствуют номерам образцов в табл. 7.

кальцит. В отличие от кварца его не удастся аморфизовать полностью даже как угодно длительным измельчением в вибромельнице. На рис. 27 показано, что измельчение приводит лишь к установлению некоторого равно-

весного уровня аморфного фона и к расширению дифракционных максимумов.

Для более детального определения характера структурных изменений в виброизмельченном кальците спектры рентгеновского рассеяния снимались при повышенной скорости протяжки ленты (на аппарате УРС-50-ИМ). Измерялись значения полуширины пиков [10 $\bar{1}$ 4], [10 $\bar{1}$ 8], [1 $\bar{1}$ 26], [30 $\bar{3}$ 0]. Данные полуширины в относительных единицах получены с учетом инструментального их расширения, определенного по крупнокристаллическому образцу. Из представленных на рис. 27 и в табл. 7 данных следует, что с продолжительностью измельчения (после двух минут) содержание аморфной фазы не растет и искажение кристаллов не увеличивается. Соответственно мало изменяется и удельная поверхность порошков. Приращение ширины пиков с увеличением угла дифракции соответствует закономерности  $\text{tg } \theta$ . Такая закономерность обусловлена не дисперсностью кристаллитов, а их искажением — напряжениями 2-го рода. В противном случае увеличение полуширины пиков соответствовало бы закономерности  $\sec \theta$  [93]. Этот вывод согласуется с данными по определению размеров частиц из измерений удельной поверхности порошков. Размеры частиц ( $\sim 0,4$  мкм) еще достаточно велики, чтобы влиять на расширение дифракционных максимумов в условиях наших опытов.

Для определения влияния условий измельчения на деструкцию кристаллов кальцита его измельчали совместно с кварцем. Из данных табл. 7 видно, что в этом случае достигается значительно большая, чем при измельчении чистого минерала, степень аморфизации и искажения кристаллов. Можно предположить, что частицы кварца, как более твердые, способствуют разрушению частиц кальцита и, разъединяя их, препятствуют срастанию, чем и вызваны наблюдаемые эффекты.

Как и в случае кварца, поверхностно-активные вещества (в данном случае триэтаноламин) при измельчении оказывают существенное влияние на искажение кристаллов кальцита. Однако в связи с трудностями количественного измерения искажений и неопределенностью в степени релаксации деформаций проследить закономерности этого явления не удастся. Можно только отметить, что измельчение с триэтаноламином способствует накоплению

## Влияние измельчения на кристалли

№ п/п	Образец	1014; $2\theta=29^{\circ}15'$ ; $3,4 \text{ \AA}$					1018; $2\theta=47^{\circ}25'$ ; $1,91 \text{ \AA}$				
		$\Delta$ , мин	$h$ , см	$b$	$\Delta b$	$\frac{\Delta b}{\Delta b_1}$	$\Delta$ , мин	$h$ , см	$b$	$\Delta b$	$\frac{\Delta b}{\Delta b_1}$
1.	Грубодисперсный кальцит, $\sim 40 \text{ мкм}$	11,2	141	0,08	0	1	15,0	126	0,12	0	1
2.	Мрамор, 1 мин измельчения	15,4	93	0,15	0,07	1	22,5	82	0,27	0,15	2,1
3.	Кальцит, 12 мин измельчения с $\text{H}_2\text{O}$ , $17 \text{ м}^2/\text{г}$	14,0	39	0,14	0,06	1	21,2	94	0,22	0,10	1,7
4.	Кальцит, 12 мин сухого измельчения, $8 \text{ м}^2/\text{г}$	13,8	106	0,13	0,05	1	22,0	93	0,24	0,12	2,4
5.	Кальцит, 2 мин измельчения с 10% ТЭА, $9 \text{ м}^2/\text{г}$	17,5	109	0,17	0,09	1	34,0	69	0,49	0,37	4,1
6.	Кальцит, 32 мин измельчения с $\text{H}_2\text{O}$ , $14 \text{ м}^2/\text{г}$	15,0	99	0,15	0,07	1	20,0	87	0,23	0,11	1,6
7.	Кальцит + кварц (1:4), 12 мин измельчения	18,1	27	0,87	0,59	1	32,0	20	1,60	1,48	2,5
8.	(Кальцит + кварц 1:2), 12 мин измельчения	25,0	55	0,45	0,37	1	31,0	48	1,06	0,94	2,5
$\frac{\sec \theta}{\sec \theta}$		1,04					1,09				
$\frac{\sec \theta}{\sec 14^{\circ}37'}$		1					1,09				
$\frac{\text{tg } \theta}{\text{tg } \theta}$		0,27					0,44				
$\frac{\text{tg } \theta}{\text{tg } 14^{\circ}37'}$		1					1,6				

Примечание.  $\Delta$  — абсолютная полуширина пика,  $h$  — высота пикуширина,  $\Delta b/\Delta b_1$  — относительная дифракционная полуширина,

Таблица 7

ческую структуру кальцита

1126; $2\theta=48^\circ30'$ ; 1,87 Å					3050; $2\theta=64^\circ40'$ ; 1,44 Å				
$\Delta$ , мин	$h$ , см	$b$	$\Delta b$	$\frac{\Delta b}{\Delta b_1}$	$\Delta$ , мин	$h$ , см	$b$	$\Delta b$	$\frac{\Delta b}{\Delta b_1}$
14,2	108	0,13	0	1	19,4	47	0,41	0	1
20,2	75	0,27	0,14	2,0	22,8	28	0,82	0,41	6
19,0	84	0,23	0,10	1,7	23,2	36	0,65	0,24	4
20,2	80	0,26	0,13	2,6	23,8	38	0,63	0,22	4,4
27,0	62	0,44	0,31	3,4	44	27	1,6	1,2	13
21,2	94	0,23	0,10	1,4	24,4	36	0,68	0,27	3,9
29,0	18	1,6	1,47	2,5					
37,6	40	0,94	0,81	2,1					
1,10					1,18				
1,06					1,14				
0,45					0,63				
1,7					2,4				

ка,  $b$  — наблюдаемая полуширина,  $\Delta b = b - b_1$  — дифракционная по-  
ТЭА — триэтаноламин.

дефектов в большей мере, чем измельчение в сухом воздухе или с большим содержанием воды.

Изменение структуры кристаллов при их механическом измельчении в последние годы изучалось весьма интенсивно. Интерес к этому явлению вызван, однако, не столько запросами теории и практики измельчения, сколько стремлением найти объяснение необычной химической активности твердых тел, возникающей в процессе или в результате их механической обработки.

Во многих случаях измельчение кварца использовано в качестве эталона при сопоставлении с поведением других веществ в тех же условиях. Так, например, Шнейдер [94] сопоставил изменение структуры кварца, угля, каменной соли и карбида кальция. Обнаружено, что каменный уголь, как и кварц, монотонно аморфизуется, тогда как с увеличением длительности измельчения каменной соли и карбида кальция степень дефектности их решетки достигает максимального значения при достижении некоторого размера частиц, а затем частицы укрупняются и одновременно рекристаллизуются (см. рис. 23).

Обнаружено изменение кристаллической структуры при измельчении графита, каолинита и металлов. В порошках никеля найдены неустойчивые кристаллические модификации, которые при комнатной температуре самопроизвольно переходят в обычное состояние. Графит обогащается ромбической модификацией, а при длительном помоле в отсутствие адсорбционных слоев влаги он аморфизуется. Его структура становится подобной структуре аморфных углей и саж [92]. В отличие от кварца, графит аморфизуется с постепенным заметным уменьшением размеров кристаллитов и с обогащением двумерными сетками, что обнаруживается анализом кривых интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах. Как было показано рентгеноструктурными исследованиями, длительное измельчение органических веществ, таких, как сахар и целлюлоза [95], также приводит к их аморфизации. Изучено влияние воды на аморфизацию и дисперсность частиц при измельчении слюды [96, 97]. За одинаковое время при сухом помоле обнаружено значительно большее изменение структуры слюды, чем при помоле в воде. Это согласуется с изложенными выше данными по кварцу и графиту. При измельчении

возможно также разложение сложных соединений, подобно тому, как происходит, например, трибохимическое разложение оксалата серебра [98]. Отмечено не только изменение кристаллической структуры кальцита, но и его разложение при измельчении и взаимодействие полученной при этом окиси кальция с кремнеземом в процессе измельчения при комнатной температуре [99]. В материалах, нестабильных при комнатной температуре, измельчение способно вызвать переход в более стабильные модификации.

При разрушении сжатием в областях наивысших сдвиговых напряжений растяжения вызывают, прежде всего, перестройку кристаллической решетки (если тело кристаллическое) в другие кристаллические формы, устойчивые при более высоких температурах. Такие формы обладают меньшей плотностью, и поэтому перестройка кристаллической решетки при растяжении энергетически выгодна. Энергия, необходимая для перестройки, сравнительно невелика, что следует также из низкой теплоты фазовых превращений (например, переход  $\alpha \rightarrow \beta$  кварца, теплота которого  $\sim 3,5$  дж/г). Если вновь образованные кристаллические модификации устойчивы в обычных условиях, то они обнаруживаются при анализе измельченного материала. По этой причине при измельчении кальцит переходит в арагонит [106], а в результате измельчения графита происходит его обогащение ромбической модификацией [92]. Высокий уровень напряжений вызывает появление аморфных образований, которые вместе с тем и наименее прочны. В тех областях, где произошла аморфизация, в результате дальнейших сдвигов и развиваются затем трещины разрушения.

Уже отмечалось, что при измельчении кальцита в интенсивной вибромельнице в порошке не обнаруживается заметное количество арагонита. Наряду с этим в опытах Шрадера и Гоффмана [106] рентгенографически обнаружено превращение кальцита в арагонит и арагонита в кальцит. Фазовое равновесие между ними (70% арагонита и 30% кальцита) устанавливается за  $\sim 200$  час измельчения независимо от того, какой из этих минералов взят в качестве исходного. Отмечается зависимость кинетики фазового перехода и равновесного состава от типа применяемых мельниц и условий измельчения.

Т а б л и ц а 8

Влияние измельчения на плотность кварца и кварцевого стекла  
(г/см<sup>3</sup>)

Исследуемое вещество	Время измельчения	Средний размер частиц, мкм	Плотность порошка при 18 °С	Плотность аморфного слоя
Горный хрусталь	исходный	230	2,664	—
	5 мин	70	2,647	—
	2 час	2,4	2,640	2,590
	17 час	1,3	2,606	2,551
Кварцевое стекло	исходное	450	2,201	—
	17 час	—	2,230	—

Результатом пластического деформирования является реально наблюдаемое уменьшение плотности твердых тел после измельчения. Как было экспериментально установ-

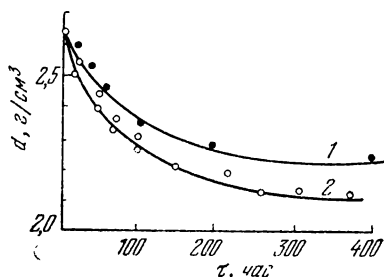


Рис. 28. Изменение плотности кварца (1) и каолинита (2) в результате измельчения [71].

лено, плотность поверхностных слоев на частицах кварца несколько ниже плотности кристаллического кварца, что заметно снижает среднюю плотность тонкомолотого порошка [86, 107, 108]. Измельчение же кварцевого стекла приводит к образованию на поверхности его частиц слоя с плотностью, несколько более высокой, чем плотность плавленного кварца (табл. 8). При этом в продуктах измельчения кварцевого стекла не обнаружены кристаллические формы кремнезема. Увеличение плотности вызвано, по-видимому, раскрытием микроскопических пустот при разрушении частиц [108].

Аналогичное кварцу уменьшение плотности наблюдается при измельчении каолинита (рис. 28) [71].

Все перечисленные эффекты проявляются тем ярвственнее, чем выше дисперсность измельчаемого порошка.

Для проблемы измельчения, однако, представляет интерес выяснить, в какой степени существенна роль пластического деформирования (следствием которого и является изменение структуры твердых тел) в области обычной для промышленных условий дисперсности и для материалов, технология производства которых включает, как обязательный, процесс диспергирования. В связи с этим было изучено влияние измельчения (до не очень высокой дисперсности) на кристаллическую структуру цементного клинкера и клинкерных минералов [100, 101]. Интерес к цементному клинкеру и клинкерным минералам вызван не только большим объемом производства и практическим значением таких исследований. Вяжущие материалы в отличие от кварца и кальцита представляют собой примеры сложных поликристаллических структур, изменение которых в процессе измельчения ранее не изучалось. Кроме того, исследования структурных изменений в цементе интересны еще своим влиянием на его основные технологические качества.

## § 2. Механизм хрупкого разрушения малых частиц

На основании опытов, содержание которых изложено выше, можно сделать вывод об известной общности механизма разрушения хрупких металлов и неметаллических кристаллов. В обоих случаях хрупкому разрыву предшествует некоторая пластическая деформация, на создание которой затрачивается работа внешней силы. Общность закономерностей разрушения с металлами обнаружена и у стекла — явно аморфного и типично хрупкого материала [102]. С другой стороны, наши исследования закономерностей измельчения кристаллического кварца и кварцевого стекла указывают на идентичность их поведения при измельчении.

Известно, что «теоретическая» прочность твердых тел, вычисленная в предположения «идеальной» структуры кристаллической решетки, на несколько порядков больше действительной прочности:  $P_r \approx (2E\sigma/\delta)^{1/2}$ , где  $E$  — модуль Юнга,  $\sigma$  — удельная свободная поверхностная энергия,  $\delta$  — трансляционная постоянная решетки кристалла. Для объяснения расхождения теоретических и действительных значений прочности (их отношение — в преде-



лах  $10^2$ — $10^4$ ) было выдвинуто несколько гипотез. В одной из них [103, 104] рассматривается влияние на прочность твердых тел теплового движения атомов. Согласно этой гипотезе вероятность разрыва связи определяется температурой тела. В отсутствие напряжений число вновь разорванных в единицу времени связей равно числу восстановленных связей, и всегда имеется некоторое число разорванных связей, которое растет с температурой. При наложении напряжений число разорванных связей увеличивается, и при некотором критическом усилии их концентрации становится достаточной для разрушения. Эти представления были положены в основу кинетической теории прочности, согласно которой прочность твердых тел зависит от температуры и времени действия силы:

$$t = t_0 \exp [(U_0 - \gamma P) kT], \quad (3.1)$$

где  $t$  — «долговечность» тела под нагрузкой при температуре  $T$ ,  $\gamma$  и  $U_0$  — постоянные величины, определяемые физико-химической природой тела и его структурой. Энергетический барьер  $U_0$ , вычисленный по (3.1) из данных по долговечности, оказался близок к энергии связи атомов в кристаллах. Константа  $t_0$ , равная  $(10^{-13}$ — $10^{-12})$  сек не зависит от природы твердого тела. Соотношение (3.1) показывает, что вопрос о прочности не имеет однозначного ответа, если не определено время действия нагрузки. Это указывает на условность понятия «предел прочности», которым обычно пользуются в расчетах. Однако при измельчении время действия нагрузок очень мало и поэтому величина разрушающей нагрузки близка к прочности материалов, определяемой обычным путем. Следует отметить очень слабую зависимость по (3.1) разрушающей нагрузки от времени ее действия при обычных температурах.

Для объяснения временной прочности твердых тел привлекаются обычно в той или иной форме представления Гриффитса о зародышевых трещинах. Значение фактической прочности с учетом наличия в теле некоторой чечевицеобразной «опасной» трещины длиной  $l_m$  равно  $P_p = (2E\sigma/\pi l_m)^{1/2}$ . При  $P > P_p$  трещина растет и тело разрушается, при  $P < P_p$  трещина смыкается и исчезает. Формула Гриффитса выведена из простых соображений

об упругой энергии кристалла и о работе создания новой поверхности. Более корректные решения задачи, например, для трехмерной трещины в форме эллипсоида — непосредственный анализ межатомных сил и расположения атомов или замена энергетического рассмотрения определением перенапряжений на ее краях, приводят к результатам, отличающимся от формулы Гриффитса лишь численным коэффициентом. Полученная зависимость для  $P_r$ , строго говоря, относится к изотропному телу, когда  $\sigma$  одинаково для всех направлений раскола.

Как показывают приведенные выше данные, все тела являются пластичными в том смысле, что затраты энергии на их пластическое деформирование значительно превосходят затраты на образование новых поверхностей, а во многих случаях и на предельное упругое деформирование. В теории трещин это обстоятельство вызывает затруднения, поскольку размеры «опасных» трещин с учетом затрат энергии на пластическое деформирование согласно вычислениям становятся очень большими, причем трещины таких размеров в телах не обнаруживаются экспериментально.

Согласно представлениям, развитым Лихтманом, Щукиным и Ребиндером [29], это обстоятельство несущественно, так как для выполнения условий Гриффитса достаточно, чтобы хотя бы в одном месте пластические деформации оказались заторможенными каким-либо препятствием. Тогда в месте такого заторможенного сдвига разовьется трещина, которая при удовлетворении условию Гриффитса становится «опасной». Таким образом, условие Гриффитса объясняет причину снижения прочности кристаллов «опасными» дефектами, а источником их возникновения является пластическое деформирование. Трещины возникают и развиваются в процессе пластического сдвига под действием скалываемых напряжений и становятся «опасными» по достижении соответствующих размеров и при соответствующем уровне растягивающих напряжений. При сжатии разрушение материала происходит преимущественно по направлениям, на которых скалывающие и растягивающие напряжения равны по абсолютной величине [105]. (Это условие справедливо, вообще говоря, только для механически изотропных материалов, какими являются кварц и ряд горных пород).

Теория зарождения трещин в кристаллах в результате сдвига основывается на дислокационной модели. В общем случае, однако, применительно к развитию трещин можно, по-видимому, ввести представление о подвижных структурных дефектах атомного размера, характер движения и распределения которых таков же, как и в дислокационной модели. (Вектор Бюргерса-переменная величина). Тогда основные положения теории дислокации применимы и к хрупким аморфным телам, закономерности разрушения которых мало отличаются от закономерностей хрупкого разрушения кристаллических тел. О существовании многочисленных атомных дефектов в поверхностных слоях частиц измельченных материалов свидетельствуют описанные выше нарушения кристаллической структуры, механохимические процессы, а также термолюминесценция, экзоэлектронная эмиссия и другие явления.

Размер опасных трещин определяется, как это следует из представлений Гриффитса, отношением

$$l_m/\delta \approx (P_t/P_p)^2. \quad (3.2)$$

Принимая  $P_t/P_p \approx 10^2$  [109], находим для кварца, например,  $l_m \approx 1,5-6$  мкм. Если же  $P_t/P_p \approx 10^3$ , то  $l_m \approx 150-600$  мкм. Размеры же частиц даже при сравнительно низкой дисперсности, равной  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ , составляют в среднем около 2 мкм. В процессе вибрационного измельчения нами получены порошки с удельными поверхностями более  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средние размеры частиц таких порошков в десятки-сотни раз меньше «опасных» трещин. В этом случае модель Гриффитса должна быть дополнена учетом конечных размеров тела.

Пусть в кубе со стороною  $X$  внешней силой  $F$  созданы упругие напряжения и образовалась трещина размером  $l$ . Работа внешней силы  $F$  на ее образование равна

$$\Delta W = \frac{\pi}{2} l^2 \sigma - \varphi \frac{P_s^2}{2E} X^4 \int_0^l \frac{l^2 dl}{(X^2 - \pi l^2/2)^2}, \quad (3.3)$$

где  $P_s$  — напряжение, создаваемое внешней силой,  $\sigma$  — полная работа создания единицы поверхности распространяющейся трещины,  $\varphi$  — численный коэффициент, учитывающий наклон плоскости наибольших напряжений

к направлению внешней силы. (При сжатии изотропных тел можно считать  $\varphi=0,5-0,8$ )

Из условия устойчивости трещины  $\partial \Delta W / \partial l = 0$  получаем

$$P_p^2 = \frac{2E\sigma}{\varphi\pi l_m} \left[ 1 - \frac{\pi}{2} \left( \frac{l_m}{X} \right)^2 \right]^2 = P_{p0}^2 \frac{l_{m0}}{l_m} \left[ 1 - \frac{\pi}{2} \left( \frac{l_m}{X} \right)^2 \right]^2, \quad (3.4)$$

где  $P_{p0}$  и  $l_{m0}$  — разрушающее напряжение и длина опасных трещин массивных образцов.

Если считать уровень разрушающих напряжений массивных и малых объектов одинаковым, т. е. положить  $P_{p0} = P_p$ , то для зависимости  $l_m(X)$  получим выражение

$$l_m = l_{m0} \left[ 1 - \frac{\pi}{2} \left( \frac{l_m}{X} \right)^2 \right]^2,$$

которое легко решается относительно  $X$ :

$$X = l_m \sqrt{\frac{\pi}{2} \left[ 1 - \left( \frac{l_m}{l_{m0}} \right)^{1/2} \right]^{-1/2}}. \quad (3.5)$$

График функции  $l_m(X)/l_{m0}$  по уравнению (3.5) приведен на рис. 29, из которого видно, что с уменьшением  $X$  уменьшается и величина  $l_m$ .

т. е. при заданном уровне внешнего разрушающего напряжения опасными становятся трещины все меньших размеров.

Фактически же отношение  $P_p/P_{p0}$  не остается постоянным, а увеличивается при уменьшении размеров образца в связи с тем, что удельная работа образования все более короткой трещины возрастает. В пределе при  $l_m \rightarrow \delta$   $P_p \rightarrow P_\tau$ , а кривая  $l_m(X)$  — более выпуклая, чем по уравнению (3.5).

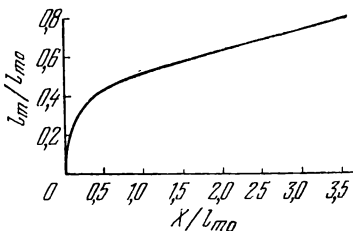


Рис. 29. Зависимость относительной длины опасных трещин от размеров частиц (по уравнению (3.5)).

Как указывалось, опасные трещины возникают в результате некоторого пластического сдвига, предшествующего ее образованию. На основании экспериментальных данных по аморфизации кварца можно считать ширину

области такого пластического деформирования вдоль направления сдвига небольшой по сравнению с размерами даже очень малых (до  $\sim 0,1$  мкм) частиц. Глубина области пластического деформирования хрупких материалов при сжатии ограничена, прежде всего, локализацией области наивысших напряжений [105], а во-вторых, как следует из теории упругости, — быстрым убыванием напряжений в окрестности локализации сдвига. Поэтому в довольно широком диапазоне дисперсности ее величину, необходимую для создания трещины определенной длины, считают независимой от размеров частиц. Это положение подтверждается в наших опытах независимостью толщины аморфизованного слоя от размеров частиц кварца при измельчении их в воде.

Пусть под действием скалывающего напряжения твердое тело претерпело сдвиг, который заторможен вследствие присутствия некоторого «непреодолимого» препятствия, как-то: рабочие поверхности сжимающего инструмента и области всестороннего сжатия или сдвиги, направление которых резко не совпадает с направлением рассматриваемого. Если наибольшим препятствием распространению сдвига служат поверхности инструмента, что наиболее вероятно, то он распространяется фактически на все сечение частицы. Вокруг незавершенного локального сдвига концентрируются высокие скалывающие и нормальные напряжения [105]. При этом максимальные растягивающие напряжения возникают под некоторым углом  $\theta$  к плоскости сдвига, где они достигают величины  $P_{\max} \approx \tau (C/r)^{1/2}$  [29]. Здесь  $C$  — область локализации заторможенного участка сдвига,  $r$  — расстояние данной точки от его вершины. В области концентрации напряжений возможно образование клиновидной трещины, если упругой энергии, освобождаемой при ее образовании, достаточно для образования новой свободной поверхности.

В случае разрушения сжатием механически изотропных твердых тел возможные направления распространения трещины ограничены малыми углами  $\theta$ , т. е. трещины будут развиваться вблизи области пластического деформирования. Наиболее вероятным местом зарождения опасных трещин являются поверхностные слои на границе соприкосновения разрушаемой частицы со сдвливающим или ударяющим предметом (рис. 30). Вблизи поверхности

сосредоточено основное количество дефектов, облегчающих образование трещин [107], а на границе контакта — наибольшие напряжения. Справедливость того положения, что разрушение твердых тел при сжатии начинается с поверхности, доказано экспериментально как на крупных образцах [110], так и на микроскопических шариках кварцевого стекла, размером от 2 до 100  $\mu\text{м}$  [112—113].

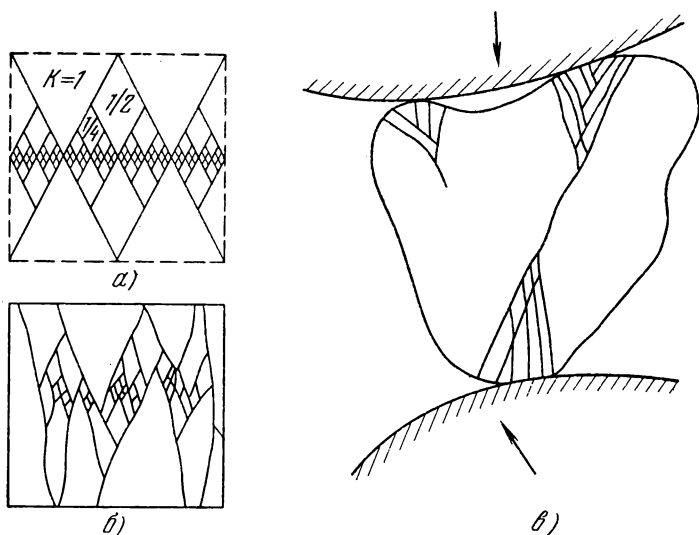


Рис. 30. Картина разрушения образцов кубической формы сжатием.

а) теоретическая схема; б) действительное разрушение; в) схема распространения трещины в частице неправильной формы, сдавленной мелющими телами.

Распространение трещины происходит, по-видимому, зигзагообразно, поскольку в местах всестороннего сжатия трещина встречает непреодолимые препятствия и отражается от них. Плотность упругой энергии в кубе со стороной, равной  $C$ , составит  $W_C(r) \approx \tau^2 C / 2Gr$ . При этом  $r$  меняется в интервале  $r_0 < r < C$ , где  $r_0 \approx 10 \text{ \AA}$  определяет предел применимости теории упругости,  $G$  — модуль сдвига,  $\tau$  — напряжение сдвига [29].

Если в плоскости скольжения образуется трещина длиной  $l$ , то упругие напряжения снимаются, можно полагать, во всем объеме кубика со стороны, примерно

равной  $C$ . Выигрыш упругой энергии, если размер частицы значительно больше длины «опасной» трещины (в случае объемной задачи), с образованием трещины составит

$$\frac{2\tau^2 C^2 l}{2G} \int_{r_0}^{\alpha l} \frac{dr}{r} = \frac{\tau^2 C^2 l}{G} \ln \frac{\alpha l}{r_0}. \quad (3.6)$$

(Здесь  $\alpha$  — численный коэффициент порядка единицы.)

Прирост свободной энергии в результате образования новых поверхностей составит  $2\sigma l^2$ , а общее изменение энергий равно

$$\Delta W_c = 2\sigma l^2 - \frac{\tau^2 C^2 l}{G} \ln \frac{\alpha l}{r_0}. \quad (3.7)$$

Зависимость  $\Delta W_c(l)$  имеет минимум при  $l \neq 0$ , который находят из условия

$$\partial(\Delta W_c)/\partial l = 0, \quad 4\sigma l_m - \frac{\tau^2 C^2}{G} \left(1 + \ln \frac{\alpha l_m}{r_0}\right) = 0. \quad (3.8)$$

Поскольку зависимость  $\ln \frac{\alpha l_m}{r_0}$  от  $l_m$  — слабая, считают член  $\left(1 + \ln \frac{\alpha l_m}{r_0}\right)$  некоторым численным коэффициентом  $2f$  (порядка 2—4 [29]), поэтому

$$\tau_p^2 \approx \frac{2\sigma G l_m}{f C^2}; \quad l_m = \frac{\tau_p^2 C^2}{2\sigma G}. \quad (3.9)$$

Если считать  $\tau_p \approx P_p$  — прочности материала, то подставляя в (3.9) значение реальной прочности по Гриффитсу, получим  $C \approx l_m$ . Таким образом, согласно Лихтману, Щукину и Ребиндеру [29] максимальное значение области локализации сдвига, необходимое для создания «опасной» трещины, приблизительно тех же размеров, что и величина «опасной» трещины, которая для сравнительно массивных частиц, как указывалось выше, порядка  $10^4$ — $10^6$  Å.

В массивных телах ( $X \gg l_m$ ) заторможенные участки сдвига локализуются в малых областях вблизи препятствий и не распространяются на все сечение частицы. В тех же случаях, когда частицы малы ( $X \approx l_m$ ), область заторможенного сдвига охватывает все ее сечение.

Подстановка значения  $l_m$  в формулу прочности реальных массивных тел (при условии  $E \approx G$ ) дает

$$P_p \tau_p \approx 2E\sigma/C. \quad (3.10)$$

При сжатии разрушение происходит по направлениям, где  $|P_p| \approx |\tau_p| \approx P_{ps}/\sqrt{2}$ ,  $P_{ps}$  — разрушающее внешнее напряжение.

Из (3.10) для прочности получается выражение, аналогичное формуле Гриффитса, в котором величина трещины заменена размером области локализации сдвига:

$$P_{ps} \approx 2(2E\sigma/C)^{1/2}. \quad (3.11)$$

Необходимо заметить, что формулы (3.6)—(3.8) представляют собой критерий энергетической выгодности образования трещин. Реальная возможность их образования определяется в соответствии со статистической теорией твердого тела уровнем возникающих перенапряжений и числом одновременно возникающих сдвигов. В связи с этим в предельно напряженном образце образуется не одна, а множество трещин.

Как уже указывалось, значение  $C$  не зависит непосредственно от размеров частиц, пока они достаточно велики, и определяется их упруго-пластичными свойствами, скоростью приложения напряжения и действием внешней среды. Поэтому на основании (3.11) можно считать прочность кварцевых частиц, значительно более крупных, чем  $l_m \approx C$ , независимой от их размеров. Если же область заторможенного сдвига распространяется на все сечение частицы, то  $C \approx X$ , а  $P_{ps} = 2\sqrt{2E\sigma/X}$ , т. е. будет наблюдаться масштабное упрочнение, формулу которого можно написать в виде

$$P_{ps} = P_0(1 + \sqrt{a/X}),$$

где  $P_0$  — прочность массивных частиц,  $a$  — коэффициент, равный нулю при  $X \gg C$  и равный  $C$  при  $X \ll C$ .

Масштабное упрочнение — возрастание прочности с уменьшением размеров обычно объясняют статистическим распределением трещин в объеме тела. Как уже указывалось, трещины, достаточно большие для снижения теоретической прочности до реальной, чаще всего в испытываемых материалах не обнаруживаются, но могут возникать



в результате пластических сдвигов, предшествующих разрушению. Клиновидные трещины появляются при торможении сдвига у какого-либо препятствия. Необходимым условием их устойчивости (равновесности) является убывание напряжений по мере удаления от плоскости торможения, достаточно быстрое для образования минимума зависимости свободной энергии рассматриваемого объема от длины трещины. Можно полагать, что в практических случаях такое убывание величины сдвиговых напряжений действительно имеет место. Покажем, что учет предельного пластического деформирования позволяет получить формулу масштабного упрочнения вне статистических представлений и для достаточно общего случая разрушения твердых тел.

Будем полагать для упрощения расчетов в качестве первого приближения величину  $f$  в формуле (3. 9), независимой от  $\tau$ ,  $G$ ,  $X$  и  $\sigma$  [29]. Далее учтем, что поскольку прочность массивных твердых тел от размеров не зависит, величина  $C$  определяется лишь их строением и способом приложения напряжений. Очевидно, однако, что с уменьшением размеров тела до значения  $C$  и меньших область локализации сдвига уменьшается и вследствие этого растет величина сдвиговых напряжений, необходимых для образования некой опасной трещины  $l_m$ . Вместе с тем, как показано выше (формула (3. 5)), с уменьшением размеров тела величина опасных трещин (достаточно больших для его разрушения) также уменьшается. Подстановка выражения (3. 9) в выражение (3. 4) путем исключения  $l_m$  дает:

$$\left(\frac{P_p}{P_t}\right)^2 \left(\frac{\tau_p}{\tau_t}\right)^2 \frac{C^2}{\delta^2} = \frac{1}{f} \left[ 1 - \left(\frac{\tau_p}{\tau_t}\right)^4 \frac{C^4 f^2}{\delta^2 X^2} \right]^2, \quad (3. 12)$$

где  $P_t^2 = 2E\sigma/\delta$ ;  $\tau_t^2 = 2G\sigma/\delta$ ;  $\delta$  — длина элементарной трансляции в твердом теле.

При  $X \gg C$  уравнение (3. 12) переходит в уже известное выражение  $P_p \tau_p = f \delta P_t \tau_t / C$  [29]. Если же  $X$  мало, то  $C \approx kX$ , где  $k$  — постоянная порядка единицы.

Если считать также отношения  $P_p/P_t$  и  $\tau_p/\tau_t$  приближенно одинаковыми, то уравнение (3. 12) можно представить в виде

$$z = (1 - z^2), \quad \text{где} \quad z = (P_p \tau_p X \sqrt{k^2 f} / P_t \tau_t \delta)^2,$$

которое решается относительно  $z$  ( $z=0,6$ ). Таким образом, формула масштабного упрочнения малых частиц имеет вид

$$P_p \tau_p = 0,6 P_\tau \tau_\tau \delta / X \sqrt{k^2 f}, \quad (3.13)$$

причем  $k^2 f$  зависит от конкретных условий разрушения и свойств твердого тела. С учетом того, что при разрушении сжатием изотропных тел,  $P_p = \tau_p = P_{pv} \varphi$ , формула масштабного упрочнения малых объектов:

$$P_{pv} = \frac{0,8}{\varphi^2 \sqrt[4]{k^2 f}} \sqrt{\frac{P_\tau \tau_\tau \delta}{X}}, \quad (3.14)$$

где  $\varphi^2 \approx 0,5$ . С учетом выражения прочности массивных частиц формулу прочности при сжатии можно записать в виде

$$P_{pv} = P_0 (1 + k' \sqrt{P_\tau \tau_\tau \delta / X}), \quad (3.15)$$

где  $k' = 0,8 \varphi^{-2} (k_p^2 f)^{-4}$  — постоянная.

Из формул (3.13)—(3.15) видно, что с уменьшением размера частиц их прочность приближается к теоретической, а с увеличением — к прочности массивных образцов.

Если разрушение совершается путем растяжения, то ориентация плоскостей скольжения меняется в процессе деформации (особенно для пластичных металлов). Поэтому в общем случае

$$P_p = P_{pv} \varphi_1 (P_{pv}), \quad \tau_p = P_{pv} \varphi_2 (P_{pv}),$$

и формула масштабного упрочнения согласно (3.12) и (3.13) определяется прочностью материала, его пластичностью и начальной ориентацией плоскостей скольжения. В частности, для пластичных материалов в связи с переориентацией плоскостей скольжения  $\tau$  растет значительно быстрее  $P$ . Поэтому по (3.13)

$$P_{pv} \approx P_0 (1 + k_2 X^{-1}), \quad (3.16)$$

что представляет собой обычную формулу масштабного упрочнения по статистической теории. Такая неоднозначность зависимости  $P_{pv}(X)$ , можно полагать, объясняет значительные расхождения в экспериментальных данных исследования масштабного эффекта.

Формулы (3. 5)—(3. 16) получены в предположении отсутствия в образцах до приложения к ним напряжений каких-либо трещин. Фактически же в них содержатся структурные дефекты, число и степень «опасности» которых зависит от предыстории образцов. В случае измельчения это особенно существенно, поскольку каждая частица представляет собой осколок разрушенной частицы большей крупности и, следовательно, многократно подвергалась напряжениям, близким к предельным. Причем чем мельче частицы, тем большее, в среднем, число циклов разрушения они испытали. На этом основании можно полагать, что зависимость прочности от размера частиц фактически слабее, чем дается выражением (3. 15). При измельчении в активной среде для зависимости усталостной прочности металлических образцов от их размеров [29] можно ожидать либо неизменности, либо даже снижения прочности с ростом дисперсности твердых тел. К сожалению, механизм масштабного эффекта прочности, хотя и подвергается систематическому исследованию, все еще неясен. Более того, закономерности масштабного упрочнения из-за многочисленности факторов, на него влияющих, не установлены однозначно.

Влияние масштабного фактора при измельчении осложнено также и тем, что частицы в каждом акте соударения или сжатия подвергаются разрушению не в одиночку, а группами. Объем групп, вероятно, не зависит от размеров частиц, когда те становятся достаточно мелкими. Границы между однородными зернами вряд ли служат серьезными препятствиями распространению сдвига при сжатии группы, а вероятность нахождения опасного сдвига в одной из частиц группы не меньше, чем в сплошном теле того же объема. Все это делает учет масштабного фактора в теории измельчения, особенно принимая во внимание отсутствие каких-либо надежных прямых экспериментальных данных, крайне неоднозначным.

Экспериментальные исследования процесса деформирования и разрушения частиц микронных размеров требуют применения высокоточной аппаратуры для синхронного наблюдения весьма малых (доли микрона) деформаций и нагрузок. Конструирование и изготовление такой аппаратуры стало возможным только в последнее время

в связи с общим развитием техники приборостроения. Созданный Шёнертом и Румпфом [112] прибор позволил изучить процесс разрушения частиц размером от 2 *мкм* до 10 *м* и в каждом случае измерить также зерновой состав продуктов разрушения частиц. В установке предусмотрена запись перемещения штока, осуществляемая посредством электромагнитной системы с разрешающей способностью 1/50 *мм*. Усилие, передаваемое разрушаемой частице, при медленном нагружении измеряется по изменению тока точным потенциометром, а при быстром — электроннолучевым осциллографом. Образец помещается между двумя плоско-параллельными сапфировыми пластинками, сквозь верхнюю из которых можно было наблюдать и фотографировать с помощью микроскопа процесс разрушения.

Осколки частиц собирали на нижней пластинке, а для предотвращения их разлета разрушаемая частица помещалась в каплю воды. Полученный таким путем препарат фотографировали. Для повышения точности измерения частицы разделяли в центробежном поле на фракции. По снимкам измеряли гранулометрический состав порошка и подсчитывали его удельную поверхность. Во избежание повторного разрушения осколков между сапфирами помещали имеющую кольцевой вырез пленку толщиной  $\sim 0,5\text{--}0,6$  диаметра частицы. Было специально показано, что прочность стеклянных шариков в воде и во влажном воздухе практически одинакова.

Величина прочности измерялась как отношение разрушающей силы к площади сечения частицы в плане. В случае шара она равна  $P_p = \frac{P}{\frac{1}{4}\pi X^2}$ , где  $X$  — диаметр шара. В соответствии с теорией Герца значение разрушающих напряжений  $P_p$  можно вычислить по измеренной таким способом величине прочности при условии, что деформация незначительна по сравнению с размером шара.

В опытах учитывался холостой ход прибора и напряжения его частей. По диаграммам напряжение—деформация были вычислены прочность и работа разрушения частиц различных размеров и формы, кроме специально изготовленных стеклянных шариков, а также были испытаны частицы кварца, известняка, угля, клинкера и порфира.

На рис. 31 приведены диаграммы разрушения пяти частиц кварца разных размеров. На диаграммах можно отметить несколько определенных участков. Первый из них —  $OA$  (рост напряжения с увеличением деформации) обусловлен упругим нагружением частиц, второй —  $AB$  — обкрашиванием наиболее деформированных участков. На третьем  $BC$  в районе второго подъема кривой  $P(\epsilon)$

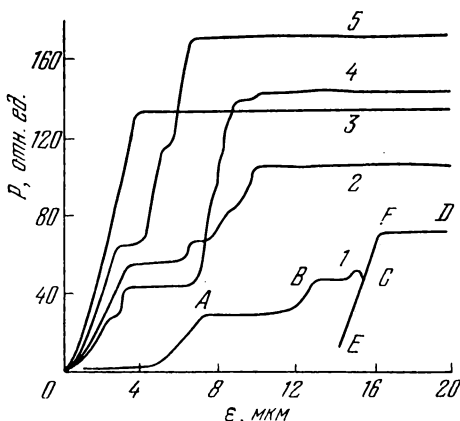


Рис. 31. Диаграмма разрушения частиц кварца [111].

Размеры и прочность частиц соответственно равны: 1 —  $143 \times 129$  мкм;  $4,27 \text{ кг/мм}^2$ , 2 —  $186 \times 114$  мкм;  $5,95 \text{ кг/мм}^2$ ; 3 —  $149 \times 129$  мкм;  $10,9 \text{ кг/мм}^2$ ; 4 —  $171 \times 114$  мкм;  $8,8 \text{ кг/мм}^2$ , 5 —  $149 \times 114$  мкм;  $9,7 \text{ кг/мм}^2$ .

имеет место упругая и обратимая, как показывают опыты с разгрузкой, деформация вдоль кривой  $EF$ . Участок  $FD$  соответствует разрушению частицы и разлету ее осколков.

Как следует из экспериментальных данных, прочность частиц неправильной формы слабо зависит от их размеров, а статистический разброс прочности очень велик. Это замечание относится ко всем исследованным материалам. В случае известняка все же можно отметить наличие масштабного упрочнения (рис. 32).

Статистическая достоверность измерений со стеклянными (из кварцевого и свинцового стекла) шариками значительно выше, чем с частицами неправильной формы. Это позволило измерить зависимость деформация—напряжение в широком диапазоне размеров и одновременно

проследить за развитием трещин в местах контакта и пластическим деформированием шариков [113].

На рис. 33 приведена диаграмма нагружения и разгрузки шарика из кварцевого стекла диаметром 11,5 мкм. Причиной наблюдаемого гистерезиса деформации шарика является пластическое течение в местах контакта со сжимающими пластинами. Выяснилось, что необратимость

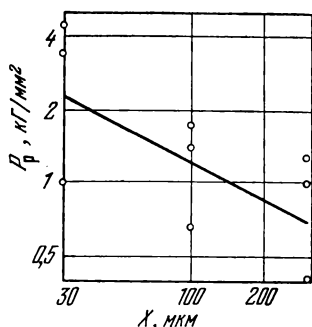


Рис. 32. Результаты измерения прочности частиц известняка трех фракций [112].

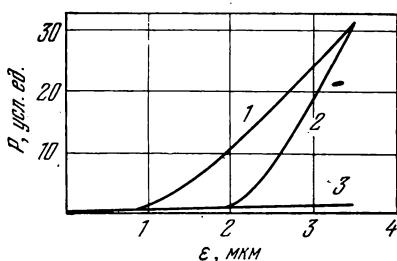


Рис. 33. Диаграмма сжатия кварцевого шарика диаметром 11,5 мкм [113].

1 — нагружение, 2 — разгрузка, 3 — кривая холостого хода прибора.

процесса деформирования шариков малых размеров проявляется при сжатии, превышающем 7%.

Размеры и строение необратимо деформированных зон на частицах были изучены методом фазово-контрастной микроскопии после снятия нагрузки. Обнаружено появление радиальных и концентрических поверхностных трещин, распространяющихся от места контакта частицы со сжимающей пластиной. Экспериментально доказано, что возникновение и рост таких трещин непосредственно вызваны пластическим деформированием при нагрузках, значительно меньших, чем разрушающие.

Таким образом прямыми опытами был подтвержден сделанный нами ранее на основании косвенных данных вывод о решающей роли пластического деформирования при разрушении частиц малых размеров.

Шёнертом и Румпфом была изучена также зависимость прочности шариков из свинцового стекла от их диа-

метра [112]. Экспериментальные данные (рис. 34) показывают, что в интервале диаметров 1000—40 мм их прочность растет по зависимости  $X^{-1/2}$ . В интервале диаметров

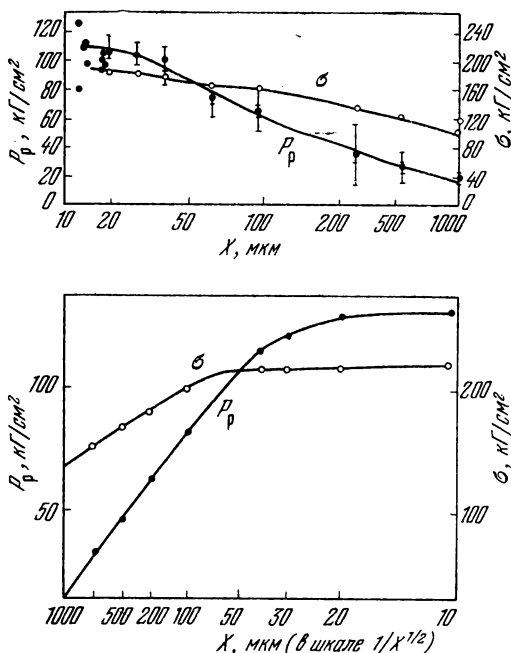


Рис. 34. Зависимость экспериментально измеренной прочности ( $P_p$ ) при сжатии и расчетной величины растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) стеклянных шариков от их диаметра в обычных координатах [112] и в координатах ( $P_p$ ,  $\sigma$  и  $X^{-1/2}$ ).

менее 40 мм прочность стеклянных шариков приближается к постоянной в соответствии с формулой (3. 15). Характерно, что как значения прочности, выраженной отношением внешней нагрузки к площади диаметрального сечения, так и вычисленные по теории Герца значения разрушающих напряжений удовлетворяют одной и той же зависимости  $P_p(X)$ , выраженной формулой (3. 15). В более поздней работе [113] справедливость формулы Герца для шариков из кварцевого стекла была доказана на основании экспериментальных данных.

## ГЛАВА IV

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Процесс измельчения заключается в разрушении твердых тел последовательной серией механических воздействий, осложненной агрегацией дисперсных материалов, деформацией мелющих твердых тел, жидкости или газа. Это замечание одинаково относится к мельницам барабанного типа с любыми видами мелющих приспособлений, к ударным, струйным, кавитационным и всем другим видам мельниц. Задачей теории измельчения является установление взаимосвязи между дисперсностью порошка, физико-химическими и механическими характеристиками его частиц, затратами энергии и параметрами мельницы. Исследование закономерностей измельчения необходимо для расчета мельниц и определения оптимальных условий их работы. Важно также предвидеть технологический результат диспергирования отличающихся по своим свойствам материалов.

Для выявления закономерностей измельчения этот процесс следует рассматривать с учетом совокупности всех основных явлений, его сопровождающих. К ним относятся прежде всего влияние внешней среды, описанное в гл. II, упругое и пластическое деформирование при разрушении, масштабный фактор (гл. III), а также взаимодействие между частицами.

#### § 1. Основные определения и параметры процесса

Выбор измельчителей и оптимальных режимов их работы все еще производится эмпирически, теория пока носит лишь качественный характер. Накопленный за много лет опыт позволяет находить правильные решения конкретных задач, однако создание каждого принципиально



нового типа измельчителя требует повторения всего пути от модели до промышленного агрегата. В значительной мере возникающие трудности преодолеваются на основе уже известных эмпирических решений с известными видами машин. В этом плане обобщение в виде разумных аналитических выражений известных к настоящему времени экспериментальных данных представляет непосредственный практический интерес. Ряд сделанных в разное время обобщений такого рода приведен в обзорах Товара и др. [114] и Гийо [8].

Работы в области теории измельчения можно несколько условно подразделить на три группы: 1) Исследования, в которых основная задача сведена к установлению закономерностей гранулометрического состава измельчаемого материала [13—16, 114, 115]. Содержание и практическая применимость выведенных выражений обсуждена нами ранее [11]. 2) Исследования механики мельниц, в которых рассматриваются факторы, влияющие на эффективность измельчения, такие, как размер и состав мелющих тел в шаровых мельницах, скорость вращения барабана во вращающихся мельницах, частота и амплитуда колебаний вибрационных мельниц, скорость потока, его запыленность и плотность газа в струйных и газоструйных мельницах. Исследования подобного рода проведены Моргулисом, Акуновым [6, 7, 116]. 3) Исследования механизма измельчения твердых тел как ряда последовательных операций безотносительно к механическому способу измельчения. К наиболее ранним исследованиям подобного рода относятся работы Риттингера [1], Кика [2], Бонда [117], Свенсона [118], Чарльза [119] и др. [120—121]. Эти исследования наиболее близко соприкасаются с физикой твердого тела. Их цель — изучение закономерностей процессов, происходящих при разрушении твердых тел.

Для исследования закономерностей измельчения необходима характеристика дисперсности измельчаемого материала. Как показывают экспериментальные данные, распределение частиц по размерам в продуктах измельчения в общем случае аппроксимируется некоторой кривой с одним асимметричным максимумом, более полого спадающим в сторону крупных частиц. Все многообразие гранулометрического состава продуктов измельчения описывается

двупараметрическими кривыми, причем один из параметров определяет средний размер частиц, другой дисперсию распределения. Простые расчеты на основе экспериментально измеренных кривых распределения показывают, что если распределение достаточно узкое, т. е. дисперсия мала, степень измельчения можно характеризовать одним параметром, например, удельной поверхностью порошка [11, 12].

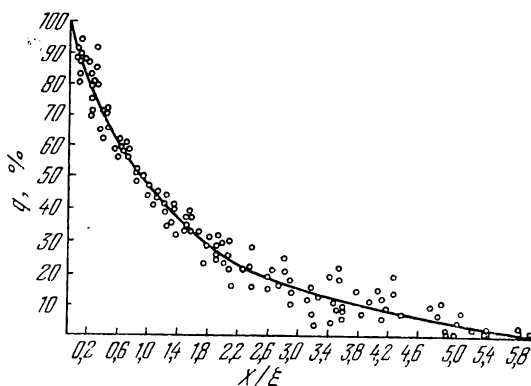


Рис. 35. Гранулометрический состав 16 образцов виброизмельченного кварцевого песка различной дисперсности [122].

Абсцисса — отношение размера частиц к медиане распределения.

Корректность характеристики дисперсности одним параметром распределения подтверждается также прямыми наблюдениями. Как было показано Эдельман [122], дисперсия распределения частиц кварцевого порошка и других материалов мало изменяется в процессе измельчения. Ею были измерены путем седиментационного анализа гранулометрические составы порошков кварца, глинозема и цемента, полученных вибрационным и струйным измельчением. По кривым распределения определялись их медианы, после чего эти кривые изображали в координатах: суммарное содержание частиц с размерами, большими данного, — абсцисса, отношение размера частиц к медиане — ордината. Нанесенные на такой график экспериментальные точки, как видно из рис. 35 и 36, описываются с довольно хорошей точностью одной

кривой, характерной для данного материала и способа его измельчения. При этом значения медианы распределения исследованных порошков отличаются в несколько раз. Более узкое распределение порошков, измельченных в струйной мельнице, объясняется применением классификации, возвращающей на домол крупные частицы, и

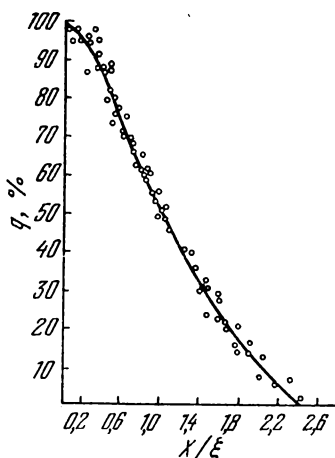


Рис. 36. Гранулометрический состав 16 образцов измельченного в струйной мельнице кварцевого песка различной дисперсности [122].

Абсцисса — отношение размера частиц к медиане распределения.

уносом с отходящим воздухом мельчайшей фракции. Однако как бы ни изменялась кривая распределения, для конкретного материала и способа измельчения медиана однозначно характеризует дисперсность порошка.

Применение удельной поверхности в качестве характеристики дисперсности в исследованиях закономерностей измельчения тем более оправдано, что ее увеличение (поверхность раздела фаз) в большинстве случаев является прямой целью этого процесса. Кроме того, удельная поверхность достаточно точно определяется экспериментально, чего нельзя сказать о гранулометрическом составе и его параметрах. Это особенно относится к тонкому

и сверхтонкому измельчению, когда гранулометрический анализ наименее точен, а удельная поверхность, измеряемая адсорбционными методами, измеряется с наименьшей ошибкой.

Своеобразный асимметричный вид кривых распределения частиц по размерам связан с механизмом их разрушения. Если принять, что вероятность (или скорость) разрушения частиц данного размера пропорциональна их содержанию в измельчаемом материале, то функция распределения по размерам, как было показано Колмогоровым [13], выражается логарифмически нормальным законом. При разрушении частицы делятся на осколки са-

мых разных размеров. Поэтому функция распределения в общем случае выражается произведением вероятности разрушения и функции вероятности распределения осколков разрушения. Эта последняя в свою очередь зависит от условий воздействия на твердые тела. Как следует из опытов Андриазена и Цейзена [123], гранулометрический состав осколков разрушения фаянсовых кубиков (двух серий, каждая из которых состояла из 60 одинаковых кубиков размером соответственно 15,85 и 5,63 мм) зависит от типа воздействия (удар или сжатие) и от размера исходных кубиков (рис. 37). Интересно отметить, что для случая сжатия отношение средних размеров осколков, определяемое тангенсами угла наклона кривых гранулометрического состава продуктов разрушения, весьма близко отношению размеров исходных кубиков. В слу-

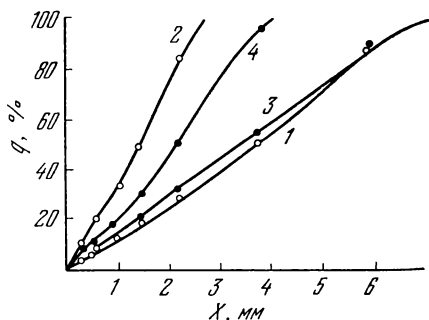


Рис. 37. Гранулометрический состав (весовое содержание частиц с размерами меньше данного) продуктов разрушения фаянсовых кубиков [123].

Разрушение давлением (1 и 2) и ударом (3 и 4), 1 и 3 — кубики размером 18,83 мм, 2 и 4 — 5,63 мм.

чае же удара указанная закономерность не соблюдается. Было показано также [123], что эффективность разрушения сжатием малых кубиков выше, чем ударом. Подобные закономерности отмечались и в других исследованиях и будут обсуждены далее.

Не менее важен для теории измельчения и правильный выбор наиболее общего параметра, характеризующего работу мельницы. Эффективность мельницы, вообще говоря, зависит от многих факторов. Для мельниц барабанного типа важнейшими являются соотношение размера шаров и частиц измельчаемого материала, количество шаров, их удельный вес, твердость, диаметр барабана, скорость вращения. Для вибромельницы столь же важны факторы загрузки, а также частота и амплитуда колебаний. Для струйной — скорость газа, содержание частиц

в смеси с газом, длина разгонных трубок и температура газа. Все названные параметры являются конструктивными. Экспериментальная доводка машин сводится обычно к нахождению их оптимальных значений по выходу готовой продукции заданной дисперсности на единицу затрат энергии. Поэтому именно затраты энергии для экспериментально выбранного оптимального режима являются определяющим фактором, характеризующим процесс измельчения.

Как оказалось, если относить затраты энергии, непосредственно идущие на измельчение (энергия, потребляемая мельницей с измельчаемым материалом, за вычетом энергии, потребляемой без измельчаемого материала), к весу измельчаемого материала, то зависимость удельной поверхности порошка от затрат такой полезно затраченной энергии не зависит от веса измельчаемого порошка, а в ряде случаев и от его природы (рис. 38). Лесным и Локшиной [124] было показано, что и для вибрационной мельницы величина затрат энергии на единицу веса измельчаемого материала является фактором, определяющим рост удельной поверхности. Экспериментальные данные показывают (рис. 39), что рост удельной поверхности кварцевого песка при равных энергозатратах одинаков для различных загрузок материала, частот и амплитуд колебаний вибромельницы. При этом в данном случае имеется в виду полная величина затрачиваемой энергии, потребляемой мельницей (без учета энергии холостого хода). Независимость прироста удельной поверхности в вибромельнице от механических условий ее работы особенно важна для обобщения теоретических исследований. В той же работе [124] было установлено, что такая независимость имеет место лишь в том случае, если ускорение мелющих тел превосходит некоторую величину, минимально необходимую для разрушения самых крупных частиц. Это обстоятельство позволяет непосредственно связать параметры измельчителя с характеристиками прочности материала.

На основании изложенного можно сделать вывод, что при рассмотрении задачи о механизме и закономерностях измельчения целесообразно принять в качестве характеристики дисперсности материала его удельную поверхность, а в качестве характеристики измельчителя —

энергию, передаваемую им единице веса материала. Важнейшим этапом решения этой задачи является установление взаимосвязи затрат энергии и прироста поверхности в некотором элементарном акте разрушения хрупкого

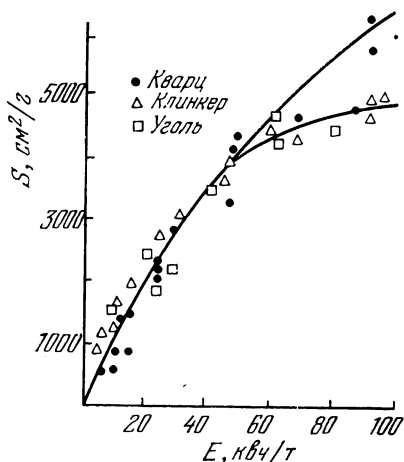


Рис. 38. Зависимость удельной поверхности кварца, клинкера, угля от затрат энергии на шаровое измельчение [114].

Вес порошка в мельнице менялся от 4 до 30 кг для кварца, от 4 до 20 кг для клинкера и от 2,5 до 16 кг для угля.

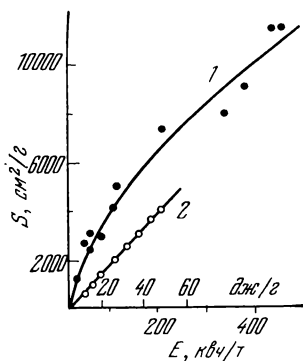


Рис. 39. Зависимость удельной поверхности кварцевого песка от затрат энергии на измельчение.

1 — в вибромельнице при различной частоте и амплитуде колебаний помольной камеры [124], 2 — в ступке [130].

тела. Величина прироста поверхности на единицу затраченной на измельчение работы служит характеристикой измельчаемости материала.

По приведенным на рис. 38 данным, прирост поверхности на единицу затрат энергии одинаков в значительном интервале дисперсности для кварцевого песка, клинкера и угля. Однако это обстоятельство следует, видимо, признать случайным. Тщательные исследования, впервые проведенные Гроссом и Циммерли [125] и затем развитые в работах Вильсона, Боудена, Годена, описанные Таггартом [126], не подтвердили вывода об одинаковости затрат энергии на создание единицы поверхности для разных материалов.

Гросс и Циммерли измеряли работу, затраченную на измельчение кварцевого песка в специально смонтированном приборе. Удельная поверхность определялась ими по скорости растворения порошка во фтористоводородной кислоте, по сорбции из растворов и другими способами. Во всех случаях наблюдалась пропорциональность затрат энергии приросту поверхности в области среднетонкого измельчения. Тангенс угла наклона прямой, как выяснилось в таких опытах, зависит от природы измельчаемого материала. Если принять измельчаемость кварца за единицу, то измельчаемость пирита будет равна 1,29, сфалерита — 3,31, кальцита — 4,34, геленита — 5,17, а другого образца геленита — 5,65.

По-видимому, наиболее обстоятельные исследования зависимости между затратами энергии и приростом поверхности ряда материала при их измельчении выполнены группой Пирета [77, 81, 127, 128]. Изучено не только раз-<sup>1</sup>давливание, но и ударное разрушение образцов. Удельная поверхность измерялась двумя методами — по воздухопроницаемости и по низкотемпературной адсорбции этана. Результаты проведенных исследований в значительной мере обобщают ранее полученные данные и в ряде случаев имеют принципиальное значение. Поставленные позднее Гальпериным и Полоцким [129] эксперименты, частично повторившие содержание этих работ, привели к аналогичным результатам.

Сравнение энергоемкости измельчения кварцевого песка ударом и сжатием (рис. 40) показывает, что в области дисперсности более  $800 \text{ см}^2/\text{г}$  сжатие — более экономичный тип разрушения, а при разрушении сравнительно крупных частиц их эффективность одинакова (на том же графике нанесена зависимость, полученная Гроссом и Циммерли для разрушения ударом). Уменьшение эффективности удара с ростом дисперсности объясняется, по-видимому, затратами энергии на разрушение вторичных структур, возникающих в порошке. Действительно, порошок достаточно высокой дисперсности по отношению к внешнему воздействию ведет себя подобно вязкой жидкости, со свойственным ему некоторым временем релаксации. С увеличением удельной поверхности порошка число контактов в нем возрастает и соответственно повышается его сопротивление удару. В результате часть энергии удар-

ной машины расходуется на преодоление сцепления между частицами, причем в заметно большей мере, чем при медленном сжатии. По этой причине можно считать сжатие больше соответствующим физике процесса измельчения в чистом виде, чем ударное воздействие.

Для случая сжатия характерна прямолинейная зависимость прироста поверхности от затрат энергии на разрушение, свойственная не только кварцу, но и многим другим твердым телам. Удельные значения прироста поверхности на единицу затраченной работы и показатели измельчаемости относительно кварца приведены в табл. 9. За величину показателя измельчаемости принято отношение скорости измельчения данного материала к скорости измельчения кварца.

Представленные в табл. 9 данные получены при измерении удельной поверхности методом воздухопроницаемости Козени—Кармана. В дальнейшем измерения

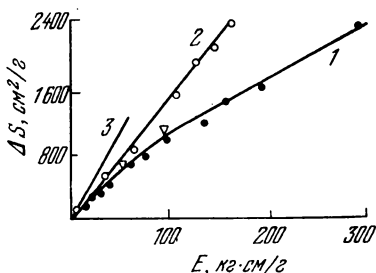


Рис. 40. Измельчение кварцевого песка ударом (1) и сжатием (2).

Удельная поверхность измерена по адсорбции этана [123]. Кривая 3 (ударом) построена по данным Гросса и Циммерли [125].

Таблица 9

Измельчаемость твердых тел  
(относительные значения)

Материал	Твердость по Моосу	$\frac{dS}{dE}$ , $\frac{\text{см}^2}{\text{кг} \cdot \text{см}}$	Измельчаемость, отн. ед.
Топаз	8	5,00	0,88
Кварц	7	5,69	1
Лабродарит	6	3,98	1,05
Стекло	3—6	6,04	1,06
Апатит	5	7,66	1,35
Цинковая обманка	3,5—4	9,57	1,69
Плавленый шпат	4	15,5	2,72
Кальцит	3	10,67	1,88



удельной поверхности по адсорбции газов показали, что удельный прирост поверхности для кварца составляет  $14 \text{ см}^2/\text{кг} \cdot \text{см}$ . Между цифрами 5,7 и  $14 \text{ см}^2/\text{кг} \cdot \text{см}$  не следует усматривать противоречия. Как известно, методом воздухопроницаемости не определяется часть поверхности частиц, приходящаяся на поры, глубокие трещины и просто ее «негладкость». В изученном небольшом интервале дисперсности между значениями удельных поверхностей, измеренными для одной и той же пробы, наблюдается пропорциональность. Величина коэффициента пропорциональности зависит, однако, от природы материала и способа его разрушения. Поэтому относительные значения показателей измельчаемости также могут измениться при расчете на удельную поверхность, измеряемую по адсорбции. (Для кальцита, например, соответственно 1,9 и 4,3.)

Между данными, приведенными на рис. 37 и 38, наблюдается некоторое несоответствие. Действительно, при разрушении сжатием фаянсовых кубиков разного размера средняя величина осколков разрушения оказалась пропорциональной размеру кубиков. Это означает, что при равных затратах энергии прирост поверхности при разрушении малых частиц будет больше (прочие равные условия), чем при разрушении равного им объема больших частиц. Данные Андриазена и Цейзена (рис. 37) подтверждают сформулированное еще Киком [2] правило подобия разрушаемых и разрушенных материалов. Прямолинейный ход зависимости на рис. 40 при последовательном многократном разрушении группы частиц сжатием в ступке свидетельствует о влиянии процессов, препятствующих эффективному использованию энергии. Как и в случае удара, ими могут оказаться контактные связи и трение между частицами, вклад которых растет с ростом дисперсности порошка. Естественно, что при разрушении одиночных кубиков сжатием их роль ничтожно мала.

Принцип подобия не сохраняется при разрушении ударом (рис. 37), что, однако, может быть отнесено за счет не очень точного замера энергии, затраченной непосредственно на разрушение. Возможно, что при разрушении малых кубиков в той же установке, что и больших, относительно большая часть энергии неучитываемо теряется на ее деформацию. Во всяком случае, точный учет полезной энергии удара весьма затруднителен.

Значение коэффициента пропорциональности между удельными поверхностями материала до и после разрушения зависит от его природы и от условий разрушения и, в частности, — энергии воздействия (в случае разрушения ударом). Приведенные на рис. 41 данные опытов [77, 94] по разрушению кирпичных образцов неправильной формы (вес каждого около 50 г) указывают на независимость затрат энергии на образование единицы поверхности от энергии удара и, следовательно, от его скорости. Для других материалов повышение скорости вызывает понижение удельной поверхностной энергоемкости. Так, при увеличении скорости примерно в 4 раза она уменьшилась для канифоли в 1,33 раза, для гипса и цемента — в 3 раза [78]. Это явление, возможно, связано с пластичностью материалов, влияние которого уменьшается с ростом скорости деформаций.

Характерно, что пропорциональность затрат энергии вновь образованной поверхности сохраняется и при разрушении кристаллов кварца сжатием. В этом случае различной величине работы соответствовала различная прочность и пластичность разрушаемых кристаллов. Прочность для разных образцов изменялась от 500 до 10 000 кг/см<sup>2</sup>. Несовпадение плотности предельной упругой энергии образцов с фактически затраченной работой может быть объяснено либо пластической деформацией кристаллов, либо наличием шероховатостей на поверхностях, разрушение которых ее имитирует. Результаты опыта Аксельсона и Пирета [77] дают основание для установления только общей тенденции увеличения поверхности с ростом энергозатрат. На самом деле разброс в значении показателя измельчаемости очень велик — от 17 до 250 см<sup>2</sup>/кг·см. Если принять, что величина свободной

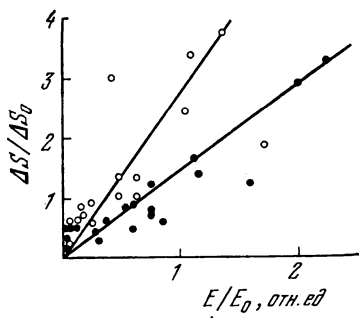


Рис. 41. Соотношение между затратами энергии на разрушение и площадью поверхности осколков [94].

Темные точки — фактические затраты энергии, светлые — предельная упругая энергия.

поверхностной энергии кварца равна  $980 \text{ эрг/см}^2$ , то полезные затраты энергии составят соответственно от 1,7% до 26,5%. При измельчении в ступке кварцевого песка величина полезных затрат равна 1,4%.

В опытах Пападакиса [430] была использована механическая ступка, в которой кварцевый песок сжимался медленно двигающимся поршнем. Ход поршня и возникающие при сжатии усилия фиксировались, что дало возможность вычислить работу, затрачиваемую на измельчение. В рассчитанную величину работы входила также работа деформирования инструмента, сжатия объема кварцевого песка и его уплотнения. По окончании серии испытаний пробу песка дезагрегировали в воде, высушивали и определяли ее удельную поверхность методом воздухопроницаемости. Результаты опытов, приведенные на рис. 39, свидетельствуют о прямолинейной зависимости между затратами энергии и приростом удельной поверхности. Характерно, что затраты энергии на образование единицы новой поверхности при таком способе разрушения, составляющие  $16 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ , оказались значительно выше, чем для случая измельчения в вибромельнице (рис. 39). Разница между этой величиной и затратами энергии в чистом виде (по рис. 38 и 40), составляющими  $3 \cdot 10^4$ — $4 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ , определяет непроизводительный расход энергии на привод, деформацию мелющих тел, трение между частицами и преодоление сил сцепления между ними — дезагрегацию.

С целью определения удельных затрат энергии на разрушение единичных сферических шариков из кварцевого и свинцового стекла были измерены затраты работы на разрушение по деформационной кривой и площадь поверхности осколков по данным микроскопического анализа [112, 113]. Результаты опытов приведены в табл. 10 и на рис. 42.

Из табл. 10 и рис. 42 видно, что по мере уменьшения размера шариков объемная плотность работы разрушения увеличивается. Удельная работа разрушения оказалась в пределах  $7,5 \cdot 10^4$ — $18,5 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$  для частиц размером от 38 до 1000 мкм. Ввиду недостаточной точности в определении площади вновь образованной поверхности на основании данных табл. 10 нельзя сделать обоснованного вывода о зависимости этой величины от размеров частиц.

Разрушение стеклянных шариков сжатием, как показано в табл. 10, более выгодный процесс, чем разрушение

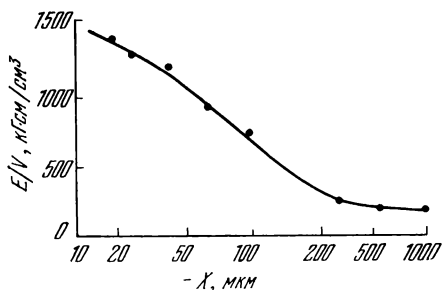


Рис. 42. Зависимость удельной работы разрушения стеклянных шариков от их диаметра [112].

ударом. К этому же выводу приводят, как указывалось выше, опыты Андриазена и др. [123—129].

Таблица 10

Соотношение между приростом поверхности и затратами энергии на разрушение стеклянных шариков [112]

Измеряемый параметр	Размер шариков, мм				
	38	95	95*)	270	1000
Прирост поверхности, мм <sup>2</sup>	4,15 · 10 <sup>-2</sup>	0,384	0,506	3,85	38,2
Отношение поверхностей до и после разрушения	10,2	14,5	19,1	17,7	12,6
Работа разрушения, Г · см	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	0,297	0,573	2,89	70,8
Прирост удельной поверхности, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	1,48 · 10 <sup>4</sup>	8570	11000	3740	580
Удельная работа разрушения, кг · м/см <sup>3</sup> квч/м <sup>3</sup>	11,2 30,5	6,62 18	12,4 33,7	2,8 7,6	1,27 3,46
Удельная производительность, 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /эрг	1,34	1,29	1,88	1,33	0,54
Удельные энергозатраты, 10 <sup>4</sup> эрг/см <sup>2</sup> , 10 <sup>6</sup> квч/м <sup>2</sup>	7,5 2,03	7,8 2,11	11,4 3,08	7,5 2,04	18,5 5,04

\*) Динамическое разрушение

Приведенные в табл. 10 данные показывают также, что отношение площадей поверхности разрушенных сжатием частиц к площади поверхности их осколков в пределах точности опытов не существенно зависит от диаметра частиц. Несколько меньшее значение этого отношения для частиц малых размеров объясняется, возможно, неучетом мельчайших труднорегируемых осколков, неразрешаемых оптическим микроскопом. Уместно заметить, что общее среднее число осколков разрушения единичных частиц весьма велико: 159 000 — для частицы диаметром 1000 *мкм*, 335 — для частицы диаметром 38 *мкм*, причем зарегистрированное содержание фракции частиц менее 4 *мкм* среди осколков разрушения составило 67—43%. Данные этих опытов подтверждают, таким образом, установленное Киком правило подобия разрушаемых частиц и осколков разрушения, выведенное им на основе экспериментов с массивными образцами.

Наблюдаемая экспериментально пропорциональность образуемой при измельчении поверхности величине затраченной на измельчение энергии послужила основанием для построения теории, согласно которой энергия разрушения расходуется, в основном, на создание новых поверхностей. Приведенные цифры ( $\text{КПД}=1,4\%$ ) отвергают возможность такой трактовки процесса. Однако эта трактовка, впервые предложенная Риттингером в 1887 г. [1], долгое время господствовала в теории измельчения. Было предложено несколько гипотез в ее защиту и после того, как выяснилась ее несостоятельность. В частности, указывалось, что истинная величина свободной поверхностной энергии твердых тел фактически значительно больше общепринятой. Так, Шилингер из калориметрических опытов определил для кварца величину свободной поверхностной энергии в  $1,07 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2$ , а Гросс и Циммерли — в  $5,6 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ , Пирет — в  $8,9 \times 10^4 \text{ эрг/см}^2$  [7]. Достоверность полученных указанными авторами данных, к сожалению, сомнительна. Соотношение Риттингера, скорее всего, находит объяснение в свете отмеченного Ребиндером эмпирического правила, согласно которому для твердых тел близкой категории, различающихся, однако, очень сильно по прочности, работа разрушения оказывается примерно пропорциональной удельной поверхностной энергии тел в данной среде. Харак-

терно также, что удельная поверхностная энергия, непосредственно измеренная или рассчитанная теоретически, исходя из простейших представлений об энергии связи в идеальной кристаллической решетке по теории Борна, составляет, как указывалось, лишь малую долю работы разрушения и тем не менее определяет этот процесс. Уместно отметить, что и реальная прочность твердых тел, как известно, в сотни и тысячи раз меньшая теоретической прочности того же кристалла с идеальной решеткой, пропорциональна этой теоретической прочности.

## § 2. Уравнение кинетики измельчения

Зависимость между дисперсностью измельчаемых твердых тел и затратами энергии на процесс измельчения принято называть законом измельчения. В настоящее время известно несколько таких экспериментально найденных законов, каждый из которых справедлив только в области достаточно грубой дисперсности. Как было показано Чарльзом [119], многие из них могут быть формально выражены следующим эмпирически установленным соотношением:

$$d\epsilon = -C''dX/X^m = C'dS/S^{2-m}, \quad (4.1)$$

где  $\epsilon$  — энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела,  $X$  — средний размер зерен,  $S$  — удельная поверхность,  $C''$ ,  $C'$  и  $m$  — эмпирически подбираемые постоянные.

Интегрирование соотношения (4.1) при  $m=1$  приводит к выражению

$$\epsilon = C' \ln(S/S_0), \quad (4.1')$$

где  $S_0$  — удельная поверхность твердого тела до его измельчения. Это выражение представляет собой известный закон Кирпичева — Кика, полученный при дополнительном допущении о независимости спектра осколков дробления от размеров частиц.

Интегрирование (4.1) при  $m=2$  дает закон Риттингера, при  $m=1,5$  — закон Бонда. Известны и другие эмпирически установленные соотношения, эквивалентные (4.1) при  $m=3$ ,  $m=4$  и т. д.

Закон Кирпичева — Кика получают из теории упругости, согласно которой для разрушения идеально хрупкого тела объема  $V$  требуется затратить энергию, равную

$$U_0 = \frac{P_0}{2E} V = eV, \quad (4.2)$$

где  $P_0$  — предел прочности,  $E$  — модуль Юнга.

Описанные выше экспериментальные данные показывают, что при достижении предельного напряженного состояния путем сжатия геометрически подобные хрупкие тела независимо от их размеров раскалываются подобно друг другу. При этом вновь обнаженная поверхность и средний размер новых частиц определяются размерами разрушаемого тела  $X$  и равны соответственно  $a_1 X$  и  $a_2 X^2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  — постоянные, не зависящие от размеров разрушаемого тела. Если телу передается энергия  $U'_0 > U_0$ , то это приводит к увеличению коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$ , которые при постоянстве плотности энергии  $e = U_0/V$  по-прежнему остаются постоянными.

По теории упругости при  $P < P_0$  разрушения тела не происходит, и после разгрузки вся полученная им энергия рассеивается. Однако известно, что даже слабые периодические механические воздействия вызывают образование усталостных трещин, в результате чего твердые тела разрушаются после определенного числа циклов при напряжениях  $P < P_0$ . Затраты энергии на усталостный процесс измельчения, тем больше, чем больше величина разности  $P_0 - P$ , определяются числом циклов, предшествующих разрушению. На этом основании будем считать, что количество энергии, необходимой для разрушения твердого тела размером  $X$  на частицы, суммарная поверхность которых равна  $a_2 X^2$ , всегда определяется постоянной величиной плотности энергии, необходимой для хрупкого разрушения, и составляет, в сущности, закон измельчения Кирпичева—Кика.

Рассмотрим на основании изложенного вывод соотношения (4.2) для случая дробления однородных частиц хрупкого твердого тела. Пусть измельчается частица, объем которой  $V$  равен  $bX_0^3$ . Рассмотрим несколько последовательных актов разрушения этой частицы и ее осколков. Для простоты положим, что в каждом акте разрушения из каждой частицы образуется  $n^3$  одинаковых соот-

ветственно более мелких частиц. Каждая из этих частиц измельчается независимо от других также на  $n^3$  частей. Линейный размер частиц после первого акта равен  $X_0/n$ , после второго  $X_0/n^2$ , после  $i$ -го  $X_0/n^i$ . Поскольку число частиц равно  $n^{3i}$ , то поверхность таких частиц после  $i$ -го акта с учетом фактора формы поверхности  $a_2$  равна

$$s = a_2 (X_0/n^i)^2 n^{3i} = a_2 X_0^2 n^i. \quad (4.3)$$

Так как объем твердого материала в процессе измельчения не изменяется, на все  $i$  актов разрушения измельчителем затрачивается работа, с учетом объемного фактора формы равная

$$U = b e X_0^3 i; \quad i = U/eV = \varepsilon/e. \quad (4.4)$$

Определяя из выражения (4.4) число циклов через величину затраченной энергии и подставляя в (4.3), получим

$$s = a_2 X_0^2 n^{U/eV} = s_0 n^{\varepsilon/e}. \quad (4.5)$$

Поскольку в (4.5)  $n^{\varepsilon/e}$  не зависит от размеров частиц, после усреднения по всему спектру размеров первичных частиц и деления обеих частей (4.5) на объем измельчаемого твердого тела получим

$$S = S_0 \exp(\varepsilon/e \ln n), \quad (4.5')$$

где  $S$  — удельная поверхность. Выражение (4.5') может быть легко преобразовано к виду (4.1'), при этом

$$C' = e/\ln n.$$

Уравнение (4.1') можно вывести и не прибегая к предположению об одинаковости осколков разрушения каждой частицы, а исходя лишь из соображения о «подобии» осколков, получающихся при дроблении частиц различных размеров. В этом случае в результате дробления любой из частиц образуется несколько ( $n^3$ ) частиц, размеры которых равны  $\gamma_1 X$ ,  $\gamma_2 X$  . . .  $\gamma n^3 X$ .

В результате применения  $i$  актов разрушения из первичной частицы размером  $X_0$  образуется  $n^{3i}$  частиц, размеры которых определяются произведением  $X_0$  на произведение  $i$  коэффициентов  $\gamma_i$ , независимых от размеров



частиц. Поэтому при определении величины суммарной поверхности продуктов дробления усреднение по распределению частиц по размерам в исходном и измолотом порошках приводит к результатам, аналогичным (4. 5).

Дискретный характер процесса хрупкого разрушения твердых тел не позволяет, вообще говоря, записать уравнение измельчения монодисперсных частиц в дифференциальной форме. Однако для измельчения совокупности многих частиц, размеры которых представляют собой почти непрерывный спектр, такая запись вполне возможна. Подобная степень приближения имеет место, например, в молекулярной физике при описании распределения молекул по скоростям.

Рассмотрим процесс разрушения двух частиц с размерами  $X$  и  $X + \Delta X$ , отличающихся на малую величину  $\Delta X$ . С точностью до малых 2-го порядка затраты энергии на разрушение этих частиц соответственно равны

$$U_1 = beX^3, \quad U_2 = be(X^3 + 3X^2\Delta X), \\ \Delta U = U_2 - U_1 = 3beX^2\Delta X, \quad \Delta \varepsilon = \Delta U/bX^3 = 3e\Delta X/X. \quad (4. 6)$$

В результате одноактного разрушения каждой частицы суммарная (вновь образованная) поверхность их осколков становится равной

$$\Delta s_1 = a_2 X^2, \quad \Delta s_2 = a_2 (X^2 + 2X\Delta X), \\ \Delta s = \Delta s_2 - \Delta s_1 = 2a_2 X\Delta X, \quad \Delta S = \frac{\Delta s}{bX^3} = \frac{2a_2}{b} \frac{\Delta X}{X^2}. \quad (4. 7)$$

Разности энергий  $\Delta U$  соответствует прирост поверхности  $\Delta s$ . Разделив (4. 6) на (4. 7), получим уравнение для затрат энергии в зависимости от размеров частиц и прироста поверхности

$$dU/ds = \Delta U/\Delta s = 3beX/2a_2. \quad (4. 8)$$

Усредняя (4. 8) по всему спектру размеров частиц и принимая во внимание, что  $dU = Vd\varepsilon$ ;  $ds = VdS$  ( $S$  — удельная поверхность, равная  $6/X$ ), получим уравнение измельчения, которое запишется в виде

$$d\varepsilon = \frac{9be}{a_2} \frac{dS}{S}. \quad (4. 9)$$

Уравнение (4. 9) совпадает с (4. 1) при  $m=1$ , при этом константа уравнения (4. 1)  $C' = 9be/a_2$ .

Справедливость закона Кирпичева—Кика экспериментально показана для измельчения сравнительно крупных частиц, например, в процессах дробления. В области более тонкого измельчения, как, например, в опытах по измельчению кварцевого порошка падающим стальным шаром и в шаровых мельницах, в значительном диапазоне дисперсности выполняется закон Риттингера [125, 126]. Вместе с тем, как указывалось достаточно убедительного физического обоснования этого закона до настоящего времени не приводилось. В некоторых частных предположениях относительно характера процесса измельчения закон Риттингера можно получить из закона Кирпичева—Кика, однако применимость таких положений к тонкому измельчению сама по себе нуждается в достаточном обосновании. К их числу относится положение о том, что объем твердого тела, подвергающийся упругим деформациям, мал и пропорционален поверхности частиц. В этом случае  $V = a_2 X^2 l$ ,  $l = \text{const}$  — толщина деформируемого слоя, не зависящая от размеров частиц. Прирост поверхности пропорционален действующей поверхности, и закон измельчения можно написать в виде

$$d\varepsilon = C \frac{a_2 X^2 l}{V} \frac{dS}{S} = Cl dS = C' dS. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) представляет собой закон Риттингера.

В более общем случае [46] закон измельчения записывается в виде суммы двух членов:

$$d\varepsilon = \alpha_1 dS + \alpha_2 dS/S, \quad (4.11)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — постоянные, эмпирически подбираемые коэффициенты.

Описанные выше и другие известные в литературе законы измельчения твердых тел [119, 131] не выполняются в области очень высокой дисперсности. Попытки найти такую формулу закона измельчения, которая была бы пригодна для описания процесса тонкого и сверхтонкого измельчения, оказались неудачными, что во многом обусловлено недостаточностью и противоречивостью относящихся к этому вопросу экспериментальных данных. Такое положение сложилось по ряду причин, главные из которых, по нашему мнению, следующие.

Поверхностно-активные вещества, как это видно, например, из наших опытов, оказывают очень сильное влияние на процесс тонкого диспергирования. Это влияние становится заметным даже при ничтожно малых концентрациях, составляющих 0,04% по весу, или при поверхностных концентрациях, близких к 0,1 насыщенного мономолекулярного слоя. Избавиться от наличия таких следов влаги или других жидких примесей в большинстве случаев практически невозможно. Поэтому все помолы твердых сухих веществ на самом деле представляют собой либо помолы с добавками поверхностно-активных веществ, либо комбинирование таких помолов с помолами фактически сухими, когда в результате роста дисперсности поверхностная концентрация жидких примесей во много раз уменьшается и их влияние становится сравнительно небольшим. Между тем в работах по установлению взаимосвязи между затратами энергии и дисперсностью порошков роль среды до настоящего времени не учитывалась.

В области дисперсности более 10—20  $m^2/g$  измельчение порошков ряда твердых тел, как было показано выше, сопровождается агрегированием, приводящим к столь значительному искажению результатов измельчения, что какая-либо разумная их трактовка без учета этого факта становится невозможной. Значительные трудности возникают в связи с агрегацией и при дисперсионном анализе тонкоизмельченных порошков. Обычно используемые для этой цели многочисленные методы, как это следует из литературных данных, дают крайне ненадежные и противоречивые результаты.

Во всех работах по теории измельчения, так же как и в приведенных выше выводах закона Кирпичева—Кика, не принималось во внимание, что разрушение твердых тел сопровождается пластической деформацией, на которую затрачивается некоторая доля подводимой к ним энергии. Аморфизация и другие изменения кристаллической структуры, наблюдаемые при измельчении ряда твердых тел, позволяет считать наличие заметной пластической деформации при тонком измельчении достаточно общим явлением. Наряду с этим имеются и другие затраты энергии, в частности, потери на работу трения и на образование и разрушение агрегатов, которыми также пренебрегали при выводе законов измельчения.

Работа трения, т. е. работа поверхностного деформирования и разрушения, энергия пластических деформаций и работа на образование и разрушение агрегатов зависят от дисперсности порошка. Можно полагать, что при постоянстве давления, создаваемого в мельнице, работа, затрачиваемая на трение, пропорциональна поверхности частиц. Энергия, расходуемая на пластические деформации, в первом приближении также пропорциональна поверхности. Это допущение основано на результатах приведенных выше опытов, в которых было показано, что при помоле кварца с водой происходит аморфизация его частиц, причем содержание аморфной фазы растет пропорционально росту удельной поверхности порошков в значительном диапазоне дисперсности.

На основании этих положений выведем уравнение, связывающее затраты энергии на измельчение и дисперсность порошков, с учетом затрат энергии на пластические деформации в поверхностных слоях и другие потери, растущие пропорционально росту удельной поверхности. Толщину слоев, в которых совершаются пластические деформации, будем считать постоянной (равной  $l$ ) и не зависящей от крупности частиц в случае измельчения в активной жидкости, например, кварца в воде. Будем также временно считать несущественным масштабное упрочнение при измельчении. Далее будет показано, что учет этого явления не приведет к заметному изменению полученных соотношений.

В каждом отдельном акте разрушения затраты энергии на пластические деформации определяются объемом деформированной области, который для частиц любой формы примем равным

$$n^3b [X_1^3 - (X_1 - 2l)^3] = b \left[ X^3 - \left( X - \frac{2l}{a_1} \right)^3 \right], \quad (4.12)$$

где  $X_1 = a_1 X$  — средний размер осколков разрушения,  $b$  — объемный фактор формы,  $n^3$  — среднее число осколков, равное  $1/a_1^3$ .

Рассмотрим теперь процесс разрушения некоторой твердой частицы размером  $X$  с учетом потерь энергии на необратимые деформации и эффекты на ее поверхности.

Для разрушения частиц необходимо сообщить им энергию, равную

$$U = b \{ eX^2 + \beta [X^3 - (X - l_1)^3] \} + (\gamma + a_2\sigma) X^2, \quad (4.13)$$

где  $\beta$  — плотность энергии пластических деформаций, предшествующих хрупкому разрушению,  $l_1 = 2l/a_1$ ,  $\gamma$  — поверхностная плотность работы сил трения и энергии образования и разрушения агрегатов,  $\sigma$  — свободная энергия единицы поверхности. Для частицы размером  $X + \Delta X$  аналогичные затраты энергии равны

$$U + \Delta U = b \{ e(X + \Delta X)^3 + \beta [(X + \Delta X)^3 - (X + \Delta X - l_1)^3] \} + (\gamma + a_2\sigma) (X + \Delta X)^2. \quad (4.13')$$

Вычитая (4.13) из (4.13') и учитывая прирост поверхности при разрушении  $ds = 2a_2 X \Delta X$  с точностью до малых 2-го порядка, получим

$$\begin{aligned} \frac{dU}{ds} = \frac{b}{2a_2 X dX} \{ eX^3 + 3eX^2 dX + \beta [X^3 + 3X^2 dX - \\ - (X - l_1)^3 - 3(X - l_1)^2 dX] - eX^2 - \beta [X^3 - (X - l_1)^3] \} + \\ + \frac{2X(\gamma + a_2\sigma) dX}{2a_2 X dX} = \frac{3be}{2a_2} X + \frac{3b\beta}{2a_2} \left[ X - \frac{(X - l_1)^2}{X} + \frac{\gamma}{a_2} + \sigma \right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Учитывая, как и раньше, что  $dU/ds = d\varepsilon/dS$ ,  $\bar{X} = 6/S$ , получим уравнение для затрат энергии на измельчение:

$$d\varepsilon = \frac{9be}{a_2} \frac{dS}{S} + \frac{3b\beta}{2a_2} \left( 2l_1 - \frac{l_1^2 S}{6} \right) dS + \left( \frac{\gamma}{a_2} + \sigma \right) dS$$

или

$$d\varepsilon = \frac{9be}{a_2} \frac{dS}{S} + \left( \frac{3b\beta l_1 + \gamma}{a_2} + \sigma \right) dS - \frac{b\beta l_1^2}{4a_2} S dS. \quad (4.15)$$

В уравнении (4.15) первый член представляет собой затраты энергии на объемное деформирование твердого тела в соответствии с законом Кирпичева—Кика, второй — затраты энергии на неупругие деформации, работу сил трения и создание новых поверхностей, третий учитывает изменение объема области пластических деформаций в связи с изменением размеров частиц.

Из уравнения (4. 15) следует, что при очень грубом помоле, когда  $\frac{3e}{S} \gg \beta l_1 + \frac{\gamma}{3} + \frac{a_2 \sigma}{3}$  ( $S$  — достаточно мало), в (4. 15) можно пренебречь всеми членами, кроме первого. В этом случае (4. 15) принимает форму закона Кирпичева—Кика. При достаточно большом  $S$ , наоборот, значение логарифмического члена становится малым по сравнению с линейным. Если к тому же можно еще пренебречь отношением  $l_1/2X$  по сравнению с  $(1 + (\gamma + a_2 \sigma)/3 \beta l_1)$ , то значение третьего члена в (4. 15), которое никогда не превосходит половины величины второго слагаемого, также достаточно мало по сравнению со вторым и измельчение совершается по закону Риттингера. При условии малости последнего члена по сравнению с суммой первых двух уравнение (4. 15) сводится к двучленному закону измельчения (4. 11). Область дисперсности, в которой справедлива та или иная форма закона измельчения, определяется величинами плотности энергий упругих и пластических деформаций. Поскольку для хрупких тел  $\beta \gg e$ , необходимое условие выполнимости закона Кирпичева—Кика сводится к тому, что размер зерен должен быть на несколько порядков больше удвоенной толщины аморфного слоя, равного при измельчении в воде  $20 \text{ \AA}$ .

Таким образом, учет потерь на пластические деформации позволяет обосновать существование некоторых известных законов измельчения и определить области их применения. Однако вывод уравнения измельчения (4. 15) проведен при двух существенных предположениях, которые налагают известные ограничения на его применимость к диспергированию очень малых частиц.

Во-первых, это уравнение может быть справедливым только для частиц, размеры которых  $X > l$ . Положение о постоянстве глубины слоя пластических деформаций на частицах разной крупности в случае  $X < l$ , как это следует из условий вывода уравнения, теряет смысл. Расход энергии на пластические деформации при  $X < l$  перестает увеличиваться с увеличением дисперсности и уравнение должно принять несколько иную форму.

Во-вторых, при выводе уравнения измельчения (4. 15), как и при выводе закона Кирпичева—Кика, принималась в расчет только энергия, необходимая для разрушения частиц. Между тем доля энергии, затрачиваемой на пласти-

ческие деформации и другие потери, уменьшается с уменьшением размеров частиц пропорционально их поверхности. Поэтому плотность затрат энергии, необходимой для разрушения частиц, должна увеличиваться в процессе измельчения. Действительно, величина плотности энергии, необходимой для разрушения частицы, равная примерно

$$[(a_2\beta l^2 + a^2\sigma + \gamma)X^2 + beX^3]/bX^3 = e + [a_2(\beta l + \sigma) + \gamma]/bX,$$

при достаточно малом  $X$  растет очень быстро с уменьшением  $X$  (при  $X > l$ ).

Вместе с тем плотность энергии, которую измельчитель передает измельчаемому порошку в единичном акте разрушения, определяется конструкцией последнего и в каждом конкретном случае ограничена. Так, например, в опытах с падением тяжелого шара на поршень, под которым помещается измельченный порошок, величина максимальной плотности энергии  $\epsilon_m$  определяется высотой падения шара, его весом и объемом измельчаемого порошка. В вибромельнице величина  $\epsilon_m$  зависит от объема слоя порошка, налипающего на шары, и энергии шаров вблизи колеблющихся поверхностей (зона максимальной интенсивности).

Максимальное количество энергии, получаемой частицей в единичном акте, определим равным  $\epsilon_m V$ . Часть этой энергии  $W$  неизбежно расходуется на пластические деформации и другие потери. Если при этом  $\epsilon_m V_m \leq \leq W + P_0^2 V_m / 2E$ , то измельчение частиц, объем которых меньше  $V_m$ , может происходить только усталостным путем, что вызывает резкий рост затрат энергии на этот процесс для частиц таких размеров. Поэтому в качестве первого приближения будем считать, что частицы объемом  $V < V_m$  вообще не измельчаются. Таких частиц, потребляющих энергию, но практически не измельчающихся, с увеличением дисперсности порошков накапливается все больше, что приводит к замедлению всего процесса.

С учетом изложенного подсчитаем затраты энергии, которые приводят непосредственно к разрушению частиц. При этом будем полагать плотность затрат энергии на предельные пластические деформации и различные потери одинаковыми для всех частиц, размер которых превосходит  $X_m$  — минимальную величину измельчающихся ча-

стиц. Частицы размером  $X \leq X_m$  тем или иным путем либо рассеивают всю подведенную к ним энергию, либо частично эта энергия расходуется на пластические деформации, приводящие к изменению структуры твердого тела. С учетом «балластных» частиц, размером  $X \leq X_m$  из общих затрат, равных  $V_0 d\epsilon$ , где  $V_0$  — суммарный объем частиц,

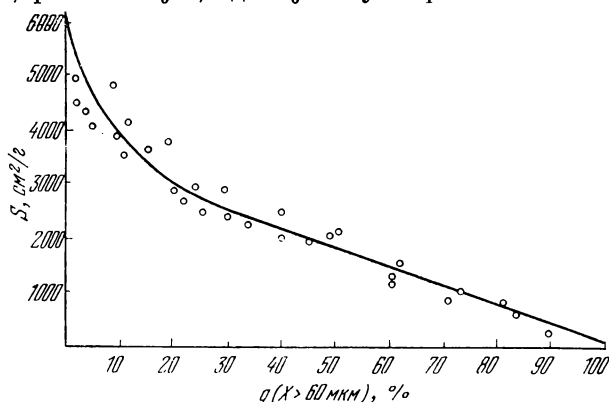


Рис. 43. Соотношение между удельной поверхностью и содержанием частиц  $X > 60 \text{ мкм}$ .

количество энергии, расходуемой непосредственно на измельчение, в результате которого поверхность увеличивается на  $ds$ , равно

$$dW = \left[ \sum_X V_i - \sum_{X < X_m} V_i \right] d\epsilon = d\epsilon V (1 - V_{0m}/V_0), \quad (4.16)$$

где  $V_{0m}$  — суммарный объем частиц, размеры которых  $X < X_m$ , значение  $V_{0m}/V_0$  равно нулю или очень мало в начале измельчения и близко к 1, когда длительность измельчения очень велика. Принимая во внимание, что отношение  $S/S_m$ , где  $S_m$  — удельная поверхность предельно измельченного порошка с размерами всех частиц  $X \leq X_m$ , имеет одни и те же значения в соответствующих предельных случаях и что в широком диапазоне дисперсности между значениями удельной поверхности и весовым содержанием фракции с размерами частиц меньше данного наблюдается пропорциональность (рис. 43), а соотношение между отношением  $S/S_m$  и относительным содержа-



нием тонкой фракции почти не меняется при измельчении (рис. 44), можно написать:

$$dW = V_0 \left(1 - \frac{S}{S_m}\right) d\varepsilon. \quad (4.17)$$

Подставляя (4.17) в выражение (4.14), получим уравнение измельчения с учетом предельного значения плотности энергии, передаваемой измельчителем измельчаемому твердому телу в единичном акте разрушения, и с учетом непроизводительных затрат энергии на деформацию малых частиц:

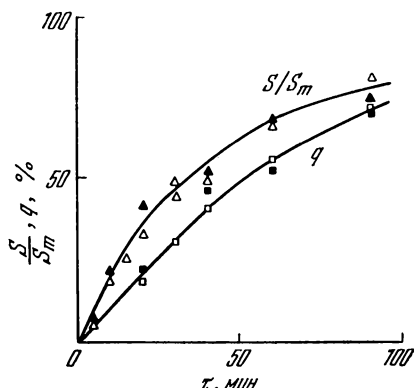


Рис. 44. Изменение отношения  $S/S_m$  и содержания частиц с размерами  $X < 10$  мкм в процессе измельчения кварцевого песка в вибрационной (черные значки) и эксцентриковой (светлые значки) мельницах.

ности энергии, передаваемой измельчителем измельчаемому твердому телу в единичном акте разрушения, и с учетом непроизводительных затрат энергии на деформацию малых частиц:

$$\frac{d\varepsilon}{dS} = \frac{9be}{a_2 S \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)} + \frac{3b\beta l_1 + \gamma + a_2 \sigma}{a_2 \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)} - \frac{b\beta l_1 S}{4a_2 \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)}. \quad (4.18)$$

С учетом масштабного упрочнения согласно (3.14)

$$e = e_0 \left(1 + 1,6 \sqrt{C_m/X} + 0,6 C_m/X\right),$$

где  $X = 6/S$ , а  $e_0$  — работа предельного упругого деформирования массивных частиц:

$$\frac{d\varepsilon}{dS} = \frac{b}{a_2} \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^{-1} \left[ \frac{9e_0}{S} + 5,9e_0 \sqrt{\frac{C_m}{S}} + 3\beta l_1 + 0,9e_0 C_m + \frac{\gamma + a_2 \sigma}{b} - \frac{\beta l_1 S}{4} \right]. \quad (4.18')$$

Для достаточно больших  $S$  уравнение (4.18) принимает вид

$$\frac{d\varepsilon}{dS} = \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^{-1} \frac{3b\beta l_1 + 0,9e_0 C_m + \gamma + a_2 \sigma}{a_2}. \quad (4.19)$$

Для малых  $S$ , наоборот,  $S/S_m \ll 1$ , и (4. 18) в зависимости от величины  $S$ , как ранее было показано, переходит в уравнение Кирпичева—Кика или Риттингера.

Пренебрегая величиной  $(a_2\sigma + \gamma)X^2$  по сравнению с энергией пластических деформаций из условия  $\epsilon_m X_m^3 = \beta[X_m^3 - (X - l_1)^3] + eX_m^3$ , легко найти величину  $X_m$  (минимальный размер измельчающихся частиц):

$$X_m = \frac{l_1}{1 + \sqrt[3]{\frac{\epsilon_m - \beta - e}{\beta}}} \approx \frac{3\beta l_1}{\epsilon_m - e},$$

$$(\epsilon_m - \beta - e) X_m^3 + \beta (X_m - l_1)^3 = 0. \quad (4. 20)$$

С учетом затрат энергии на образование новой поверхности и работы сил трения, равных  $(a\sigma + \gamma)X^2$  для случая  $l \ll X$ , получим

$$X_m = \frac{a_2(\beta l + \sigma + \gamma/a_2)}{b(\epsilon_m - e)}.$$

Почти всегда реальные значения  $\beta \gg (\epsilon_m - e)$  (оценка величин  $\beta$  и  $e$  дана ниже), поэтому  $X_m > l_1$ . Приближенное значение в (4. 20) достаточно точно при  $X_m \gg l_1$  или при  $\beta \gg \epsilon_m - e$ . С учетом расхода энергии на образование новой поверхности и работу сил трения величина  $X_m$  получится несколько больше значения, определяемого в (4. 20). При  $\epsilon_m < (\beta + e)$  величина  $X_m$  определяется уже затратами энергии на чисто поверхностные явления: на работу сил трения и на образование и разрушение агрегатов. С учетом этого уравнение для  $X_m$  запишется в виде

$$b(\epsilon_m - \beta - e) X_{m1}^3 - (a_2\sigma + \gamma) X_{m1}^2 = 0,$$

где

$$X_{m1} = \frac{a_2\sigma + \gamma}{b(\epsilon_m - \beta - e)}. \quad (4. 20')$$

Современные измельчители конструируются с таким расчетом, что  $\epsilon_m$  не больше нескольких  $e$ . Иными словами, предельные давления, создаваемые в мельницах, в 2—3 раза или менее превосходят прочность измельчаемого материала. Из (4. 20) и (4. 20') видно, что для достижения предельно тонкого измельчения необходимо, чтобы выполнялось более жесткое условие:  $\epsilon_m > \beta + e$ . Как будет

показано ниже, согласно этому условию для кварца  $\epsilon_m$  должно быть примерно на 2—3 порядка больше  $e$ .

Уравнение измельчения в области размеров частиц от  $X_m$  до  $X_{m1}$ , где  $X_m$  и  $X_{m1}$  — значения, определяемые соответственно из выражений (4. 20) и (4. 20'), будет иметь вид, несколько отличный от (4. 18):

$$d\epsilon = \frac{9b(e + \beta)}{a_2} \frac{dS}{S(1 - S/S_m)} + \left( \frac{\gamma}{a_2} + \sigma \right) \frac{dS}{(1 + S/S_m)}. \quad (4. 21)$$

Интегрирование дифференциального уравнения измельчения (4. 18) в пределах от  $S_0$  до  $S$  и от  $\epsilon=0$  до  $\epsilon$  дает зависимость между затратами энергии и результатом измельчения в широком диапазоне дисперсности:

$$\begin{aligned} \epsilon = & \frac{9be}{a_2} \left( \ln \frac{S}{S_0} + \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} \right) + \\ & + \frac{S_m}{a_2} (3b\beta l_1 + a_2\sigma + \gamma) \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} + \\ & + \frac{b\beta l_1^2 S_m^2}{4a_2} \left( \frac{S - S_0}{S_m} - \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} \right). \quad (4. 22) \end{aligned}$$

Интегрирование выражения (4. 18') с учетом масштабного упрощения, как легко видеть, приведет к добавлению в (4. 22) слагаемого  $0,9eC$  в числителе второго члена, поскольку значение  $5,9\sqrt{C/S} \ll C$  при больших  $S$ , когда масштабное упрощение начинает проявляться, и  $5,9\sqrt{C/S} \ll 9/S$  при малых значениях  $S$ .

Экспериментальный анализ уравнений кинетики измельчения (4. 18)—(4. 22) может быть проведен только с учетом роли среды в механизме тонкого измельчения. В связи с этим ниже излагаются вытекающие из исследований влияния процесса измельчения на структуру твердых тел представления о механизме действия активной среды на работу их разрушения.

### § 3. Экспериментальный анализ уравнения измельчения

Согласно развитым выше представлениям о механизме разрушения твердых тел, аморфизация при сравнительно небольшой удельной поверхности порошков (не превышающей примерно одной трети ее максимального значения для данных условий измельчения с избытком воды) цели-

ком определяется пластической деформацией. Наблюдаемая на опыте пропорциональность роста дисперсности и содержания аморфной фазы (см. рис. 25) подтверждает справедливость положения о независимости глубины пластических деформаций от размеров частиц, принятого при выводе уравнения. С ростом дисперсности, однако, в порошках накапливается все большее количество частиц, размеры которых меньше максимального размера неизмельчающихся частиц. Некоторая доля энергии, полученной такими частицами от измельчителя в результате многократных воздействий, затрачивается на дальнейшую их аморфизацию, что и приводит к значительно более медленному уменьшению скорости аморфизации по сравнению с уменьшением скорости диспергирования. Естественно поэтому определять глубину пластических деформаций, предшествующих разрушению, по толщине аморфного слоя на грубодисперсных порошках (область пропорциональности между  $S$  и  $Q$ ).

Как было отмечено, глубина слоя пластических деформаций резко зависит от присутствия поверхностно-активных веществ. Поэтому при помоле кварца в сухом воздухе содержание аморфной фазы может увеличиваться и за счет уменьшения поверхностной концентрации загрязнений по мере увеличения дисперсности. Если в начале измельчения концентрация поверхностно-активных загрязнений еще достаточно велика для того, чтобы глубина пластической деформации  $l$  была значительно меньше значения  $l'$ , соответствующего фактически абсолютно сухому измельчению, то по мере увеличения поверхности будет происходить постепенное увеличение  $l \rightarrow l'$ . По этим причинам непосредственно оценить глубину пластических деформаций для абсолютного отсутствия адсорбционного эффекта из данных по аморфизации кварца, измельченного без добавок, не удастся. Однако, если считать влияние загрязнений при достаточно высокой дисперсности порошка очень малым, можно оценить величину  $l'$  из совокупности данных по дисперсности порошков сухого измельчения, измельчения с водой и толщине аморфного слоя в последнем случае. Действительно, согласно выражению (4. 20) граничное значение размеров неизмельчающихся частиц пропорционально глубине пластических деформаций. Считая предельные величины удельной

поверхности обратно пропорциональными  $X_m$  и принимая во внимание, что предел дисперсности при сухом помоле равен  $19 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при помоле с водой —  $140 \text{ м}^2/\text{г}$  (амплитуда  $A=5 \text{ мм}$ ), глубину предельных пластических деформаций абсолютно сухого кварца, предшествующую его хрупкому разрушению, можно оценить примерно равной  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ .

Помолы с малыми добавками поверхностно-активных веществ приводят, как указывалось, к увеличению выхода аморфной фазы по сравнению с помолами без добавок или помолом с водой (см. рис. 26). Это явление обусловлено тем обстоятельством, что заметное уменьшение концентрации поверхностно-активных веществ в данном случае наступает при значительно большей дисперсности, чем при помоле без добавок. Поэтому с уменьшением поверхностной концентрации жидкостей при возрастании значения  $l$  и происходит усиленная аморфизация таких более мелких частиц, причем механические воздействия, которые приводили при помоле в сухом воздухе к деформации уже аморфизованных слоев на более крупных частицах, в этом случае в большей степени способствуют пластической деформации кристаллической фазы. Естественно, конечно, что толщина аморфного слоя на частицах, измельченных с малыми добавками, остается всегда меньше или равной толщине такого слоя на частицах, измельченных в сухом воздухе. Из данных, представленных на рис. 45, видно, что максимальная степень аморфизации наблюдается для очень малых добавок, поверхностная концентрация которых, рассчитанная по значениям удельных поверхностей, соответствует образованию 1—0,5 мономолекулярного слоя. Это находится в согласии с приведенными выше соображениями об увеличении глубины предельных пластических деформаций при переходе к фактически сухому помолу. Уменьшение аморфизации при увеличении поверхностной концентрации жидкостей соответствует образованию 1—10 монослоев и обусловлено как уменьшением глубины пластического слоя, так и уменьшением затрат энергии непосредственно на измельчение в связи с коагуляционным структурообразованием. Сравнение данных рис. 9 и 45 показывает, что максимум аморфизации и диспергирования имеет место при одинаковых концентрациях воды.

Приведенная на рис. 25 зависимость  $Q(S)$  была получена для амплитуды колебаний мельницы, равной 5 мм. Прямолинейная часть кривой  $Q(S)$  для амплитуды 3 мм совпадает с прямолинейной частью такой кривой для амплитуды 5 мм, однако изменение наклона  $Q(S)$  в связи с увеличением граничных размеров частиц  $X_m$  в этом случае наступает при меньших значениях удельной поверхности. Поскольку механические усилия измельчения, такие, как предельное значение давления в местах

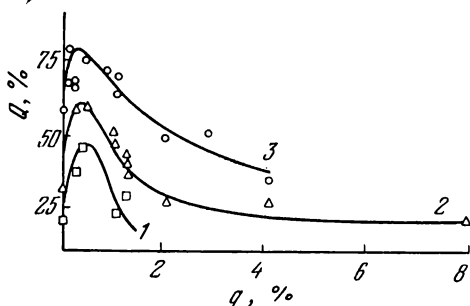


Рис. 45. Зависимость степени аморфизации кварца ( $Q$ ) от содержания воды в мельнице ( $q$  — % от веса порошка) при измельчении.

1, 2, 3 — соответственно 4, 8, 16 мин измельчения.

контакта мелющих тел, определяются амплитудой колебаний (при постоянной частоте), этот результат можно считать подтверждением положения о независимости глубины слоя предельных пластических деформаций, предшествующих разрушению твердых тел, от параметров измельчителя.

Независимость глубины предельной пластической деформации кварца от размеров его частиц и механических условий измельчения позволяет считать работу на создание опасных трещин, образуемых в результате пластических деформаций, практически одинаковой для частиц существенно разной крупности. Из этого следует, что в случае тонкого измельчения кварца эффект масштабного упрочнения не проявляется заметным образом. В пользу этого же соображения относительно масштабного упрочнения свидетельствуют очень большие эффекты поверхностно-активных сред при тонком диспергировании.

Масштабное упрочнение, в обычном понимании, являющееся следствием уменьшения дефектности структуры, по мере уменьшения размеров частиц должно было бы привести к уменьшению эффективности жидкостей в высокодисперсной области, что на самом деле не имеет места. Подобная тенденция уменьшения эффективности жидких сред наблюдалась в опытах по определению действия поверхностно-активных сред на прочность тонких стеклянных нитей различного диаметра.

Полученные данные показывают, что адсорбционные эффекты при измельчении сводятся к уменьшению глубины предельных пластических деформаций. Подобное явление было рассмотрено Вейлером и Лихтманом [132] в исследованиях действия поверхностно-активных смазок на процесс обработки металлов давлением. Можно, однако, полагать, что механизм действия сред в этих случаях различен. Если при волочении имеет место пластифицирование поверхностных слоев, то в случае разрушения кварца, скорее всего, проявляется понижение работы разрушения в результате повышения хрупкости. В пользу этого соображения свидетельствует большое понижение поверхностной энергии кварца в воде по сравнению с вакуумом (с 980 до 416  $\text{эрг/см}^2$ ) и значительное нарушение его кристаллической структуры, которое обеспечивает возможность миграции молекул к внутренним полостям по механизму нерегулярной диффузии.

Оценим теперь численные значения коэффициентов, входящих в уравнение (4.22) для случая измельчения кварцевого песка. Предел прочности кварца  $P_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$ , модуль Юнга  $E = 10^6 \text{ кг/см}$ , отсюда:

$$e_0 = P_0^2/2E = (2 \cdot 10^3)^2/2 \cdot 10^6 = 2 \text{ кг} \cdot \text{см/см}^3 = \\ = 4,5 \cdot 10 \text{ эрг/моль} = 2 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3.$$

Для оценки величины плотности энергии, расходуемой на пластические деформации, следует принять во внимание, что они приводят к полной аморфизации поверхностных слоев. Следовательно, удельный расход энергии на пластические деформации никак не ниже теплоты перехода кварца из кристаллического состояния в аморфное, равной 9,7  $\text{кдж/моль}$  [133]. Отсюда нижняя граница величины  $\beta$  равна

$$\beta_n = 10^{11} \text{ эрг/моль} = 4,4 \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3.$$

Порядок величины  $\beta$  можно оценить и иным путем. Согласно теоретическим данным предельное напряжение сдвига в идеальных кристаллах  $\tau$  лежит в пределах от  $G/30$  до  $G/2\pi$ . Принимая для кварца  $\tau = E/10$  и  $G \approx E$ , можно определить  $\beta \approx \tau^2/2E = E/200 = 5 \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$ , что вполне согласуется со значением, вычисленным из теплоты аморфизации. Фактически величина  $\beta$  значительно больше  $\beta_n$ . Об этом свидетельствуют как опыты по измерению предельных пластических деформаций крупных образцов (гл. III), так и измерения энтальпии аморфизованного слоя, описание которых будет дано в гл. V. Энергия предельного пластического деформирования, как указывалось, близка к величине  $2 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^2$ . Поэтому с учетом толщины аморфизованного слоя  $\approx 100 \text{ \AA}$  величина  $\beta = 2 \cdot 10^4 / 100 \cdot 10^{-8} = 2 \cdot 10^{10} \text{ эрг/см}^3$ . Из данных же по измерению избыточной энтальпии аморфизованного слоя ее величина примерно в 1,5—2 раза превосходит энергию плавления кварца и, следовательно, ее можно принять примерно равной  $(7-10) \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$ . Точная оценка величины  $\beta$  требует учета релаксаций напряжений, что экспериментально трудно выполнимо.

Величину  $\gamma$  можно оценить, принимая значение коэффициента трения равным  $\sim 0,1$ , давление в мельнице — равным  $P_0$ , а длину пути, проходимого частицей в элементарном акте сжатия, — не больше величины частицы. В этом случае работа сил трения примерно на 1—2 порядка меньше работы предельного пластического деформирования, если даже  $e_1 \approx 3\beta l_1$ . Другие потери энергии, учитываемые коэффициентом  $\gamma$ , по-видимому, меньше работы сил трения. Вклад масштабного упрочнения дает, например, для кварца, для которого  $C \sim 1 \text{ мм}$ , увеличение величины затрат энергии на  $0,9l_0C \approx 2 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$ . Между тем даже при  $l_1 \approx 20 \text{ \AA}$  величина  $3\beta l_1 \geq 4 \cdot 10^3$ , т. е. прирост работы пластического деформирования по крайней мере на порядок больше.

Далее можно положить, что в актах разрушения частицы ломаются так, что их линейные размеры в среднем уменьшаются в два раза ( $a_1 = 1/2$ ). Это позволяет считать коэффициент  $a_2 = 3$ . Подставляя численные значения  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\beta$ ,  $e$ ,  $l$  и  $\gamma$  в уравнение (4. 22) и полагая фактор формы  $b = 1$ , при условии, что

$$3\beta b l_1 \gg (a_2 \sigma_2 + \gamma + 0,9e_0 C),$$



получим:

$$\varepsilon = 6 \cdot 10^6 \left( \ln \frac{S}{S_0} + \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} \right) + 3 \cdot 10^{10} l S_m \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} + 1,5 \cdot 10^9 (l S_m)^2 \left( \frac{S - S_0}{S_m} - \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} \right), \quad (4.23)$$

где размерность  $[\varepsilon] = [\text{эрг} \cdot \text{см}^{-3}]$ ,  $[l] = [\text{см}]$ ,  $[S] = [S_m] = [\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-3}]$ . Семейство кривых, вычерченных по уравнению (4.23), при различных  $S_m$  представлено на рис. 46.

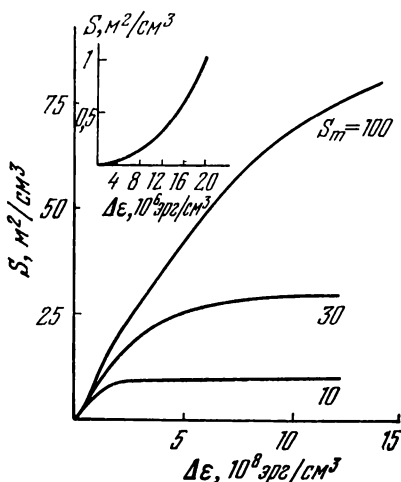


Рис. 46. Зависимость удельной поверхности диспергированного кварца от затрат энергии на измельчение (по уравнению (4.23)).

На основании произведенных подсчетов оценим границы выполнимости законов измельчения Кирпичева—Кика и Риттингера.

Для выполнения закона Кирпичева—Кика необходимо, чтобы соблюдалось условие

$$6 \cdot 10^6 \ln \frac{S}{S_0} \gg \gg 3 \cdot 10^{10} l S_m \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S}. \quad (4.24)$$

Поскольку  $l S_m$  порядка 1 или 0,1,  $\ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S}$  должен быть порядка  $10^{-4}$ — $10^{-3}$ , что позволяет произвести разложение в ряд

$$\ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} = \frac{S_m - S_0}{S_m - S} - 1 = \frac{S - S_0}{S_m - S} \approx \frac{S - S_0}{S_m}.$$

Далее можно положить, что  $\ln (S/S_0) \gg 1$ , что дает возможность записать условие (4.24) в виде:

$$(S - S_0) < 5 \cdot 10^4 / l.$$

Принимая во внимание значение  $l$  при помоле в сухом воздухе, равное  $150 \text{ \AA}$ , а при помоле в воде —  $20 \text{ \AA}$ ,

получим верхние границы применимости закона Кирпичева—Кика соответственно равными  $S' = 300 \text{ см}^2/\text{см}^3$ ,  $S'' = 2000 \text{ см}^2/\text{см}^3$ .

Интегрирование уравнения (4. 19) для области высокой дисперсности в условиях относительно малого вклада первого и третьего членов позволяет определить величину удельной поверхности в зависимости от затрат энергии:

$$S = S_m - (S_m - S_0) \exp(-c_0 \epsilon), \quad (4. 25)$$

где  $c_0 = (2 \cdot 10^{10} l S_m)^{-1}$  имеет смысл константы скорости диспергирования. Нетрудно убедиться, что уравнение (4. 25) можно получить в тех же предположениях и из уравнения (4. 23), пренебрегая первым и третьим слагаемым. Если  $S_0 \ll S_m$ , то (4. 25) можно записать в более простой форме:

$$S = S_m [1 - \exp(-c \epsilon)]. \quad (4. 25')$$

В вибрационной мельнице применявшегося нами типа величина  $l S_m \approx 1$ , следовательно,  $c_0$  очень мало. Это позволяет для небольших  $\epsilon$  разложить  $[1 - \exp(-c_0 \epsilon)]$  в ряд и с достаточной степенью точности считать

$$S = (3 \cdot 10^{10} l S_m)^{-1} S_m \epsilon = 3 \cdot 10^{-11} \epsilon / l = c' \epsilon,$$

что, очевидно, является законом Риттингера.

Значение  $c' = 3 \cdot 10^{-11} / l$  представляет собой величину поверхности, которая может быть образована в результате затрат единицы энергии. Считая, что при помоле без добавок  $l = 150 \text{ Å}$ , получим

$$c' = 3 \cdot 10^{-11} / 1,5 \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{эрг}.$$

Из опытов по размолу кварцевого песка [123—125] для прироста поверхности на единицу затрат энергии получено  $c' \approx (1,4 - 3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{эрг}$ . Разница между теоретическими и экспериментальными величинами удельного прироста поверхности может быть отнесена как за счет КПД процесса измельчения, так и за счет того, что в наших расчетах для плотности энергии пластических деформаций принято наименьшее значение.

Экспериментальная проверка уравнения кинетики измельчения в области высокой дисперсности представляет значительные трудности. Как указывалось, агрегация

частиц, и, главное, поверхностно-активные вещества оказывают очень сильное влияние на кинетику тонкого диспергирования твердых тел. Поэтому при сухом измельчении кварца и других твердых тел в условиях убывающей концентрации влаги нельзя ожидать хорошей выполнимости выведенных выше закономерностей. Измельчение в водной среде значительно более благоприятно. В этом случае не происходит заметной агрегации частиц, а постоянный избыток влаги обеспечивает постоянство действия поверхностно-активной среды. Большая величина предельно достижимой поверхности позволяет пренебречь величиной  $S_0$  по сравнению с  $S_m$  в (4.25) и использовать уравнение измельчения в форме выражения (4.25'), которое удобно представить в виде:

$$t = c'' \ln \frac{S_m}{S_m - S}, \quad (4.26)$$

где  $c'' = 3 \cdot 10^{-11} NK/S_m V l$ ,  $t$  — продолжительность измельчения,  $V$  — объем измельчаемого материала,  $K$  — технический КПД измельчения,  $N$  — потребляемая мощность, которая принята независимой от времени измельчения.

Как видно из рис. 47, кинетика измельчения кварцевого песка с водой в лабораторной эксцентриковой мельнице при различных амплитудах колебаний и частоте 50 гц хорошо согласуется с этим уравнением. Величины констант скорости диспергирования для всех амплитуд оказались практически одинаковыми. Это можно объяснить тем обстоятельством, что  $S_m = \int f(X)(X)^{-1} dX$  (где  $f(X)$  — распределение частиц по размерам) обратно пропорциональна величине верхнего предела интегрирования  $X_m = 3\beta l_1/(\epsilon_m - e)$ , а  $\epsilon_m$  пропорциональна мощности мельницы. В согласии с этим отношения величин  $S_m$  при различных амплитудах  $S_{m3} : S_{m4} : S_{m5} = 1 : 2,0 : 2,7$  вполне согласуются с отношениями квадратов амплитуд, равных отношениям мощностей, потребляемых мельницей:  $A_3^2 : A_4^2 : A_5^2 = 1 : 1,8 : 2,8$ .

Измеренная по графику рис. 47 константа скорости диспергирования оказалась равной  $c = 6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Оценка константы скорости диспергирования из уравнения (4.26) дает значение, равное  $K \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , где  $K$  — КПД из-

мельчителя. Следовательно, для согласования теории с экспериментом необходимо положить величину КПД примерно равной 10%. Учитывая очень большие потери мощности мотора в подшипниках на вибрации фундамента и корпуса мельницы, на деформации ее стенок и мелющих

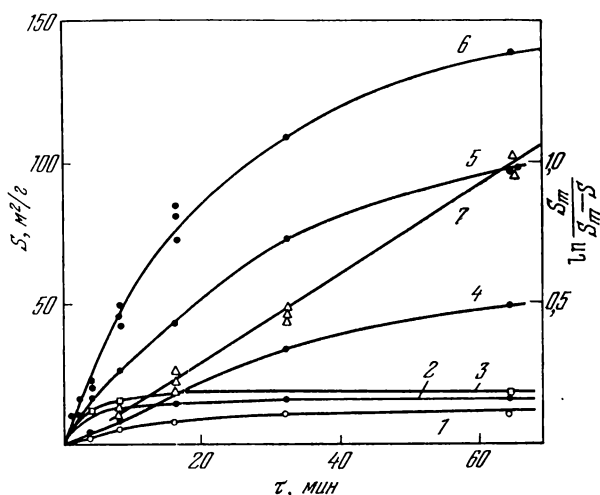


Рис. 47. Кинетика диспергирования кварца в эксцентриковой вибромельнице.

1, 2, 3 — в сухом воздухе при амплитудах колебаний 3, 4, 5 мм, 4, 5, 6 — с 80% воды при тех же амплитудах, 7 — в координатах уравнения (4.26).

тел, которые в наших расчетах не принимались во внимание, такую величину технического КПД следует признать вполне разумной.

Совпадение с точностью до постоянной теоретически вычисленной и экспериментально наблюдаемых кривых измельчения подтверждает справедливость принятых нами при выводе уравнения измельчения допущений, и в том числе положения об отсутствии заметного влияния масштабного упрочнения при тонком диспергировании кварца. Проверка уравнения кинетики измельчения на других твердых телах нами не производилась, однако результаты предварительных опытов позволяют надеяться на приложимость его к измельчению ряда хрупких тел, таких, как корунд, кальцит и др.

Представляет интерес определить оптимальные условия диспергирования по выведенному выше уравнению измельчения. Рассмотрим для этой цели случай, когда  $l \ll X_m$ , т. е. случай не очень тонкого измельчения.

Работа разрушения частицы при  $l \ll X_m$  может быть записана в простой форме:

$$\Delta U = beX^3 + [a_2(\beta l + \sigma) + \gamma] X^2. \quad (4.27)$$

Минимальный размер неизмельчающихся частиц равен:

$$X_m = \frac{a_2(\beta l + \sigma) + \gamma}{b(W_m - e)}, \quad (4.28)$$

где  $W_m$ , как и выше, — максимальная плотность энергии, которая может быть передана частице в единичном акте (сжатие, удар и т. д.).

Как видно из (4.28), для осуществления предельно тонкого измельчения необходимо, чтобы выполнялось условие  $W_m > (\beta l + \sigma) + \gamma/a_2 + e$ . Повышение величины  $W_m$  достигается увеличением энергонапряженности мельницы. Для шаровой — это увеличение диаметра барабана, для вибрационной — частоты и амплитуды колебаний, для струйной — скорости встречных частиц. Большое значение имеет диаметр мелющих тел. С уменьшением диаметра объем материала, зажимаемого между шарами, уменьшается, что приводит к увеличению плотности энергии  $W_m$  и, как следствие, — к повышению эффективности тонкого измельчения.

С учетом КПД процесса для измельчения совокупности частиц можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dS} &= \frac{1}{K} \left(1 - \frac{S}{S_m}\right) \frac{d\epsilon}{dS} = \frac{\overline{\Delta U}}{\Delta S} = \frac{be \sum_i X_i^3}{a_2 \sum_i X_i^2} + \beta l + \sigma + \frac{\gamma}{a_2} = \\ &= \frac{eb'}{a_2 S} + \beta l + \sigma + \frac{\gamma}{a_2}, \quad (4.29) \end{aligned}$$

где  $K$  — КПД измельчения,  $b'$  — численный коэффициент, равный для сферических и кубических единиц 6, а для реальных частиц неправильной формы значения  $b'$  могут достигать нескольких десятков в зависимости от поверхностного рельефа. Из (4.27)–(4.29) получаем сравнительно простое уравнение для затрат энергии на единицу при-

роста удельной поверхности в зависимости от дисперсности и механических свойств измельчаемого материала:

$$K^{-1} \frac{d\varepsilon}{dS} = \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^{-1} \left[ \frac{eb'}{a_2 S} + \beta l + \sigma + \frac{\gamma}{a_2} \right]. \quad (4.30)$$

В уравнении (4.30) значение  $\gamma/a_2$  зависит от многих факторов, трудно учитываемых экспериментально. Можно, как уже указывалось, полагать, что  $\gamma/a_2 \ll \beta l + \sigma + 0,9e_0 C$ , а  $e=e_0$ . Однако даже если это условие не будет выполнено, характер зависимости по (4.30) не изменится. Представленные на рис. 48 кривые получены по (4.30) для случая

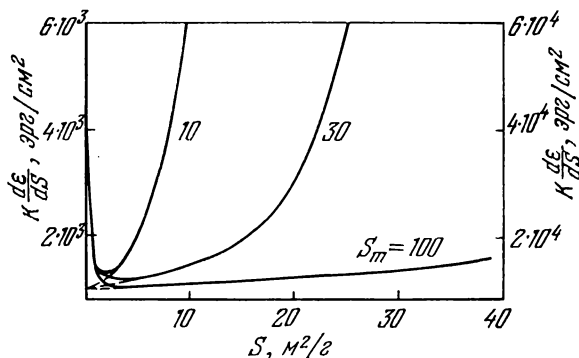


Рис. 48. Зависимость удельных энергозатрат на измельчение от дисперсности измельчаемого порошка (по уравнению (4.30)).

Левая шкала — для  $l=20$  Å, правая — для  $l=200$  Å, штриховое продолжение кривых — для  $l=200$  Å.

вибрационного измельчения кварца в водной среде и в сухом воздухе. В расчетах толщина аморфизованного слоя принята равной соответственно 20 и 200 Å. Плотность энергии предельных упругих деформаций кварца, как и ранее, рассчитана из макропрочности кварца. Плотность энергии предельных пластических деформаций принята равной энергии аморфизации, являющейся, очевидно, нижним значением этой величины. Как видно из рис. 48, затраты энергии на создание единицы поверхности в области грубого измельчения мало зависят от энергонапряженности мельницы, тогда как при тонком измельчении эффективность энергонапряженных мельниц

тем выше, чем тоньше измельчение. Для сухого, как и для мокрого измельчения, в области высокой дисперсности можно пренебречь затратами на упругое деформирование. Поэтому  $d\varepsilon/dS$  при сухом помоле характеризуются значениями, в десять раз большими (правая шкала рис. 48), в соответствии с большими затратами энергии на пластическое деформирование. Для области более грубой дисперсности сухой помол характеризуется меньшим относительным вкладом предельных упругих деформаций (штриховое продолжение кривых) при условии, что прочность сухого и мокрого кварца одинакова.

Минимум значения  $d\varepsilon/dS$  для мокрого помола приходится на близкий для всех кривых участок  $\sim 2 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , одинаковый для мельниц различной энергонапряженности (разные  $S_m$ ). Следует отметить, что этот факт, а также совпадение начальных участков кривых связаны с первоначальным предположением о достаточности усилий, развиваемых в мельнице, для разрушения самых крупных частиц. На самом деле, если энергонапряженность мельницы недостаточно велика и в начале измельчения между шарами попадают крупные, не всегда измельчающиеся частицы, плотность энергии  $W$  может несколько расти в процессе помола. Кроме того, необходимо в таких случаях учитывать вероятность разрушения крупных частиц, что отражается величиной КПД измельчителя. Минимальная величина  $d\varepsilon/dS$ , однако, тем меньше, чем выше энергонапряженность мельницы. Различия в минимальных затратах энергии, имеющие место для мокрого помола кварца при  $S_m > 10 \text{ м}^2/\text{г}$  в области  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ , при сухом способе проявляются при значениях  $S_m$ , примерно в 5—10 раз меньших, т. е.  $1\text{—}2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

При сухом способе и значениях  $S_m > 10 \text{ м}^2/\text{г}$  минимальная величина  $d\varepsilon/dS$  практически не зависит от энергонапряженности мельницы, а значение  $S$ , соответствующее минимуму затрат, сдвинуто в сторону крупных частиц. Следовательно, в случае сравнительно малых значений затрат энергии на пластические деформации (хрупкие материалы) выгодно применять энергонапряженные мельницы даже в области сравнительно грубого измельчения. Мокрый помол кварца становится эффективным по сравнению с сухим для удельных поверхностей примерно  $0,01\text{—}0,02 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , т. е. практически во всем диапазоне

дисперсности. Эффект добавок жидкостей при грубом помоле, как указывалось ранее, проявляется при их очень малом содержании. Даже естественная влажность материала приводит к тому, что более грубое измельчение и дробление идет, по существу, по механизму мокрого измельчения.

Другим способом снижения величины пластического деформирования и, следовательно, повышения эффективности измельчителей является понижение температуры материала. По этому пути идут в случае необходимости измельчения особо вязких материалов. Созданы мельницы, в которых измельчаемый материал охлаждается жидким азотом. Однако заметного практического применения этот способ не получил.

Рассмотренные примеры предусматривали малые значения затрат энергии на внешнее трение, взаимодействие частиц и образование свободной поверхности по сравнению с энергией предельных пластических деформаций. Между тем экспериментальные данные позволяют считать влияние внешнего трения между частицами в некоторых условиях измельчения весьма существенным. В этом случае минимум затрат возрастает и сдвигается в сторону меньших значений удельной поверхности.

Предельным случаем взаимодействия высокодисперсных частиц друг с другом является эффект их молекулярно-плотной агрегации. Это явление играет важную роль как при диспергировании материалов, так и при измерении дисперсности продуктов измельчения. Впервые на возможное влияние агрегации частиц при измельчении на ход процесса указали Хюттиг, Салес и Штауфенбергер [134], высказавшие некоторые общие соображения о процессе измельчения, который они рассматривали подобным химической реакции 1-го порядка. Эти положения оказались очень упрощенными и не нашли практического подтверждения. Однако они сыграли известную роль в развитии представлений об измельчении как о сложном процессе, включающем и обратный эффект — консолидацию уже измельченных частиц. В дальнейшем Пападакис [135] предложил уравнение для описания процесса измельчения с учетом агломерации:

$$S = (1 - A) \frac{\pi \rho}{3gN} d^3 t \left( S_0 + \frac{BW}{\lg(1 - A)} \right) - \frac{BW}{\lg(1 - A)},$$



где  $A$  и  $B$  — коэффициенты, характеризующие агломерацию и разрушаемость,  $g$  — общий вес шаров,  $N$  — скорость вращения мельницы,  $d$  — диаметр шара,  $\beta$  — объемный вес шара. Формула Пападакиса не имеет, однако, ни веского экспериментального подтверждения, ни научного обоснования. Кроме того, и сам процесс агрегации частиц при измельчении твердых материалов ко времени работы Пападакиса был изучен весьма слабо.

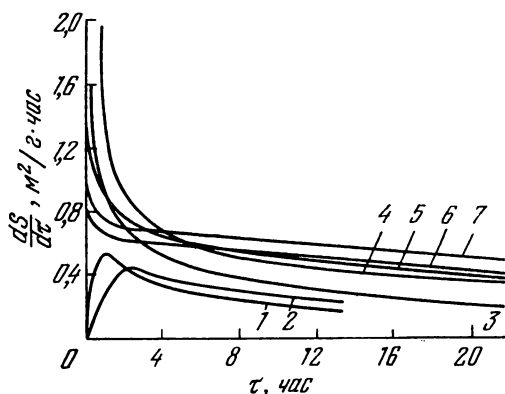


Рис. 49. Зависимость скорости изменения удельной поверхности от времени измельчения [136].

1 — Ti, 2 — Ni, 3 — NbC, 4 — ZrO<sub>2</sub>, 5 — SiC, 6 — ZrC, 7 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследования кинетики измельчения ряда металлов — титана, никеля — и карбидов: циркония, ниобия и кремния, а также окислов алюминия и циркония в среде этилового спирта были проведены Августиником, Вигдергаузом, Гропяновым и Дроздецкой [136] (для изученных ими материалов, как и для кальцита (см. гл. II), этиловый спирт частично или даже полностью предотвращает агрегацию). Измельчение производилось в вибрационной мельнице с частотой колебаний 1500 в минуту и амплитудой 3,5 мм. Удельная поверхность измерялась по воздухопроницаемости при низких давлениях прибором Дерягина и методом низкотемпературной адсорбции азота. Оба метода дали удовлетворительно согласующиеся между собой значения удельных поверхностей.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 49, указывают на более высокую измельчаемость хрупких

материалов по сравнению с пластичными. Рост скорости измельчения никеля и титана в первые два часа измельчения обусловлен повышением их хрупкости из-за наклепа. Уменьшение скорости диспергирования связано с уменьшением размеров частиц. Показательно, что изменение скорости диспергирования с течением времени (или с ростом дисперсности) следует закономерности, аналогичной правым ветвям кривых на рис. 48. Кинетические кривые измельчения, представленные в координатах уравнения

$$c_0 t = \ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S}$$

(рис. 50), описываются прямыми. Оказалось небезынтересным сопоставление констант скорости измельчения ( $c_0$ ), определенных по этим зависимостям, с некоторыми физико-механическими свойствами материалов. Из данных табл. 11 видно, что константа скорости диспергирования растет с уменьшением пластичности материалов и с уменьшением подвижности атомов в кристаллической решетке.

Взаимодействие высокодисперсных частиц друг с другом и с мелющими телами при сухом измельчении приводит к хорошо известному из практики явлению налипания — порошок скапливается в виде толстых прослоек на поверхности мелющих тел, что заметно снижает эффективность

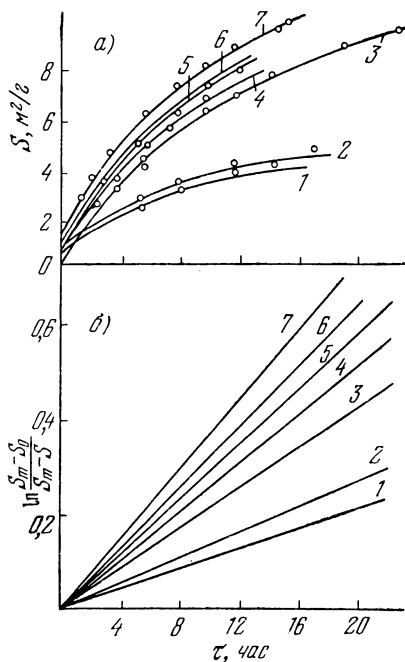


Рис. 50. Зависимость удельной поверхности (а) и  $\ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S}$  (б) от времени измельчения [136].

1 — Ti, 2 — Ni, 3 — NbC, 4 — ZrO<sub>2</sub>, 5 — SiC, 6 — ZrC, 7 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Т а б л и ц а 11

Сопоставление констант скорости измельчения со значениями механических свойств материалов [136]

Материал	$c \cdot 10^3$ , час <sup>-1</sup>	Ударная вязкость, кг/мм <sup>2</sup>	Ампли- туда теп- ловых ко- лебаний, Å	Модуль сдвига, кг/мм <sup>2</sup>	Микротвер- дость, кг/мм <sup>2</sup>
Титан	0,96	16—20	0,149	3870	105—157
Никель	1,20	10—17	0,113	7500	80—160
Карбид ниобия	1,94	4,8—2,7	0,076	11946	2000—2570
Окись циркония	2,23	—	—	7700—9000	950—1200
Карбид кремния	2,77	1,12—1,59	—	12000	3300
Карбид циркония	3,01	1,1—1,4	0,074	12360	2950
Корунд	3,45	1,0—1,2	0,065	15300	2500

дальнейшего измельчения. Налипание обусловлено образованием капиллярно-коагуляционных структур, в которых частицы связаны прослойками жидкости; оно исчезает при переходе к мокрому измельчению и для абсолютно сухих порошков. Налипание можно устранить также введением веществ, гидрофобизирующих поверхность и устраняющих возможность образования менисков.

На основании анализа экспериментальных данных по кинетике измельчения с добавками воды было установлено, что наибольшая динамическая прочность таких структур возникает при средней толщине прослоек жидкости между частицами в 5—10 монослоев. С уменьшением и с увеличением толщины прослоек прочность структур падает, что и приводит к повышению эффективности диспергирования. Уменьшение эффективности измельчения при образовании структур объясняется, следовательно, бесполезными затратами кинетической энергии мелющих тел на преодоление сил сопротивления среды.

Как было показано Андресом [137] на примере водных суспензий барита, ферросилиция и магнетика, в области высоких концентраций реологические параметры суспензий (предельные динамическое и статическое напряжение сдвига, пластическая вязкость) резко возрастают с увели-

чением дисперсности порошков. Эти данные подтверждают справедливость представлений о значительном влиянии реологических свойств среды на процесс механического диспергирования твердых тел.

Роль взаимодействия частиц особенно велика при измельчении в ступках с помощью бойка или штока, как это осуществлялось, например, в опытах, поставленных с целью изучения действия жидких сред на эффективность диспергирования, Франжиском и Смитом [138]. Ими исследовано действие водных растворов карбоната натрия и едкого натрия на измельчаемость известняка, а также растворов треххлористого алюминия, метилового спирта и водных эмульсий и растворов кремнийорганических соединений на измельчаемость кварца. Количество порошков в ступке составляло 15 г, жидкости — 7,5 г. Первоначальные диаметры частиц — от 1,4 до 2,05 мм. Удельная поверхность измельченного известняка, измеренная методом воздухопроницаемости, составляла до  $1100 \text{ см}^2/\text{г}$ , а кварца — до  $300 \text{ см}^2/\text{г}$ . Вес свободно падающего штока — 2 кг, частота ударов — 120, 240 и 360 в минуту, высота падения — 9,5, 13,5 и 17,4 мм.

Во всех опытах наблюдалось значительное увеличение на  $\sim 200\%$  эффективности измельчения уже при введении в ступку только дистиллированной воды. Добавки минеральных солей и кремнийорганических соединений к воде при оптимальных концентрациях дополнительно повышали прирост удельной поверхности известняка на единицу затраченной работы примерно на 40%, а для кварца — на 20% в случае минеральных солей и до 50% в случае метилового спирта и кремнийорганических соединений.

Эффективность измельчения кварца в ступке, как это видно из рис. 51, существенно зависит от высоты и частоты падения штока (т. е. от силы удара). Действие поверхностно-активных веществ заметно изменяется в зависимости от частоты ударов. Однако в случае известняка эффект частоты ударов выражен менее отчетливо.

Совокупность полученных данных пытаются объяснить с классических позиций, согласно которым в измельчаемом материале при периодическом нагружении создаются зоны предразрушения, изобилующие трещинами, в которые проникают молекулы жидкостей и препятствуют их смыканию. Эти эффекты являются достаточно общими

и имеют место во всех процессах разрушения твердых тел в присутствии смачивающих жидких сред. Однако нам представляется, что в рассматриваемом процессе адсорбционный эффект только в зоне предразрушения недостаточен для объяснения результатов экспериментов.

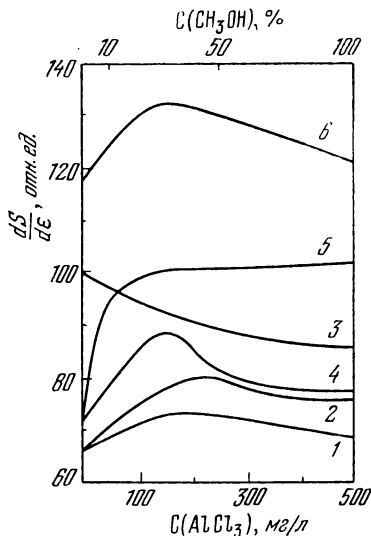


Рис. 51. Влияние концентрации треххлористого алюминия (1—4, 6) и метилового спирта (5 на эффективность измельчения кварца в ступке [138].

1 и 2 — высота падения штока  $h=9,5$  мм, частота  $\nu=240$  мин без предварительной выдержки в растворе (1) и с выдержкой 15 мин (2); 3 —  $\nu=120$  мин;  $h=13,5$  мм; 4 и 5 —  $\nu=240$  мин,  $h=13,5$  мм; 6 —  $\nu=340$  мин,  $h=17,4$  мм.

Действительно, из всех изученных сред вода является наиболее активным по отношению к кварцу реагентом. Молекулы воды весьма подвижны и немедленно вступают в химическое взаимодействие со свежесформированными поверхностями кремнезема. Этим в значительной мере обусловлена высокая эффективность добавок воды. Растворенные в воде соли или кремнийорганические соединения вряд ли способствуют лучшему ее сорбционному взаимодействию с кремнеземом. Значительно более высокая эффективность растворов кремнийорганических соединений, чем хлористого алюминия, показывает, что в данном случае действие жидкости не ограничивается сорбционными процессами в зоне предразрушения и связано со взаимодействием между частицами.

Электролитическая диссоциация растворенных в воде  $AlCl_3$  или  $NaOH$  изменяет состояние двойных электрических слоев на их поверхности в результате избирательной и обменной сорбции ионов и распределения ионов и диполей в растворе за двойным слоем. Это приводит, в частности, к изменению

электрокинетического потенциала, имеющего максимум при некоторой концентрации электролита. В пользу электростатического происхождения эффекта концентрации свидетельствует влияние выдержки порошков в электролите перед измельчением (см. рис. 51). Действительно, каких-либо диффузионных процессов в частицах кварца или кальцита, не подвергавшихся деформациям, не происходит, и возможны только сорбционные явления на их поверхности.

Уменьшение удельных поверхностей порошков при повышении концентрации  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NaOH}$  может быть также обусловлено особенностями их измерения. Поскольку измельченный в электролите материал высушивался, находящаяся в растворе соль способствовала образованию агрегатов. При измерении удельной поверхности методом проницаемости агрегация имитирует ее уменьшение. Для проверки этого предположения мы измеряли удельную поверхность порошков кварца и кальцита, смоченных в аналогичных условиях дистиллированной водой и раствором соды или едкого натра и затем высушенных. Было обнаружено, что, действительно, порошки, смоченные раствором, обладают удельной поверхностью примерно на 10% меньшей, чем порошки, обработанные дистиллированной водой. Этого достаточно для объяснения наблюдавшегося уменьшения эффективности добавок при повышении их концентрации. Аналогичное уменьшение удельной поверхности имеет место при обработке порошков малоконцентрированными растворами триэтанолamina [139].

## Г Л А В А V

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ПОРОШКОВ

Одним из важнейших результатов измельчения является увеличение удельной — на единицу поверхности — реакционной способности измельченных материалов. Причины этого можно свести к следующему.

Уменьшаются размеры частиц — увеличивается кривизна их поверхности и вклад поверхностных слоев. Это явление, общее для всех дисперсных систем, независимо от способа их получения, осложняется, однако, для измельченных материалов образованием значительного числа граней и ребер и агрегацией частиц.

Механически искажается или аморфизуется кристаллическая структура поверхностных слоев частиц, имеет место переход вещества в результате пластических деформаций в квазиаморфное, метастабильное при обычных температурах состояние с повышенным значением свободной энергии. Характерно, что и аморфные в обычном смысле тела в результате механического диспергирования становятся активнее своих неизмельченных аналогов.

В данной главе оценена роль каждого из указанных факторов в балансе увеличения реакционной способности в зависимости от условий измельчения, природы и дисперсности измельчаемых материалов.

#### § 1. Влияние уменьшения размеров частиц и деструкции их поверхностных слоев на растворимость порошков

Экспериментальные исследования зависимости реакционной способности от размеров частиц твердых тел были впервые выполнены Хюлеттом на примере раство-

римости сульфата бария, окиси ртути и гипса [140]. Им обнаружена более высокая растворимость мелких кристаллов по сравнению с крупными. С течением времени равновесная концентрация раствора уменьшалась, что обусловлено обнаруженным ранее Оствальдом явлением перекристаллизации — растворением мелких и ростом крупных кристаллов.

§ Выражение для зависимости растворимости от размеров сферических частиц может быть получено на основании соображений, приводимых обычно при выводе формулы Кельвина для упругости паров над малыми сферическими каплями. Обозначим через  $r$  радиус частиц, а через  $M/D_1 = \varphi$  молекулярный объем. Число частиц в одной грамм-молекуле равно  $\varphi / (4/3 \pi r^3)$ , а суммарная поверхность  $\varphi 4\pi r^2 / (4/3 \pi r^3) = 3\varphi / r$ . Если имеются две частицы с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , растворимость которых равна соответственно  $C_1$  и  $C_2$ , то изотермическая осмотическая работа растворения  $RT \ln (C_2/C_1)$  равна разности поверхностной энергии частиц:

$$3\varphi\sigma\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = RT \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (5.1)$$

где  $\sigma$  — свободная поверхностная энергия на границе твердое тело — жидкость.

Действительная поверхность многогранника больше, чем поверхность сферы того же объема, поэтому по расчетам Фрейндлиха [141] формулу (5.1) следует написать, заменив 3 на 2:

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{2M}{D_1 RT} \sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (5.2)$$

Формула (5.2) является приближенной, поскольку она основана на не совсем точных положениях. Так, считается, что  $\sigma$  и  $D_1$  не зависят от размеров частиц, а к растворам применимы законы идеальных газов, строго справедливые, очевидно, лишь для случая не очень мелких частиц и очень разбавленных растворов. Впоследствии формула Фрейндлиха была уточнена Джонесом [142] и Дандоном и Маком [143], учитывавшими степень диссоциации в случае сильных электролитов. Однако во всех этих работах не принимались во внимание факторы, которые могут препятствовать растворению очень мелких частиц. На один из этих



факторов указал Кнапп [144], рассмотревший влияние электрического заряда частиц на их растворимость.

С учетом зарядов избыточная свободная энергия сферической частицы в растворе равна

$$E = 4\pi r^2\sigma + q^2/2\kappa r, \quad (5.3)$$

где  $q$  — поверхностный заряд,  $\kappa$  — диэлектрическая постоянная.

В выводе выражения для растворимости мелких частиц применен метод изотермической обратимой перегонки массы вещества  $dM_0 = 4\pi r^2 D_1 dr$  с частицы радиусом  $r_1$  на частицу радиусом  $r_2$ :

$$dE = \left( 4\pi\sigma \cdot 2r - \frac{q^2}{2\kappa r^2} \right) dr = \frac{1}{D_1} \left( \frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi\kappa r^4} \right) dM_0.$$

Если к раствору применимы законы идеальных газов, то

$$\frac{RTD_1}{M} \ln \frac{C_2}{C_1} = 2\sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) - \frac{q^2}{8\pi\kappa} \left( \frac{1}{r_1^4} - \frac{1}{r_2^4} \right); \quad (5.4)$$

если одна из частиц очень велика, то

$$\frac{RTD_1}{M} \ln \frac{C_2}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi\kappa r^4}. \quad (5.5)$$

При выводе формулы (5.4) величина заряда на поверхности частицы принята постоянной. На самом деле с уменьшением размеров частиц напряженность электрического поля сферического конденсатора растет и заряд будет «стекать» с частицы. Вследствие этого зависимость растворимости от размеров кристаллов по уравнению (5.5) имеет максимум и две (а не одну) области устойчивого равновесия — для крупных и очень мелких частиц (рис. 52). Частицы, размеры которых соответствуют области А, будут находиться в равновесии с более крупными как угодно долго.

Другим весьма важным фактором, влияющим на растворимость твердых тел и не учитываемым уравнениями (5.2) и (5.5), является адсорбция на их поверхности каких-либо активных веществ. Адсорбция приводит, как

правило, к уменьшению растворимости мелких кристаллов и повышает степень пересыщения растворов. Сводка данных по этому вопросу имеется в книге Бакли [145]. Влияние поверхностно-активных веществ на пересыщение растворов и кристаллизацию гипса особенно подробно изучено Ратиновым, Забежинским и Розенбергом [146].

В расчетах растворимости частиц как функции их размеров обычно предполагают постоянство поверхностной энергии. Однако для очень мелких частиц [147]  $\partial \sigma / \partial r \neq 0$ . Поэтому следует писать:

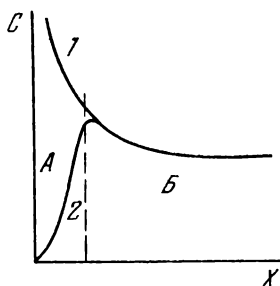


Рис. 52. Зависимость растворимости ( $C$ ) от размеров частиц по уравнениям Фрейндлиха (1) [141] и Кнаппа (2) [144].

$$dE = 8\pi\sigma r dr + 4\pi r^2 \frac{\partial \sigma}{\partial r} dr, \quad (5.6)$$

$$\Delta A = M \frac{dE}{dM_0} = \frac{M}{D_1} \left( \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right).$$

В формулах для растворимости появится второй член:

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{M}{D_1 RT} \left[ 2\sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{r_1} - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{r_2} \right], \quad (5.2')$$

$$\ln \frac{C_2}{C_\infty} = \frac{M}{D_1 RT} \left[ \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial \sigma}{\partial r} - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \right]. \quad (5.5')$$

Относительно зависимости  $\sigma(r)$  Щербаков [147] предполагает, что  $\sigma$  должна убывать с уменьшением радиуса частиц и что она обращается в нуль при  $r=r_0$ , где  $r_0$  — размер ассоциативных комплексов. В противоположность этому Задумкин [148] считает справедливым положение, выдвинутое Шершевским [149] и обоснованное теоретически Горбачевым [150] и Мартыновым [151], об увеличении поверхностной энергии капель и кристаллов с уменьшением их размеров. Это происходит вследствие уменьшения числа соседей каждого поверхностного атома и увеличения плотности поверхностного слоя с ростом его кривизны. В интерпретации Задумкина формула для

свободной энергии имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \beta_1 \frac{r_m}{r}\right) \quad \text{или} \quad \sigma = \sigma_0 (1 + \beta_2 r_m S), \quad (5.7)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — постоянные порядка единицы,  $r_m$  — радиус сферы молекулярного действия,  $S$  — удельная поверхность. Физический смысл роста поверхностной энергии с уменьшением размеров кристаллов становится ясным, если принять во внимание, что атомы на ребрах и углах кристалла имеют больше растянутых и оборванных связей и, следовательно, обладают большей свободной энергией, чем на гранях. С уменьшением размеров относительное содержание таких активных атомов возрастает. Как видно из (5.7),  $\sigma$  отличается заметно от  $\sigma_0$  только для очень малых частиц. Для кристаллов NaCl, например, с удельной поверхностью  $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$   $\sigma$  превосходит  $\sigma_0$  всего на несколько процентов [148].

Избыточная мольная полная энергия системы, содержащая частицы радиуса  $r$ , с учетом возможной зависимости  $\sigma(r)$  равна

$$\begin{aligned} \Delta u &= \left[ \Delta A - T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right) \right] = \frac{M}{D_1} \left[ \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial \sigma}{\partial r} - 2T \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\sigma}{r^2} \frac{\partial r}{\partial T} \right) - T \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T \partial r} - D_1 T \left( \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) \frac{\partial r}{\partial T} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{D_1} \right) \right] = \\ &= \frac{M}{D_1} \left[ \frac{2}{r} \left( \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \alpha T \left( 4 \frac{\sigma}{r} + 3 \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) \right], \quad (5.8) \end{aligned}$$

где  $\alpha = \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial T}$  — линейный коэффициент расширения. С учетом того, что  $\left( \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) = E_s$  ( $E_s$  — полная поверхностная энергия), имеем:

$$\Delta u = \frac{M}{D_1} \left[ \frac{2E_s}{r} + \frac{\partial E_s}{\partial r} - \alpha T \left( 4 \frac{\sigma}{r} + 3 \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) \right]. \quad (5.9)$$

Для изотермического обратимого процесса согласно уравнению Гиббса—Гельмгольца  $\Delta u = Q$  — его тепловому эффекту. В случае фазовых переходов первого рода  $\Delta u = \Delta Q$  — уменьшению скрытой теплоты фазового пре-

вращения в системе из мелких частиц по сравнению с системой массивных частиц.

Формула (5.9) переходит в выражение, полученное Щербаковым и Рыковым [152] для теплоты испарения малых капель, если тепловое расширение тел мало ( $3\alpha T \ll 1$ ). В том случае, когда  $\partial\sigma/\partial r$  и  $\partial E_s/\partial r$  малы, что заведомо справедливо для не очень малых частиц, а также при  $T \partial\sigma/\partial T \ll \sigma$  выражение (5.2) переходит в формулу, полученную в свое время Срезневским [153], Гельмгольцем [154] и Уллевигом [155]:

$$\Delta Q = \frac{2\sigma M}{D_1 r} (1 - 2\alpha T). \quad (5.9')$$

Для расчета уменьшения температуры процесса с уменьшением размера частиц следует исходить из условий равновесия между системой из мелких частиц при температуре  $T_1$  и плоской поверхностью при температуре  $T_\infty$ . В этом случае потенциалы обеих систем равны и величина мольной избыточной энергии дисперсной системы уравнивается приращением связанной энергии. Условием равновесия является равенство энтропий превращения малых и крупных частиц. Если пренебречь зависимостью энтропии от температуры и считать также независимой разность теплоемкостей обеих фаз от температуры (что заведомо справедливо для небольших эффектов), то

$$\begin{aligned} E' + \Delta A - T\eta(T_1, r) &= E' - T_\infty\eta(T_1), \\ \Delta A &= -\eta(T_1 - T_\infty), \end{aligned} \quad (5.10)$$

где  $\eta$  — энтропия фазового превращения. Для обратимых изотермических процессов  $\eta = Q_0/T_\infty$ , где  $Q_0$  — мольная теплота фазового превращения. Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta A &= \frac{M}{D_1} \left( \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right) = -\frac{Q_0\Delta T}{T_\infty}, \\ \frac{\Delta T}{T_\infty} &= -\frac{M}{D_1 Q_0} \left( \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Формула (5.11) совпадает с выражением, полученным Фольмером [156] при  $\partial\sigma/\partial r = 0$ . Более точное выражение для  $\Delta T/T_\infty = -\Delta Q/Q_0$  (из условия  $\eta(T_1 r) = \eta(T)$ ) может быть получено с учетом соотношения (5.9) или (5.9') и зависимости энтропии от температуры и размера частиц,

Формула (5.11) в приближении Фольмера дает явно завышенные значения  $\Delta T/T_\infty$ . В этом легко убедиться, анализируя экспериментальные данные по влиянию измельчения на  $\alpha \rightarrow \beta$ -инверсию кварца при  $848^\circ \text{K}$ .

Термодинамика дисперсных систем получила развитие в связи с задачей о возникновении и росте конденсированных фаз (капли, кристаллы) [157—161]. Полтораки [161] сделал попытки обобщения термодинамики дисперсных систем с учетом изменения плотности вещества в тонком приповерхностном слое, а также реберной энергии. Полученное им выражение для избытка химического потенциала одного из компонентов в малых частицах по сравнению с крупными имеет вид

$$\Delta \mu_j = \frac{\bar{V}_j}{V} \left( \frac{2}{3} \sum_i s_i \sigma_i + \frac{1}{3} \sum_k \tau_k l_k \right), \quad (5.12)$$

где  $V$  — объем частицы,  $\bar{V}_j(r)$  — парциальный молярный объем  $j$ -го компонента в дисперсной фазе, средний по внутреннему объему и объему поверхностного слоя толщиной  $\delta$ ,  $s_i$  — площадь поверхности грани,  $l_k$  — длина ребра,  $\sigma_i$  и  $\tau_k$  — соответствующие граням и ребрам значения удельной поверхностной и реберной энергии. Суммирование производится по всем ребрам и граням частицы. Если выразить  $\bar{V}_j(r)$  через толщину поверхностного слоя, размер частицы и концентрацию  $j$ -го компонента, то для избытка химического потенциала получается выражение, которое в приближенном виде равно

$$\Delta \mu_j = \left( \frac{2}{3} \sum_i \sigma_i s_i + \frac{1}{3} \sum_k \tau_k l_k \right) \frac{2\bar{V}}{\bar{V}^\delta + V}, \quad (5.13)$$

где  $\bar{V}^\delta$  — парциальный молярный объем в поверхностных слоях.

Если бы плотность в поверхностных слоях была повышена, то  $\frac{2\bar{V}}{\bar{V}^\delta + \bar{V}} > 1$ , и полный химический потенциал вещества при заданной дисперсности оказался бы более высоким, чем рассчитанный по уравнению Гиббса.

Однако положение о повышенной плотности поверхностных слоев высокодисперсных фаз вряд ли применимо к системам, полученным в процессе механического из-

мельчения. Выше был рассмотрен ряд работ, в которых экспериментально показано уменьшение плотности поверхностных слоев измельченных твердых тел. Толмен и Кирквуд (см в [162]) считают, что на границе раздела конденсированной фазы с паром или раствором существует слой толщины 2—5 молекулярных диаметров с непрерывным уменьшением плотности. Ряд экспериментальных факторов находит объяснение в свете этого положения.

Для многих тел  $M=30-80$ ,  $D_1=2-3$  г/см<sup>3</sup>, при  $T=300^\circ\text{ К}$ ,  $\sigma=100-1000$  эрг/см<sup>2</sup>. На основании классической формулы (5.2) без учета сделанных позднее поправок

$$\ln \frac{C}{C_\infty} = \ln \frac{P}{P_\infty} \approx \frac{A_0}{r},$$

где  $A_0$  составляет от  $10^{-6}$  до  $10^{-7}$  см. Следовательно, заметного изменения активности можно ожидать лишь для чрезвычайно малых частиц порядка  $10^{-6}$  см и менее. На опыте же наблюдается повышение реакционной способности значительно более крупных частиц.

Отсутствие прямой связи между дисперсностью и реакционной способностью твердых тел особенно наглядно проявляется при очень длительном помоле. В этом случае наступает предел измельчения или даже некоторое уменьшение (после значительного роста) дисперсности, которое происходит в результате очень плотной агрегации высокодисперсных частиц. Вместе с тем удельная реакционная способность с увеличением продолжительности измельчения, как показал Грег на примере каолина, непрерывно возрастает [163]. После 1000 час помолы (рис. 53) степень растворения каолина в 0,75 *N*-соляной кислоте за 48 часов достигала 58%, тогда как растворение немолотого каолина в тех же условиях незначительно. Аналогично этому понижается температура, при которой начинается удаление конституционной воды (после 1000 час с 820 до 520° К). Снижается и теплота удаления этой воды. Все это указывает на глубокие изменения структуры твердых тел, происходящие в процессе измельчения.

Как отмечалось выше, в ряде исследований было установлено, что в процессе измельчения в результате уменьшения размеров и деструкции поверхности твердые тела

приобретают повышенную химическую активность. Наиболее детально это явление изучено на примере растворимости кварца, который обладает большой химической стойкостью, его превращение при измельчении в весьма активную форму кремнезема очень показательно. Для кварца, кроме того, сравнительно хорошо разработаны методы определения размеров частиц, содержания

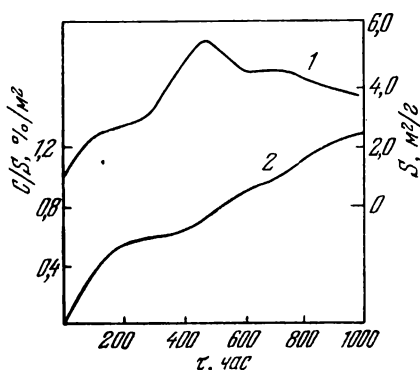


Рис. 53. Эффект измельчения каолина [163].

1 — удельная поверхность ( $S$ ) по адсорбции азота при  $90^\circ \text{K}$ , 2 — степень растворения ( $C/S$ ) в весовых процентах за 48 часов в 0,75%-ной  $\text{HCl}$  при комнатной температуре.

аморфной фазы и степени растворения по количеству кремнекислоты в растворе, что облегчает эксперименты.

После исследований Ленхера [73] работы по изучению свойств пылевидных частиц силикатов развивались в связи с проблемой силикоза. Как тогда полагали, силикоз возникает в результате отравления организма продуктами взаимодействия кварца с белками в живых тканях ( $pH \approx 7,4$  при  $37^\circ \text{C}$ ). В связи с этим в ряде работ была исследована растворимость измельченного кварца и при-

родных пылей в буферных растворах с различными  $pH$ , а также влияние посторонних примесей и способов обработки порошков на величину этой растворимости [82—86, 164—168]. Хотя в дальнейшем выяснилось, что кремневая кислота, образующаяся при растворении силикатов, очень быстро удаляется из организма и, следовательно, не может вызывать силикоза, эти работы оказали большое влияние на развитие представлений как о природе, так и о свойствах пылевидного кварца.

Было показано, что высокая растворимость кварцевой пыли обусловлена наличием на поверхности частиц тонкого аморфного слоя, удаление которого путем его растворения во фтористоводородной кислоте приводит

к резкому уменьшению растворимости до нормальной величины, свойственной кристаллическому кварцу. Поверхностные слои отличаются от аморфного кварцевого стекла значительно большей химической активностью и рядом других признаков. Выяснилось, что поверхностные слои на частицах кварца аналогичны слоям Бейльби, появляющимся на поверхности твердых тел в результате их полировки.

Растворимость аморфизованного слоя снижается после тепловой обработки порошков. Увеличение температуры и длительности обогрева приводит к соответствующему понижению растворимости. Этот эффект объясняется изменением состояния аморфного слоя, молекулы которого при обогреве получают возможность занять места с меньшими значениями свободной энергии [166].

Нами изучалась кинетика растворения и растворимость в воде и 20%-ном водном растворе NaOH кварцевых порошков различной продолжительности и способа измельчения при двух значениях температуры раствора — 20 и 100° С [169]. Исследуемые порошки весом 10 г помещались в стеклянные цилиндры, заливались 300 мл дистиллированной воды или раствора щелочи и встряхивались на механической мешалке в продолжение нескольких часов. В дальнейшем растворы хранились без перемешивания. Контрольными опытами было показано, что периодическое перемешивание при длительных сроках хранения не оказывает существенного влияния на скорость растворения. Пробы отбирались пипеткой из верхней части сосудов, тщательно центрифугировались и подвергались разбавлению в 1000 раз. Для определения растворимости кварца был использован фотокалориметрический молибдатный метод определения содержания кремнезема в растворе. Кипячение отцентрифугированных растворов в продолжение нескольких часов не увеличивало содержания в них кремнекислоты, что указывает на отсутствие заметных количеств взвешенных частиц.

Влияние стекла сосудов и кремния, содержащегося в стали (попадающей в порошки за счет износа мельницы и шаров), на измеренные величины содержания кремнезема в растворе было учтено в опытах, в которых вместо кварцевого порошка применялся порошок корунда. Измельчение корунда и измерения с ним были произведены



в аналогичных с кварцем условиях, а содержание намола стали в порошке корунда значительно превышало содержание стали в кварцевых порошках. Эти опыты показали, что количество кремнезема, перешедшего в раствор в результате растворения стекла сосудов и кремния, не превышает 4 мг/л. Известно [168], что наличие железа и его окислов в исследуемых пробах не оказывает заметного влияния ни на растворимость кварца, ни на величину концентрации

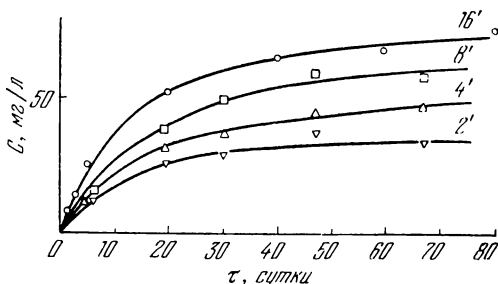


Рис. 54. Кинетика растворения в воде при комнатной температуре кварца различного времени измельчения, указанного на рисунке, в эксцентриковой мельнице.

кремнекислоты, определяемую молибдатным методом. Измерения, проведенные с немолотым кварцевым песком в кварцевом цилиндре, показали ничтожно малую величину его растворимости в воде и щелочной среде при комнатной температуре, находящуюся в пределах чувствительности метода (около 1 мг/л).

На рис. 54 приведены кривые кинетики растворения в воде образцов кварцевого песка, полученных измельчением сухим способом в эксцентриковой вибромельнице. Продолжительность помолов равнялась 2, 4, 8 и 16 мин при частоте колебаний 50 гц и амплитуде 5 мм. Вид кинетических кривых подтверждает образование истинных, а не коллоидных растворов. В противном случае можно было бы ожидать уменьшения измеряемых величин растворимости со временем после окончания перемешивания.

Кривые, представленные на рис. 54, хорошо описываются кинетическим уравнением

$$C = C_p (1 - e^{-k_0 t}), \quad (5.14)$$

где  $C$  — концентрация кремнезема, перешедшего в раствор за время  $t$ ,  $C_p$  — растворимость,  $k_0$  — константа скорости растворения. Величины  $C_p$  можно определить путем интерполяции данных рис. 54, из которых видно, что в условиях наших опытов концентрация кремнекислоты в растворе становится достаточно близкой к насыщению приблизительно через 60—80 суток.

Для графического представления уравнение (5.14) удобно записать в виде  $\ln C_p/(C_p - C) = k_0 t$ , которое в полупологарифмическом масштабе описывается прямой, проходящей через начало координат ( $\tau$ ;  $\ln C_p/(C_p - C)$ ) с тан-

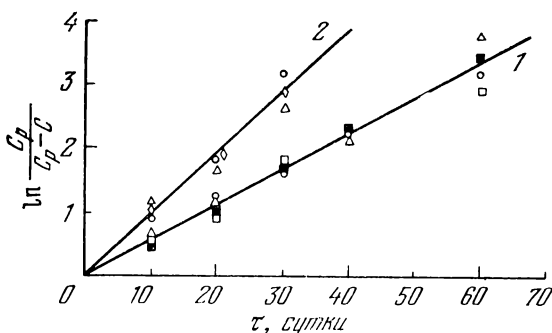


Рис. 55. Кинетика растворения кварца, измельчавшегося различным временем в эксцентриковой (1) и вибрационной типа М-10 (2) мельницах (по данным рис. 54 и 57).

генсом угла наклона, равным  $k_0$ . Экспериментальные данные, приведенные на рис. 55, подтверждают справедливость уравнения (5.14) применительно к рассматриваемому случаю и позволяют рассчитать константу  $k_0$ , величина которой не зависит от времени измельчения кварца и в условиях наших опытов равна  $0,056$  (сутки) $^{-1}$ .

Можно полагать, что величина растворимости в воде при комнатной температуре определяется, в основном, физико-химическими свойствами поверхностных слоев частиц кварца, изменяющимися в процессе измельчения. Это подтверждается опытом, в котором исследовалось обратное явление — уменьшение концентрации кремнекислоты в водном растворе в зависимости от продолжительности хранения проб при комнатной температуре.

Т а б л и ц а 12

Влияние температуры раствора на растворимость порошков кварца в воде ( $\text{мг/л}$ )

$C_p$	Кипячение ( $100^\circ \text{C}$ )		Хранение при $20^\circ \text{C}$	
	1 час	3 часа	11 суток	25 суток
33	60	109	—	—
60	82	169	—	77
73	176	222	109	87
89	160	210	126	115

Как показывают представленные в табл. 12 данные, хранение проб при комнатной температуре вызывает постепенное уменьшение содержания кремнекислоты почти до нормальной равновесной концентрации. Таким образом, явление растворения кварца обратимо относительно температуры. Характерно, что заметное уменьшение концентрации происходит только в присутствии тонкоизмельченного кварца. На немолотом кварцевом песке выкристаллизовывание кремнезема из чистого раствора, полученного кипячением в воде тонкомолотого кварца и последующим центрифугированием, происходит крайне медленно.

Растворимость тонкоизмельченного кварца в воде при комнатной температуре по нашим данным достигает в некоторых случаях  $120\text{--}140 \text{ мг/л}$ , что в 20 раз превосходит растворимость кристаллического кварца. Расчеты по формуле Кельвина, произведенные при условии независимости поверхностного натяжения границы раздела кварц — вода от размеров частиц в исследуемой области дисперсности, показывают, что такие большие значения растворимости не могут быть получены только за счет высокой дисперсности частиц кварца. Значения растворимости, вычисленные по этой формуле с помощью измеренных величин удельных поверхностей, и значения, наблюдаемые экспериментально, отличаются между собой в 16 раз. Если же учесть наличие неизбежных электрических зарядов на поверхности частиц, то эта разница еще более возрастает.

Следует отметить, что приведенное в книге Айлера [64] значение растворимости крупнокристаллического кварца при комнатной температуре, равное  $6 \text{ мг/л}$ , явно завышено. Эта величина, по всей вероятности, также относится к вы-

сокорастворимой пленке на поверхности кремнезема. После удаления такой пленки путем промывки кристаллов водой растворимость кварца в воде снижается. По нашим данным растворимость промытого кварцевого песка Люберецкого карьера не превышает —  $1 \text{ мг/л}$ , а различие между вычисленными по формуле Кельвина и измеренными экспериментально значениями растворимости тонкоизмельченного кварца на самом деле гораздо большее (в  $\sim 100$  раз).

Увеличение растворимости в результате измельчения не удастся также объяснить наличием фракций очень высокодисперсных частиц в исследуемых порошках. Если бы растворимость определялась такими частицами, то следовало бы ожидать уменьшения концентрации кремнекислоты в растворе в связи с явлением перекристаллизации мелких частиц в крупные. Сравнительно высокая растворимость таких частиц должна была бы обеспечить значительную скорость процесса перекристаллизации. Однако уменьшения концентрации в наших опытах не наблюдалось даже при очень длительных наблюдениях (около года). Кроме того, удельные поверхности дезагрегированных порошков, простоявших долгое время в воде, как показывают экспериментальные данные, также не претерпевают заметных изменений. С другой стороны, величины равновесной концентрации, как видно из рис. 56, заметно зависят от продолжительности измельчения песка, тогда как его удельная поверхность увеличивается очень медленно.

Аномально высокая растворимость тонкомолотого кварца в воде и резкий рост ее с увеличением продолжительности измельчения находит объяснение в свете изложенных выше исследований этого процесса, в которых было показано, что при разрушении кварца происходит не только уменьшение размеров частиц, но и нарушение кристаллической структуры его поверхностных слоев. При достаточно большой продолжительности помола кварца в сухом воздухе процесс разрушения кристаллической структуры без нарушения сплошности становится преобладающим и продолжается вплоть до полного превращения кварца в аморфизованную разновидность кремнезема. Вместе с тем необходимо отметить, что для наблюдавшегося увеличения растворимости простого перехода

кварца в аморфное состояние недостаточно. Растворимость плавленного кварца (кварцевого стекла) в грубодисперсном состоянии крайне невелика, и высокая растворимость порошков кварцевого стекла, как и порошков кварца, достигается путем их измельчения.

Кривая зависимости растворимости от продолжительности измельчения (рис. 56) имеет вид, характерный для

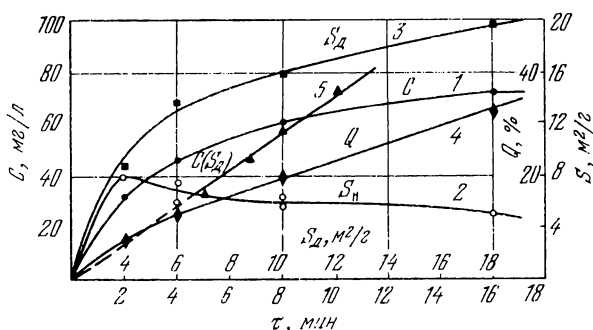


Рис. 56. Влияние продолжительности измельчения кварца на его растворимость ( $C$ ), удельную поверхность недезагрегированных ( $S_n$ ) и дезагрегированных ( $S_d$ ) порошков, аморфизацию ( $Q$ ); сравнение роста удельной поверхности и растворимости кварца  $Q$  ( $S_d$ ).

кривой  $C_p = B(1 - e^{-bt})$ , причем скорость роста растворимости  $dC_p/dt$  значительно уменьшается в интервале продолжительности измельчения от 2 до 16 минут. За этот же отрезок времени содержание аморфизованной фазы ( $Q$ ) растет линейно, увеличиваясь от 7—8% до 33%. Вместе с тем в наших опытах в раствор переходило только от 0,1 до 0,025% твердого вещества. Следовательно, растворимость в воде порошков кварца как 2-, так и 16-минутного измельчения целиком определяется свойствами полностью аморфизованных слоев, а повышение растворимости таких аморфных слоев с увеличением длительности измельчения свидетельствует об изменении активности аморфного слоя.

Данные, представленные на рис. 56, показывают, что между величинами растворимости в воде порошков сухого измельчения и величинами истинных удельных поверх-

ностей наблюдается линейная зависимость. Однако линейная зависимость между значениями истинной удельной поверхности кварца и его растворимостью имеет место лишь для определенных условий измельчения. Так, например, измельчение кварцевого песка с 80% воды позволяет получать порошки с удельной поверхностью до  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в несколько раз превышает удельную поверхность порошков такого же по продолжительности сухого измельчения. Тем не менее это не приводит к увеличению растворимости порошков мокрого помола по сравнению с сухим. Наоборот, как это видно из рис. 57, растворимость порошков, полученных в мельнице М-10, больше

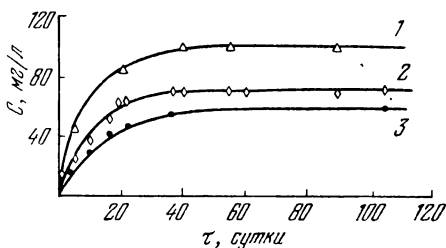


Рис. 57. Кинетика растворения кварца, измельченного без добавок в течение 8 час ( $19 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (1), с 80% воды в течение 11 час ( $74 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (2), с 80% воды в течение 5 час ( $37 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (3).

для порошков, измельченных сухим способом, хотя удельная поверхность в последнем случае во много раз меньше. К тому же продолжительность сухого измельчения меньше продолжительности измельчения с водой. Аналогичные результаты получены при изучении растворимости порошков, измельченных в эксцентриковой мельнице. Значения растворимости в этом случае при прочих равных условиях определяются в основном продолжительностью измельчения и не зависят от концентрации воды в барабанах и получаемого по этой причине прироста удельной поверхности.

Константа скорости растворения порошков, измельченных в мельнице М-10, равная  $0,095 \text{ сутки}^{-1}$  (или  $10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ ), как это видно из рис. 55 (кривая 2 построена по точкам кривых рис. 57), не зависит от величины действующей поверхности порошков и продолжительности помолов. Вместе с тем, константы скорости растворения

порошков, полученных в эксцентриковой мельнице и в мельнице М-10, заметно различаются между собой. Это показывает, что константа скорости растворения, как и значение растворимости, зависит лишь от физико-химических свойств кварца, а не от его дисперсности. Увеличение удельной поверхности в процессе диспергирования с водой не приводит, как можно было ожидать, к увеличению констант скорости растворения.

Величины растворимости и константы скорости растворения кварцевого песка в воде характеризуют свойства лишь его поверхностных слоев, составляющих до 0,2% веса зерен. Представляло интерес изучить свойства глубоко лежащих слоев и то количество вещества, которое способно переходить в раствор и вступать в соединения с другими растворенными веществами. С этой целью нами был исследован процесс растворения кварцевых порошков, измельченных в различных условиях в 20%-ном растворе едкой щелочи, при взаимодействии с которой в водной среде кремневая кислота образует хорошо растворимые соли. Количество щелочи в растворах было взято заведомо большим того, которое способно связать весь кремнезем, переходящий в раствор.

Вследствие этого скорость перехода в раствор новых ионов с твердой поверхности при прочих равных условиях обусловлена, в основном, свойствами слоев, а не явлением насыщения. Тот факт, что молекулы кремнекислоты в растворе NaOH не оказывали заметного влияния на растворение, подтверждается контрольными опытами, в которых образцы кварцевого порошка содержались в растворе щелочи при 100° С в течение двух часов, после чего определялась концентрация кремнезема в жидкой фазе. Хранение таких проб в течение нескольких суток при комнатной температуре приводило к уменьшению концентрации кремнекислоты в растворе. Величина концентрации после кипячения равнялась 2 г/л и более, что много больше ее значений, получаемых в щелочной среде при комнатной температуре за продолжительное время. В случае заметного влияния насыщения следовало бы ожидать уменьшения концентрации кремнекислоты, как это наблюдалось в опытах с водой.

На рис. 58 представлены данные по растворению кварца в щелочной среде. Кинетика растворения в щелоч-

ной среде, как и кинетика растворения в воде, определяется продолжительностью измельчения и практически одинакова для порошков, измельченных в воде и сухом воздухе. Между тем величины удельных поверхностей в этих случаях различаются между собой в несколько раз. Растворимость песка в щелочной среде при одинаковых энергозатратах и различных энергонапряженностях процесса измельчения выше в случае меньшей энергонапряженности. Это согласуется с большей растворимостью таких образцов в воде.

При растворении тонкоизмельченных порошков кварца в щелочной среде при комнатной температуре за период около двух месяцев в раствор переходит от 5 до 15% их веса. Тем не менее, уменьшения скорости растворения порошков не наблюдалось. Из постоянства скорости растворения следует, что свойства поверхностных слоев не

изменяются заметным образом по крайней мере до глубины, соответствующей удалению 15% вещества с поверхности частиц порошка, измельченного в продолжение 16 мин, и 5% — для двух минут. Из сопоставления этих данных с данными дифференциального термического анализа следует, что количество растворенного кварца (15 и 5%) составляет значительную часть (примерно 30%) аморфизованной оболочки частиц.

Сведения о растворимости более глубоко лежащих слоев были получены из опытов по растворению тонкоизмельченного кварца в щелочной среде при 100° С. Повышение температуры до 100° С во много раз увели-

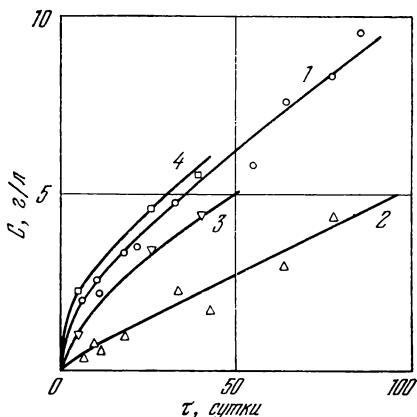


Рис. 58. Кинетика растворения измельченного кварца в 20%-ном растворе NaOH при комнатной температуре:

1 и 2 — измельченного в эксцентриковой мельнице в течение 16 и 2 мин, 3 и 4 — в вибромельнице типа М-10 при энергозатратах 800 квтч/т и при интенсивности процесса 1,3 и 100 квтч/т·мин.



чивает скорость процесса и приводит в ряде случаев к почти полному растворению измельченного порошка. Представленные на рис. 59 данные показывают, что и в этом случае, как и в других опытах, скорость растворе-

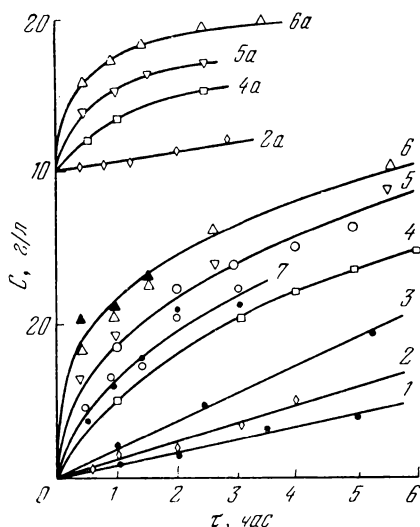


Рис. 59. Кинетика растворения кварца в 20%-ном растворе NaOH при 100° С.

1 — фракция частиц размером 60—88 мкм, 2 — фракция частиц размером 25—30 мкм, 3 — порошок струйного измельчения, 4 — 2 мин сухого помола,  $S=11 \text{ м}^2/\text{г}$ , 5 — 8 мин виброизмельчения,  $S=17 \text{ м}^2/\text{г}$ , и с 80% воды,  $S=50 \text{ м}^2/\text{г}$ , 6 — 16 мин в сухом воздухе,  $S=20 \text{ м}^2/\text{г}$ , и 32 мин в сухом воздухе,  $S=22 \text{ м}^2/\text{г}$ , 7 — 4 мин в сухом воздухе,  $S=14 \text{ м}^2/\text{г}$ , и с 80% воды,  $S=20 \text{ м}^2/\text{г}$ ; верхние графики — кинетика растворения кварца с половинной концентрацией.

ния целиком определяется при прочих равных условиях продолжительностью диспергирования и не зависит от разницы в удельных поверхностях порошков мокрого и сухого измельчения. Наряду с этим уменьшение содержания кварца в суспензии в 2 раза (с 5 до 2,5 г) при том же содержании жидкости приводит к уменьшению в 2 раза скорости растворения. Это свидетельствует о достаточной чувствительности метода по отношению к факторам, определяющим скорость растворения.

В опытах по изучению растворения порошков в щелочной среде при 100° С следует отметить факт перехода в раствор такого количества кремнезема, которое заметно превосходит содержание аморфной фазы. Это особенно

наглядно проявляется для грубодисперсных порошков со сравнительно небольшим содержанием аморфной фазы. Вместе с тем при кипячении в щелочной среде немолотого кварцевого песка даже в продолжение многих часов в раствор переходит крайне незначительное количество кремнезема.

Проведенные опыты свидетельствуют о наличии некоторых особенностей в строении и физико-химических свойствах поверхностных слоев измельченного кварца. На основании этих опытов представляется возможным предложить простую схему, позволяющую чисто качественно объяснить наблюдаемые явления. Как известно, ячейка кварца представляет собой тетраэдр, в центре которого расположен атом кремния, а в вершинах—атомы кислорода. Можно предполагать, что в присутствии влаги поверхность чистого кремнезема всегда покрыта атомами кислорода или гидроксильных групп. Однако одной гидратации кристаллической поверхности еще недостаточно для обеспечения возможности перехода молекул, содержащих атомы кремния, в раствор. Следовательно, изменение структуры поверхности при диспергировании, ответственное за переход в раствор молекул с атомами кремния, должно заключаться в нарушении связи поверхностных атомов кремния со своими соседями, вероятно, в образовании еще одной свободной связи, которая при соприкосновении поверхности с водой заполняется гидроксильной группой. Молекулы кремния с двумя гидроксильными группами и только двумя связями со своими соседями значительно легче переходят в раствор, чем молекулы с тремя связями со своими соседями и с одной гидроксильной группой. Переход одного из атомов кремния с двумя гидроксильными группами в раствор сопровождается обнажением двух других связей на поверхности твердого слоя, что обеспечивает цепной характер реакции растворения. Поверхностная плотность атомов кремния с двумя гидроксильными группами определяет скорость процесса растворения. Наряду с образованием в процессе помола у некоторых атомов кремния двух свободных связей можно ожидать появления некоторого количества атомов кремния с тремя свободными связями. Однако такие атомы, переходя в раствор, обнажают только один радикал, что приводит к локальному прекращению процесса.

Поверхностная плотность свободных связей определяется, как можно полагать, интенсивностью и характером механических воздействий на единицу поверхности, а также процессами рекомбинации оборванных связей. Поэтому, вероятно, при одном и том же времени измельчения соотношение плотностей свободных связей на

поверхности порошков сухого и мокрого помолов обратно пропорционально их удельным поверхностям, что объясняет одинаковость растворимости и констант скорости растворения таких порошков. Поскольку растворимость определяется равенством скоростей прямого процесса перехода ионов в раствор и обратного процесса кристаллизации, независимость растворимости от величины действующей поверхности при одинаковой продолжительности измельчения указывает, что возможными центрами кристаллизации также являются поверхностные атомы кремния с двумя свободными связями. Такая точка зрения на процесс кристаллизации согласуется с общими положениями теории образования твердой фазы из раствора (кристаллизация на ступеньках, теория дислокаций).

Интересно отметить, что осадок, полученный выпариванием на водяной бане отцентрифугированного раствора кремнезема, содержит, помимо аморфной фазы, заметное количество кристаллов. Рентгенографическое исследование такого осадка позволяет отождествить эти кристаллы с кристаллами кристобалита или кварца. Узкие неразмытые линии и наличие рефлексов свидетельствуют о значительной величине кристаллов, превосходящей по крайней мере 200 Å. Этот результат указывает на возможность получения кристаллических форм кремнезема из малоцентрированных водных растворов при нормальном давлении и невысоких температурах.

Величина растворимости твердого в жидком характеризует при прочих равных условиях прочность связи молекул твердого тела со своими соседями, ослабевающей при увеличении среднего расстояния между атомами. Последовательные механические воздействия на поверхностный слой в процессе измельчения изменяют его плотность, которая приближается к величине, являющейся равновесной при данном способе измельчения. В результате этого процесса прочность связей уменьшается, что и объясняет рост растворимости с увеличением продолжительности помолов.

Механическая обработка значительно повышает также и химическую активность порошкообразного железа, что имеет большое значение при использовании его в качестве восстановителя [170]. Активность определяли методом растворения порошков в 1 *N*-соляной кислоте при 94° С

и измеряли скорость выделения водорода. Порошки железа, величина частиц которых составляла 0,1—0,2 мм, после измельчения прокаливали различное время при 950° С для удаления нарушений структуры. Результаты опытов, представленные на рис. 60, показывают, что химическая активность механически деформированного железа по сравнению с недеформированным в несколько раз выше. При этом влияние механической обработки исчезает лишь после прокаливания при 950° С в течение 100—120 час.

Как было показано выше, степень и характер нарушений кристаллической структуры твердых тел при их измельчении определяется особенностями механического их разрушения, а также природой и состоянием среды, в которой осуществляется разрушение. Можно было ожидать, что условия измельчения, в частности, состав и концентрация активных жидкостей, оказывают влияние не только на изменение структуры, но и на активность твердых тел.

Экспериментально исследовано влияние среды при измельчении на химическую активность кварца [171]. В качестве характеристики активности принята его растворимость в воде при комнатной температуре. Применяли калориметрический — по восстановленному кремнемолибдатному комплексу — метод измерения концентрации кремнекислоты в растворе. Результаты выражали в процентах к взятой концентрации. Соотношение порошка и воды в суспензиях составляло 1 : 50. Специально

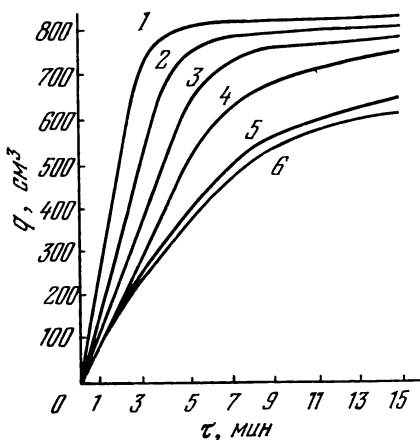


Рис. 60. Влияние тепловой обработки на скорость растворения измельченных порошков железа в 1N HCl [170].

Скорость растворения  $q$  измеряли по количеству выделенного водорода (в 1 см³ при нормальных условиях),  $\tau$  — продолжительность растворения. Кривая 1 — свежемолотый порошок, 2, 3, 4 и 5 соответствуют 2 мин, 15, 30, 50 и 100 час отжига при 950° С.

было установлено, что интенсивность смешивания не оказывает существенного влияния на скорость растворения уже через несколько часов после приготовления суспензий. Наблюдения вели в течение года, начиная во многих случаях с первых часов и минут после смешения компонентов.

Стекольный песок Люберецкого месторождения (содержащий не менее 98% кристаллического кварца) измельчали в герметичных барабанах вибромельниц стальными шарами. Свободное пространство барабанов заполняли сухими газами или влажным воздухом, а также водой, ацетоном и этиловым спиртом. В ряде опытов изучались смесь кварца с кальцитом в воздушной среде.

В серии опытов все образцы измельчали в эксцентриковой мельнице до одинаковой удельной поверхности, равной  $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$  при измерении методом Брунауэра, Эмметта и Теллера ( $N_2$ ). Помол до этой дисперсности при влажности материала 0,05% продолжался 4 мин, а высушенного до абсолютно сухого состояния — 5 мин. Для сравнения: удельная поверхность образца 5-минутного измельчения в воде составляет  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ . Суспензию частиц кварца, измельченного с водой, готовили в одном случае из порошка, полученного высушиванием пасты при  $90^\circ \text{C}$  в течение нескольких часов, а в другом — непосредственным разбавлением ее после измельчения водой до принятой концентрации.

Было обнаружено, что кинетика растворения проб, измельченных в присутствии воды, имеет в ряде случаев максимум: наблюдается сначала рост, затем уменьшение (а затем снова рост) концентрации кремнезема в растворе (рис. 61, кривые 3, 4 и 6). В проведенных ранее экспериментах, в которых изучались лишь пробы абсолютно сухого измельчения и высушенные пробы мокрого измельчения, эта особенность не была замечена. Кинетические кривые, относящиеся к полученным таким путем порошкам, не имеют экстремальных точек (кривые 1 и 7). Влияние воды при измельчении кварца на кинетику его растворения (равновесную концентрацию, скорость процесса, положение и величину максимума) проявляется очень резко. Для кварца, измельченного в воде, установлено наличие острого максимума в первые трое суток. В случае же измельчения во влажном воздухе — максимум поло-

гий, а его положение на кинетической кривой соответствует примерно 45 суткам.

На основании экспериментальных данных, приведенных на рис. 61, можно полагать, что в процессе измельчения в присутствии воды на свежесформированной поверхности частиц возникают очень активные и нестойкие

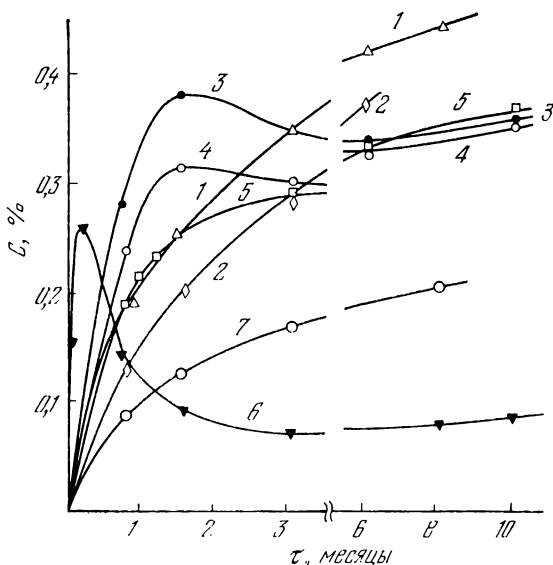


Рис. 61. Кинетика растворения кварца в воде при комнатной температуре.

Содержание  $\text{SiO}_2$  в растворе ( $C$ ) при  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}=1/50$ . 1, 2 — помол в сухом воздухе, 3—5 — в воздухе с 0,05% воды от веса кварца, 6, 7 — в воде; 1 — 1 час, 2 — 1 год, 3 — 1 час, 4 — 1,5 месяца, 5 — 3 месяца выдержки на воздухе после измельчения, 6 — разбавленная суспензия, 7 — высушенный при  $90^\circ\text{C}$  порошок.

гидратные соединения кремнезема [172]. Максимумы кинетических кривых обусловлены их растворением и последующим распадом. С данным механизмом согласуются и другие особенности изменения активности кварца. Так, выдерживание на воздухе («старение») образцов, измельченных с малыми дозами воды, приводит к постепенному исчезновению максимума кинетической кривой, но не снижает абсолютного содержания кремнезема в растворе

при длительной выдержке (рис. 61, кривые 2—5). Для устранения повышенной (в начальной стадии) экстремальной растворимости кварца мокрого измельчения достаточно нагревания до  $90^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких часов (кривые 6, 7). Видимо, распад поверхностных гидратных соединений происходит в любой среде — сухой, влажной или в водном растворе. Отметим также, что активность кварца сухого помола уменьшается со временем хранения проб (кривые 1, 2).

Различие в величине и положении максимумов, относящихся к порошкам влажного и мокрого измельчения, позволяет полагать возможным образование существенно разных поверхностных гидратов, состав которых определить из наших опытных данных не удастся. Не исключено, что более высокая их устойчивость на кварце, измельченном с малыми дозами воды, вызвана хемосорбцией азота и кислорода воздуха, величина которой в данном случае в несколько раз больше, чем при измельчении порошка в воде и в сухом воздухе.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 61), имеет место следующий за максимумом рост концентрации кремнекислоты в растворе для порошков, измельченных и с малыми и с большими добавками жидкостей. Этот эффект нельзя объяснить иначе, чем увеличением активности кварца с течением времени, прошедшим после измельчения. В противном случае концентрация кремнезема в растворе уменьшалась бы асимптотически до равновесной растворимости.

Активность порошков, измельченных в воде, измеряемая квазиравновесной концентрацией кремнезема (длительные выдержки), возрастает также в результате их высушивания при  $90^{\circ}\text{C}$ . Как отмечалось ранее, прокаливание (при температуре, не превышающей  $600^{\circ}\text{C}$ , в течение нескольких часов) в ряде случаев также значительно активизирует порошки кварца. При этом существенно повышается скорость растворения кварца, измельченного в воде, ацетоне, спирте, гептане, и не изменяется или уменьшается для порошков, измельченных в сухих газах (табл. 13).

Изменение скорости растворения в начальный период процесса с течением времени хранения порошков в сухом воздухе характеризуется данными рис. 62, на котором

Таблица 13

Изменение растворимости (концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе (в %) за указанное время растворения) кварца, измельченного в различных условиях, в результате прокаливании \*)

Среда при измельчении	$S^{**}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Продолжительность растворения							
		21 день		1,5 месяца		3 месяца		6 месяцев	
		непрока- ленный	прока- ленный	непрока- ленный	прока- ленный	непрока- ленный	прока- ленный	непрока- ленный	прока- ленный
Сухой воздух	2,1	0,16	0,19	0,21	0,23	0,24	0,24	—	—
» »	2,4	0,18	0,21	0,23	0,25	0,29	0,27	—	—
» »	2,5	0,17	0,26	—	—	0,35	0,36	—	—
Сухой азот	5,0	0,17	1,14	0,26	0,17	—	—	0,45	0,37
Сухой аргон	9,0	0,33	0,36	0,28	0,31	—	—	0,51	0,49
» »	11,0	0,37	0,20	0,39	0,24	—	—	0,50	0,49
Вода 0,05% к кварцу	0,5	0,03	0,06	—	—	0,08	0,10	—	—
» »	1,1	0,04	0,13	—	—	0,11	0,17	—	—
» »	7,2	0,40	0,47	—	—	0,58	0,89	—	—
Вода	45,5	0,06	0,14	0,10	0,22	0,12	0,26	0,14	0,28
»	—	0,19	0,40	—	—	0,20	0,46	—	—
Ацетон	9,7	0,04	0,10	0,05	0,11	0,09	0,12	0,11	0,13
Этиловый спирт	6,4	0,07	0,21	0,07	0,32	0,09	0,32	0,16	0,35
Гептан	9,0	0,09	0,16	0,11	0,18	0,14	0,21	0,18	0,22

\*) Кварц прокаливался в течение 2 час при  $500^\circ \text{C}$ .  
 \*\*) Удельная поверхность незаагрегированных порошков, измеренная методом Брунауэра, Эмметта и Теллера ( $N_2$ ).

приведены значения концентрации кремнекислоты в растворе через 21 день после приготовления суспензии. Как следует из рис. 62, начальная скорость растворения порошков кварца сухого помола и измельченных с 0,05% воды постепенно уменьшается (ср. с рис. 61).

Проведенные опыты дают основание для составления представлений о механизме увеличения активности кварца во времени и обнаруженной ранее термической активации. Можно полагать, что молекулы жидкостей и газов, сорбированные на свежееобразованных поверхностях (в соответствии с уже обсуждавшимся механизмом [173]), диссоциируют, а продукты диссоциации диффундируют в объем частиц. Процесс диффузии значительно облегчен



множеством дефектов в кристаллической решетке, образовавшихся в результате пластической деформации поверхностных слоев. В рассматриваемых случаях наиболее вероятна миграция атомного водорода. Очевидно, что непосредственно после разрушения плотность дислоцированных примесных атомов в приповерхностном слое частиц наибольшая. Будучи растворены в решетке, они образуют связи, уменьшающие вероятность выхода молекул кремнезема в раствор. Однако вследствие диффузии (особенно при нагревании) примесные атомы перемещаются в более глуболежащие, но также весьма дефектные слои твердого тела. Такая диффузия, вообще говоря, может происходить за счет энтропийного фактора без изменения внутренней энергии всего слоя. Выход примесных атомов на фазовую границу происходит также за счет энтропийного фактора, но с увеличением внутренней энергии слоя.

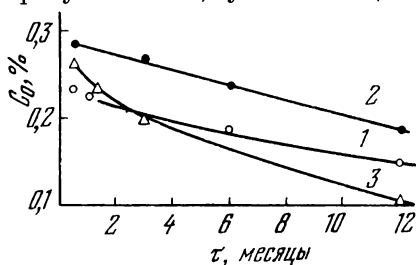


Рис. 62. Изменение активности порошков ( $C_0$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в растворе через 21 день после приготовления суспензии) в зависимости от времени, прошедшего после измельчения.

1 и 2 — соответственно 3 и 7 мин измельчения в сухом воздухе, 3 — 4 мин при влажности 0,05 %.

В результате этих процессов свободная энергия и активность (в данном случае — растворимость) поверхностного слоя частиц растет. Поскольку с ростом температуры скорость миграции примесей и десорбции с поверхности увеличивается, нагревание повышает скорость активации кварца. Эффект прокаливания особенно проявляется при температуре порядка  $500^\circ\text{C}$  (табл. 13).

Необходимо отметить, что диффузионный рост активности замечен лишь тогда, когда он не маскируется эффектом распада гидратных соединений (см. рис. 62). Как отмечалось выше, такой распад приводит к снижению растворимости кварца, причем величина снижения в определенные промежутки времени значительно превосходит возможный диффузионный рост активности. Естественно, что наряду с диффузией происходит и ре-

лаксация дефектов твердого тела и вследствие этого обычное «старение» — уменьшение активности из-за упорядочения структуры. Спад активности при комнатной температуре в результате «старения» хорошо заметен в пробах сухого измельчения (см. рис. 61 и 62). Этот эффект наблюдается иногда при прокаливании при температуре менее  $500^{\circ}\text{C}$  (табл. 13) и всегда при  $700^{\circ}\text{C}$  и выше в течение более 2 час [70].

Высокая концентрация примесных атомов в поверхностных слоях частиц, полученных измельчением порошков в воде, объясняет их меньшую, чем для сухого измельчения, растворимость, несмотря на большую (в 10 раз) дисперсность. К этому следует добавить, что и толщина аморфизованных деструктурированных слоев на частицах, полученных мокрым измельчением, в 10—20 раз ниже, чем при сухом, и составляет около 15—20 Å, т. е. примерно 4—5 молекулярных диаметров. Допустимо предположить, что такой тонкий слой насыщен примесями и их диффузия в нем незначительна. Растворимость частиц, измельченных в воде, растет преимущественно в результате выхода примесных атомов на границу фаз и их десорбции, которая существенно облегчается нагреванием порошков в сухом состоянии.

На активность дисперсных частиц оказывает влияние (при их разрушении) присутствие не только газов и жидкостей, но и других твердых тел. Ранее было показано, что совместный помол с кварцем приводит к значительно большему, чем при раздельном измельчении, искажению кристаллической решетки кальцита. Этот эффект обусловлен взаимодействием поверхностных слоев частиц компонентов. Как следует из табл. 14, такое взаимодействие приводит к существенному снижению активности кварца.

Контрольными опытами специально установлено, что растворимость кварцевых порошков практически не изменяется, если к ним добавляется отдельно измельченный кальцит (табл. 14). Механизм действия кальцита, можно полагать, заключается в блокировании активных центров на поверхности кварца молекулами кальцита или продуктами их диссоциации, которые внедряются в кварц при механическом взаимодействии частиц. Объем кальцита, вступающего во взаимодействие с кварцем при измельчении, крайне незначителен. Несмотря на это скорость взаи-

Т а б л и ц а 14

**Влияние кальцита при совместном его измельчении с кварцем (15 мин в эксцентриковой мельнице) на растворимость кварца (Состав смеси:  $\text{SiO}_2$  — 84 %,  $\text{CaCO}_3$  — 16 %)**

Способ приготовления порошков	Содержание $\text{SiO}_2$ в растворе, %			$S$ , мг/г
	21 день	3 месяца	6 месяцев	
Измельчение чистого кварца	0,32	0,46	0,51	3,2
Совместное измельчение компонентов	0,13	0,11	0,15	2,6
Смешение раздельно измельченных компонентов	0,38	0,46	0,50	—

модействия компонентов при прокаливании после совместного измельчения существенно более высокая, чем при раздельном измельчении до той же дисперсности и последующем их смешении [60, 174].

Таким образом, среда, в которой проводится измельчение кварца, оказывает существенное воздействие на его активность. Влияние воды значительно даже при очень малых ее содержаниях в измельчаемом порошке — порядка 0,02—0,05 %, что соответствует возможности образования одного-двух насыщенных монослоев на поверхности частиц. Жидкости, их пары и твердые тела, с которыми кварц измельчается, могут вызвать как увеличение, так и уменьшение квазиравновесной концентрации кремнезема в растворе и скорости растворения порошков. Кинетические кривые растворения порошков, измельченных с малыми добавками или в воде, имеют максимум, который исчезает при длительном хранении образцов при комнатной температуре или при нагревании. Этот эффект объяснен образованием в процессе измельчения и распадом на поверхности частиц активных и нестойких гидратных соединений кремнезема. Имеет место рост активности порошков кварца, измельченных в присутствии малых добавок и в среде воды и других жидкостей, в процессе растворения, а также при нагревании и прокаливании при температуре, не превышающей 600° С. Этот рост активности объяснен диффузией примесей в деструктурированном верхнем слое и десорбцией их с поверхности частиц.

## § 2. Механохимическая диссоциация неорганических твердых тел

Сообщения об эффекте диссоциации соединений в результате механических воздействий на твердые тела появились в конце прошлого века и были впервые систематизированы в работе Ли [175], вышедшей в 1893 г. Им было показано, что галогенные соединения серебра, золота, платины и ртути при растирании в ступке разлагаются с выделением металлов, причем такое растирание оказывается гораздо более эффективным, чем применение стационарного (даже очень высокого) давления. Некоторые из названных соединений не разлагаются даже при высоких температурах. Следовательно, механические воздействия невозможно свести к тепловым. В дальнейшем были обнаружены и другие особенности химических реакций, протекающих в процессе растирания, раздавливания и измельчения [170, 175—178]. Результатом этих исследований было появление новой научной области, получившей по классификации Хюттига [179] название механохимии.

К эффекту диссоциации приводят механические воздействия разного рода, отличающиеся интенсивностью и характером приложения напряжений. Обнаружено, например, разложение карбоната кальция при царапании кристаллов [180]. Наиболее явные и значительные эффекты получены при тонком и сверхтонком измельчении [170, 177, 180—182]. Петерс [176, 182] изучил влияние измельчения в вакуумной шаровой мельнице на декарбонизацию сидерита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и сообщил о наблюдении им сходных эффектов при измельчении и других карбонатных минералов (доломита, магнезита, анкерита, кальцита и мрамора).

В опытах Петерса в вакууме при комнатной температуре распадалось до 20% углекислого железа, тогда как исландский шпат в тех же условиях испытывал значительно меньшую степень декарбонизации. Декарбонизация сидерита не прекращается с окончанием измельчения. Отмечено выделение углекислоты в струю инертного газа еще продолжительное время после окончания измельчения. По предположению Петерса при механическом разрушении карбонатов ионы  $\text{CO}_3$  подвергаются настолько

сильным деформациям, что становится энергетически выгодным их распад на  $\text{CO}_2$  и ионы кислорода, которые затем валентно связываются с металлом.

Исследования декарбонизации в процессе измельчения проведены и с другими карбонатами [183, 184]. За 20 часов истирания в вибромельнице карбонаты разлагаются: карбонат магния на 28,9%, карбонат кальция — на 13,9%, карбонат стронция — на 10,8%, карбонат бария — на 8,4%, карбонат натрия — на 0,22%, карбонат калия — на 0,16%. Разложение идет до окислов и кислорода.

Были сделаны прямые масс-спектрометрические измерения продуктов разложения [185], которые показали, что разложение происходит на поверхностях раскола. Среднее число разложившихся монослоев при раскалывании кристаллов карбонатов свинца, магния и кальция равно соответственно 2; 0,39; 0,09.

Наиболее подробно механохимическая диссоциация была изучена Шрадером [186—188]. В качестве модельного материала им использован известняк, на термическую диссоциацию которого затрачивается 42,5 ккал/моль. Известняк периодически измельчали в вибромельнице. Удельную поверхность измеряли методом Брунауэра, Эмметта и Теллера по адсорбции азота. По рентгеновским данным определяли размер первичных частиц (в агрегатах) и вычисляли соответствующую им удельную поверхность. Проводили седиментометрический анализ гранулометрического состава вторичных порошков (агрегатов) и вычисляли их удельную поверхность. Степень нарушения решетки оценивалась на основании анализа рентгеновского спектра с использованием градуировочных опытов со смесями.

Как видно из рис. 63, удельная поверхность, вычисленная по размерам первичных частиц, сначала быстро, а затем медленно растет со временем измельчения. Свободная удельная поверхность постепенно возрастает с 3,4 м<sup>2</sup>/г до 13,5 м<sup>2</sup>/г. Длительное измельчение (свыше 100 мин) приводит к уменьшению свободной удельной поверхности (через 140 мин — 12,4 м<sup>2</sup>/г).

Удельная поверхность вторичных частиц, вычисленная по функциям их распределения, полученным из седиментационных данных, имеет максимум (равный

0,45 м<sup>2</sup>/г). При длительном измельчении устанавливается помольное равновесие, определяемое равенством скоростей распада вторичных частиц (агрегатов) и их молекулярно-плотной агрегации [177].

Функция изменения степени нарушений кристаллической решетки имеет резкий минимум. Дефекты залечиваются, когда измельчение в основном прекращается. Аналогичный ход кривой нарушений решетки обнаружен и для других материалов [186].

Изменение активности известняка в результате измельчения характеризовалось значениями равновесного давления при 700° С. Как видно из рис. 63, значение равновесного давления при этой температуре с увеличением длительности измельчения непрерывно нарастает от значения 85 до 192 мм рт. ст. (тор). Имеет место значительная симбатность кривых роста активности и удельной поверхности первичных частиц, что служит основанием для предположения о причинной связи активности и дисперсности первичных частиц. Рост активности известняка при малой длительности измельчения вызван, по мнению автора, нарушениями решетки.

Облегчение процесса термической диссоциации в результате измельчения обусловлено увеличением внутренней энергии материала, аккумулируемой за счет образования новых свободных поверхностей частиц и дефектов кристаллической структуры. На основании эксперимен-

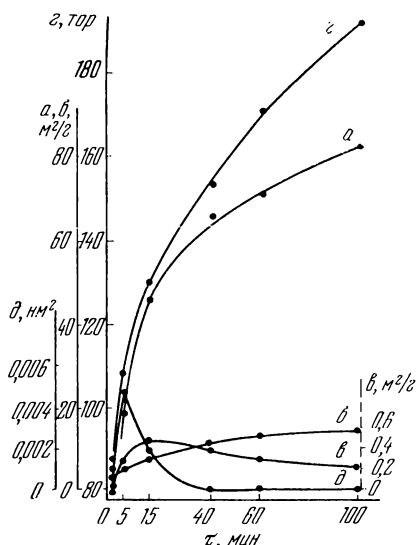


Рис. 63. Изменение физико-химических свойств измельченного кальцита [186].

α — удельная поверхность первичных частиц, β — свободная удельная поверхность по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера, γ — удельная поверхность вторичных частиц по седиментационным данным, δ — равновесное давление углекислого газа при 700° С, ε — степень нарушения решетки.

тальных измерений равновесных давлений углекислого газа над совершенными кристаллами кальцита при разных температурах (параметр — время измельчения) были рассчитаны тепловые эффекты разложения кальцита (рис. 64).

Количество тепла, необходимое для разложения грубо-дисперсного кальцита, как это видно из рис. 64, с ростом

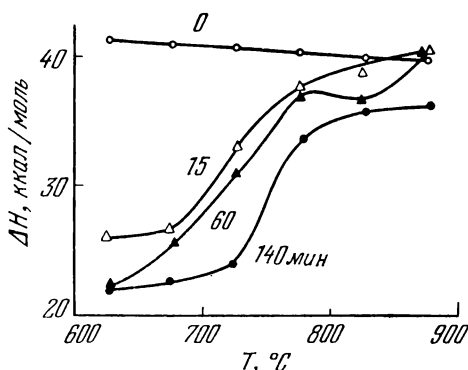


Рис. 64. Зависимость энтальпии термической диссоциации кальцита [186] от температуры для порошков различной продолжительности измельчения.

температуры несколько уменьшается, следуя прямолинейной зависимости, и при 625° С составляет 41,1 ккал/моль. После 15 мин измельчения требуется, однако, только 26,0 ккал/моль, а после 140 мин — всего 21,9 ккал/моль для разложения кальцита при той же температуре. Следовательно, в последнем случае, в результате измельчения кальцитом поглощено и аккумулировано 19,2 ккал/моль. По мере повышения температуры разность теплот диссоциации измельченного и неизмельченного образцов кальцита уменьшается. Автор объясняет этот факт рекристаллизацией и укрупнением частиц кальцита при высоких температурах.

Таким образом, по данным работ Шрадера и других [187, 188] в результате измельчения происходит весьма значительное снижение как теплоты, так и температуры их термической диссоциации. Как было показано выше, методами термического анализа было обнаружено, что

величина этих эффектов значительно возрастает, если карбонаты измельчаются совместно с кварцем, корундом и каолинитом [174, 190]. Величина эффектов зависит от условий измельчения и соотношения компонентов.

В наших опытах измельчение производилось в эксцентриковой вибрационной мельнице. Измерение степени

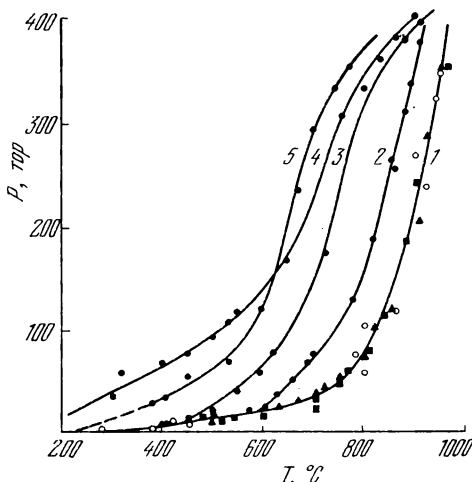


Рис. 65. Термическая диссоциация кальцита:

1 — смесь с окисью кальция 1 : 5, время измельчения 5 мин (треугольники), измельченный кальцит (квадраты) и смесь раздельно измельченных кальцита и кварца (светлые кружки); 2 — с глиноземом 1 : 5, 32 мин, 3 — с кварцем 1 : 5, 4 мин; 4 — с кварцем 1 : 5, 12 мин, 5 — с кварцем 1 : 20, 12 мин.

декарбонизации проводили в вакуумной установке с градуированным объемом. Пробы помещали в кварцевую ампулу, которая нагревалась до 1000° С. Величина проб выбрана с таким расчетом, чтобы содержание кальцита в ней и, следовательно, равновесное давление паров углекислоты в установке с постоянным объемом было всегда одинаковым. Каждой точке кривых рис. 65, полученных в этих условиях, соответствует установившееся при заданной температуре равновесное давление углекислого газа.

Из данных рис. 65 следует, что декарбонизация  $P(T)$  измельченных порошков происходит при значительно сниженных по сравнению с обычным кальцитом темпера-



турах. Однако при достаточно высокой температуре значения равновесного давления для разного состояния кальцита становятся близкими между собой и с расчетной величиной. Следовательно, степень декарбонизации в процессе измельчения во всех изученных условиях была незначительной. Характерно также, что измельчение крайне мало влияет на зависимость  $P(T)$  для чистого кальцита. Эффект измельчения весьма невелик, если содержание кварца в смеси составляет менее  $2/3$ , и быстро растет по мере уменьшения содержания кальцита. Между тем простое смешение измельченных компонентов при любых их соотношениях не влияет на ход кривых  $P(T)$ . Термографический анализ смесей (рис. 66) показывает, что, кроме снижения температуры декарбонизации, по мере измельчения уменьшается также величина эндотермического пика разложения карбоната вплоть до полного его исчезновения.

Смесь предварительно измельченных кальцита и кварца, подвергнутая дополнительному совместному измельчению, при температуре  $860^\circ\text{C}$  на фоне эндотермического пика дает экзотермический эффект (рис. 67). С увеличением длительности обработки смеси экзотермический эффект растет, но его величина никогда не превышает эндотермический эффект декарбонизации. Эта особенность свойственна смесям кальцита не только с кварцем, но и с корундом и глиноземом. По мере измельчения оба эффекта уменьшаются по величине и смещаются в область низких температур. Можно полагать на основании изложенного, что уменьшение затрат внешнего тепла на декарбонизацию вызвано появлением источника энергии в смеси, причем интенсивность такого источника по мере измельчения возрастает, но количество выделяемого им тепла никогда не превышает затрат энергии на декарбонизацию кальцита.

Было высказано предположение, что появление экзотермического эффекта вызвано химическим взаимодействием кремнезема или глинозема с окисью кальция [190]. Однако это объяснение нельзя признать приемлемым, так как на термограммах смесей окиси кальция с кремнеземом и глиноземом экзотермический пик отсутствует. По данным термического и термографического анализа интенсивное взаимодействие компонентов с образованием

силикатов или алюминатов кальция начинается при температуре не ниже  $850^{\circ}\text{C}$ . К моменту достижения температуры, при которой наблюдаются реакции взаимодействия, процесс декарбонизации заканчивается.

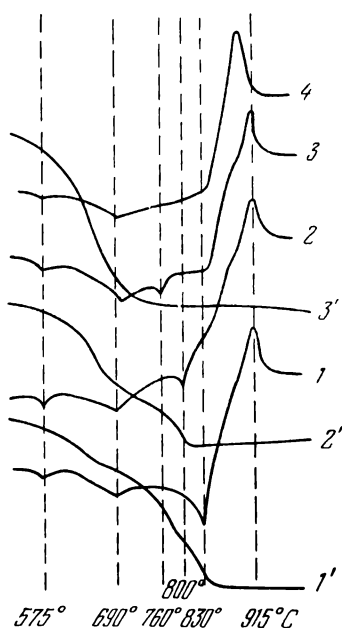


Рис. 66. Термограмма смесей кварца с кальцитом и с окисью кальция (5 : 1):

1, 2, 3 — с кальцитом; 4, 12, 20 мин измельчения соответственно; 4 — с окисью кальция, 4 мин измельчения, 1', 2', 3' — соответствующие потери веса.

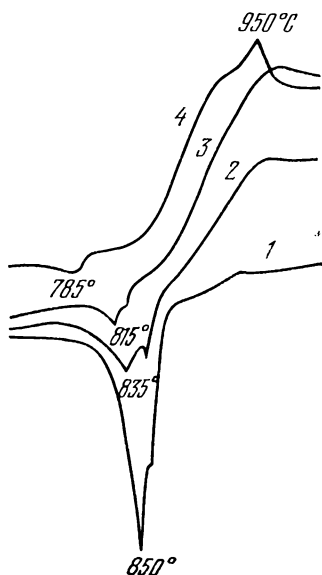


Рис. 67. Термограмма смесей кварца с кальцитом (5 : 1), предварительно измельченных в течение 12 мин.

1 — смесь, 2, 3, 4 — дополнительное измельчение смеси 80 сек, 3 и 6 мин.

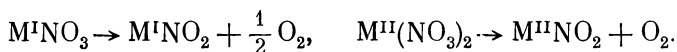
Обсуждаемый эффект не обусловлен также энергией дефектов в веществах, совместно измельчаемых с кальцитом. Об этом свидетельствуют опыты со смесью высокодисперсных отдельно измельченных порошков. У такой смеси не обнаруживается уменьшения ни температуры, ни теплоты декарбонизации.

Существенным следствием совместного с кварцем и корундом измельчения карбонатов (незамеченным в работах, в которых рассматривалось влияние измельчения на особенности термической диссоциации) является сравнительно очень большое искажение их кристаллической структуры. Описанные в гл. III эксперименты (см. рис. 27) показывают, что степень нарушения решетки кальцита при совместном измельчении с кварцем несравнимо больше, чем при измельчении только одного кальцита. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что именно эти нарушения решетки являются причиной наблюдаемого термического эффекта. Максимальную величину энергии дефектов кальцита, реализуемую при температуре диссоциации, можно оценить как близкую к теплоте декарбонизации, ( $180 \text{ кдж/моль}$ ).

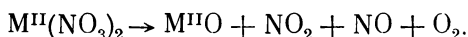
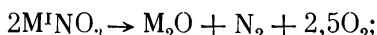
В зависимости от условий, в которых производится механическая обработка, могут быть получены различные продукты механохимической диссоциации карбонатов [191]. При разложении карбоната железа (сидерита) на воздухе получается окисел  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а в присутствии влаги получается гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При измельчении карбонатов в вакууме углекислого газа выделяется на порядок больше, чем при атмосферном давлении.

Протекающие при механической обработке реакции являются обратимыми. Например, обработка окиси цинка в присутствии углекислого газа приводит к образованию карбоната цинка, в вакууме же идет диссоциация карбоната цинка. Если скорости прямой и обратной реакции равны, то общее макроскопическое изменение в системе отсутствует. Такое состояние является состоянием механохимического равновесия. В отличие от термического равновесия механохимическое равновесие зависит от состава твердой фазы [182, 191].

Исследования механохимического разложения нитратов были поставлены для выяснения механизма их самопроизвольного разложения (взрывного) [178]. Известно, что термическое разложение нитратов происходит в две стадии [192]. Первой стадией является потеря кислорода и образование нитрита:



При более высоких температурах происходит разложение до окислов металла, азота и окислов азота:



Термическая стабильность нитратов увеличивается с уменьшением поляризующего действия катиона. Такое поведение нитратов в зависимости от природы катиона объясняется тем, что происходит «контрполяризация» кислородных ионов катионом, которая ведет к ослаблению связи внутри анионной группировки и разложению вещества.

Механизм радиолиза нитратов [193—195] является сложным и проходит через несколько промежуточных стадий. Под влиянием облучения происходит возбуждение иона — нитрата, распад которого зависит от величины свободного объема [196]. Чем больше величина свободного объема, тем слабее взаимодействие распадающегося иона с окружением и больше вероятность того, что возбужденная частица распадается. Поскольку величина свободного объема в нитратах увеличивается с уменьшением поляризующего действия катиона, то изменение радиационной стабильности в ряду нитратов с уменьшающимся поляризующим действием катиона является противоположным изменению термической стабильности. Изменение фотохимической устойчивости в зависимости от природы катиона совпадает с изменением радиационной устойчивости.

Для проведения механохимического разложения использована центробежная планетарная мельница [197]. Навеска нитрата или смеси нитрата с добавками, предварительно высушенных при 120° С, помещалась в сосуд из кварцевого стекла диаметром 45 мм и высотой 55 мм, находящийся в стальной обойме, закрепленной на мельнице. Внутри сосуда, кроме образца, помещались кварцевые шарики диаметром 3—5 мм, с помощью которых при вращении мельницы и происходило растирание. Конструкция используемой мельницы позволяет достичь нагрузок внутри сосуда, соответствующих ускорению в 40 g. После измельчения определяли содержание продуктов разложения. Введение гомофазных добавок в

нитраты проводилось методом изотермического снятия пересыщения, позволяющим в короткое время получить равновесное распределение компонентов между жидкой и твердой фазами.

Химический анализ продуктов разложения показал, что в указанных условиях нитраты щелочных металлов разлагаются до нитритов, а нитраты стронция и лантана — до окислов металла и окислов азота.

Как показано на рис. 68, механохимическое разложение нитрата натрия в зависимости от продолжительности измельчения имеет максимум, положение которого примерно совпадает с максимумом кривой изменения удельной поверхности. Можно полагать, что такой ход кривых обусловлен процессом рекристаллизации нитрата натрия. С увеличением напряженности процесса дисперсность и выход нитрата натрия увеличиваются. Рекристаллизация нитрата натрия наблюдается при всех

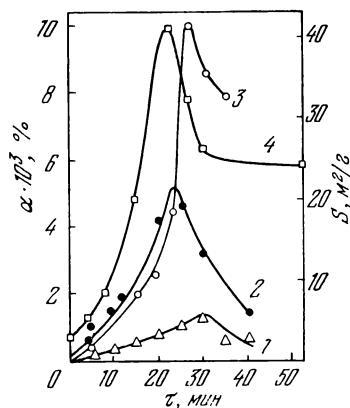


Рис. 68. Кинетика разложения нитрата натрия при различной напряженности процесса измельчения [178].

1 — ускорение 20 г, 2 — 40 г, 3 — 60 г, 4 — изменение удельной поверхности нитрата натрия.

исследованных ускорениях. Кривые механохимического разложения других нитратов также проходят через максимум [178].

Данные по влиянию гетерофазных добавок на механохимическое разложение нитрата натрия показывают, что характер действия одних и тех же добавок на термическое и механохимическое разложение не совпадает. При механохимическом разложении нитрата натрия каталитическим действием обладают добавки окислов никеля, марганца и меди, а окислы железа и цинка тормозят процесс разложения. При термическом разложении окисел железа является весьма сильным катализатором, закись же железа тормозит распад нитрата натрия [198—201]. Добавки, обладающие большой эффективностью ката-

литического действия, характеризуются и большой величиной работы выхода электрона. Это позволяет предполагать, что действие каталитических добавок при механохимическом разложении связано с протеканием окислительно-восстановительных процессов в системе, а механизм действия добавок — с их электронными свойствами.

Чтобы убедиться в правильности сделанного предположения, были проведены опыты, в которых добавка закиси никеля была допирована ионами хрома и ионами лития. Как известно, введение в окись никеля добавки хрома приводит к уменьшению концентрации ионов  $Ni^{+3}$ , повышая уровень Ферми, а добавка ионов лития, наоборот, увеличивает их концентрацию, понижая уровень Ферми.

Как показывают экспериментальные данные, эффективность каталитического действия добавки при допировании увеличивается по мере увеличения концентрации  $Ni^{+3}$  в системе [198].

В указанных опытах добавки к основному веществу составляли значительную его долю. Вследствие этого нужно учитывать также действие таких добавок на процесс измельчения основного материала. Однако уже на основании полученных данных можно сделать вывод об отличии механохимического разложения от чисто термического. Вместе с тем механизм механохимического разложения не может быть отождествлен и с механизмом радиационно-химического распада.

Механохимическая дегидратация гидроокисей находит применение как способ получения окисных катализаторов и шпинелей [202, 203]. Влияние измельчения на термическую диссоциацию гидратных соединений подробно изучено на примере гидроокиси магния [204]. Этот материал, приготовленный для опытов путем химического осаждения из раствора, подобно графиту или каолиниту имеет слоистую структуру. Относительно простая химическая структура гидроокиси магния определяет возможность сравнительно простой интерпретации его термогравиметрического анализа.

В работе Грега и Заепца [204] виброизмельченные за определенные промежутки времени (до 733 час) образцы были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Измерена их удельная поверхность методом Брунауэра, Эмметта

и Теллера, размеры первичных частиц по данным рентгеновского рассеяния и гранулометрический состав по седиментации в гравитационном поле. Результаты измерений удельной поверхности показывают, что в процессе

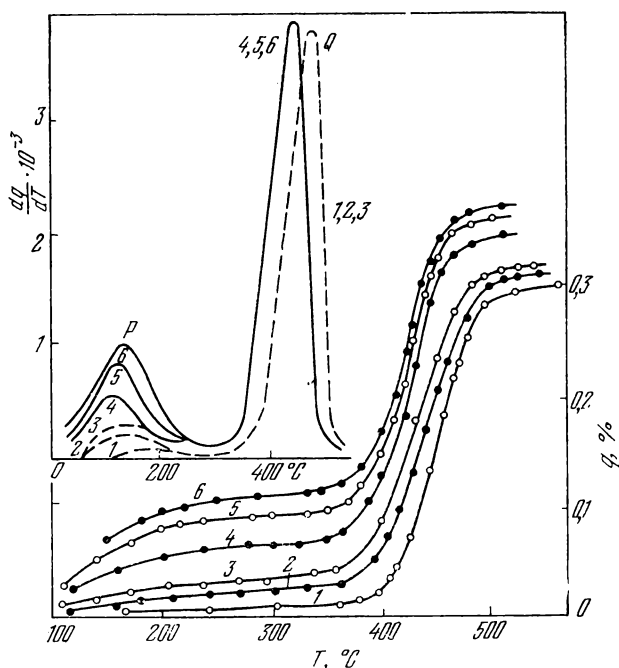


Рис. 69. Термогравиметрический анализ измельченной гидроокиси магния [204].

Интегральные (справа внизу) и дифференциальные (слева сверху) кривые термического разложения. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют времени измельчения 0,211, 350, 530, 650, 733 час.

измельчения дисперсность порошка сначала уменьшается (с  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $40 \text{ м}^2/\text{г}$  за 200 час помола), а затем снова возрастает (до  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и остается примерно постоянной при дальнейшем (более 400 час) измельчении.

Данные термогравиметрического анализа приведены на рис. 69. Видно, что имеется два температурных интервала, в которых происходит быстрая потеря веса образцов. Между этими интервалами вес изменяется медленно.

При самых высоких температурах, при которых проводился анализ, образцы все еще теряют вес. Для трех образцов (0,350 и 530 час измельчения) температура была доведена до  $1020^{\circ}\text{C}$  и поддерживалась такой 30 мин для определения потерь веса в интервале между точкой  $P$  и  $1020^{\circ}$  (в предположении, что достигается полное разложение). Эти потери составили соответственно 30,9, 31,1 и 31,1% и, таким образом, были близки к теоретическому значению 30,88% для полного превращения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в  $\text{MgO}$ .

Высокотемпературный пик ( $Q$ ), очевидно, соответствует разложению  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в  $\text{MgO}$ , тогда как низкотемпературный пик ( $P$ ) описывает потерю адсорбированной воды. С повышением длительности измельчения пики медленно смещаются в сторону низких температур. Это означает, что при измельчении происходит дальнейшее нарушение кристаллической структуры, что подтверждается рентгеновским анализом.

Данные рентгеновского анализа показывают, что первичные частицы гидроокиси магния состоят из малых пачек пластинообразных кристаллов, каждый из которых обладает высокой степенью совершенства. Пластины соединяются своими поверхностями (001), но в какой-то мере закручены около  $l$ -осей. Анализ рентгеновских спектров позволяет проследить изменение структуры таких кристаллов в результате измельчения.

О механизме механохимических процессов высказывались различные гипотезы. Долгое время полагали, что единственно возможной их причиной является локальный разогрев в местах контактов. Однако протекание некоторых химических реакций нельзя объяснить только превращением механической энергии в тепловую. Замечено, например, что хлорид ртути при растирании разлагается, хотя при нагревании сублимирует без разложения [176]. Это вещество не изменяет своих свойств даже при давлении до 70 тыс. атм.

Гипотеза о термическом происхождении механохимических эффектов была впервые высказана Боуденом и Тайбором [205]. Ими показано, что при трении скольжения температура в местах контактов может повышаться до точки плавления трущихся материалов. Для тугоплавких веществ может быть достигнуто мгновенное локальное



возрастание температуры до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Время существования таких температурных всплесков на площади  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  см имеет порядок  $10^{-4}$  сек.

При разрушении твердых тел перед фронтом излома распространяется пластическая деформация, на создание которой затрачивается энергия на один-три порядка больше, чем поверхностная энергия твердых тел. Можно полагать, что разрушение осуществляется со скоростью распространения упругих волн и почти вся энергия пластического деформирования переходит в тепловую за время распространения трещины. Как показывают расчеты, тепловой энергии будет достаточно для оплавления поверхностного слоя толщиной от десяти до ста ангстрем.

Однако одной только тепловой гипотезой нельзя объяснить механохимические эффекты. Это особенно относится к рассмотренным здесь явлениям последействия, когда влияние диспергирования наблюдается не только в процессе, но и значительное время после окончания измельчения. Наблюдаемое экспериментально снижение температуры и теплоты термической диссоциации измельченных веществ может быть объяснено тем, что происходит освобождение аккумулированной в процессе разрушения энергии, локализованной в остаточных деформациях и свежееобразованных поверхностях.

В местах контактов трущихся тел одновременно с возникновением высокой температуры наблюдается кратковременное возрастание давления. Величина этого давления оценена в работе [206]. Был взят ряд веществ с известными давлениями фазовых превращений:  $\text{PbO}$  — 5,5 тыс. атм;  $\text{MnF}_2$  — 9,5 тыс. атм;  $\text{Sh}_2\text{O}_3$  — 10,8 тыс. атм;  $\text{SiO}_2$  — 13,5 тыс. атм;  $\text{BeF}_2$  — 17,5 тыс. атм;  $\text{V}_2\text{O}_3$  — 18,5 тыс. атм;  $\text{BaSO}_4$  — 30 тыс. атм. После истирания веществ в мельнице в продуктах помола для всех веществ, за исключением  $\text{BaSO}_4$ , обнаружены модификации, существующие при высоких давлениях. На основании этих данных был сделан вывод о том, что на контакте трущихся тел в мельнице развиваются давления до 15 тыс. атм.

При трении твердых тел происходит их электризация. Причины возникновения электрических зарядов на поверхностях разнообразны. Благодаря наличию структурных дефектов твердые диэлектрики имеют на поверхности

заряд, который компенсируется ионами, адсорбированными из воздуха [207]. При трении происходит нарушение компенсации собственных зарядов и возникает электризация. Электрический заряд возникает также при ударе или деформации ионного кристалла [208]. При разрушении кристаллов между разламываемыми частями происходит электрический разряд и наблюдается вызванная им триболюминесценция. При механической обработке металлов имеет место также эмиссия электронов, причем электроны механоэмиссии обладают большой энергией (до десятков килоэлектрон-вольт), получаемой за счет разгона в поле «микроконденсатора», пластинами которого являются разъединяемые поверхности раскола.

С учетом протекающих при измельчении физических явлений Тиссенем, Майером и Хайнике [209] предложена «магмаплазма», модель механохимических процессов. Согласно этой модели выделяющаяся при ударе или истирании энергия, вследствие слабой теплопроводности твердых тел, приводит не только к локальному подъему температуры, но и к возникновению такого состояния вещества, в котором оно находится в виде ионов и электронов (плазма). Если же обработка проводится в водной среде, то создаются условия для гидротермальных реакций.

При объяснении природы процесса разрыва связей в механически напряженных молекулах Журковым [210] сделано предположение, что под действием напряжения  $F$  энергия связи  $Q$  уменьшается на величину энергии деформации  $\epsilon F$ , а константа скорости разрыва связей  $k$  увеличивается в соответствии с уравнением

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q - \epsilon F}{RT}\right),$$

где  $k_0$  — константа, по порядку величины близкая к частоте колебаний ( $\sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ).

Механохимические реакции мало зависят от температуры окружающей среды [211—214]. На основании этого для объяснения природы механохимических процессов Бутягиным [215] привлечены представления о неравновесных состояниях связей в молекулах. При механическом воздействии энергия деформации связи превращается

в тепловую и перераспределяется между другими связями. Этой избыточной энергии, которая по величине может быть значительно меньше прочности связей, может быть достаточно для разрыва связей, находящихся в неравновесном состоянии. Для константы скорости механохимической реакции им получено уравнение

$$k = A \exp \left( - \frac{k_p E_m^*}{\gamma I} \right),$$

где  $E_m^*$  — минимальная механическая энергия, необходимая для разрыва связи,  $k_p$  — константа скорости релаксации напряжений,  $I$  — интенсивность подвода механической энергии,  $\gamma$  — безразмерный коэффициент, учитывающий эффективность поглощения механической энергии. Определяя константу скорости механохимической реакции в зависимости от количества подводимой механической энергии, можно вычислить значения величин  $A$ ,  $E_m^*$  и  $k$ . Экспериментальные данные, полученные для кварца и полиметилметакрилата, дают значения:  $E_m^* \approx \approx 10^4$  кал,  $k_p = \sim 10^{-1} - 10^{-4}$  сек,  $A = 4 \cdot 10^{-5}$  сек. Величина  $E_m^*$  существенно меньше энергии связи  $Q$ , а величина  $A$  отличается от  $k_0$  на несколько порядков.

Аналогичные представления развиты в концепции фононного разрушения хрупких тел [216]. Считают, что при разрушении необходимо рассматривать распространение, взаимодействие и генерирование фононов. Стадии разрушения твердого тела (первая — образование дефектов, вторая — рост из этих дефектов микротрещин) можно рассматривать как независимые только в самом начальном периоде. По мере развития дефектов выделяющаяся при разрыве энергия приводит к повышению плотности фононов определенных частот (неравновесных фононов). Эта подкачка энергии влияет как на развитие самого дефекта, генерирующего фононы, так и на развитие соседних. Таким образом, имеется принципиальное различие при разрыве связей в твердом теле и разрыве связей между изолированными атомами в молекуле. Переход к фононной концепции позволяет использовать для создания теории процессов разрушения достижения современной квантовой теории твердого тела.

### § 3. Энергетическое состояние твердой фазы, аморфизованной при измельчении

Прямое определение структурных и энергетических особенностей аморфизованной при измельчении фазы представляет значительные экспериментальные трудности. Связаны они либо с необходимостью структурного анализа аморфных систем — методически недостаточно хорошо разработанного, либо, например, с необходимостью применения весьма сложной высокотемпературной калориметрии. Попытки использования методов радиоспектроскопии в общем случае оказались также безуспешными. Более плодотворным для поставленной задачи является косвенный метод, основанный на наблюдении процесса спекания порошков. Кроме того, исследование закономерностей спекания в зависимости от степени измельчения порошков имеет и самостоятельное значение. Известно, что температурная обработка измельченного материала снимает напряжения кристаллической решетки, уменьшает ее дефектность и т. п. [166]. Поэтому представляло также интерес выяснить, сохраняются ли различия в активности веществ, приобретенные в результате измельчения при высокотемпературных процессах спекания, и каким образом реакционная способность порошков связана с наличием в них аморфизованной фазы и ее свойствами.

Исследование было проведено на примере кварцевого песка и корунда, измельченных различным способом — мокрым и сухим в вибромельницах типа М-10 и более энергонапряженной — эксцентриковой. Способ измельчения и дисперсные характеристики образцов приведены в табл. 15. Степень аморфизации порошков кварца определяли термографическим методом по величине пика  $\alpha \rightarrow \beta$ -инверсии при  $848^\circ \text{ К}$ . Аморфизация корунда не измерялась. Растворимость исследовали при комнатной температуре и отношении веса твердого вещества к объему воды, равному 0,02.

Гранулометрические составы порошков, определенные методом седиментации, оказались достаточно близкими между собой. В порошках кварца количество частиц с  $r < 2 \text{ мкм}$  составляло 65—70%, от 2 до 10  $\text{мкм}$  — 25—30%, более 10  $\text{мкм}$  — 5—10%.

Как видно из табл. 15, измельчение было поставлено таким образом, чтобы дисперсность (удельная поверхность и гранулометрический состав) для всех образцов была практически одинаковой, а степень аморфизации существенно разной. Различие в степени аморфизации обусловлено не только временем измельчения, но и тем, что при сухом измельчении нарушение кристаллической структуры происходит более интенсивно.

Таблица 15

## Характеристика порошков кварца и корунда

Материал	Тип мельницы	Способ измельчения	Продолжительность измельчения	Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$	Степень аморфизации, %	Растворимость через 3 месяца, $\text{мг}/100 \text{ мл}$
Кварц	эксцентриковая	мокрый	3 мин	9,0	5—10	2,68
»	эксцентриковая	сухой	7 мин	6,8	40	4,84
»	вибрационная	сухой	8 час	7,2	60	—
»	вибрационная	сухой	50 час	8,8	70	7,64
Корунд	эксцентриковая	мокрый	5 мин	2,4	—	—
»	эксцентриковая	сухой	15 мин	2,3	—	—

Активность порошков кварца при высоких температурах определяли по связыванию окиси кальция в смесях с мелом или известью, рассчитанных на образование двухкальциевого силиката ( $2\text{CaO SiO}_2$ ). Смеси готовили встряхиванием компонентов в колбе в течение 1,5 час. Порошки во всех случаях предварительно отмывали от намола железа соляной кислотой. Смеси мела ( $S=1,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (или извести) и кварца прессовали в таблетки при удельном давлении  $300 \text{ кг}/\text{см}^2$  и обжигали при температурах  $873\text{—}1373^\circ \text{K}$ . В спеках определялось содержание свободной окиси кальция этилово-глицератным методом.

Исследование кинетики связывания извести (рис. 70) показало, что скорость реакции зависит от режима диспергирования песка. Песок длительного сухого помола оказался наиболее реакционно способным, песок мокрого помола наименее активным. Данные рис. 70 показывают также, что заметные отличия в активности порошков кварца, измельченных в различных условиях, в соответ-

ствии с содержанием в них аморфной фазы проявляются и при высоких (1373° К) температурах.

Для оценки активности кварцевых порошков были использованы положения теории диффузии в твердых телах, которая в общем виде описывается уравнением

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F} \exp \left( -\frac{E_0}{kT} \right), \quad (.515)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $k$  и  $h$  — постоянные Больцмана и Планка,  $T$  — температура,  $E_0$  — энергия

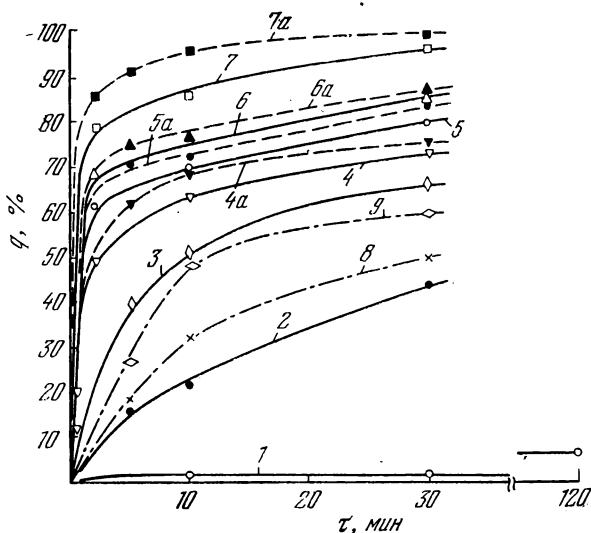


Рис. 70. Кинетика взаимодействия окиси кальция с кварцем и корундом в зависимости от способа их измельчения.

1—7 смеси  $\text{CaO}$  или  $\text{CaCO}_3$  с кварцем, 8 и 9 — с корундом; 1 — обжиг при 870° К, кварц измельчался 50 час, 2 — обжиг при 1170° К, измельчение 3 мин с водой, 3 — 1170° К, 50 час в сухом воздухе, 4 — 1370° К, 2 мин с водой, 5 — 1370° К, 7 мин в сухом воздухе, 6 — 1370° К, 8 час в сухом воздухе, 7 — 1370° К, 50 час в сухом воздухе, 8 — 1270° К, 7 мин с водой, 9 — 1270° К, 15 мин в сухом воздухе, штриховые кривые — смешение в мельнице, сплошные — смешение вручную.

активации процесса,  $\lambda$  — расстояние между двумя ближайшими положениями равновесия, которые может занимать диффундирующая частица в твердом теле,  $F^*$  и  $F$  — статистические суммы состояний активного комплекса и исходных молекул [217].

Как было показано Вертом и Зинером [218], отношение  $F^*/F \sim \exp(\Delta \eta/R)$ , где  $\eta$  — изменение мольной энтропии. В небольшом интервале температур, в котором отсутствуют фазовые переходы,  $\Delta \eta$  слабо зависит от температуры. Значение  $\lambda$  определяется структурой твердого тела. Для случая диффузии по механизму атомного замещения она близка к межатомному расстоянию в кристаллической решетке. В любом случае  $\lambda$  непосредственно связана с молекулярным строением тела, в котором осуществляется диффузия. Величины  $F^*/F$ ,  $\lambda$  и  $E_0$  характеризуют, следовательно, важнейшие структурные свойства твердых тел.

Процесс твердофазной реакции  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ , как было показано ранее [219], лимитируется по крайней мере в начальной стадии скоростью диффузии  $\text{CaO}$  в решетку  $\text{SiO}_2$ . Особенность диффузионных процессов в этой системе состоит в том, что молекулы  $\text{CaO}$  диффундируют, в основном, не разделяясь на ионы, что объясняется большой прочностью связи  $\text{Ca}—\text{O}$ , составляющей 481 кдж/моль, тогда как энергия активации диффузии окиси кальция в кварце — 226 кдж/моль. Естественно, что при температурах наших опытов — до 1373° К ( $RT=10,5$  кдж/моль) степень диссоциации молекул  $\text{CaO}$  мала.

Было установлено, что состав и строение продуктов взаимодействия  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  не зависит от происхождения (кристалличности или аморфности) кварца. Поскольку содержание и строение окиси кальция в образцах одинаково, будем считать диффузионное сопротивление слоев новообразований (силикатов кальция), зависящим только от их толщины. В этом случае разница в коэффициентах диффузии в начальной стадии процесса определяется только свойствами кварца ( $F^*/F$ ,  $\lambda$  и  $E_0$ ) и температурой опыта. При длительных выдержках слой новообразований достигает значительной толщины, а окись кальция претерпевает перекристаллизацию, уменьшающую ее активность и скорость самодиффузии. Поэтому для наших целей целесообразно рассматривать спекание в сравнительно короткий начальный период реакции.

Если к этому же считать тепловое расширение твердого  $\text{SiO}_2$  не очень большим, т. е.  $\lambda$  — не зависящей от температуры, то отношение коэффициентов диффузии при

различных температурах позволит определить энергию активации:

$$\frac{D(T_1)}{D(T_2)} = \frac{T_1 \exp(-E_0/kT_1)}{T_2 \exp(-E_0/kT_2)} = \frac{T_1}{T_2} \exp\left[\frac{E_0}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right], \quad (5.16)$$

$$E_0 = k \frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{D(T_1)}{D(T_2)} \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Согласно второму уравнению Фика отношение скоростей диффузионного процесса равно отношению коэффициентов диффузии при условии равенства в рассматриваемых случаях концентраций и градиентов концентраций диффундирующих веществ. Поэтому для расчетов по (5.16) были использованы участки кривых кинетики спекания с равными значениями завершенности реакции. Можно было полагать также, что в наших опытах, когда разность  $(T_2 - T_1)$  была не очень большой, для равных концентраций CaO в SiO<sub>2</sub> градиенты концентрации при  $T_1$  и  $T_2$  также были равны. На этом основании при условии соблюдавшегося в опытах равенства поверхностей раздела твердых фаз подстановка в (5.16) отношения скоростей усвоения извести ( $\dot{\rho}$ ) вместо отношения коэффициентов диффузии при соответствующих температурах дает возможность определить энергию активации.

Для кварцевого песка, измельченного в течение 3 мин в присутствии воды, степень аморфизации которого не превышала 10%, был выбран участок, где реакция шла уже заведомо по кристаллической фазе (степень связывания извести 20—25% (рис. 70)). В этом случае подстановка в (5.16) отношения  $D(1373)/D(1173) = \dot{\rho}(1373)/\dot{\rho}(1173) \approx 23$  дает для энергии активации величину  $E_0 = 220 \pm 8$  кдж/моль, что близко к величине, известной из литературных данных.

В реакции окиси кальция с аморфной частью кварца, измельчавшегося 50 час в вибромельнице (степень связывания извести так же, как и в первом случае, 20—39%), величина энергии активации оказалась равной  $E_0^1 = 177 \pm 16$  кдж/моль.

Столь малая точность в определении энергии активации обусловлена ошибками измерения скоростей связывания окиси кальция в малые промежутки времени начальной стадии реакции при 1373° К.



Как видно из рис. 70, скорость взаимодействия окиси кальция с кварцем, измельчавшимся 50 часов, в начальный период (15—40% связывания  $\text{CaO}$ ) в 5—6 раз превышает скорость взаимодействия с кристаллическим порошком равной дисперсности при температуре  $1173^\circ \text{K}$  и в 2—3 раза — при температуре  $1373^\circ \text{K}$ . Такое увеличение скорости процесса может быть целиком вызвано разницей в энергиях активации и энтропии материалов. Действительно, согласно (5.15) при одинаковой температуре отношение коэффициентов диффузии двух материалов пропорционально  $\exp((E_1 - E_2)/RT)$ , в нашем случае равному  $\exp(43 \pm 24/RT)$ . При  $1173^\circ \text{K}$  это может вызвать увеличение скорости спекания минимум в 9 раз.

Разница между наблюдаемым увеличением скорости процесса и ожидаемым из-за уменьшения энергии активации, можно полагать, в значительной мере обусловлена энтропийным множителем  $F^*/F \sim \exp(\Delta\eta/R)$ . Величина изменения энтропии  $\Delta\eta$  в процессах диффузии в кристаллических телах всегда положительна. Поскольку конечный продукт взаимодействия  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  одинаков для кристаллического и аморфного кварца (что специально было подтверждено экспериментом), изменение энтропии в случае аморфного образца меньше, чем для кристаллического, на величину увеличения энтропии при переходе от кристаллического состояния в аморфное. Так, для кварца и кварцевого стекла разность в энтропии состояния составляет  $\Delta\eta = 5 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$  [219, 220]. В реакции образования соединения  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , например,  $\Delta\eta = 5,84 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$ , если кварц кристаллический, и  $\Delta\eta = 0,84 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$ , если аморфный. Поскольку конечный продукт реакции в обоих случаях один и тот же, энтропийный фактор составляет, следовательно,  $\exp(\Delta\eta/R) \approx 2$ , что в значительной мере объясняет экспериментальные данные.

Оценка диффузионных характеристик кварца была проведена лишь для двух крайних случаев — абсолютно кристаллической и аморфной фаз. По данным рис. 70 легко видеть, что для менее аморфизованных порошков значения диффузионных характеристик будут промежуточными между вычисленными. Попутно необходимо отметить, что даже при длительных обжигах степень аморфизации существенно влияет на количество связан-

ной извести (кривые 1—4). При этом скорость усвоения извести кристаллическим кремнеземом перестает зависеть от степени первоначальной его аморфизации.

Полученные данные свидетельствуют о большом влиянии аморфизации, возникающей в процессе измельчения твердых тел, на кинетику спекания. Следовательно, одной только характеристики по дисперсности недостаточно для описания влияния измельчения на твердофазное взаимодействие порошков. Степень аморфизации не обязательно пропорциональна дисперсности и зависит как показывают опыты, от условий измельчения и типа мельницы. Можно полагать, что неучет этого фактора определяет расхождение многих экспериментальных данных в области твердофазных реакций, при которых, казалось бы, выдержаны одинаковыми все условия опытов.

Наблюдаемые особенности механической аморфизации обладают значительной общностью и свойственны, по-видимому, многим материалам, прошедшим стадию механической обработки. Так, например, как показано на рис. 70 (кривые 8 и 9), скорость взаимодействия окиси кальция с порошками окиси алюминия (корунд) при  $1273^{\circ}\text{K}$  — существенно разная для различных условий измельчения, хотя дисперсность образцов, как и в случае кварца, одинакова.

Таким образом, исследование влияния условий механической обработки на реакционную активность кварцевых и других порошков показало, что при одинаковой дисперсности материала различия в способах диспергирования обуславливают различную степень аморфизации и соответственно этому реакционную активность. Показано также, что отличие в активности кварцевых порошков, измельченных в различных условиях, сохраняется при достаточно высоких температурах (порядка  $1100$ — $1400^{\circ}\text{K}$ ). Известно, однако, что обжиг измельченного кварца при  $1373^{\circ}\text{K}$  значительно снижает его активность, которая, как следует из определений растворимости, приближается к активности кварцевого стекла. Поэтому в реакции взаимодействия окиси кальция с измельченными порошками кварца при этой температуре принимает участие аморфизованная, но уже в значительной степени лишенная избытка активности, фаза.

Различие в кинетике связывания извести кварцем с различным содержанием аморфной фазы при  $1373^{\circ}\text{K}$ , описанное выше, вызвано, надо полагать, именно разницей в количественном ее содержании. Это подтверждается опытами, в которых измельченные порошки кварца подвергались предварительному прокаливанию при  $1373^{\circ}\text{K}$  в течение 20 мин. Кинетика реакции в смесях окиси кальция с такими порошками при  $1373^{\circ}\text{K}$  оказалась полностью совпадающей с кривыми, полученными для соответствующих необожженных предварительно образцов.

При температуре  $1173^{\circ}\text{K}$  спад активности происходит заметно медленнее. Не исключено, что в процессе обжига смеси при  $1173^{\circ}\text{K}$  избыточная активность порошков кварца играет, особенно в начальный период, заметную роль. (Во всяком случае, ясно, что чем ниже температура реакции, тем более существенной является такая дополнительная активность.) По этой причине при низких температурах, возможно, скорость диффузии  $\text{CaO}$  для свежеизмельченного кварца выше, а энергия активности реакции ниже, чем для предварительно прокаленного. Действительно, разность энергии активации взаимодействия окиси кальция с кристаллическим и аморфным порошком кварца по приведенным выше данным составляет  $43 \pm 24 \text{ кдж/моль}$  (что значительно превосходит теплоту плавления кварца, равную  $9,2 \text{ кдж/моль}$ ).

Для выяснения роли дополнительной активности аморфизованной фазы в процессах спекания были поставлены опыты по изучению реакции усвоения извести в смеси  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  при температуре, при которой по данным измерения растворимости еще не происходит снижения активности аморфизованного кремнезема ( $973^{\circ}\text{K}$ ). Опыты проводились с порошком кварца 50-часового помола в вибромельнице М-10, образцы которого предварительно обжигались 20 мин и 1 час при  $1273^{\circ}\text{K}$ . Такой обжиг, как показывают данные по растворимости, значительно снижает наведенную при измельчении активность. Дисперсность же порошков кварца в результате такого обжига оставалась практически без изменения. Измерения удельной поверхности как по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера, так и по методу воздухопроницаемости не обнаружили существенного изменения ни в размерах первичных частиц, ни в размерах агрегатов. Из результа-

тов измерения количества окиси кальция, вступившей в реакцию с кремнеземом, представленных в табл. 16, следует, что предварительное прокаливании кварца в течение 1 час почти вдвое снижает начальную скорость взаимодействия его с известью при 973° К.

Т а б л и ц а 16

Влияние продолжительности предварительного обжига кварца ( $\tau_0$ ) и смеси на связывание извести (%) при 973° К (порошок кварца измельчали 50 час,  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:3$ )

$\tau_0$	Продолжительность обжига смеси		
	30 мин	1 час	2 час
0	11,8	21,3	33
20 мин	10,4	—	27
1 час	6,6	12,6	31

Полученные данные позволяют оценить разность энергий активации спекания извести со свежемельченным и предварительно обожженным кварцем. Для расчета слова можно воспользоваться уравнением диффузии (5.16). При этом, однако, необходимо убедиться, что энтропийный фактор и средняя длина трансляции не очень существенно меняются в процессе прокаливания. Справедливость этих положений может быть показана довольно просто. Действительно, как указывалось выше, приращение энтропии в процессе взаимодействия аморфного кремнезема с известью равно 0,84 дж/моль·град. При прокаливании порошка свободная энергия его поверхностных слоев и полный термодинамический потенциал уменьшаются (происходит выделение тепла) и, следовательно, энтропия возрастает. Взаимодействие извести с кварцем происходит также с выделением тепла, т. е. с уменьшением свободной энергии системы, следовательно, изменение энтропии в этом случае всегда положительно. Таким образом, изменение энтропийного фактора не может превышать  $\exp(\Delta \eta/R) \approx \exp(0,84/8,31) \approx \exp(0,1) \approx 1,1$ .

Для оценки изменения  $\lambda$  при прокаливании порошка необходимо принять во внимание, что плотность аморфизованного при измельчении кварца ( $2,45 \text{ г/см}^3$ ) несколько выше плотности кварцевого стекла ( $2,25 \text{ г/см}^3$ ) и ниже плотности кристаллов ( $2,65 \text{ г/см}^3$ ). Поскольку  $\lambda \sim \gamma^{-3}$  определяется средним расстоянием между молекулами в твердом теле, эта величина не может претерпевать существенных изменений в результате прокаливания. На этом основании можно утверждать, что для одной и той же температуры

$$\Delta E_0/RT = \ln(D_0/D_{02}). \quad (5.17)$$

В нашем случае из данных табл. 16 отношение  $D_0/D_{02}$  приближается к 2 (для начальной стадии процесса). Следовательно, при  $T=1000^\circ \text{ К}$   $\Delta E_0=8,4 \cdot 0,7=5,9 \text{ кдж/моль}$ .

Эта величина сравнима с измеренной калориметрически энергией, запасенной металлами при их механической обработке, которая достигает нескольких сот калорий на моль [239]. Не исключено, что дальнейшее прокаливание кварца еще больше снизит скорость его взаимодействия с известью и, следовательно, величина  $5,9 \text{ кдж/моль}$  представляет собой нижнюю границу энергии дефектов аморфизованной при измельчении фазы кварца.

Особенности аморфной фазы кварца, проявляющиеся и в процессах спекания, наблюдаются особенно отчетливо при термографическом исследовании (рис. 71). Из термографических кривых видно, что при  $1153^\circ \text{ К}$  имеет место хорошо выраженный пик, который можно отнести за счет взаимодействия окиси кальция с кремнеземом. Теплота соединения этих веществ оценивается в  $146 \text{ кдж/моль}$  или [219] в  $210 \text{ кдж/моль}$ . Теплота образования алюмината кальция при спекании  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 1 : 1 примерно в 10 раз меньше, что, как видно из рис. 71, обуславливает соответственно меньшие пики на термограммах. Вершины пиков соответствуют точкам перегиба на кривых тепловыделения во времени, а площадь, ограничиваемая кривыми, позволяет оценить долю прореагировавших веществ. Для этого, однако, необходимы градуировочные данные, в качестве которых нами использованы термограммы кальцита. Теплота термической диссоциации кальцита ( $184 \text{ кдж/моль}$ ) хорошо известна. На основании градуировочных опытов теплота экзотер-

мической реакции в области температур и времени, соответствующих тепловому эффекту на термограммах, оценивается в  $4 \cdot 10^2$  дж/г для порошка 50-часового измельчения и  $10^2$  дж/г для порошка трехминутного мокрого помола. Это соответствует образованию 40 и 10% силиката кальция в каждом из образцов, если пренебречь эффектом слияния зерен (уменьшением поверхности).

Можно показать, что экзотермический эффект уменьшения поверхности зерен в результате их спекания сравнительно невелик. Действительно, по данным измерения удельной поверхности до и после спекания при условии, что поверхностная энергия близка к  $10^{-4}$  дж/см<sup>2</sup>, уменьшение поверхности приводит к выделению не более 10 дж/г ( $\Delta S \sim 10$  м<sup>2</sup>/г). Это по крайней мере на порядок меньше энергии, выделяемой за счет взаимодействия компонентов.

Выше были оценены энергетические характеристики аморфизованной при измельчении фазы кварца. Вычисления проводили по экспериментальным данным, относящимся к спеканию кварцевых порошков с порошками окиси кальция при температурах 900—1400° К. Полученные характеристики — средние по всей толщине аморфизованного слоя на поверхности кристаллических частиц, обычно превышающей при сухом измельчении 200 Å. Состояние самых верхних поверхностных слоев зерен кварца, подвергнутых механической и термической обработке, представляется возможным оценить по растворимости их в воде при комнатной температуре. В этих условиях в процессе растворения до равновесного состояния в раствор переходит материал верхнего слоя частиц, толщина которого не превышает 10 Å.

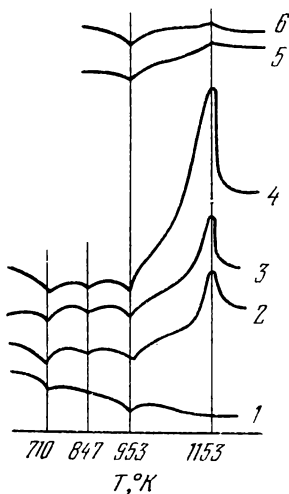


Рис. 71. Термограммы смесей окиси кальция с кварцем (2—4) и корундом (5—6).

1 — чистая окись кальция; 2 — 3 мин измельчения с водой, 3 — 8 час измельчения в сухом воздухе, 4, 5 — 7 мин с водой, 6 — 15 мин в воздухе.

Согласно термодинамике идеальных растворов [221] зависимость растворимости твердого тела от температуры выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (5.18)$$

где растворимость  $C = N_1/(N_1 + N_2)$ ,  $N_1$  — равновесное число молекул в растворе,  $N_2$  — число молекул растворителя,  $\Delta H$  — избыток парциального мольного теплосодержания растворенного вещества в растворе по сравнению с его мольным теплосодержанием в твердом теле при той же температуре. Для однокомпонентных систем  $\Delta H$  — мольная теплота растворения, равная суммарной энергии разрыва молекулярных связей в твердом теле. При отсутствии ассоциации молекул в растворе и расплаве для кристаллов  $\Delta H = L$ , где  $L$  — теплота плавления при температуре растворения,  $Q$  — теплота растворения аморфной модификации. Зависимость  $L(T)$  выражается по закону Кирхгофа:  $L = L_{пл} - \Delta c_k(T_{пл} - T)$ , где  $L_{пл}$  — теплота плавления при температуре плавления  $T_{пл}$ ,  $\Delta c_k = c_p - c_k$  — разность теплоемкостей при постоянном давлении расплава ( $c_p$ ) и кристаллов ( $c_k$ ) при температуре растворения. Подстановка  $\Delta H = L$  в уравнение (5.18) при условии, что  $\Delta c_k$  от температуры не зависит, позволяет путем интегрирования получить зависимость растворимости кристаллов от температуры в явном виде. Как показывают табличные данные [222] для кварца, температура плавления которого  $T_{пл} = 1973^\circ \text{K}$ , при обычных температурах даже очень малые значения  $\Delta c_k$  порядка 2—4 дж/моль·град приводят к значительным изменениям в теплоте растворения.

В общем случае разность энтальпий состояния, а, следовательно, и химических потенциалов, определяется также и энергией дефектов  $E$ , которыми, собственно, и обусловлена повышенная растворимость аморфизованного при измельчении кварца:

$$\begin{aligned} \Delta H_k &= L_{пл} - \Delta c(T_{пл} - T) - E_k + Q, \\ \Delta H_a &= Q - E_a, \\ \Delta(\Delta H) &= L_{пл} + E - \Delta c_k(T_{пл} - T), \end{aligned} \quad (5.19)$$

где  $\Delta H_a$  и  $E_a$  — соответственно изменение энтальпии и энергия дефектов аморфного кварца.

Согласно табличным данным теплоемкости кристаллического кварца и кварцевого стекла отличаются между собой не более чем на  $8,4 \cdot 10^{-2}$  кдж/моль·град. Если столь существенное изменение структуры, как аморфизация, мало изменяет величину теплоемкости твердого тела, можно полагать очень малым изменение теплоемкости в результате механических воздействий, когда нарушения в структуре не более существенны, чем аморфизация. На этом основании величины теплоемкостей кварцевого стекла и аморфизованного при измельчении кремнезема в данном случае приняты равными. Тогда для растворимостей порошков кварца в состоянии чисто кристаллическом ( $C_k$ ) и аморфном ( $C_a$ ) с дефектами при одинаковой температуре (учитывая, что  $T_{пл}^{-1} \ll T^{-1}$ ) можно написать:

$$\ln \frac{C_a}{C_k} = \frac{E + L_{пл}}{RT} - \int_T^{T_{пл}} \frac{(c_a - c_k)(T_{пл} - T)}{RT^2} dT \approx \\ \approx \frac{E + L_{пл}}{RT} - \frac{\Delta c_{ак} T_{пл}}{RT}, \quad (5.20)$$

$\Delta c_{ак}$  — разность теплоемкостей аморфного и кристаллического кварца.

На основании экспериментальных данных растворимость измельченного кварца примерно в 100 раз превосходит растворимость кристаллического кварца. Поэтому

$$-(c_a - c_k) T_{пл} + E + L_{пл} \approx RT \ln 100 \approx 12,5 \text{ кдж/моль.}$$

Полученное значение несколько больше теплоты плавления кварца (9,2 кдж/моль).

Таким образом, вклад энергии дефектов при условии  $c_a - c_k = 0$  составляет 3,3 кдж/моль. Однако на самом деле  $\Delta c_{ак} = (c_a - c_k)$  составляет 2—4 дж/моль·град, а значение интеграла в (5.20) всегда положительно. Поэтому значение 3,3 кдж/моль является лишь нижней границей энергии дефектов при механической аморфизации кварца. Более реальное значение энергии дефектов с учетом граничных значений  $\Delta c_{ак}$ , равных 2 и 4 дж/моль·град, будет находиться в пределах  $7 < E < 11$  кдж/моль.

Попутно заметим, что наблюдаемое на опыте отношение растворимостей кварца и кварцевого стекла при комнатной температуре составляет лишь примерно 10, а при



100° С — около 25. Расхождение с вычисленным по формуле (5.20) отношением растворимостей (при условии  $c_a = c_k$ ,  $E = 0$ ), составляющим не менее 30—40, также можно объяснить тем обстоятельством, что  $\Delta c \sim 2$  *дж/моль · град*.

Избыточная величина свободной энергии кварца  $E$  зависит от условий его измельчения. Выше было показано, что в зависимости от степени измельчения и механических параметров измельчителя равновесная растворимость кварца изменяется в несколько (иногда в 10) раз. При этом во всех случаях поверхность частиц полностью аморфизована. Следовательно, наблюдаемое увеличение растворимости обусловлено только избытком свободной (конфигурационной) энергии у измельченного кварца той же дисперсности.

При одинаковой степени аморфизации отношение растворимостей двух образцов целиком обусловлено различием в энергии дефектов (теплоемкости их равны). Подсчет по формуле (5. 20) при условии  $\Delta c = 0$  показывает, что разность в энергии дефектов в этом случае может достигать 6,3 *кдж/моль*. Это значение энергии дефектов поверхностного слоя весьма близко к величине, полученной из опытов по спеканию (5,9 *кдж/моль*). Такое совпадение указывает на сходство строения и энергетического состояния аморфизованных слоев по толщине.

Исследования растворимости измельченного кварца в воде и щелочной среде (§ 1) позволяют констатировать энергетическую и структурную неодинаковость поверхностных слоев кварцевых частиц, измельченных в различных условиях (например, при разном времени измельчения). В этом отношении представляет интерес выяснить влияние рабочих параметров измельчителя (для вибромельницы — энергозатрат и амплитуды колебаний) на состояние поверхностей. Была измерена кинетика растворения кварцевых порошков, измельченных с таким расчетом, чтобы для равных затрат энергии имелись две пробы, измельченные с различной амплитудой (моментом вибратора) колебаний. Из данных табл. 17, видно, что с увеличением амплитуды колебаний при энергозатратах, составляющих 100 *квч/т*, растворимость растет, а в остальных случаях для больших энергозатрат — падает. Увеличение же энергозатрат при помоле в общем случае повышает растворимость измельченных порошков кварца.

Активность кварца, приобретаемая им в процессе измельчения, является основным технологическим параметром, определяющим полезность его практического применения [223]. Поэтому данные, приведенные в табл. 17, указывают на необходимость конструирования мельниц и регулировки условий измельчения в них таким образом, чтобы материал приобретал наибольшую активность. Следует учитывать тот факт, что оптимальные показатели по дисперсности и по активности не обязательно совпадают. Это особенно относится к сверхтонкому измельчению без добавок жидкостей, поскольку дисперсность материала со временем измельчения перестает изменяться.

Т а б л и ц а 17

Кинетика растворения порошков кварца (в мг/100 мл)  
в зависимости от параметров измельчения (тв./жидк. = 1:50)

Энерго- затраты, квт·ч/т	Момент вибра- тора, кг·м	Удельная поверх- ность, м <sup>2</sup> /г	Продолжительность растворения, сутки				
			15	52	90	135	255
100	4	5,5	0,88	0,98	1,28	1,30	1,56
100	8	5,1	1,18	1,34	1,54	1,66	2,12
200	2	4,4	2,14	2,18	2,62	2,74	3,12
200	8	4,6	1,42	1,70	2,36	2,44	2,98
400	4	5,7	2,40	2,40	3,40	3,72	4,38
400	16	4,3	1,20	1,24	1,84	2,22	2,68
800	4	4,9	2,46	3,04	3,78	3,04	4,68
800	16	2,2	1,30	1,20	1,52	1,62	1,98

Оценка нижней границы энергии дефектов может быть произведена также путем измерения растворимости измельченного кварцевого песка непосредственно после помола и после прокаливания (рис. 72). Как показывает опыт, отношение растворимостей образцов в ряде случаев составляет ~3. Следовательно, при таком прокаливании (в течение 1 часа при 1273° К) происходит рекомбинация дефектов, суммарная свободная энергия которых около 3—3,5 кдж/моль. Из рис. 72 видно, что прокаливание более продолжительное или при более высокой температуре приводит к еще большему снижению растворимости. Следовательно, величина энергии дефектов, определяемая

по значениям растворимости, фактически будет выше 3,5 *кдж/моль*.

Зависимость растворимости и скорости спекания кварца с известью от температуры и продолжительности его предварительного прокаливания позволяет сделать вывод, что механически аморфизованный кварц обладает набором дефектов в поверхностном слое, различающихся своим

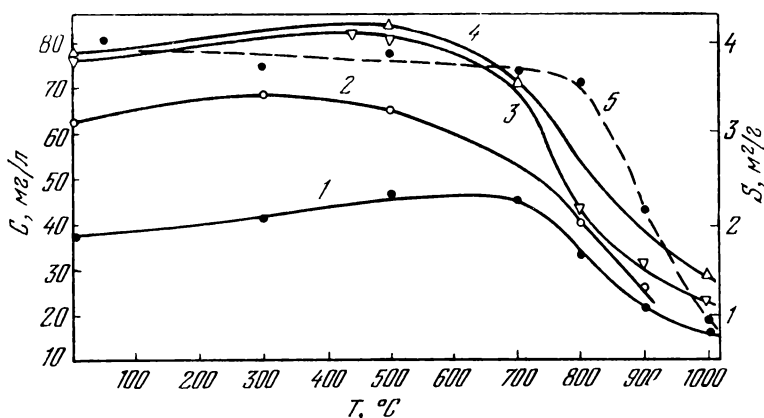


Рис. 72. Влияние температуры прокаливания (в течение 1 час) на растворимость и удельную поверхность кварца.

1, 2, 3, 4 продолжительность растворения соответственно 14 дней, 1, 2 и 3 месяца, 5 — изменение удельной поверхности.

энергетическим состоянием. Можно полагать, что по мере повышения температуры рекомбинируют сначала самые неустойчивые и активные дефекты, а затем и менее напряженные. Однако, как показывают представленные на рис. 72 и 73 данные, повышение температуры прокаливания до 770° К вызывает не уменьшение, а рост растворимости кварцевого порошка. Аналогичным образом влияет и увеличение продолжительности прокаливания при температуре 770° К. Лишь прокаливание при температуре выше 870° К вызывает уменьшение активности кварцевого порошка. Результаты по растворимости согласуются с эффектом высокой активности аморфизованного при измельчении кварца в процессах его спекания с окисью кальция при температуре ниже 1000° К. Резкое уменьше-

ние удельной поверхности (слияние зерен) начинается при несколько более высокой температуре —  $1100^{\circ}\text{K}$  (рис. 72). Следовательно, процессы самодиффузии в кварце развиваются после рекомбинации дефектов, приобретенных при измельчении.

Повышение активности кварца в результате прокаливания в интервале температур ( $570\text{—}770^{\circ}\text{K}$ ) можно, очевидно, объяснить прежде всего термическим активированием частиц. Однако в зависимости от условий измельчения (среда, добавки) увеличение растворимости различно. Это дает основание предполагать, что прирост растворимости при нагреве связан также с очисткой поверхности порошка и удалением загрязнений с поверхностного слоя, препятствующих растворению. В общем случае такими загрязнениями могут оказаться даже молекулы кислорода и азота воздуха, адсорбированные на наиболее активных местах поверхности и прочно с нею связанные [294]. Так, малые (до 2%) добавки жидкостей, адсорбированные на поверхности в процессе измельчения, практически полностью распадаются, а их осколки вступают в химическое взаимодействие с кремнеземом. Этим объясняется тот факт, что величины растворимости порошков кварца, измельченных с малыми добавками различных жидкостей (вода, ацетон, этиловый спирт, бензол и др.), практически не различаются между собой. Однако константа скорости растворения у них, естественно, разная (табл. 18). Прокаливание в этом случае удаляет продукты

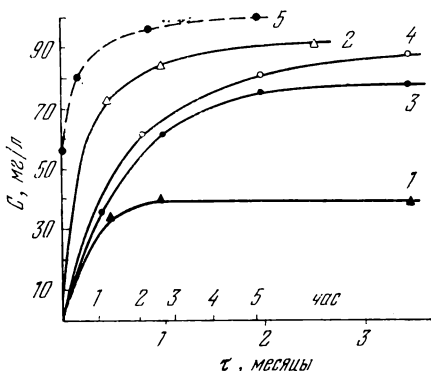


Рис. 73. Кинетика растворения измельченного кварца в зависимости от условий его термической обработки.

1 — продолжительность измельчения 30 мин с водой, 2 — то же, прокаленный при  $770^{\circ}\text{K}$  в течение 2 час, 3 и 4 — сухое измельчение, кварцисходный и прокаленный при  $770^{\circ}\text{K}$  в течение 2 час, 5 — изменение растворимости в зависимости от продолжительности (в часах) прокаливания при  $770^{\circ}\text{K}$ .

Т а б л и ц а 18

**Кинетика растворения порошков кварца (мг/100 мл), измельчавшихся 10 мин в эксцентриковой вибромельнице в присутствии малых добавок органических жидкостей (тв./жидк.=1:50)**

Вид добавок	Количество добавки, %	Продолжительность растворения, сутки			
		22	60	105	150
—	—	2,30	3,20	3,80	4,60
Вода	2	3,26	4,80	5,00	5,08
Ацетон	2	2,50	4,40	4,70	4,80
Этиловый спирт	2	3,14	3,40	5,40	5,4
Бензол	2	2,24	3,40	4,60	4,8
Дихлорэтан	2	1,76	3,40	4,90	5,16

диссоциации и значительно повышает растворимость кварца.

В результате измельчения кварца с большим количеством жидкости поверхность порошка, кроме продуктов диссоциации, покрыта, по-видимому, жидкой пленкой. Поэтому прокаливание при температуре не выше 900° К в этом случае наиболее эффективно. Так, обжиг кварца, полученного диспергированием в воде, при 770° К приводит к увеличению растворимости более чем в 2 раза, в то время как прокаливание кварца сухого помола увеличивает растворимость на 15% (рис. 73).

Прокаливание при температуре выше 1000° К независимо от чистоты поверхности вызывает снижение растворимости. Изменение удельной поверхности при прокаливании, по-видимому, не имеет при этом решающего значения, как это видно из сравнения удельных поверхностей песков мокрого и сухого помола (60 м<sup>2</sup>/г и 4 м<sup>2</sup>/г соответственно) и значений их растворимости по рис. 73.

Влияние способа и продолжительности измельчения на физико-химические свойства характерно не только для кварца. В ряде исследований (Фриш [225], Назер и Шольц [170, 226], Шрадер и Тецнер [227] и другие [228, 229]) показано, что измельчение весьма существенно изменяет характер многих технологических процессов с участием диспергированных материалов. В процессе спека-

ния, например, оказалось, как это видно из рис. 74, что прочность изделий из силиката алюминия резко различна для порошков, полученных в разных агрегатах. Различаются между собой и кривые изменения прочности керамики от продолжительности измельчения порошков.

Для кривых рис. 74, кроме зависимости от способа измельчения, самым примечательным является чередование

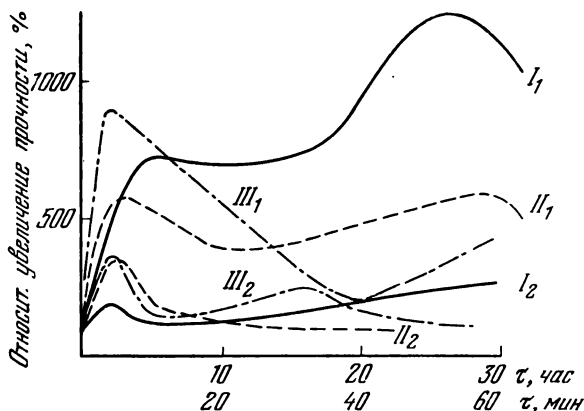


Рис. 74. Влияние измельчения шихты на прочность изделий из силиката алюминия [226].

*I* — необожженные спрессованные образцы, *2* — образцы обожжены при 1300° К, 2 час. *I* — струйная, *II* — вибрационная, *III* — планетарная мельницы.

роста и уменьшение прочности с увеличением его продолжительности. Подобный характер изменения свойств порошков наблюдается и в других случаях. Отмечено, например, периодическое изменение энтальпии и удельной поверхности поваренной соли и энтальпии окиси цинка при их измельчении (рис. 75). Периодичность зависимости физико-химических свойств твердых тел от продолжительности измельчения находит объяснение в свете полученных нами данных об энергетическом состоянии поверхностных слоев измельченных материалов. Можно полагать, что в самом акте разрушения при очень быстром снятии напряжений количество аккумулированной частицами энергии значительно превышает экспериментально измеренное. Диссипация энергии, сопровождающая релаксацию

напряжений и конфигурационных искажений в поверхностных слоях, происходит в результате многочисленных, но малых по величине, механических и тепловых воздействий. Механизм этого явления осложняется процессом образования и разрушения молекулярноплотных агрегатов, интенсивность которого определяется, в частности, энергетическим состоянием поверхностей.

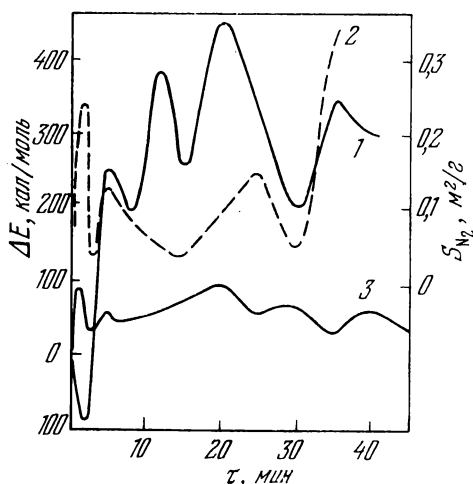


Рис. 75. Изменение энтальпии и удельной поверхности поваренной соли (1, 2) и энтальпии окиси цинка (3) при измельчении порошков [225].

Предложенная схема механизма активации позволяет ожидать, что активность материалов, получаемых при однократном или небольшом числе воздействий при их измельчении, будет выше, чем у равных по дисперсности порошков, испытывавших многократные воздействия. И действительно, наши опыты показали, что при равной дисперсности, например, клинкер, полученный измельчением в струйной мельнице, заметно активнее, чем полученный вибропомолом.

К сожалению, экспериментальные исследования этого очень интересного и практически важного эффекта еще недостаточно глубоки, а механизм его сложен. Поэтому

какое-либо обоснованное его аналитическое описание все еще не представляется возможным. Продолжение исследований позволит, вероятно, лучше понять, а в дальнейшем и полностью объяснить столь неожиданные свойства тонкоизмельченных твердых тел.

#### § 4. Особенности сорбции газов и паров на тонкоизмельченных порошках

Как было показано в гл. II и IV, сорбция паров на свежесформованных поверхностях является одним из самых действенных факторов в процессе измельчения. Физическая адсорбция паров используется в качестве эффективного способа измерения дисперсности порошков. В значительной мере сорбционные свойства поверхностей характеризуют их энергетическое и конфигурационное состояние, химическую и каталитическую активность. При измельчении удельные сорбционные характеристики твердых тел могут изменяться вследствие трех факторов: уменьшения размера частиц, их молекулярной агрегации и деструкции поверхностных слоев.

Было обнаружено [167], что адсорбция красителей на молотом кварце с размерами частиц 125—200 мкм заметно уменьшается после термической обработки порошка при температуре выше 600° К. Размеры частиц и, следовательно, их удельная поверхность в процессе такой обработки не изменились. К аналогичному эффекту приводит и удаление активного поверхностного слоя кислотной промывкой. И в этом случае уменьшение размеров частиц пренебрежимо мало. Таким образом было показано, что адсорбционная способность непосредственно связана с активностью поверхностных слоев.

Особенно чувствительна к состоянию поверхности адсорбция паров воды. Жданов [230] путем сравнения изотерм адсорбции воды на кварце, дробленном в вакууме, на силикагеле и на пористом стекле установил значительно более высокую удельную адсорбционную способность в первом случае. Из полученных им данных следует, что повторные изотермы паров воды на практически предельно гидратированной поверхности молотого кварца лежат значительно выше изотерм на других формах кремнезема. Следует отметить медленность процесса гидрата-



ции молотого кварца, что объясняется миграцией молекул воды с поверхностного слоя в более глубоко лежащие слои и узкие поры. Необходимо обратить внимание на тот факт, что во всех описанных выше случаях либо поверхностные слои частиц были аморфными в результате измельчения, либо сами образцы были получены в аморфном виде.

Различие в удельной адсорбционной способности, свойственное разным образцам кварца, зависит от условий его получения. Наиболее сильное влияние на ход изотерм адсорбции оказывает среда, в которой производят измельчение. Так, при помоле с малыми добавками воды удельная адсорбционная способность заметно возрастает. Способ механического дробления и величина поверхности также влияют на адсорбционную способность [231].

При измельчении кварца, как отмечалось, кроме уменьшения размеров частиц, происходит аморфизация его поверхностных слоев, энергетические свойства которых существенно зависят от способа измельчения. Представляется вероятным влияние особенностей строения поверхностных слоев и на адсорбционные характеристики. Между тем в большинстве исследований природа и строение поверхности и ее влияние на адсорбционные свойства не подвергались изучению.

Имеющиеся в литературе данные указывают на значительные расхождения в оценке величины степени гидратации и удельных изотерм сорбции воды на кварце. Этот факт объясняется либо влиянием глинистых примесей, либо наличием субмикроскопических трещин в кристаллах. Однако в ряде случаев такие расхождения можно объяснить эффектом агрегации частиц и аморфизацией их поверхности.

Для исключения влияния агрегации на особенности сорбции порошки были получены измельчением образца горного хрусталя с избытком воды [232]. Все образцы очищались от примесей железа. Измерения адсорбции паров воды и азота, а также определение в них структурной воды проводились в вакуумной объемной установке. Для оценки толщины аморфного слоя на частицах порошков применяли дифференциальный термический анализ, а для определения растворимости в воде — молибдатный метод. Результаты измерений представлены на рис. 76 и табл. 19.

Как видно из рис. 76, начальные участки первичных изотерм для всех образцов, прокаленных при  $473^\circ \text{K}$ , лежат значительно выше соответствующих обратимых изотерм, полученных после длительного выдерживания образцов в парах воды при  $P/P_s=1$  и температуре  $293^\circ \text{K}$  ( $20^\circ \text{C}$ ). Это происходит, по-видимому, вследствие наличия на поверхности частиц кварца центров, различающихся энергией связи с адсорбированными молекулами. При низкой температуре вакуумирования поверхность содержит еще много силанольных групп, в результате чего между ними могут возникать водородные связи. Это приводит к снижению энергии адсорбции и адсорбционной способности [233].

Величины необратимой адсорбции на кварце (табл. 19) значительно выше, чем у силикагелей, прокаленных при тех же температурах [233]. Из табл. 19 и рис. 76 следует, что степень гидратации поверхности и удельные величины начальной части изотерм адсорбции в одних и тех же условиях неодинаковы для разных образцов. Указанное расхождение в данном случае не может быть объяснено различным происхождением образцов и эффектом молекулярноплотной агрегации. Можно полагать на основании данных о влиянии измельчения на структуру твердых тел, что оно связано с различием в строении поверхности.

Уместно отметить, что степень гидратации единицы поверхности и адсорбционная способность уменьшаются

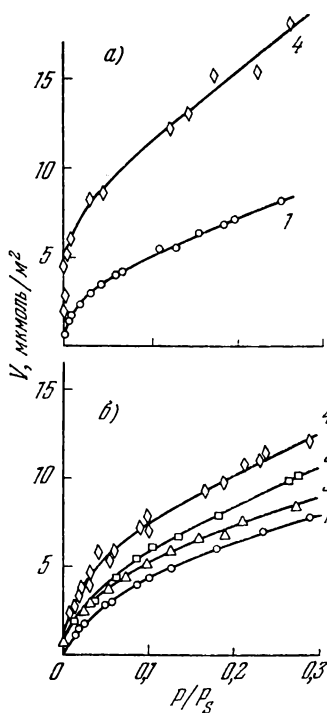


Рис. 76. Изотермы первичной (а) и обратимой (б) адсорбции паров воды на образцах кварца [232].

Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 19.

Т а б л и ц а 19

**Адсорбционные и структурные характеристики  
кварцевых порошков**

Обра- зец	S, м <sup>2</sup> /г	Содержа- ние аморф- ной фазы, %	Толщина аморфного слоя, Å	Необра- тимая ад- сорбция, мкмоль/м <sup>2</sup>	Температура прокали- вания, °К	Степень гид- ратации по- верхности, мкмоль/м <sup>2</sup>
1	50,8	50	45	0,7	473 573	5,8 5,3
2	53,0	45	39	0,9	473 573	6,7 5,4
3	31,7	28	40	1,7	473 573	9,9 7,4
4	2,4	10	190	—	473 573	12,4 8,2

с ростом дисперсности образцов, тогда как растворимость их увеличивается. Эти результаты согласуются между собой в том смысле, что оба указывают на меньшую энергию связи поверхностных атомов с подложкой. Поэтому зависимость сорбционной способности от дисперсности особенно заметна для дегидратированных образцов и уменьшается с ростом гидратации. Как будет показано далее, сорбция паров воды на полностью гидратированных дезагрегированных порошках не зависит от их происхождения.

Детальные расчеты степени гидратации поверхности на основе рассмотрения кристаллографических сечений идеального кристалла кварца были проведены Х. Зейфертом, Р. Булом и К. Зейфертом [234]. Однако использовать эти расчеты для порошков кварца затруднительно, поскольку неизвестно распределение поверхности частиц по их кристаллографическим сечениям. Полученные данные могут дать лишь представления о верхнем и нижнем пределах (при отсутствии термической обработки), в которых может лежать степень гидратации поверхности порошков кварца. Уточнение этих данных сделано Ждановым и Киселевым [235], исходя из предположения о некотором вероятном распределении поверхности частиц по их кристаллографическим сечениям.

Согласно современным представлениям поверхность кристалла, в принципе, нельзя рассматривать как ненару-

шенную структуру. Вейль [236], исходя из условий оптимальной экранировки  $\text{Si}^{+4}$  иона, указывает, что одним из путей понижения поверхностной энергии кристалла является деструкция его решетки, приводящая к лучшей экранировке катиона, причем в случае кремнезема перестройка поверхностных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  происходит таким образом, что на поверхности будут всегда находиться атомы кислорода. На относительно легкую подвижность тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в объеме указывает существование полиморфных превращений для кристаллического кремнезема, протекающих при сравнительно невысоких температурах. Перестройка тетраэдров  $\text{SiO}_4$  на поверхности будет облегаться их односторонней связью с объемом.

На основании исследований энергетического состояния деструктированных при измельчении слоев и адсорбционных измерений можно представить в некотором общем виде механизм изменения адсорбционной способности порошков при их измельчении. Более высокая их адсорбционная способность и степень гидратации поверхности свидетельствуют о том, что на поверхности раскола образуются активные центры, плотность которых значительно выше, чем на поверхности силикагеля. По мере измельчения — роста удельной поверхности — содержание в порошке частиц, поверхность которых подвергалась многократным механическим воздействиям, все увеличивается. Поверхностные слои становятся, как было показано выше, все менее плотными, а степень деструкции в них стремится к величине, равновесной для данных условий. В результате этого поверхностная энергия уменьшается, что естественно приводит к уменьшению адсорбционной способности и к росту активности (растворимости и др.) порошков. К этому же следует добавить, что слабые механические воздействия, надо полагать, как и тепловые, способствуют рекомбинации активных центров, образованных в процессе раскола твердых тел. Вклад энергии аморфизации и дефектов структуры в общий баланс поверхностной энергии значителен. Так, если считать для кварца  $\sigma \approx 1000 \text{ эрг/см}^2$  и отнести ее только к верхнему слою атомов, то молярная свободная энергия поверхности составит  $\sim 60 \text{ кдж}$ . Нижняя же граница суммарной энергии аморфизации и дефектов кварца, как показано из опытов по спеканию и растворимости, близка к  $15\text{—}20 \text{ кдж/моль}$ . Хотя

данные расчеты сделаны со значительной мерой произвольности в допущениях, они тем не менее указывают на немаловажность энергии деструкции решетки в общем балансе свободной энергии поверхности.

Обнаруженное в процессах измельчения явление молекулярноплотной агрегации, как описано выше, приводит к уменьшению в несколько раз величин адсорбции азота при азотной температуре. С целью изучения этого явления, а также для определения возможности применения адсорбционных методов для измерения дисперсности порошков представлялось целесообразным рассмотреть влияние молекулярноплотной агрегации на адсорбционные свойства твердых тел по отношению не только к азоту, но и к другим адсорбатам. Особенно важно было установить, в какой мере агрегация частиц скажется на сорбции паров воды. Размеры молекул и специфика сорбции воды и азота существенно различны.

Сорбционные свойства единицы поверхности кварца по отношению к парам воды неоднократно изучались. Сопоставление полученных результатов, проведенное для теплот адсорбции паров воды и для теплот смачивания водой, указывает на сильную зависимость перечисленных величин от дисперсности и метода диспергирования. Причину такой зависимости «абсолютных» изотерм адсорбции паров воды объясняют иногда наличием в некоторых природных образцах кварца «субмикроскопических» трещин, доступных для молекул воды, но недоступных для молекул азота [230]. Последнее приводит к заниженным значениям удельной поверхности, определенной из изотермы адсорбции азота, и, следовательно, к завышенным «абсолютным» величинам адсорбции паров воды. Такое объяснение кажется маловероятным, поскольку в процессе тонкого измельчения раскол частиц кварца происходит именно по таким микротрещинам, являющимся наиболее слабыми местами, и, следовательно, диспергирование способствует уменьшению различий в пористости порошков различного происхождения. Никаких экспериментальных подтверждений наличия ультрапор в исследованных образцах не приводится.

Для изучения влияния агрегации частиц кварца на его адсорбционные свойства по отношению к парам воды в данной работе были использованы два образца кварца. Пер-

вый образец был получен помолом кристаллического кварца с избытком воды в эксцентриковой вибромельнице и имел удельную поверхность по Брунауэру, Эмметту и Теллеру  $53 \text{ м}^2/\text{г}$ . Второй образец был получен путем дальнейшего помола хорошо просушенного образца в течение 16 мин, что привело к уменьшению его удельной поверхности до  $35 \text{ м}^2/\text{г}$ . Оба образца кварца очищались

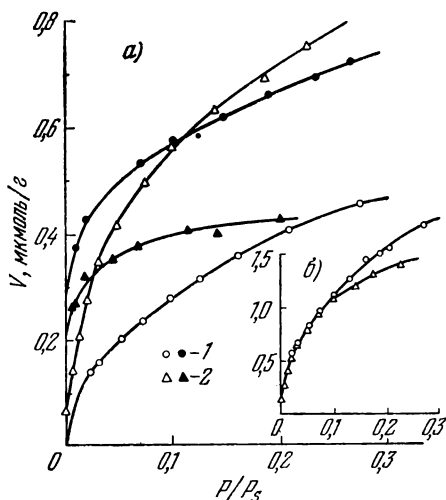


Рис. 77. Изотермы адсорбции паров воды (белые значки) и азота (черные значки), отнесенные к весу адсорбента (а) и к содержанию структурной воды (б).

1 — на образце кварца, измельченном в воде, 2 — на том же образце, агрегированном сухим доломом.

от примеси железа и его окислов обработкой соляной кислотой с последующим пропусканием через хроматографическую колонку, заполненную катионитом. Измерение адсорбции паров воды и азота производилось в объемной установке. Количество структурной воды в образцах определяли по объему паров воды, выделившихся при прокаливании от  $600$  до  $1400^\circ \text{ К}$ . Удельная поверхность рассчитывалась по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера из изотермы низкотемпературной адсорбции азота.

На рис. 77 представлены обратимые ветви изотермы адсорбции паров воды и азота на обоих образцах, расчи-

танные на 1 г адсорбента. Изотерма адсорбции паров воды на агрегированном образце идет значительно ниже, чем для исходного образца. В соответствии с этим в процессе дальнейшего помола сухого порошка его удельная поверхность по азоту уменьшилась примерно в 1,5 раза за счет агрегации частиц. Изотерма же паров воды на агрегированном образце, наоборот, идет выше, чем на неагрегированном. Эти опыты показывают, что в результате агрегации частиц в процессе измельчения адсорбционные свойства кварца изменяются неодинаково по отношению к адсорбции воды и азота.

Учитывая, что размеры молекул азота и воды значительно различаются между собой, этот результат можно приписать лучшему проникновению молекул воды в узкие поры агрегированного образца по обычному механизму поверхностной миграции. Увеличение на нем удельного количества адсорбционной воды (по сравнению с неагрегированным образцом) объясняется значительным увеличением истинной поверхности во время дополнительного помола.

Агрегация частиц кварца приводит, следовательно, к заниженным значениям истинной удельной поверхности, вычисленной из изотерм адсорбции азота. Совершенно ясно, что если, исходя из определенных таким путем величин удельной поверхности, рассчитать абсолютные изотермы адсорбции и степень гидратации поверхности, то расхождение в степени гидратации поверхности агрегированных и дезагрегированных образцов может быть весьма значительным (рис. 78). Отсутствие в ряде исследований на кварце данных об условиях помола и неучет эффекта агрегации, который приводит к занижению значений удельной поверхности, измеренной по методу адсорбции азота, не позволяют сопоставлять между собой рассчитанные в этих работах удельные величины адсорбции и теплоты смачивания. Возможно, что агрегация и является одной из причин расхождения как адсорбционных, так и энергетических величин, полученных в разных исследованиях. Из рис. 78 видно, что абсолютные изотермы адсорбции при условии пренебрежения эффектом агрегации приводят к выводу о совершенно различной плотности адсорбированных паров воды при одних и тех же  $P/P_s$  на образцах кварца, измельчен-

ном в воде и принудительно агрегированном сухим домолом.

Интересно было сравнить доступность пор в агрегированном образце кварца для молекул воды в эффектах адсорбции и гидратации. С этой целью величины адсорбции воды на агрегированном и дезагрегированном образцах были отнесены к количеству структурной воды. Как видно из рис. 77, в начальной области до  $P/P_s = 0,1$  изотермы совпадают. Это свидетельствует в пользу того, что вся поверхность, содержащая структурную воду, доступна адсорбирующимся молекулам воды. Дальнейшее расхождение изотерм, по-видимому, связано с неодинаковой концентрацией и топографией ОН-групп на поверхности, что и начинает сказываться при более высоких  $P/P_s$ .

Однако не вся первичная поверхность агрегированных тонкомолотых материалов доступна адсорбции паров воды. Из данных, приведенных на рис. 79 и 80, видно, что доступность внутренней поверхности агрегатов молекулам воды определяется во многом условиями измельчения, в частности, добавками поверхностно-активных веществ, и его длительностью. Адсорбционная способность к парам воды единицы поверхности адсорбента (измеренной по адсорбции азота) при дополнительном сухом помолу всегда увеличивается, тогда как величина адсорбции воды на единицу веса адсорбента может уменьшаться.

Контрольные опыты показали, что обработка порошков кварца поверхностно-активными веществами без существенного изменения его удельной поверхности не влияет заметным образом на величину адсорбции воды. Разрушение агрегатов кратковременным домолом материала с водой приводит к резкому увеличению его удельной поверхности, измеряемой методом Брунауэра, Эмметта и

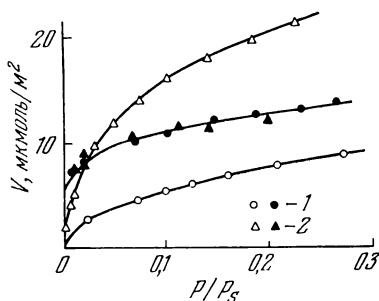


Рис. 78. Абсолютные изотермы адсорбции паров воды (белые значки) и азота (черные значки).

1 — на кварце, измельченном в воде, 2 — на том же образце, агрегированном сухим домолом.



Теллера ( $N_2$ ). В результате дезагрегации величины адсорбции воды на единицу веса адсорбента значительно увеличиваются. При этом удельные (отнесенные к единице поверхности дезагрегированных порошков) изотермы адсорбции воды на образцах, молотившихся в различных условиях, после дезагрегации их становятся весьма близкими

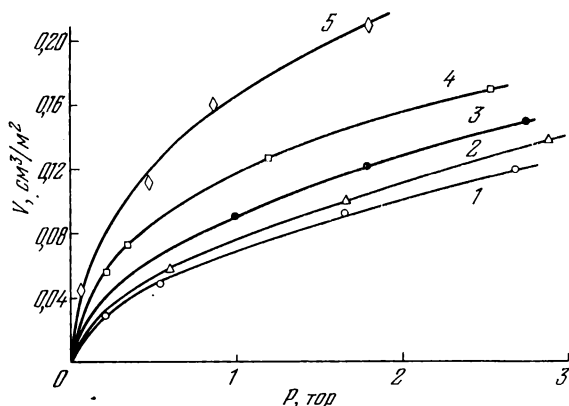


Рис. 79. Изотермы адсорбции паров воды при 293° К единицей поверхности кварца.

1 — измельчение 10 мин без добавок,  $S=11,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2—4 мин с 4% обезвоженного этилового спирта,  $S=9,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 3—4 мин без добавок,  $S=5,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 4—10 мин с 4% спирта,  $S=15,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 5—10 мин с 2% спирта и 2% воды,  $S=16,3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

друг к другу (рис. 80). На этом основании можно, по-видимому, полагать, что доступность поверхности дезагрегированных порошков в эффектах адсорбции воды и азота соответственно при 293 и 78° К одинакова, и измерения методом Брунауэра, Эмметта и Теллера ( $N_2$ ) правильно отражают величину их истинной дисперсности. В других же случаях образование агрегатов не позволяет определить дисперсность первичных частиц ни по адсорбции воды, ни по адсорбции азота.

Другие адсорбаты, такие, как водород и углекислый газ, обладают заметно меньшей, чем пары воды, но большей, чем пары азота, способностью проникать в поры агрегатов. Дополнительный помол кварцевого порошка приводит к уменьшению удельной (на единицу веса адсорбента) адсорбции газов, однако величины адсорбции

$\text{CO}_2$  при  $293^\circ \text{K}$  и  $\text{H}_2$  при  $78^\circ \text{K}$  на единицу площади поверхности, как следует из рис. 81, заметно повышаются. Таким образом, физическое уменьшение поверхности твердых тел при их помоле является общим для многих адсорбатов.

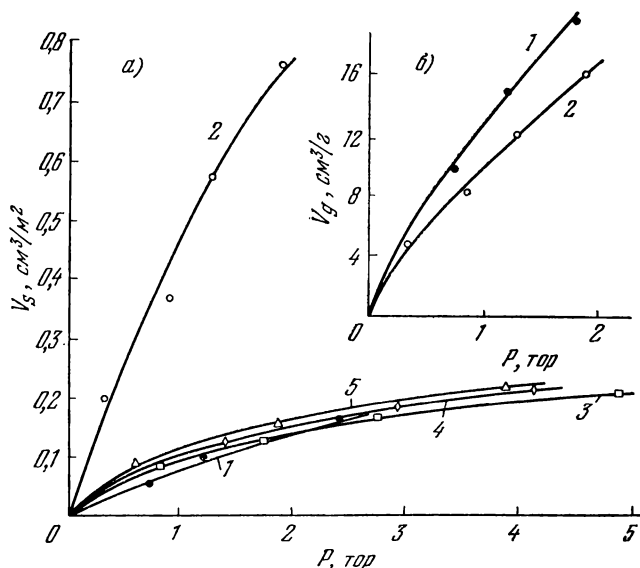


Рис. 80. Изотермы адсорбции паров воды при  $293^\circ \text{K}$  единицей поверхности (а) и единицей массы порошка кварца (б).

1 — кварц исходный,  $S=49 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2 — домолотый,  $S=7 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 3, 4, 5 — дезагрегированные порошки, измельченные 10 мин, 3 — с 4% обезвоженного этилового спирта,  $S=42,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , 4 — без добавок,  $S=26,4 \text{ м}^2/\text{г}$ , 5 — с 2% спирта и 2% воды,  $S=46,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Сравнение изотерм адсорбции  $\text{CO}_2$  при  $233^\circ \text{K}$  и  $\text{CO}_2$  при  $195^\circ \text{K}$  (рис. 81) на агрегированном (домолотом) и неагрегированном (исходном) порошках кварца показывает, что расхождение изотерм  $\text{CO}_2$  при  $195^\circ \text{K}$  на этих образцах заметно меньше, чем при  $273^\circ \text{K}$ . Эти данные позволяют полагать, что с повышением температуры имеет место некоторое увеличение способности адсорбированных молекул проникать в ультрапоры агрегатов. Опыты показывают, что адсорбция и последующая десорбция воды, азота, углекислого газа и водорода

(десорбция при 470° K) не влияют заметным образом на измеряемую методом Брунауэра, Эмметта и Теллера удельную поверхность. Следовательно, заполнение как при низких (195 и 78° K), так и при сравнительно высоких температурах (273 и 293° K) части ультрапор адсорбированными

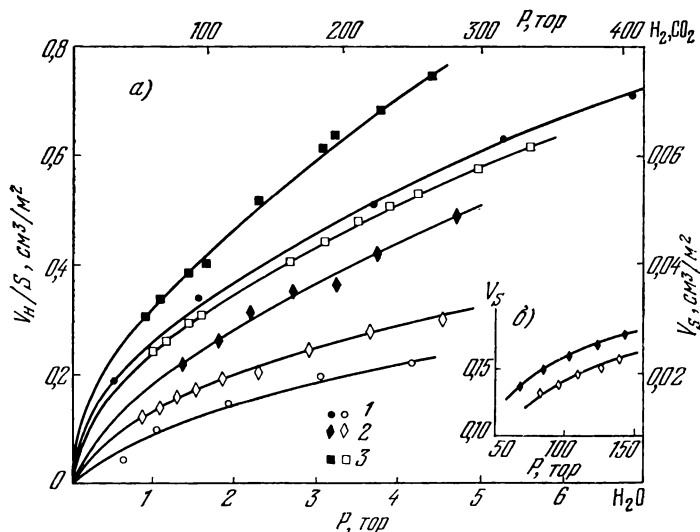


Рис. 81. Изотермы адсорбции единицей поверхности агрегированного ( $S=17 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (черные значки) и неагрегированного ( $S=77 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (светлые значки) кварца.

а) 1 — пары воды при 293° K, 2 — углекислый газ при 273° K, 3 — водород при 78° K; б) углекислый газ при 195° K.

парами не приводит к разрушению агрегатов. Расхождение изотерм паров  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на агрегированном и неагрегированном порошках обусловлено, по-видимому, различной способностью их молекул проникать в ультрапоры, размеры которых соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. С этой точки зрения становится понятной сравнительно более высокая способность воды адсорбироваться в ультрапорах. По-видимому, молекулы воды на поверхностях твердых тел диссоциируют и мигрируют в виде ионов, размеры которых очень малы. Миграция молекул воды по поверхности облегчается возможностью обмена иона кислорода молекулы воды и иона

кислорода решетки твердого тела. Процесс обмена существенно облегчается механической обработкой, в результате которой поверхностные слои твердых тел разрушаются и в них создается много дефектов: дислокаций, вакантных узлов и других.

Таким образом, данные по измерению адсорбции различных паров на тонкомолотых порошках показывают, что адсорбционные методы не позволяют получать истинные значения удельной поверхности высокодисперсных материалов. Аналогичные трудности возникают и при определении дисперсности цеолитов. Общим для этих случаев является наличие пор, размеры которых сравнимы с размерами молекул адсорбата или меньше их. Наилучшим приближением к истинной поверхности могут служить, по-видимому, поверхности тонкомолотых порошков, дезагрегированных путем домола в воде.

## Г Л А В А VI

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СВЕЖЕОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В гл. V было показано, что высокая реакционная адсорбционная способность тонкоизмельченных порошков обусловлена, в основном, деструкцией поверхностных слоев, что приводит к значительному снижению энергии активации ряда процессов с их участием. Однако в представленных исследованиях самый верхний слой атомов в том состоянии, в котором он находится в момент времени непосредственно после разрушения частицы, не подвергался рассмотрению.

Действительно, по условиям получения порошков этот слой к началу эксперимента успевал сорбировать из газовой фазы различные пары, и поэтому наиболее активные центры на нем оказывались подавленными. Кроме того, по условиям проведения опытов, в которых изучалась реакционная способность, вклад верхних поверхностных слоев атомов в измеряемые величины был достаточно мал. Исследование особенностей физико-химических свойств свежееобразованного поверхностного слоя естественнее всего было вести непосредственно в процессе измельчения.

Для этой цели были использованы адсорбционные данные, а также результаты взаимодействия свежееобразованных поверхностей твердых тел с парами, жидкостями или другими твердыми тонкоизмельченными материалами.

## § 1. Сорбция газов в процессе измельчения порошков

Специфика строения образованных при измельчении поверхностей, как показано выше, заключается, в основном, в разупорядоченности поверхностных слоев, обладающих значительным избытком по сравнению с нормой свободной энергии. Локализация поверхностных атомов в необычных положениях приводит к изменению в них распределения электронов [236]. Свежеобразованные механическим измельчением поверхности твердых тел существенно отличаются по своим свойствам от всех других их модификаций, получаемых термическим или химическим путем. По ряду признаков их структура подобна той, что достигается обработкой твердых тел облучением в реакторах, следствием которого является также конфигурационное изменение состояния поверхностных атомов [237].

Сорбция на свежеобразованных поверхностях существенно отличается от сорбции на чистых, обезгаженных тепловой обработкой и вакуумированием поверхностях твердых тел. Термическая обработка при вакуумировании, проводимая для удаления сорбированного газа, приводит к рассасыванию поверхностных дефектов — к возвращению атомов в обычное устойчивое состояние. Поэтому исследование сорбционных свойств свежеобразованных поверхностей предусматривает необходимость предотвращения соприкосновения порошков со средой вне измерительной системы. Более того, даже в обычных условиях возможен переход возбужденных механической обработкой атомов в состояние с меньшим уровнем свободной энергии.

Впервые задача изучения особенностей сорбции на свежеобразованных поверхностях неорганических материалов была поставлена в работах Зарифьянца, Киселева и Федорова [238, 239]. Ими исследована сорбция кислорода, паров воды, окиси азота, водорода и некоторых углеводородов на поверхности свежего раскола графита. Графит измельчался в атмосфере аргона и транспортировался из мельницы в установку без соприкосновения с воздухом. В случае адсорбции окиси азота графит измельчался в вакууме. Были измерены кинетика и величина

химической и физической сорбции кислорода, а также дифференциальные теплоты сорбции.

Количество ( $Q$ ) необратимо адсорбированного кислорода на графите, измельченном в атмосфере аргона, оказалось равным  $\sim 2$  мкмоль/ $\text{м}^2$  (рис. 82) [238], что составляет около 0,2 моля на моль и на порядок выше величины хемосорбции кислорода на графитированных сажах. Теплота хемосорбции кислорода в начале заполнения составляет

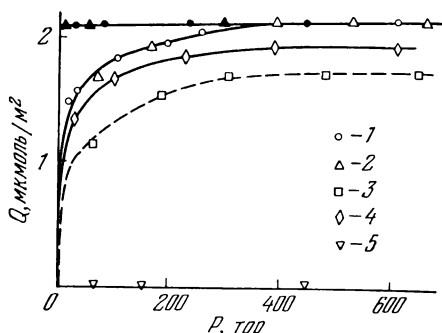


Рис. 82. Удельные изотермы химической сорбции кислорода [238].

На поверхности графита — 1 ( $S=275 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и 2 ( $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ ), неокисленного прокаленного — 3 и 4 ( $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 50 час при  $300^\circ \text{C}$  и 24 час при  $800^\circ \text{C}$ ), окисленного — 5 ( $S=400 \text{ м}^2/\text{г}$ ); черные значки — десорбция.

$\sim 460 \text{ кДж/моль}$ , что несколько выше теплоты хемосорбции кислорода на активных углях ( $\sim 418 \text{ кДж/моль}$ ). По мере заполнения теплота сорбции резко падает, уменьшаясь более чем вдвое, а затем уменьшается довольно медленно. Величина хемосорбции в молях на единицу площади зависит от способа механической обработки порошка. Она значительно ниже для образцов, полученных измельчением в малонапряженной стеклянной мельнице.

В начальной стадии хемосорбции равновесие устанавливается довольно быстро (за 40 мин), что указывает на низкую энергию активации процесса. Однако вычислить ее величину из данных по кинетике не удалось. Во всяком случае она значительно ниже энергии связи в молекуле кислорода ( $\sim 460 \text{ кДж/моль}$ ). Теплота сорбции паров воды на окисленной и свежей поверхности графита при комнатной температуре в начальной области около

117 кдж/моль, что значительно выше теплоты физической сорбции паров воды, равной 45—50 кдж/моль. Хемосорбция кислорода на гидратированной поверхности уменьшается вдвое по сравнению со свежей. Величина необратимой сорбции воды составляет около 1 мкмоль/м<sup>2</sup>. Дифференциальные теплоты сорбции воды на окисленном и гидратированном образце близки к 40 кдж/моль, а на неокисленном, но гидратированном — к 45 кдж/моль. Теплота сорбции кислорода на гидратированном образце в начальной области ~ 355 кдж/моль.

Характерно, что при низких температурах (78—200° К) наблюдается обратимая, но с хорошо выраженной петлей гистерезиса сорбция кислорода. При 200° К и более низких температурах имеет место существенная разница в величине сорбции на окисленном и неокисленном образцах. Граница хемосорбции находится между 230 и 200° К. Начальные теплоты хемосорбции зависят от температуры процесса. Калориметрические данные свидетельствуют о многообразии типов химической связи кислорода и водорода на поверхности графита. Количественный вклад каждого типа связи может быть оценен на основании численных данных для каждого этапа сорбции.

Для выяснения природы активных центров на поверхности графита Зарифьянц и Киселев применили сорбцию окиси азота, молекула которой (NO) обладает неспаренным спином и, следовательно, весьма реакционноспособна. Молекулярная окись азота сильно парамагнитна, а соединения, включающие окись азота, диамагнитны. Изотерма сорбции окиси азота, как и в случае кислорода, характеризуется вертикальным участком (до 3 мкмоль/м<sup>2</sup>) и полной необратимой сорбцией (до 4,8 мкмоль/м<sup>2</sup>). Магнитные измерения показывают, что вся необратимо сорбированная окись азота связывается химически (с потерей парамагнетизма). Калориметрическими измерениями определена энергия связи, оказавшаяся в начальной области заполнения близкой к 210 кдж/моль (вертикальный участок сорбционной изотермы). Как и в случае кислорода, имеет место равновесная, но частично необратимая сорбция на поверхности графита.

На основании исследований процесса сорбции кислорода, окиси азота, а также атомного и молекулярного



водорода [240] удалось установить природу центров на поверхности графита, на которых происходит хемосорбция газов. Отмечено наличие активных точек двух типов. Одни из них вызваны разрывом регулярности графитовой решетки, другие — свободными связями угловых атомов углерода, находящимися в двухвалентном синглетном состоянии.

Хемосорбция кислорода и водорода при  $\sim 300^\circ \text{K}$  происходит на угловых атомах, измеренная концентрация которых составляет  $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Свободные радикалы на образце графита, измельченном при комнатной температуре, не обнаружены. В дальнейшем на основании сорбционных измерений, а также исследований электрофизических свойств порошков было показано, что на поверхности измельченных порошков образуются дополнительные уровни Тамма — Шокли.

В наших опытах к барабану герметично закрытой вибрационной мельницы присоединялся манометр с некоторой известной емкостью, наполняемой исследуемым газом до атмосферного давления. Количество сорбированного в процессе измельчения газа измерялось по уменьшению давления при комнатной температуре. Из-за нагревания порошков при измельчении такая постановка опытов, при которой измерительная система соединена с помольной камерой, не позволяет соблюсти чистые условия по температуре и вследствие этого проигрывает в точности измерений кинетики сорбции. Однако она дает возможность наблюдать порошки непосредственно в момент образования поверхности, что, как будет видно из дальнейшего, окупает этот недостаток.

В качестве адсорбатов были выбраны очень инертные в химическом отношении газы — аргон и молекулярный азот. Сколько-нибудь значительного взаимодействия этих газов в обычных условиях с твердыми, жидкими или газообразными материалами ранее не наблюдалось. Известен только факт химического усвоения атмосферного азота почвенными бактериями и другими микроорганизмами. Однако механизм этого явления, которое все еще не удастся воспроизвести в лабораторных условиях, остается неизвестным. Соединения аргона, как и других благородных газов, могут быть получены при некоторых особых условиях. При этом соединения аргона даже с азотом

оказываются крайне неустойчивыми и легко распадающимися [241, 242].

Во всех опытах исходные измельчаемые материалы тщательно высушивались или прокаливались, когда это было возможно. Барабаны мельницы с мелющими шарами также тщательно высушивались, герметизировались вместе с материалом и многократно промывались исследуемым газом. Измельчение велось в условиях, исключающих значительное нагревание в процессе измельчения. Изучалось взаимодействие азота и аргона со свежееобразованной поверхностью графита, различных образцов черных саж, кварца, корунда, кальцита, кремния, электролитического железа и некоторых других минералов и их смесей.

В атмосфере того газа, в котором они измельчались, порошки выгружались из мельницы и помещались в кварцевую ампулу объемной установки. Кварцевая ампула нагревалась до  $1400^{\circ}\text{K}$ . Выделяемые при этом газы собирались в предварительно вакуумированной установке, и давление их, равновесное при установившейся температуре, измерялось.

В результате проведенных опытов было обнаружено значительное поглощение инертных газов свежееобразованными поверхностями твердых тел при температурах, близких к  $300^{\circ}\text{K}$ . Это необычное явление отличается следующими особенностями.

Азот сорбируется при измельчении всех изученных минералов, причем количество сорбируемого газа пропорционально интенсивности измельчения. Сорбция азота наиболее значительна на графите, измельчение которого в сухом газе происходит легче, чем других твердых тел, и меньше — на кремнии, кварце и кальците. Сорбция азота графитом приблизительно в два-три раза превосходит сорбцию на нем аргона (рис. 83), а кварцем — в 5 раз. Объем сорбированного азота и аргона на графите и кварце растет практически пропорционально продолжительности их измельчения, причем пропорциональность сохраняется и в той области, где измеренная методом Брунауэра, Эмметта и Теллера удельная поверхность перестает расти. Прекращение роста дисперсности вызвано недостаточностью создаваемых измельчителем для разрушения частиц напряжений, в результате (как показано в гл. III) роста затрат энергии на предельное пластическое деформирова-

ние. Полученные данные показывают, что концентрация центров, на которых происходит сорбция азота и аргона при комнатной температуре, увеличивается при деструкции кристаллической решетки твердых тел.

Концентрация азота на поверхностях при длительном измельчении ( $\sim 30$  мин) достигала 0,2 емкости насыщенного монослоя низкотемпературной ( $78^\circ \text{K}$ ) адсорбции

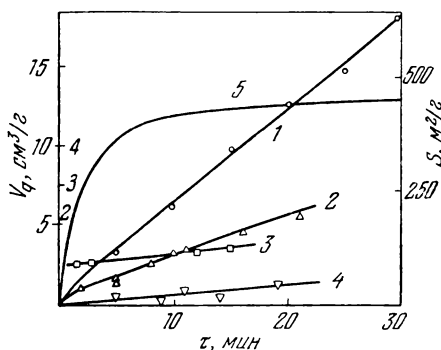


Рис. 83. Кинетика сорбции азота и аргона свежееобразованными поверхностями твердых тел.

1 и 2 — азот и аргон на графите (первая левая шкала), 3 и 4 — азот на кремнии и кварце, (вторая левая шкала), 5 — удельная поверхность графита (правая шкала).

азота, измеряемой по окончании десорбции после предварительного вакуумирования образцов. В случае графита количество сорбированного азота составляло до  $30 \text{ мг/г}$ , т. е. до 3% его веса, а аргона — 1,5—2%. В области пропорционального роста поверхности и сорбции при измельчении твердых тел (начальный участок кривых рис. 83) концентрация активных центров примерно в 2 раза меньше. Замена стальных шаров мельницы на керамические, твердосплавные или титановые не изменяет существенным образом указанных соотношений. Специально было показано, что продукты износа мелющих тел не сорбируют в заметных количествах азот и аргон, хотя в случае стальных и твердосплавных шаров кислород воздуха поглощается ими в заметном количестве.

Сорбция при постоянной температуре азота графитом, корундом, кварцем, кремнием и аргона графитом и сажей

происходит необратимо. При нагревании же вакуумированных порошков в кварцевой ампуле объемной установки выделение сорбированных газов начинается примерно с  $473^\circ\text{K}$  и продолжается до температуры выше  $1400^\circ\text{K}$  (рис. 84). Обратная сорбция неконденсируемых при  $78^\circ\text{K}$  газов после нагревания до любой температуры не имеет места.

Объем выделенного при нагревании газа превосходит объем сорбированного газа — как азота, так и аргона. Частично это различие обусловлено, видимо, разложением на поверхности графита следов воды и последующим образованием и выделением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при нагревании. Возможно также дополнительное поглощение изучаемого газа при манипуляциях с образцами. Однако сравнение выделения газов с графита, измельченного в атмосфере аргона и в атмосфере азота, показывает, что при одинаковой влажности исходных образцов и при близких величинах их удельных поверхностей выделение  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  не может полностью обусловить разницу между объемами сорбированного и выделенного при нагревании газа. Этот избыток можно объяснить распадом на поверхности графита части молекул азота и образованием с последующим выделением при нагревании молекул и радикалов типа  $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Наличие подобного рода соединений обнаруживается в десорбированном газе методом инфракрасной спектроскопии. (Линии поглощения  $2202$  и  $2158\text{ см}^{-1}$ ).

Сорбция азота на образцах кварца происходит активнее, если измельчение вести в присутствии небольших количеств жидкости ( $\sim 1\%$ ). Это можно объяснить

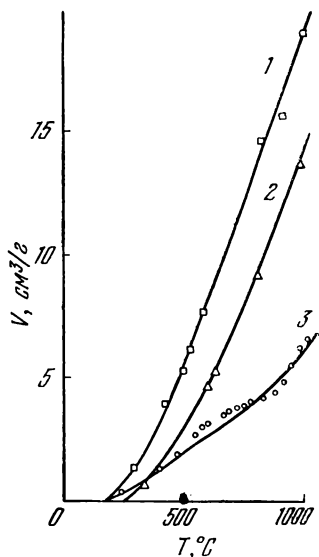


Рис. 84. Выделение газов при нагревании графита, измельченного в азоте (1 и 2) и в аргоне (3).

2 — неконденсируемый при  $78^\circ\text{K}$  газ.

как увеличением интенсивности диспергирования, так и образованием дополнительных активных центров за счет распада жидкости на поверхности измельчаемого порошка (в случае добавок бензола и других органических жидкостей).

Полученные данные позволяют сделать вывод о наблюдении неизвестного ранее явления поглощения химически инертных газов свежееобразованными поверхностями твердых материалов при обычном давлении и температуре. Молекулы газа образуют прочные соединения, энергия которых на основе термических данных может быть оценена в 200—400 *кдж/моль*.

Поскольку поглощение газов наблюдается непосредственно в процессе разрушения твердых тел, т. е. в процессе образования новой поверхности, оно было отнесено к поверхностной сорбции. Это не исключает, однако, возможности некоторого объемного поглощения газов в случае графита и саж, которые способны набухать в атмосфере кислорода [43]. Менее вероятно объемное поглощение в условиях наших опытов азота и аргона кремнеземом и металлами. Известно также, что, в отличие от молекул воды, молекулы азота в обычных условиях не проникают в межплоскостное пространство графита [243].

При малом заполнении сорбция происходит и после окончания измельчения. Для количественного изучения этого эффекта последействия графит измельчали в вакууме, и по прошествии заданного промежутка времени после окончания помола в барабаны пускали исследуемые газы при атмосферном давлении. Объем поглощенного газа определяли по убыли давления.

Результаты опытов, представленные на рис. 85 и 86, показывают, что сорбция азота и аргона происходит значительное время после окончания измельчения. Следовательно, эта сорбция не вызвана появлением «горячих точек» по Боудену, время жизни которых можно оценить долями секунды (особенно в обладающем высокой теплопроводностью графите). На том же основании объяснение этого явления «магма-плазменной» моделью также следует отвергнуть.

Наведенная при измельчении активность графита, как следует из данных рис. 85 и 86, при комнатной тем-

пературе спадает во времени примерно по экспоненциальному закону, причем кинетика сорбции обладает той особенностью, что при непродолжительном периоде времени, отделяющем момент конца измельчения и пуска газов, в первые секунды после их пуска имеет место особенно интенсивное поглощение. В результате кривые экстраполируются к оси ординат, отсекая на ней отрезки, равные значению сорбции в начальный момент. В дальнейшем поглощение происходит сравнительно медленно. Насыщение достигается примерно за 70—80 мин. Кривые кинетики сорбции на графите, длительно выдержанном в вакууме, экстраполируются в начало координат.

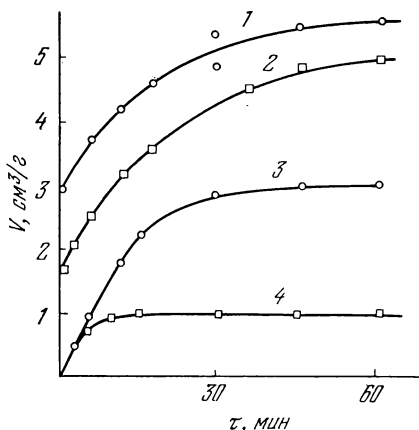


Рис. 85. Кинетика сорбции азота и аргона измельченным графитом.

1 и 3 — азот, 2 и 4 — аргон. Время выдержки в вакууме после окончания измельчения; 1 — 15 мин, 2 — 0, 3 — 30 мин, 4 — 60 мин.

Составляющая сорбции, измеряемая отрезками на оси ординат, полученными экстраполяцией кинетических кривых (будем называть ее «мгновенной» сорбцией) уменьшается с продолжительностью выдержки свежеизмельченного графита в вакууме значительно быстрее ее установившегося значения. Так, периоды полураспада сорбционной активности по квазиустановившимся (сорбция за 1 час по кинетическим кривым) значениям для азота и аргона соответственно равны ~15 и ~30 мин, а ее мгновенная составляющая для азота ~10 мин, для аргона ~7 мин. При нулевой выдержке графита в вакууме доля сорбции азота за счет мгновенной составляющей равна ~70%, а аргона ~30% объема насыщения.

Путем простого вычитания из установившихся объемов сорбции соответствующих значений мгновенной составляющей получены кинетики «медленной» сорбции и ее зависимость от длительности выдержки графита в вакууме

после измельчения. Как следует из рис. 86, объемы медленной сорбции примерно одинаковы для азота и аргона, а период полураспада активности, ее вызывающей, близок к 60 мин.

Компонента активности, вызывающая мгновенную сорбцию и быстро убывающая во времени, связана, можно полагать, с процессами на поверхности частиц, тогда

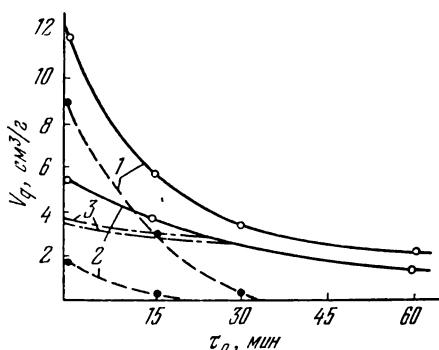


Рис. 86. Зависимость удельного объема сорбированных газов ( $V_q$ ) от продолжительности выдержки графита в вакууме после окончания измельчения  $\tau_0$ .

Сплошные кривые — квазиравновесная сорбция (сорбция за 1 час), штриховые — мгновенная сорбция, 1 — азот, 2 — аргон, двойная линия, 3 — разность квазиравновесной и мгновенной сорбции для азота и аргона.

как медленная — с миграцией возбуждений из внутренних слоев к поверхности. Значительное время жизни возбужденных состояний позволяет их приписать квантовым электронным переходам. Поскольку число соседей возбужденного атома на поверхности меньше, чем в объеме, возбуждение реализуется в форме высвечивания электрона или энергичного  $\gamma$ -кванта.

Можно также полагать, что поверхностью частиц захватываются только те молекулы, которые были предварительно активизированы в результате взаимодействия с высвеченным электроном или  $\gamma$ -квантом. Это предположение согласуется с ростом объема сорбции с давлением газа (рис. 87). С увеличением плотности газа растет вероятность активизации его молекул или атомов вблизи поверх-

ности и в адсорбированном состоянии и, вследствие этого, — их захват. Обычный процесс хемосорбции от давления газа не зависит.

Наблюдаемая здесь сорбция газов не обусловлена их обычным растворением. Это положение подтверждает тот факт, что кинетические размеры молекул азота, аргона и углекислого газа находятся между собой в соотношении, обратном измеренным объемам их поглощения.

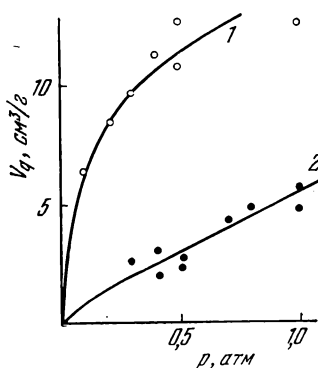


Рис. 87. Зависимость равновесной сорбции от давления газов.

1 — азот, 2 — аргон.

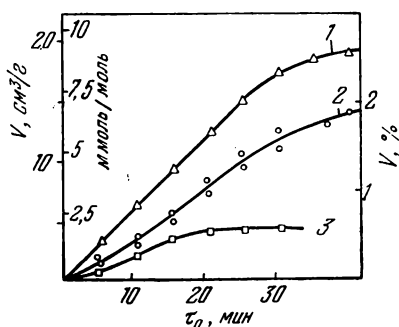


Рис. 88. Влияние продолжительности измельчения графита на удельный объем сорбции углекислого газа (1), азота (2), аргона (3) (в  $\text{см}^3/\text{г}$  графита, в миллимолях на моль графита и процентах от веса графита).

Порядок сорбционной способности, совпадающий с порядком химической активности, имеет место не только при измельчении графита (рис. 88), но и других твердых тел — кремния, кварца, кальцита. Вместе с тем, как известно, для радиационной активизации аргона требуются значительно более высокие энергии, чем для азота и углекислоты. Вследствие этого объемы сорбции аргона при прочих равных условиях меньше. Проведенные опыты не позволяют исключить, однако, возможность растворения аргона как причину его поглощения и, следовательно, различные механизмы сорбции аргона и других газов. Необходимо также отметить, что, как показывают



экспериментальные данные, абсолютные объемы сорбции зависят, вообще говоря, от режима измельчения, который характеризуется соотношением периодов работы и отдыха частотой и амплитудой колебаний, количеством в мельнице материала и шаров и т. д. Этот факт находит объяснение в свете описанных выше зависимостей поглощения газов от времени релаксации активности.

Проблема химического связывания молекулярного азота вне биологических систем в мягких условиях изучалась Вольпиным и Шуром [244]. Ими была показана возможность синтеза аммиака на комплексных катализаторах, в которые входили хлориды некоторых переходных металлов. Выход  $\text{NH}_3$  при давлении азота в 1 атм был невелик, но значительно возрастал при повышении давления до 150 атм. Механизм активации молекулярного азота в данных системах неясен. Авторы предполагают возможность образования  $\pi$ -комплекса молекулы азота с алкильным производным переходного металла или его гидридом.

Изучено взаимодействие азота с апротонной кислотой ( $\text{BF}_3$ ), карбеном ( $\text{CH}_2$ ) и свободным металлом ( $\text{Ni}$ ,  $\text{CO}$ ) [245]. Исследования инфракрасных спектров показали незначительность взаимодействия азота с апротонными кислотами, молекулы которых обладают исключительно электронно-акцепторными свойствами.

При взаимодействии с карбенами обнаружены соединения, образующиеся по реакции  $\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2$ , причем энергия активации этой реакции не превышает 20 кдж/моль. Взаимодействие азота с поверхностью никеля и кобальта с образованием поверхностных комплексов происходит обратимо и практически без энергии активации. Поверхностные комплексы имеют линейную конфигурацию ( $\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{N}$ ).

Сорбция азота на свежееобразованной поверхности твердых тел обусловлена, по-видимому, теми же факторами, что и соединение его с металлами и карбенами. Возможность металлической связи может проявляться в графитах и сажах, а не только у металлов и кремния. Как известно, у графита  $\pi$ -электроны частично коллективизированы и в направлении базисной плоскости он обладает значительной проводимостью. Следует отметить,

что ввиду аморфизации поверхностных слоев измельченных частиц, применение к ним расчетов, справедливых только для кристаллического графита, вряд ли оправдано. Однако в момент разрушения в любом случае несомненно появление значительного числа атомов с некомпенсированными связями, которые имеют определенную вероятность насыщения не только за счет соседних атомов на поверхности или перестройки атомной оболочки (углерода), но и за счет присоединения молекул из газовой фазы.

При разрушении кремнезема, как показано Бентуром [246] на основании работ Вейля [236], происходит образование поверхностей двух типов — оканчивающихся атомом кислорода и атомом кремния. Таким образом, и на кварце имеются участки, аналогичные металлическим и углеродным поверхностям, способные присоединять молекулярный азот. Свободные радикалы на кварце были непосредственно обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса после измельчения его при низких температурах [247]. С повышением температуры свободные радикалы исчезают, вероятно, в результате поворота тетраэдров кремнезема (по Вейлю) под действием поляризационных сил. Каталитическое действие свежееобразованных поверхностей остается пока неисследованным. Несомненно, однако, значительные возможности использования тонкого измельчения в этом направлении.

Механизм образования соединений благородных газов с атомами твердых тел на свежееобразованной поверхности еще мало изучен. Следует отметить, что химия благородных газов получила развитие только в последние годы. До 1962 г., когда появились работы Бартлетта, Глассена и Черника [242], химические соединения благородных газов казались очень проблематичными. До этого были известны лишь крайне неустойчивые молекулярные соединения благородных газов, так называемые клатраты. Большой вклад в химию клатратов внес Никитин [248], получивший молекулярные соединения радона и ксенона с фенолом и толуолом. Он нашел, что химическая активность благородных газов растет от аргона к радону. В настоящее время химия благородных газов находится в стадии развития. Синтезированы многие соединения ксенона со фтором, кислородом, металлами. Определена структура

молекул и измерена энергия связи этих соединений, оказавшаяся по величине близкой к энергии обычных химических связей ( $\sim 120$  кдж/моль). Сделана попытка теоретического рассмотрения химических свойств благородных газов в связи с их особым местом в периодической системе элементов. Предложено несколько моделей химических соединений благородных газов. В основе представления о связи между положением благородных газов в периодической системе и их способностью к образованию молекул лежит гипотеза об одновременной электрон-электронной корреляции. Часть этой корреляции может быть представлена двойной системой  $p$ -орбит. Радиальная функция одной из  $p$ -орбит слабо вытянута, а другой — слабо расширена по сравнению с невозмущенной  $p$ -орбитой. Это дает поправку около 1 эв для спинов коррелированных, расщепленных и пустых  $p$ -орбит и уровней. Часть корреляционного эффекта приводит к образованию ионной связи. Другие теоретические воззрения исходят из предположения о переходе электронов благородного газа с  $p$ -орбит на пустые  $d$ -орбиты, что позволяет им образовывать нормальную ковалентную связь. Энергия перехода с  $p$ -орбиты на  $d$ -орбиту с тем же главным квантовым числом для неона, аргона, криптона и ксенона равна соответственно 20; 13,8; 12,07 и 9,9 эв. Эта энергия вполне сравнима с энергией 6,5 эв, требуемой для перехода атома углерода в состояние с  $Sp^3$ -гибридизацией. В отличие от атома углерода у благородных газов интеграл перекрытия  $nd$  и  $np$  орбит мал и, следовательно, эффективная энергия перехода будет значительно выше. Однако, как показывают вычисления Гинзе и Питцера [242], такие переходы вполне возможны.

На основании изложенных данных можно полагать, что взаимодействие аргона с поверхностью твердого тела проходит, вероятно, в два этапа. Сначала образуются молекулярные соединения типа клатратов, которые при благоприятных обстоятельствах, если в окрестности сорбированного атома аргона окажется поверхностный возбужденный атом, переходят в химическое соединение. Детальное рассмотрение механизма взаимодействия инертных газов со свежесформированными поверхностями твердых тел станет возможным по мере накопления экспериментальных данных об их состоянии.

## § 2. Диссоциация жидкостей на свежееобразованных поверхностях

В работах В. Ф. Киселева и его сотрудников [249] исследованы особенности сорбции паров воды и ряда углеводородов на поверхности свежего раскола графита. Была обнаружена необратимая адсорбция молекул воды и непредельных углеводородов, образующих прочные связи с краевыми атомами базисных граней графита. Адсорбция бутена, равная 1, сопровождается диссоциацией двойной связи, при этом в адсорбированной молекуле остается одна ненасыщенная  $\sigma$ -связь. В случае предельных углеводородов существенной необратимой сорбции не происходит. Опыты производились путем предварительного измельчения порошков в атмосфере инертного газа, а адсорбция наблюдалась в отдельной установке. При таком ведении эксперимента неизбежно происходит загрязнение наиболее активных мест поверхности сорбцией газов, а также релаксация напряжений в поверхностных слоях с течением времени. Логично было, подобно тому как это сделано с газами, изучить взаимодействие свежееобразованных поверхностей с жидкостями непосредственно в процессе измельчения. На основании исследований свойств тонкоизмельченных материалов и механизма измельчения можно ожидать как значительной хемосорбции молекул жидкости на активных центрах поверхности, так и механического разрушения некоторой части адсорбированных молекул.

О диссоциации адсорбированных на поверхности кварца жидкостей — воды и метанола — при его прокаливании в вакууме сообщалось в работах Миллера [250] и Штобера [251]. В последующем [252, 253] было установлено, что неконденсируемый при  $78^\circ \text{K}$  газ, выделяемый при прокаливании гидратированного кварца, представляет собой, в основном, водород, первоначально растворенный в природных кристаллах кварца, или окись углерода, высвобождаемую в результате окисления и термической диссоциации загрязнений поверхности частиц органическими веществами. Возможность образования неконденсируемых при  $78^\circ \text{K}$  газов в процессе измельчения твердых тел в результате механохимической диссоциации адсорбированных на их поверхности молекул жидкостей

не рассматривалось. Между тем, как показано выше, частицы твердых тел при тонком измельчении испытывают значительные деформации, приводящие к разрушению кристаллической структуры и к значительному повышению химической активности аморфизованных поверхностных слоев. Можно было ожидать, что и молекулы жидкостей, адсорбированные на твердых частицах, будут разрушаться в процессе измельчения. Продукты диссоциации жидкостей обладают в момент их возникновения высокой активностью и поэтому могут образовывать прочные соединения с молекулами твердых тел, находящимися в поверхностных слоях. Возможно, по-видимому, и проникновение их в объем по дефектам структуры.

Исследовались продукты диссоциации жидкостей, взаимодействовавших со свежееобразованными поверхностями. Для этого полученные после измельчения с различными жидкостями порошки помещались в кварцевую ампулу, присоединенную к вакуумной установке, вакуумировались при температуре  $423\text{--}473^\circ\text{K}$ , а затем для отделения продуктов диссоциации подвергались прокаливанию до  $1320^\circ\text{K}$  в вакуумной установке. Оказалось, что при этом из порошков выделяется значительное количество газов, определяемое вводимой добавкой жидкости и условиями измельчения. Во многих случаях большая часть выделений не конденсируется при температуре кипения жидкого азота.

Перед измельчением для удаления органических загрязнений порошки подвергались длительному прокаливанию при температуре  $1300^\circ\text{K}$ . Показано, что при этой температуре растворенные в кристаллах газы удаляются почти полностью независимо от размеров кристаллов [253]. Следовательно, выделившиеся газы были также не геологического происхождения. Опыты проводились так, что часть системы помещалась в жидкий азот, а температура в кварцевой ампуле поднималась достаточно медленно. Тем самым была обеспечена возможность перегонки жидкой фазы и физически сорбированной жидкости в холодную часть установки, и следовательно, появление неконденсируемых при  $78^\circ\text{K}$  газов не могло быть вызвано обычным высокотемпературным крекингом. Это подтверждается опытами, в которых прокаленные при  $1170^\circ$  высокодисперсные порошки смачивались жидкостями и под-

вергались описанной выше обработке. Даже при условии предшествующего обжигу кратковременного помола порошков выделения в сравнимых количествах неконденсируемых при  $78^{\circ}\text{K}$  газов при этом не наблюдалось. Если же жидкостью смачивались свежееобразованные без добавок порошки, при той же обработке (с кратковременным домолом или без него) из них выделялось заметное количество газов, неконденсируемых при  $78^{\circ}\text{K}$ . Эти контрольные опыты позволяют также практически исключить влияние намолла железа на термическую диссоциацию.

Выделение газов при прокаливании измельченных с жидкостями твердых тел изучалось нами на примере кварца, графита, кальцита и корунда, подвергавшихся диспергированию с водой, бензолом, ацетоном, гептаном, октаном, спиртом и четыреххлористым углеродом. В ряде опытов материал вместе с барабанами и шарами мельницы перед измельчением сушился при  $420^{\circ}\text{K}$ . Кроме того, часть опытов проводилась в условиях, исключающих влияние кислорода, — в атмосфере азота. Для исключения влияния примесей железа проводились дополнительные контрольные опыты, в которых порошки измельчались в фарфоровой мельнице корундовыми шарами или очищались от продуктов износа обработкой соляной кислотой.

При наблюдении термического выделения газов с поверхности порошков отмечено, что характерное интенсивное выделение неконденсируемых при  $78^{\circ}\text{K}$  газов начинается при температуре около  $670^{\circ}\text{K}$  и резко возрастает с повышением температуры. Выделение конденсируемых при  $78^{\circ}\text{K}$  газов начинается при  $470^{\circ}\text{K}$ . В интервале температур до  $1320^{\circ}\text{K}$  уменьшения роста выделения газов с повышением температуры не наблюдается (рис. 89). Это свидетельствует о том, что в условиях наших опытов выделяется лишь часть продуктов диссоциации жидкостей, составляющая в ряде случаев до 50—70% предельно возможного количества, вычисленного из условия их полного распада.

Скорость выделения газов, как видно из рис. 89, довольно низка и лимитируется, по-видимому, диффузионными процессами. Вместе с тем каждой температуре в указанном интервале соответствует некоторое практически установившееся значение количества выделившихся газов. Кроме того, процесс не является обратимым — при

понижении температуры выделившиеся газы порошками не поглощаются в заметных количествах и не оказывают влияния на процесс дегазации. Следовательно, молекулы газа, подвергающиеся термическому выделению, обладают различной энергией связи с твердым телом. Оценка величины

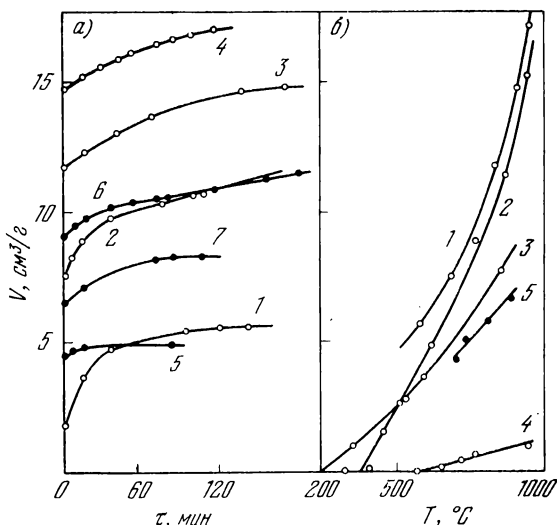


Рис. 9. Зависимость объема выделенного с поверхности порошков газа от продолжительности (а) и температуры (б) прокаливания (равновесные значения).

а) 1 — температура прокаливания кварца 300° С; 2 и 5 — 600° С; 3, 6 и 7 — 900° С; 4 — 1050° С. 1—4 — измельчение с 1,3% бензола 16 мин, неконденсируемая при 78° К часть газа, 5 и 6 — с 1,3% бензола 32 мин,  $\delta=0,86$ ; 7 — с 0,4% бензола 10 мин. б) 1—4 — кварц; 1 — измельчен с 1,3% бензола 16 мин; 2 — 32 мин, неконденсируемая при 78° К часть газа,  $\delta=0,86$ ; 3 — с 1,8% бензола 12 мин,  $\delta=0,99$ ; 4 — с 0,25%-ной  $\text{CCl}_4$  12 мин,  $\delta=0,77$ , неконденсируемая при 78° К часть газа; 5 — корунд с водой 10 мин,  $\delta=0,92$ .

этой энергии на основе анализа кривых термического выделения газов дает примерно от 0,5 до 4 эв, что в несколько раз выше максимальной энергии физической адсорбции на кварце.

Хранение порошков при комнатных температурах на воздухе в течение нескольких лет не сказывается заметным образом на их способности выделять газы при прокаливании. Обработка порошков, измельченных с орга-

ническими добавками, соляной кислотой при кипячении и промывка их водой также не уничтожают способности выделять газы при прокаливании. Количество выделяемых газов при этом уменьшается примерно в 2 раза, что, однако, сопровождается потерей вместе с фильтратом самых тонких фракций и вследствие этого общим уменьшением дисперсности порошка.

Количество и состав газов, которые выделяются из порошка, зависят от природы и содержания добавок жидкости, от природы твердого тела и эффективности его измельчения. Приведенные в качестве примера в табл. 20 данные показывают, что с увеличением длительности помола (кварца с 1,3% бензола) количество выделяемых при прокаливании ( $1200^{\circ}\text{K}$ ) газов растет. Вместе с тем количество газа на единицу поверхности ( $V/S$ ) дезагрегированных порошков остается примерно постоянным. Величина ( $V/S$ ) при  $1100\text{--}1200^{\circ}\text{K}$  соответствует образованию насыщенного монослоя. При более высоких температурах выделяется газа значительно больше того, что необходимо для образования монослоя.

Т а б л и ц а 20

**Количество выделяющихся при  $1200^{\circ}\text{K}$  газов и удельная поверхность  $S$  кварца, измельченного с 1,3% бензола**

Параметры газа	Продолжительность измельчения (мин)					
	2	4	8	11	16	32
$S, \text{м}^2/\text{г}$	10	17	28	36	45	62
$V, \text{см}^3/\text{г}$	2,3	4,6	6,0	12,0	12,6	16,2
$V/S, \text{см}^3/\text{м}^2$	0,23	0,27	0,21	0,32	0,28	0,26
$\delta^*)$	0,75	0,84	0,87	0,99	0,92	0,86

\*)  $\delta$ -доля неконденсируемого при  $78^{\circ}\text{K}$  газа.

В случае органических добавок — октана, гектана, бензола, как показывает химический и масс-спектрометрический анализ, основная часть неконденсируемых при  $78^{\circ}\text{K}$  газов состоит из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , в случае добавок  $\text{CCl}_4$  — из  $\text{CO}$ , кислород которого получен, по-видимому, при измельчении из воздуха или за счет восстановления кремнезема. Аналогичное выделение  $\text{CO}$  имеет место при прокаливании



тонкомолотого графита. Окисленные на воздухе атомы углерода довольно прочно связаны с графитовой подложкой и удаляются лишь при температуре  $800^{\circ}\text{K}$ . Кроме  $\text{CO}$ , из измельченного с добавкой  $\text{CCl}_4$  кварца выделяется некоторое количество конденсируемого газа — возможно, хлора. Основное же количество хлора соединяется с железом — продуктом износа мельницы. При нагревании хлорное железо возгоняется, образуя налет в холодной части ампулы. В большинстве опытов присутствие кислорода не обнаруживалось. Выделение кислорода в результате термического разложения также относительно невелико.

Т а б л и ц а 21

Масс-анализ газа, полученного термообработкой кварца, измельченного с 2% бензола

М	Возможный ион	Содержание, %	М	Возможный ион	Содержание, %
78	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,4	16	$\text{CH}_4$ , O, $\text{NH}_2$	5
44	$\text{CO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$	0,2	15	$\text{CH}_3$	3,5
32	$\text{O}_2$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{SiH}_4$	8	14	N, $\text{CH}_2$	1,4
29	$\text{C}_2\text{H}_5$	0,8	12	C	0,8
28	$\text{CO}$ , $\text{N}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$	50	2	$\text{H}_2$	29,9

Из приведенных в табл. 21 данных масс-анализа газа, выделенного при термической обработке в вакууме кварца, измельченного 12 мин с 2% бензола, как и из данных других опытов, следует, что массе 28 может соответствовать не только  $\text{CO}$ , но и  $\text{N}_2$ . Об этом свидетельствует большое содержание ионов с массой 14, которые хотя бы частично могут быть идентифицированы как атомный азот, появившийся в процессе масс-анализа.

Возможность появления азота и кислорода в продуктах диссоциации становится понятной, если учесть значительную хемосорбцию этих газов в процессе измельчения порошков и последующего их перенесения в вакуумную установку в воздушной среде. Приведенные на рис. 90 данные показывают значительную сорбцию азота образцом кварца, измельчавшимся с добавкой бензола в среде азота. (Опыт был поставлен, как описано в § 1 этой главы.) Обращает на

себя внимание факт роста давления газа в объеме мельницы в начале измельчения. Такой рост может быть вызван частичной диссоциацией молекул жидкости уже в процессе измельчения. При дальнейшем помоле давление газов

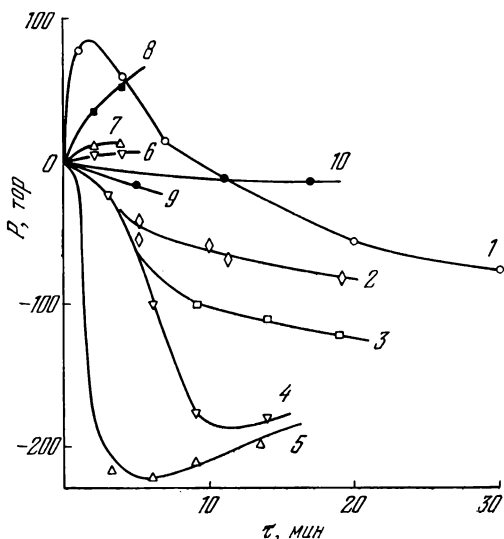


Рис. 90. Поглощение газов кварцем (1—9) и кальцитом (10) при их измельчении с различными добавками жидкостей.

1—5 — измельчение в атмосфере азота, 6—10 — в атмосфере аргона. 1 — измельчение с 4% бензола, 2 и 9 — кварц без добавок, 3 — с 0,2% бензола, 4 и 6 — с 2% воды, 5 и 7 — с 1% воды, 8 — с 4% воды, 10 — кальцит без добавок.

быстро падает за счет сорбции на свежееобразованной поверхности как продуктов диссоциации, так и азота. Если количество бензола в мельнице было очень мало, то, как видно из рис. 90, разложение идет без видимого увеличения давления. Характерно, что сорбция азота при измельчении кварца в присутствии малого количества бензола или воды идет быстрее, чем при сухом помоле. При длительном измельчении с добавками воды наблюдается увеличение содержания газовой фазы в системе. По-видимому, некоторое количество воды взаимодействует с железом, что приводит к выделению водорода. (Возможны, однако, и другие варианты объяснения наблюдаемого явления, для выясне-

ния механизма которого необходимы дополнительные опыты.) Приведенные на рис. 90 результаты измельчения кварца с добавками воды в среде аргона, который поглощается при измельчении значительно меньше азота, показывают, что разложение воды, как и разложение бензола, начинается уже на первых стадиях измельчения. Однако продукты ее разложения, находящиеся в газовой фазе, либо не поглощаются, либо очень мало поглощаются свежесформированной поверхностью. При измельчении кварца с водой в среде азота этот эффект не наблюдается по изменению давления из-за быстрой сорбции азота.

Т а б л и ц а 22

Количество газов, выделяемых при 1070—1170° К из кварца, измельченного с различными добавками воды, бензола и октана

Добавки, см <sup>3</sup> /г		0	(0,5— —1,0)· ·10 <sup>-3</sup>	2,5· ·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	(1—1,5)· ·10 <sup>-2</sup>	(2—2,5)· ·10 <sup>-2</sup>	(5—6)· ·10 <sup>-2</sup>	0,10— —0,12	1,0
Вода	V	1,7	2,6	4,4	3,4	3,6	—	2,6	1,3	1,8
	δ	0,97	0,74	0,95	0,76	0,97	—	0,68	0,0	0,0
Бензол	V	1,7	—	—	8,2	12,0	11,2	7,03	6,9	8,2
	δ	0,97	—	—	0,77	0,99	0,95	—	0,96	0,86
Октан	V	1,7	—	—	7,4	9,4	10,2	9,2	—	—
	δ	0,97	—	—	0,92	0,94	0,92	0,89	—	—

Термическое выделение газов с поверхности кварца, измельченного с добавками воды, отличается рядом особенностей. К ним относится, как это видно из табл. 22, прежде всего, зависимость состава и количества продуктов разложения от содержания воды. Эта особенность была объяснена ранее [173] образованием и распадом в присутствии паров силанов, составляющих основную долю конденсируемых при 78° паров. Однако в то время еще не был известен эффект сорбции азота в процессе измельчения. Возможно, что особенности взаимодействия паров воды с поверхностью кремнезема обусловлены именно этим эффектом. При нагревании порошков, измельченных с другими жидкостями, количество выделенных газов значительно превосходило количество адсорбированного на них азота (за исключением порошка с CCl<sub>4</sub>). Выделение

газов с порошков корунда и кальцита, измельченных с добавками воды, происходит аналогично тому, как это имеет место для порошков, измельченных с водосодержащими жидкостями, — газ содержит значительное количество неконденсируемых при  $78^{\circ}\text{K}$  газов и очень малое — конденсируемых (см. рис. 89).

Вода оказывает ингибирующее действие на разложение органических жидкостей. Так, количество термически выделенного при  $1170^{\circ}$  газа из порошка кварца, измельченного с 2% бензола, уменьшается в 3 раза, если в мельницу добавить еще 2% воды. Вода, однако, не оказывает существенного влияния, если разложение бензола, октана и гептана уже произошло. Добавление воды к порошку, измельчаемому со спиртом, также снижает количество выделяемого при его нагревании газа примерно в три раза. Домол в продолжение нескольких десятков секунд с водой порошков, предварительно измельченных со спиртом, ацетоном и малыми количествами воды, резко уменьшает содержание газов в таких порошках. Возможно, что этот эффект вызван растворением в воде поверхностных соединений и замещением их гидратными образованиями. При прокаливании таких порошков, как и порошков, измельченных с водой, из них выделяется значительное количество воды.

Выделение газа при прокаливании измельченного без добавок предварительно прокаленного кварца (табл. 22) объяснялось случайными неучтенными загрязнениями. Однако, как показали опыты по сорбции газов и паров при измельчении, изложенные в § 1 настоящей главы, этот эффект следовало объяснить сорбцией азота.

Для выяснения природы соединений, которые образуют продукты разложения с поверхностью твердых тел, следовало бы подвергнуть порошки исследованию методами инфракрасной спектроскопии и радиоспектроскопии. Ряд успешных работ, особенно с применением инфракрасной спектроскопии [254, 255], свидетельствует о корректности этих методов для анализа состояния адсорбированных паров на поверхности твердого тела. Однако такой возможности нам не представилось и пришлось ограничиться более простым и доступным средством — термографическим анализом. Этот способ не дает ясной картины поверхностных соединений, однако полученные таким

путем результаты могут служить в качестве предварительных для дальнейших исследований. Вместе с тем они представляют собой и самостоятельный интерес для трактовки

эффекта взаимодействия жидкостей со свежесформованными поверхностями твердых тел.

Термографический анализ ряда порошков (рис. 91) показывает, что при их нагревании в воздушной среде имеют место значительные экзотермические эффекты. Они не появляются, если нагревание вести в атмосфере аргона, и в силу этого могут быть отнесены к горению газов в воздухе или окислению поверхностных соединений.

Наблюдаемые эффекты обусловлены различием в температурах воспламенения и природой поверхностных соединений и выделяемых при нагревании газов. Поэтому, исходя из природы добавок и возможности до опыта контакта порошков с воздухом и парами воды, можно сделать некоторые выводы об их составе.

Порошки кварца, измельчавшиеся с небольшим количеством бензола (до 4% от веса порошка), дают на термограммах резко выраженный эффект, максимум которого приходится на  $\sim 650^\circ\text{K}$ , что близко к температуре воспламенения метанола. Как видно из данных масс-анализа,

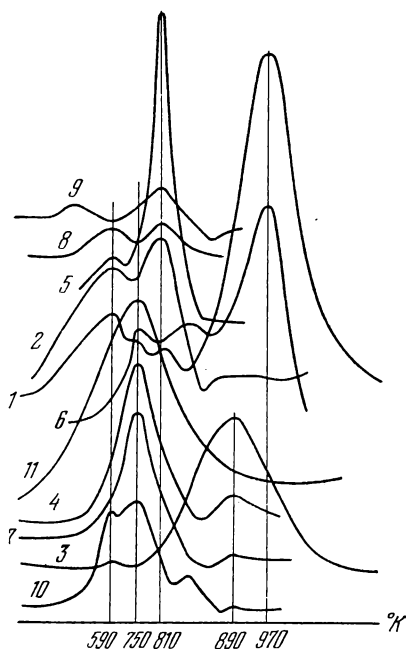


Рис. 91. Термограммы порошков кварца (1—10) и карбида кремния (11).

1 — измельчение с 1,3% графита и 3,5% бензола, 10 мин, 2 — с 10% бензола, 10 мин, 3 — эталонный порошок ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с 1,3% тонкомолотого графита, 4 — с 1,5% бензола, 10 мин, и домолот с водой 20 сек, 5 — с бензолом (1:1), 10 мин, 6 — с 1,5% графита, 10 мин, 7 — с 10% бензола, 10 мин, 8 — с 1,5% бензола, 4 мин, 9 — измельчен и домолот с 1,5% бензола 20 сек, 10 — с 1,5% октана, 10 мин, 11 — карбид кремния с водой, 10 мин.

массе 32 (возможно,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) соответствует значительное количество выделяемого газа. Основной же, по данным масс-анализа, компонент газовой смеси — водород — имеет температуру воспламенения  $\sim 780^\circ \text{K}$ . Отсутствие термического эффекта при  $780^\circ \text{K}$  можно объяснить только тем, что водород выделяется в атомном виде и сгорает по мере выделения. На рис. 91 для сравнения приведена термограмма графита, измельченного без добавок, при прокаливании которого в воздухе выделяется только  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , причем интенсивное выделение  $\text{CO}$  начинается около  $800\text{--}900^\circ \text{K}$  и достигает насыщения при  $\sim 1000^\circ$ . Интересно также отметить, что разложение при нагревании тонкоизмельченного в воде карбида кремния происходит (как и в случае поверхностных соединений с продуктами разрушения бензола) со значительным экзотермическим эффектом, максимум которого находится так же вблизи  $\sim 850^\circ \text{K}$ . По-видимому, при измельчении карбида кремния с водой происходит окисление кремния и углерода по свежееобразованным поверхностям. В процессе прокаливании до  $1300^\circ \text{K}$  тонкоизмельченный карбид кремния полностью сгорает.

Следовательно, при температуре выше  $770^\circ \text{K}$  с поверхности кварца выделяется в основном негорючий газ, который можно считать молекулярным азотом. Данные масс-анализа и опыты по поглощению азота при измельчении не противоречат этому предположению. Кроме водорода, вполне однозначно идентифицируемого масс-спектрографически, окиси углерода, азота и метанола, как видно из табл. 21, в газовой фазе содержится в целом небольшое количество других органических соединений, в основном, метана.

Величина и положение термических эффектов, как видно из рис. 91, зависят от количества добавок жидкости и от продолжительности измельчения. Данные термографии дают основание считать это обстоятельство связанным с последовательностью и полнотой их разложения на поверхности. Действительно, одинаковое по температуре смещение пиков происходит как при уменьшении времени измельчения, так и при увеличении количества добавок. Характерно, что эффект при  $650^\circ \text{K}$  имеет место, когда удельная поверхность кварца достаточна для образования только насыщенного монослоя бензола (до  $\sim 4\%$ ). Если же

бензола больше, то эффект при  $650^{\circ}\text{K}$  разделяется на два при  $600$  и  $715^{\circ}\text{K}$ . Температура  $600^{\circ}\text{K}$  соответствует воспламенению ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), а  $715^{\circ}\text{K}$  — бутилена ( $718^{\circ}$ ) и пропилена ( $728^{\circ}$ ).

Экзотермические эффекты, аналогичные наблюдаемым при измельчении кварца с бензолом и октаном, имеют место и в случае измельчения кварца с небольшими добавками графита и воды (рис. 91). Здесь можно выделить 4 максимума:  $\sim 600^{\circ}$ ;  $650^{\circ}$ ;  $710^{\circ}$ ;  $970^{\circ}$ . Последний эффект ( $970^{\circ}\text{K}$ ) обусловлен, можно полагать, горением  $\text{CO}$ , выделение которого при измельчении графита с кварцем имеет место при более высокой температуре, чем для чистого графита. Различие в температурах максимумов экзотермических эффектов графита вызвано, возможно, большой прочностью связи молекулы окиси углерода с поверхностью графита. Измельчение кварца с графитом без добавок воды также приводит к образованию экзотермического эффекта при  $970^{\circ}\text{K}$ . Такой же эффект при  $800^{\circ}\text{K}$  наблюдается в случае кварца, измельченного с октаном.

Примечательно, что такого рода богатый спектр термических эффектов наблюдается только в случае измельчения графита с кварцем. Как видно из рис. 91, графит, измельченный без добавок, дает лишь один экзотермический эффект, обусловленный выделением  $\text{CO}$ . Соединения углерода с водородом получают в заметном количестве только при измельчении графита с водой в присутствии другого твердого тела, например, кварца. О большом значении в наблюдаемом явлении взаимодействия кварца с водой свидетельствует следующий простой опыт. Порошки кварца, измельченного с водой, и графита, измельченного в сухом воздухе, смешивали в вибромельнице и подвергали прокаливанию в вакууме по обычной для данной работы схеме. Оказалось, что удельное количество выделенного при прокаливании газа в этом случае в 2—3 раза превосходит суммарное количество газа, выделяемого из каждого порошка в отдельности. При этом такое увеличение имеет место во всем диапазоне температур до  $1300^{\circ}\text{K}$ , т. е. для температур значительно более низких, чем при гидрогенизации угля. Этот факт обусловлен, вероятно, как деструкцией поверхностных слоев, уменьшающей энергию активации, так и участием в реакции вместо водяного пара атомного водорода и гидроксония — первичных

продуктов дегидратации кремнезема. Аналогичное увеличение выделения газа наблюдается и в случае совместного нагревания смеси порошков кварца, измельченных порознь с малыми добавками бензола и воды (в 1,3—1,5 раза).

Описанными здесь опытами установлен, можно полагать, факт диссоциации жидкостей на свежееобразованных поверхностях твердых тел. Как выяснилось, продукты диссоциации довольно прочно связаны с поверхностью твердого тела, причем энергия связи порядка энергии химической связи. В ряде случаев определен состав продуктов диссоциации и температурные границы их выделения. Рассмотрены некоторые примеры синтеза на свежееобразованных поверхностях, протекающие при значительно более низких, чем обычно, температурах и пониженном давлении. Наблюдаемое явление представляет интерес для понимания процессов сорбции жидкостей на «чистых» свежееобразованных поверхностях, обладающих избытком свободной энергии в связи с механической деструкцией частиц.

Вместе с тем, исследование этого явления позволяет лучше понять особенности проявления адсорбционного эффекта понижения работы разрушения в процессах измельчения твердых тел. Исследование распада поверхностно-активных веществ на свежееобразованных поверхностях позволяет объяснить как очень значительную величину адсорбционных эффектов, так и факт примерно равного действия таких весьма различных по физическим и химическим свойствам жидкостей, как вода, ацетон, бензол, спирты, олеиновая кислота, триэтаноламин и др.

### § 3. О природе механохимических реакций

Считается общепринятым, что большинство химических реакций как в газовой, так и в конденсированных системах протекает при посредстве свободных радикалов, кинетика образования и движения которых характеризует активность материалов в различных процессах. В связи с этим вполне естественны исследования, ставившие задачу выяснить, в какой мере высокая химическая активность твердых тел обязана образованию в них свободных радикалов при разрушении или деструкция поверхностных слоев.



Исследования свободно-радикальных свойств самого верхнего слоя частиц в сочетании с изучением его адсорбционной способности были проведены Бутягиным [256], а также Киселевым и Никитиной [257]. Опыты Киселева и Никитиной с графитом, как и опыты Бутягина с кварцем, показали, что измельчение при комнатной или более высокой температурах не приводит к образованию таких устойчивых свободных радикалов, время жизни которых достаточно, чтобы они были зарегистрированы методом электронного парамагнитного резонанса по окончании измельчения. Поэтому можно считать, что высокая химическая активность измельчения кварца в процессах спекания и растворения, а также большая адсорбционная способность измельченного кварца, графита и других порошков не связаны непосредственно с наличием или отсутствием на их поверхности свободно-радикальных центров.

Эти опыты не исключают, однако, возможности образования короткоживущих свободных радикалов в процессе измельчения и при обычных температурах. При благоприятных условиях такие радикалы могут оказать решающее действие на взаимодействие поверхностных слоев частиц с окружающей средой непосредственно в процессах их измельчения. Возможно, что описанные в § 1 и 2 сорбция и разложение жидкостей и газов на свежееобразованных поверхностях хотя бы частично ими и обусловлены.

Свободные радикалы, которые можно зарегистрировать методом электронного парамагнитного резонанса, возникают в твердых телах, если измельчение проводить при низких ( $78^{\circ}\text{K}$ ) температурах. Такие свободные радикалы хорошо сохраняются при повышении температуры вплоть до  $300\text{--}400^{\circ}$ , а полный их отжиг (на графите) происходит лишь при  $800^{\circ}\text{K}$ . В случае органических полимеров свободные радикалы сохраняются вплоть до температуры стеклования.

Концентрация спиновых центров, если все их относить к адсорбционно-активной поверхности, невелика. По данным Киселева и Никитиной она составляет только 20% числа активных центров, на которых происходит хемосорбция кислорода и окиси азота. Сорбционными измерениями показано, что сигнал ЭПР обусловлен радикалами, выходящими на поверхность. Не исключено, однако, что

часть их располагается и в объемных дефектах поверхностного слоя частиц.

По-видимому, роль свободных радикалов наиболее существенна при измельчении органических материалов и, особенно, при совместном их измельчении с неорганическими. Под влиянием свободных радикалов осуществляется, например, механохимический синтез полимеров — привитая полимеризация. Наблюдалась реакция полимеризации стирола, метилакрилата и метилметакрилата при комнатной температуре при вибропомоле их с кварцем, графитом или поваренной солью [258].

Взаимодействие измельченных частиц металлов с прослойками полимеров приводит к ряду особенностей полупроводниковых свойств таких композиций [259]. Системы, полученные при введении для образования пленок на частицах порошка железа готового полиизопрена (натуральный каучук), отличаются от полученных по методу полимеризации изопрена при вибропомоле. В первом случае отмечена проводимость *n*-типа, во втором — *p*-типа. Значение термо-э. д. с. 5 *мкв/град* в первом случае увеличилось до 12—14 *мкв/град* во втором. Удельное сопротивление во втором случае также больше, чем в первом. Эти различия свидетельствуют, возможно, о более прочной связи между металлом и органическим веществом и о более равномерном распределении полимера в результате применения вибрационного способа смешения и активации поверхностей.

Свободные макрорадикалы химически взаимодействуют с поверхностью наполнителя и образуют тем самым прочные соединения. Поэтому для наполненных высокополимеров значительное влияние на их прочность оказывают физико-химические свойства поверхности и структура наполнителя. Исследование влияния помола саж в шаровой мельнице на свойства бутилкаучука показало, что при длительном измельчении сажи испытывают значительные изменения физических и химических свойств. Форма частиц из сферической становится неправильной, с неровными краями, увеличивается дисперсность, уменьшается структурный фактор—сетчатость структуры, разрушаются агрегаты, уменьшается маслопоглощение, увеличивается плотность упаковки сажевых частиц. Подобные изменения наблюдаются и при вибропомоле саж. При вза-

имодействии измельченных саж с бутилкаучуком количество «условно связанного каучука — сажевого геля» повышается в 2 — 3 раза по сравнению с немолотыми сажами, что заметно улучшает прочностные и технологические показатели вулканизатов.

Прочность и удлинение вулканизата бутилкаучука, наполненного обработанной сажей, увеличивается по сравнению с вулканизатом, наполненным обычной сажей. Использование обработанных саж приводит к значительному улучшению также и динамических свойств бутилкаучука: возрастает гибкость, уменьшаются потери энергии в виде тепла при периодическом нагружении, снижается упругое последствие. Вследствие того, что при достаточно продолжительном помолу саж прочностные показатели вулканизатов перестают зависеть от времени вулканизации, упрощается и технологическая обработка бутилкаучука. Сокращение минимального времени вулканизации при  $140^{\circ}\text{C}$  с 92 до 26 мин позволяет получать изделия с улучшенными свойствами. Так, стойкость вулканизатов к истиранию увеличивается на 25—30%, удельное электросопротивление повышается более чем на 2 порядка.

Диспергирование саж и других составляющих благоприятно сказывается на углеграфитовых электротехнических изделиях (щетki, электроды). Прочность их возрастает в 2 раза, твердость — в 3 раза, удельное электросопротивление уменьшается в 2 раза.

Разрыв молекул высокополимеров происходит и под действием высоких давлений. В этом случае имеет место «химическое течение» полимеров, сущность которого состоит в том, что течение полимеров при достаточно высоких давлениях осуществляется не только путем перемещения, но и в результате механического разрыва молекул и перемещения осколков друг относительно друга. В отличие от обычного — вязкого — химическое течение происходит и в пространственно структурированных системах.

Свободные макрорадикалы образуются и при других механических воздействиях, таких, как перетирание, вальцевание, смешение, криолиз. Описанию этого интересного явления, играющего важную роль в химии полимеров, посвящен ряд специальных обзоров. Необходимо, однако, отметить, что механизм влияния свежееобразованных ювенильных поверхностей и свободных радикалов на синтез

полимеров и образование линейных структур остается еще неясным. Малая плотность активных центров по сравнению с числом актов полимеризации указывает на цепной характер этого процесса, в котором свободные радикалы играют роль инициаторов цепных реакций. С этой точки зрения можно объяснить действие различного рода акцепторов свободных радикалов при механодеструкции полимеров [211].

Результатом измельчения — как следствие взаимодействия твердых поверхностей (либо одних частиц с другими, либо частиц с мелющими телами) — является также эмиссия электронов и триболюминесценция. Эти эффекты были впервые обнаружены при исследовании влияния механической обработки катодов счетчиков Гейгера—Мюллера на их темновой фон. В дальнейшем (1949 г.) Крамер [260] обнаружил эмиссию электронов с механически обработанных твердых тел при их нагревании. Эмиссия электронов и триболюминесценция исследованы как с энергетической, так и с кинетической стороны. Энергия электронов не превышает обычно 1 эв, и следовательно, наблюдаемый эффект вызван эмиссией из тонкого поверхностного слоя частиц. Электроны из более глуболежащих слоев поглощаются в материале. В зависимости от природы измельчаемого материала энергия активации (или температура), требуемая для возбуждения излучения, весьма различна, а интенсивность излучения резко падает во времени.

Механизм эмиссии электронов, возбуждаемой деструкцией при измельчении, все еще до конца не изучен. Предполагается, что этот эффект связан с образованием центров окрашивания, а также с забросом электронов на высокие энергетические уровни, с которых они переходят на более стабильные либо спонтанно, либо в результате внешнего возбуждения. Освобождаемая при этом энергия расходуется на излучение.

Эмиссию электронов связывают также с образованием двойных электрических слоев на поверхности частиц. Предполагается, что наружный поверхностный слой заряжен положительно. Электроны эмиттируют, разгоняясь между обкладками этого своеобразного конденсатора. Возможно, что такие слои образуются в результате локального нагрева поверхностей частиц при их разрушении,

что вызывает эмиссию с них электронов. После остывания такие поверхности будут, естественно, заряжены положительно. Считается возможным даже создание в момент разрушения плазменных температур [262].

Особенно благоприятным для проведения механохимических процессов оказалось применение вибрационных [263] и планетарных [198] мельниц. Было обнаружено, что при виброизмельчении в нормальных условиях идут, например, реакции образования карбонила железа и молибдена путем взаимодействия металлов с окисью углерода:  $Me + CO = Me(CO)_n$ . Синтез карбониллов без механических воздействий проходит в заметных количествах при давлении порядка 200 атм и температуре около 200° С [263].

Скорость механохимических реакций, как видно на примере реакции окисления ряда металлов (рис. 92), определяется природой порошка, размером его частиц и, особенно, — условиями измельчения. Кривые зависимости скорости окисления от продолжительности измельчения имеют экстремальный вид, причем положение и величина максимума для мельниц различной энергонапряженности существенно различны. Так, отношение максимальных скоростей окисления никеля для мельниц двух типов достигает десяти. Для большинства порошков кривые скорости окисления в более напряженной мельнице отличаются не только большей величиной, но и большей крутизной.

Экстремальный ход кривых скорости окисления по времени измельчения, характерный и для других механохимических процессов, объясняется тем, что скорость образования свежей поверхности, как и степень деструкции поверхностных слоев частиц, в начальный период измельчения быстро растет, а затем измельчение замедляется и даже прекращается. Возможно, также уменьшение дисперсности вследствие молекулярноплотной агрегации частиц, особенно интенсивной в случае пластичных металлов, измельчаемых в сухом газе. Если же измельчение металлов ведется в присутствии активных для них жидкостей (как правило, жидкие металлы), их агрегирование в значительной мере предотвращается.

Скорость механохимического взаимодействия газов и жидкостей с поверхностными слоями частиц твердых тел,

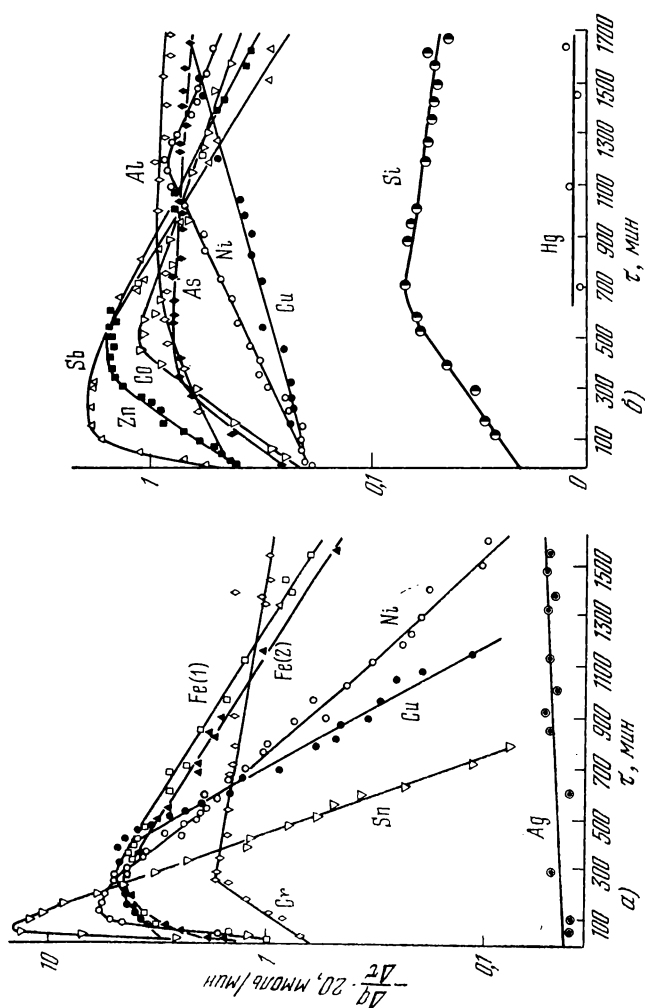


Рис. 92. Окисление металлов в высокоэнергонапряженной вибротемельнице (а) и низко-  
напряженной (б) [263].

Количество измельчаемого материала — 0,2 моль, Fe (1) — порошок железа, полученный термораз-  
ложением карбонила, Fe (2) — электролитическое железо с диаметром частиц ~50 мкм.

как и других гетерогенных химических процессов, обусловлена как скоростью переноса (подводом взаимодействующих компонентов один к другому и удалением продуктов реакции), так и интенсивностью взаимодействия компонентов, определяемой их концентрацией и константой скорости реакции (в кинетической области). В вибрационной и других видах мельниц интенсифицируются оба указанных процесса.

Скорость переноса растет в результате интенсивного перемешивания и удаления твердых продуктов реакции при истирании частиц. Последнее особенно существенно для окисления металлов, скорость которого в обычных условиях лимитируется удалением окисной пленки, образуемой на их поверхности. В связи с этим можно было ожидать, что измельчение металлов с абразивами способно ускорить окисление при виброизмельчении. Высокий темп износа стальных шаров при измельчении абразивных материалов в активных средах подтверждает это предположение [264].

Для понимания механизма механохимических реакций важно знать соотношение между поглощаемой материалом энергией внешних механических воздействий и выходом продуктов реакции. Измерение сообщаемой материалу энергии по потребляемой мельницей мощности весьма неточно в связи с потерями на привод и другими, величина которых зависит от многих трудно учитываемых причин и не может быть измерена с достаточной достоверностью. В связи с этим для измерения полезно потребляемой материалом энергии был использован тот факт, что подавляющая часть ее в конечном итоге переходит в тепло. Следовательно, по температуре в измельчаемом материале и данным предварительной градуировки, проведенной нагреванием электроспиралью с измеряемой потребляемой мощностью, можно измерить достаточно надежно и полезно затрачиваемую энергию.

Опыты подобного рода с вибромельницей показали, что потребляемая ею мощность пропорциональна квадрату частоты и первой степени амплитуды колебаний, т. е. центробежному ускорению —  $A \omega^2/4g$ , где  $A$  — амплитуда круговых колебаний мельницы,  $\omega$  — угловая скорость [263]. Скорость механохимических реакций окисле-

ния ряда металлов также оказалась пропорциональной квадрату частоты колебаний (рис. 93).

Как указывалось выше, при измельчении обнаружена возможность проведения реакций, которые в чисто термическом процессе не идут или идут в обратном направлении.

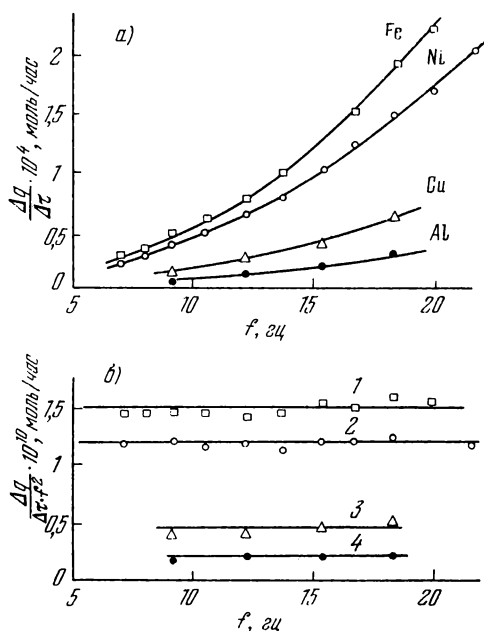


Рис. 93. Зависимость скорости окисления металлов (а) и величины скорости окисления, отнесенной к квадрату частоты (б), от частоты колебаний вибрмельницы [263].

К их числу относится реакция окисления меди и никеля в атмосфере углекислого газа с образованием окислов металлов и углерода. Экспериментальные данные показывают что с увеличением амплитуды колебаний вибрмельницы скорость образования окислов в этих реакциях растет по линейному закону [263]. Константа скорости механической деструкции макромолекул также растет пропорционально интенсивности подвода механической энергии как в случае вибрационного, так и для ультразвукового диспергирования [256].



Можно полагать, что с ростом потребляемой мощности растет общее число напряженных и разорванных межмолекулярных связей в обрабатываемом материале и скорость переноса продуктов реакции. С другой стороны, скорость механохимических реакций ограничена релаксацией возникающих механических напряжений, энергия которых превращается в конечном итоге в тепловую.

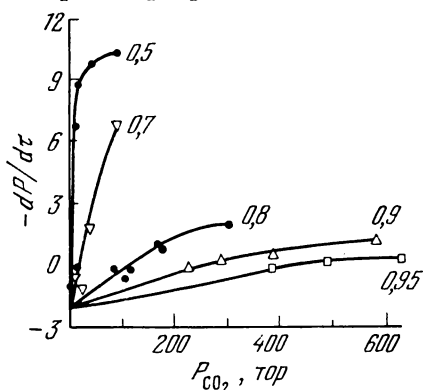


Рис. 94. Зависимость скорости реакции в системе  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  от давления  $\text{CO}_2$  для различного состава твердой фазы [265].

Указана мольная доля  $\text{CaCO}_3$  [263].

при котором скорость подводимой энергии и скорость ее превращения в тепловую путем релаксации напряжений одинакова. Некоторая часть подводимой энергии расходуется на иницирование реакций, причем непосредственно, а не через переход ее в тепловую. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, которыми установлена независимость скорости ряда механических реакций от температуры [261].

Механохимические реакции являются обратимыми. Например, измельчение карбонатов в вакууме приводит к их диссоциации, а измельчение окислов в среде углекислого газа — к карбонизации. На рис. 94 приведена зависимость скорости реакции  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  от давления углекислого газа для различного состава твердой фазы. Положительные значения ординаты означают протекание

Как было показано выше (гл. IV и V), релаксация напряжений в твердых телах не обязательно происходит со скоростью звука. Остаточные напряжения могут заметно влиять на ход химического процесса спустя долгое время после конца измельчения (чему соответствует полное устранение внешних нагрузок). В установившемся режиме, очевидно, каждому данному уровню потребляемой мощности соответствует некоторое равновесное состояние,

реакции в прямом направлении, отрицательные — в обратном. Нулевые значения скорости определяют равновесное состояние, которое в отличие от обычного химического равновесия зависит от содержания карбоната в системе, причем значение равновесного давления  $\text{CO}_2$  изменяется при изменении состава твердой фазы в несколько раз.

Болдырев с Аввакумовым [261] и Бутягин [256] высказали мысль об общности механохимических явлений, к которым они относят также реакции, инициированные ультразвуком, ударными волнами, высоким давлением со сдвигом, коррозию под напряжением, детонацию ударом, криолиз и др. Бутягин [256] определяет механохимию как науку об ускорении и инициировании химических реакций в газах, жидкостях и твердых телах под воздействием упругой энергии. При этом следует иметь в виду, что упругая энергия оказывает влияние на ход взаимодействия не обязательно путем только механического разрыва и деформирования межмолекулярных связей в твердых телах. Можно ожидать, что возникающее при их разрушении излучение и, возможно, кратковременные плазменные температуры в местах контакта соударяющихся частиц, а также высокие локальные давления изменяют кинетику и выход гетерогенных процессов, воздействуя не только на твердую, но и на жидкую и газообразную фазы.

Наука о механохимических явлениях находится еще в стадии изучения и становления, но даже на данной стадии ее развития механохимические эффекты находят применение в некоторых процессах [198].

Механохимические явления широко распространены в природе. Есть основания полагать, что с ними связаны процессы образования нефти и многих осадочных пород, а также некоторые биологические явления [265]. Механохимические явления имеют большое значение для проблемы прочности твердых тел, трения и износа, катализа, адсорбции и других областей науки и техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. R. Rittinger, Lehrbuch der Aufbereitungskunde, Berlin, 1867.
2. F. Kick, Das Gesetz, der Proportionalen Widerstände und seine Anwendungen, Leipzig, 1885.
3. В. П. Ромадин, Пылеприготовление, Госэнергоиздат, 1953.
4. С. Е. Андреев, В. В. Зверевич, В. А. Перов, Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых, «Недра», 1966.
5. Ю. И. Дешко, М. Б. Креймер, Г. С. Крыхтин, Измельчение материалов в цементной промышленности, Стройиздат, 1966.
6. М. Л. Моргулис, Вибрационное измельчение материалов, Стройиздат, 1957.
7. В. И. Акунцов, Струйные мельницы, «Машиностроение», 1967.
8. Р. Гийо, Проблема измельчения материалов и ее развитие, Стройиздат, 1964.
9. Л. М. Сиденко, Измельчение в химической промышленности, «Химия», 1970.
10. Crashing and Grinding, London, 1958; Тр. европейского совещания по измельчению, Стройиздат, 1966.
11. Г. С. Ходаков, Основные методы дисперсионного анализа порошков, Стройиздат, 1968.
12. П. А. Коузов, Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов, «Химия», 1971.
13. А. Н. Колмогоров, ДАН СССР 31, № 2, 99 (1941).
14. Н. Я. Авдеев, Об аналитическом методе расчета седиментометрического дисперсионного анализа, Изд-во Ростовского-на-Дону гос. ун-та, 1964.
15. G. Herdan, Smoll Particle Statistics, London, 1960.
16. J. J. Gilvarry, The Domain Distribution Function for Fragment size in Cominution. Zerkleinern, v. 57, 1967, p. 63.
17. П. А. Ребиндер, Сб. «VI Съезд русских физиков», Госиздат, 1928, стр. 29.
18. П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика, «Знание», 1958.
19. П. А. Ребиндер, Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», «Наука», 1966, стр. 3.
20. А. В. Киселев, Ж. физ. химии 38, № 12, 2753 (1964).
21. C. Orr, J. M. Dallavalle, Fein Particle Measurement, New York, 1959.

22. В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в проводниках и диэлектриках, «Наука», 1970.
23. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ГТТИ, 1947.
24. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962.
25. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, ИЛ, 1962.
26. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехиздат, 1953.
27. J. J. V i k e r m a n, Phys. Stat. Sol. 10, 3 (1965).
28. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, Физматгиз, 1958.
29. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во АН СССР, 1962.
30. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, «Госхимиздат», 1950.
31. А. И. Русанов, Термодинамика поверхностных явлений, Изд-во ЛГУ, 1960; Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Химия», 1967.
32. Б. В. Дерягин, Е. И. Обухов, Коллоидн. ж. 1, 385 (1935); 17, 207 (1955).
33. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
34. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
35. Б. Треппел, Хемосорбция, ИЛ, 1958.
36. J. H. De V o e r, Advance in Coll. Science 3 (1950).
37. Я. Х. де Бур, Динамический характер адсорбции, ИЛ, 1962.
38. А. В. Киселев, Ж. физ. химии 38, № 12, 2763 (1964).
39. S. Ross, J. P. Olivier, On Physical Adsorption, New York, London, Sidney, Interscience Publishers, 1964.
40. Б. Мак-Каролл, Г. Эрлих, Сб. «Взаимодействие газов с поверхностями», «Мир», 1965, стр. 78.
41. В. В. Мажуга, Н. Д. Соколов, ДАН СССР 168, № 3, 625 (1966).
42. Расширенные тезисы докладов первой Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции, «Наука», 1967.
43. О. М. Полтораки, Ж. физ. химии 29, 1650 (1955); 32, 535 (1958).
44. А. Ф. Иоффе, М. В. Кирпичева, М. А. Левитская, ДАН СССР 22, 286 (1924).
45. А. Вествуд, Сб. «Разрушение твердых тел», «Металлургия», 1967, стр. 344.
46. П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж. 20, № 5, 527 (1958); П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понижители твердости в бурении, Изд-во АН СССР, 1944.
47. P. R e h b i n d e r, V. L i c h t m a n, Proc. Second Congress Surface Activity, London, 1957.
48. В. И. Лихтман, УФН 39, 371 (1949); 54, 587 (1954).
49. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Коллоидн. ж. 1, 398 (1935).
50. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН СССР 111, 6 (1956); Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж. 20, 645 (1958); Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, ДАН СССР 124, 307 (1959).

51. Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 113, 1068 (1957).
52. Е. Д. Щукин, Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, ДАН СССР 167, 631 (1966); Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Физика и химия обработки материалов, № 2, 60 (1970).
53. В. В. Дерягин, Тр. I Всес. конф. по трению и износу в машинах, т. 2, Изд-во АН СССР, 1939, стр. 519.
54. Сб. «Чувствительность механических свойств к действию среды», «Мир», 1969.
55. A. G ö t t e, E. Z i e g l e r, VDI-Zs. № 9, 98 (1956).
56. J. E. E i c h b o r n, Kolloid. Zs. 149, 128 (1956).
57. Л. А. Фейгин, В. Н. Рожанский, ДАН СССР 115, 946 (1957).
58. Е. Б. Мацкевич, П. Ю. Бутягин, Коллоидн. ж. 20, 665 (1958).
59. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 127, 1070 (1959).
60. Г. С. Ходаков, Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», Изд-во АН СССР, 1966, стр. 17.
61. Г. С. Ходаков, Н. Л. Кудрявцева, Ж. физ. химии 37, 2241 (1963).
62. Н. Л. Кудрявцева, Г. С. Ходаков, ДАН СССР 156, 437 (1964).
63. И. В. Гребенщиков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 1 (1937), В. М. Винокуров, Исследование процесса полировки стекла, «Машиностроение», 1967; В. М. Винокуров, А. Л. Ардамацкий, Л. В. Попов, сб. «Формообразование оптических поверхностей», Оборонгиз, 1962, стр. 7.
64. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, ИЛ, 1959.
65. Е. Д. Щукин, Кинетика и катализ 6, 641 (1965).
66. Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман, ДАН СССР 155, 179 (1964).
67. А. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 172, 1137 (1967).
68. И. В. Юдина, П. А. Ребиндер, Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж. 20, 655 (1958).
69. Г. С. Ходаков, Л. И. Эдельман, Коллоидн. ж. 31, 771 (1969).
70. Г. С. Ходаков, Л. И. Эдельман, Коллоидн. ж. 29, 727 (1967).
71. Н. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 235 (1959).
72. Г. С. Ходаков, В. М. Лукьянович, Э. И. Евко, Тр. ВНИИНСМ, вып. 25 (33), Стройиздат, 1969, стр. 61.
73. J. L e n c h e r, J. Amer. Chem. Soc. 43, 391 (1921).
74. F. P u c h e g e r, Naturwis. 39, 428 (1952).
75. W. S a t a v a, A. K o c h a n o v s k a, Czechosl. J. Phys. 1, 1215 (1955); A. K o c h a n o v s k a, Czechosl. J. Phys., 7, 455 (1957).
76. E. G e l e n t y, Ind. Eng. Chem. 55, № 1, 46 (1963).
77. W. A x e l s o n, A. L. P i r e t t, Ind. Eng. Chem. 42, № 4, 665 (1950).

78. Ю. Г. Коняшин, Л. И. Барон, Г. М. Веселов, Экспериментальные исследования процессов разрушения горных пород ударом, Изд-во АН СССР, 1952.
79. Л. И. Барон, Р. В. Орлов, Горный журнал, № 12, 1959.
80. Сб. «Разрушение твердых тел», «Металлургия», 1967, стр. 7, 76, 95, 261, 344.
81. J. N. S. K w o n g, J. T. A d a m s, J. F. J o n s o n, A. L. P i r e t t, Chem. Engng. Progr. 45, № 8, 508 (1949).
82. P. B. D e m p s t e r, P. D. R i t c h i, J. Appl. Chem. 3, 182 (1953).
83. R. L. G o r d o n, J. Appl. Phys. 7, № 11, 385 (1956).
84. J. G. G i b b, P. D. R i t c h i e, I. W. S h a r p, J. Appl. Chem. 3, 213 (1953); J. G. G i b b, P. D. R i t c h i e, J. Appl. Chem. 4, 473 (1954).
85. C. N a g e l s c h m i d t, R. L. G o r d o n, O. G. G r i f f i n, Nature 169, 539 (1952).
86. R. B. D e m p s t e r, P. D. R i t c h i, Nature 169, 538 (1952); T. G. B u r t o n, Trans. Instn. Chem. Engrs. 44, 37 (1966).
87. M. C i g n i t t i, A. U v a, Ricorcia Scien. 28 (9), 1915 (1958); A. L i b e r t i, G. D e n i t o f r a n c e s c o, Chem. Ind. № 51, 1983 (1963).
88. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, ДАН СССР 131, 1316 (1960).
89. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж. 23, 482 (1961).
90. E. S z a n t h o, K. H. L i n d n e r, Zerkleinern 2, Frankfurt a. Main, 1967, s. 455; K. H. L i n d n e r, Staub-Reinhalt. Luft., № 11, 467 (1968).
91. А. В. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 342 (1953).
92. Л. А. Фейгин, ДАН СССР 127, 313 (1959).
93. Л. С. Зевин, Д. М. Хейкер, Рентгеновские методы исследования, Стройиздат, 1965.
94. U. S c h n e i d e r, Aufbereitungs-technik, № 11, 567 (1968).
95. I. G u n d e r m a n, Kolloid-Zs. 99, 142 (1942).
96. R. C. M a c h e n z i e, R. M e l d a u, Ber. Dtsch. keram. Ges. 88, 29 (1956); R. C. M a c h e n z i e, A. A. M i l n e, Clay Minerals Bull 2, 57 (1953).
97. R. B a r t a, Z. B r u t h a n s, Silicaty 6, 9 (1962).
98. М. М. Павличенко, В. В. Свиридов, Г. А. Бряницкий, Сб. «Гетерогенные химические реакции», Изд-во АН БССР, 1961, стр. 129.
99. R. R a s c h, Ber. Dtsch. keram. Ges. 40, 635 (1963).
100. Н. Л. Кудрявцева, Г. С. Ходаков, Коллоидн. ж. 28, 524 (1966).
101. L. O r o s z k y, Építőanyag 18, 41 (1966).
102. P. A c l o q u e, Silicates Industr. 28, 323 (1963).
103. Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела, «Мир», 1966; Ч. Киттель, Элементарная физика твердого тела, «Наука», 1965.
104. В. И. Саррак, УФН 67, 339 (1958); В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов, УФН 76, 557 (1962); Ф. И. Гарбер, И. А. Гиндин, УФН 70, 57 (1960).

105. А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, ИЛ, 1954.
106. R. Schrader, Br. Hoffman, Zs. Chem. 6, 388 (1966).
107. R. R. Chandra, Proc. Roy. Soc. 102, 640 (1913).
108. A. I. Dale, Trans. Brit. Ceram. Soc. 23, 211 (1923—1924).
109. Л. А. Шрейнер, Твердость хрупких тел, Изд-во АН СССР, 1949; В. А. Рябов, Д. В. Федосов, ДАН СССР 168, № 3, 567 (1966).
110. Г. Шардин, Тр. Европейского совещания по измельчению, Стройиздат, 1966, стр. 41.
111. Г. Румпф, Тр. Европейского совещания по измельчению, Стройиздат, 1966, стр. 7.
112. К. Шёнерт, Г. Румпф, Тр. Европейского совещания по измельчению, Стройиздат, 1966, стр. 111.
113. H. Rumpf, F. Faulhaber, K. Schöner, H. Umbauer, Zerkleinern, v. 57, 1967, p. 85.
114. В. В. Товаров, С. Е. Андреев, В. А. Перов, Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава, Metallurgizdat, 1959.
115. H. E. Rose, The Measurement of Particle Size in very fine powders, London (1953).
116. М. Л. Моргулис, Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, № 1, 71 (1965).
117. Ф. С. Бонд, Тр. Европейского совещания по измельчению, Стройиздат, 1966, стр. 195.
118. J. Svenson, J. Murkes, Progr. Mineral dressing, Stockholm, 1958, p. 37.
119. R. I. Charles, Min. Eng. 9, 80 (1957).
120. H. Stadler, Trans. Inst. Min. Met. Eng. 19, 471 (1910); 20, 420 (1911).
121. А. И. Загустин, Теория дробления в шаровой мельнице, Тр. Механобр. I, ОНТИ НКТИ, 1935, стр. 19.
122. Л. И. Эдельман, Тр. ВНИИНСМ, № 10, 1962, стр. 94.
123. M. Andreassen, H. Zeusen, VDI-Zs. 96, № 33, 17 (1954).
124. А. Д. Лесин, Р. Б. Локшина, Тр. ВНИИНСМ, № 1, Стройиздат, 1959, стр. 164.
125. I. Gross, S. R. Zimmerly, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Tech. № 127, 1928.
126. А. Ф. Таггарт, Справочник по обогащению полезных ископаемых, Metallurgizdat, 1950.
127. I. T. Adams, J. E. Jonson, E. L. Piret, Chem. Engng. Progr. 45, 655 (1949).
128. J. E. Jonson, W. Axelsson, E. L. Piret, Chem. Eng. Progr. 45, 708 (1949).
129. Н. И. Гальперин, Л. М. Полоцкий, Тр. ВНИИНСМ, № 1, 1959, стр. 127.
130. М. Пападакис, Тр. Европейского совещания по измельчению, Стройиздат, 1966, стр. 307.
131. S. Kieskalt, VDI-Zs. 97, № 29 (1955).
132. С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, ЖТФ 27, 108 (1957); 28, 2025 (1958); ДАН СССР 114, 1224 (1957).

133. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, 1959.
134. G. Hüttig, H. Sales, O. Staufenberger, Monatshefte für Chemie 85, 3 (1954).
135. M. Paradaakis, Rev. Mat. Const., № 500 (1957); № 519 (1958).
136. А. И. Августиник, В. Ш. Вигдергауз, В. М. Гропянов, Г. В. Дроздецкая, Порошковая металлургия, № 2 (14), 3 (1963).
137. У. Ц. Андреас, Коллоидн. ж. 22, 137 (1960).
138. A. Z. Frangiskos, H. E. Smith, Progr. Mineral dressing, Stockholm, 1958, p. 67.
139. Г. С. Ходаков, Н. Л. Кудрявцева, Тр. ВНИИНСМ, № 6 (22), 1963, стр. 42.
140. G. A. Hulett, Zs. Phys. Chem. 37, 385 (1901); Amer. Chem. Soc. 27, 49 (1905).
141. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1909), p. 144.
142. W. J. Jones, Zs. Phys. Chem. 82, 448 (1913).
143. M. L. Dundon, E. Mask, J. Amer. Chem. Soc. 45 (2), 2479 (1923).
144. L. F. Knapp, Trans. Faraday Soc. 17, 457 (1922).
145. Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, 1954.
146. В. Б. Ратинов, Я. Л. Забежинский, Т. И. Розенберг, Тр. ВНИИжелезобстон, № 1, 1957, стр. 3.
147. Л. М. Щербаков, Коллоидн. ж. 20, 502 (1958); 20, 759 (1958).
148. С. Н. Задумкин, ДАН СССР 100, 507 (1955); 112, 453 (1957); Коллоидн. ж. 20, 170 (1958).
149. L. J. Shershefsky, Kolloid. Zs. 75, 263 (1935).
150. С. В. Горбачев, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 843 (1936).
151. В. М. Мартынов, Ж. физ. химии 23, № 3, 278 (1949).
152. Л. М. Щербаков, В. И. Рыков, Коллоидн. ж. 23, 821 (1961).
153. Б. Срезневский, Ж. русск. физ.-хим. о-ва, ч. физ. 15, 39 (1883).
154. R. Helmholtz, Ann. Phys. 27, 508 (1886).
155. M. L. Houllevique, J. Phys. Theor. Appl. 3, 159 (1896).
156. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939.
157. P. Curie, Zs. Kristallogr. 12, 651 (1887).
158. Ю. В. Вульф, К вопросу о скорости роста и растворения граней, Варшава, 1885.
159. В. К. Семёненко, Ж. физ. химии 19, 298 (1945); Поверхностные явления в металлах и сплавах, Госхимиздат, 1957.
160. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1946.
161. О. М. Полторацк, Ж. физ. химии 34, 3 (1960).
162. Д. И. Холломон, Д. Торнбалл, сб. «Успехи физики металлов», т. I, Металлургиздат, 1956, стр. 304.
163. S. I. Gregg, Trans. Brit. Ceram. Soc. 54, 257 (1957).
164. D. W. Clelland, W. M. Cumming, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. 2, 31 (1952).



165. D. W. Clelland, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. 2, 42 (1952).
166. I. G. Gibb, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. 4, 473 (1954).
167. I. G. Gibb, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. 4, 483 (1954).
168. A. Prentice, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. 6, 21 (1956).
169. Г. С. Ходаков, Э. Р. Плущис, ДАН СССР 123, 725 (1958).
170. G. Naser, W. Scholz, Kolloid. Zs. 156, 1 (1958); Chem. Ing. Techn. 34, 391 (1962).
171. Л. И. Эдельман, Г. С. Ходаков, ДАН СССР 202, 391 (1972).
172. Г. С. Стрельцын, Коллоидн. ж. 30, 592 (1968).
173. Г. С. Ходаков, ДАН СССР 156, 1416 (1964).
174. Г. С. Ходаков, ДАН СССР 198, 1382 (1971).
175. N. Carey Lea, Amer. J. Sci. 46, 413 (1893).
176. K. Peters, Anzeiger Österr. Akad. Wissenschaften, mathemat. — naturwiss. klasse 10, 191 (1953).
177. Г. С. Ходаков, Усп. химии 32, 860 (1963).
178. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Усп. химии 40, 1835 (1971).
179. G. F. Hüttig, Dechema Monographien 21, 96 (1952).
180. H. Balczó, K. Peters, Microchimica Acta 2, 291 (1960).
181. K. Peters, Microchimica Acta 1, 1024 (1956).
182. K. Peters, Europaschen Symposium Zerkleinern in Frankfurt a Main, April 1962, Verlag Chemie, 1962, p. 39.
183. H. Grohn, R. Paudert, H. I. Bisinger, Z. Chem. 2, 88 (1962).
184. I. C. Jamieson, I. R. Goldsmith, Amer. Mineralogist 45, 7, 818 (1960).
185. F. P. Bowden, P. G. Fox, I. Soria-Ruiz, Nature 220, 369, 41 (1969).
186. R. Schrader, Freiburger Forschungshefte A 392, 81 (1966).
187. R. Schrader, H. Marcy, Dechema Monographien 41, 287 (1962).
188. R. Schrader, B. Hoffman, Z. anorg. allg. Chem. 369, 41 (1969).
189. A. G. Smekal, Struktur und Materie der Festkörper, Berlin, 1952, p. 228.
190. А. И. Цветков, Е. П. Вильяшихина, Г. О. Пилоян, Дифференциальный термический анализ карбонатных материалов, «Наука», 1964.
191. G. Heinicke, K. Sigrüst, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 11, 44 (1969).
192. B. O. Field, G. I. Hardey, Quart. Rev. 18, 4, 361 (1964).
193. I. Cunningham, J. Phys. Chem. 65, 628 (1961); I. Cunningham, H. G. Neal, Trans. Far. Soc. 54, 1355 (1958).
194. В. В. Болдырев, В. И. Лыхин, А. Н. Обливанцев, В. И. Салихов, Кинетика и катализ 7, 432 (1966).
195. В. В. Свиридов, Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, ч. I, изд-во АН БССР, 1964.

196. К. М. Салихов, А. А. Медвинский, В. В. Болдырев, *Химия высоких энергий*, I, 381 (1967).
197. С. И. Голосов, Авт. свид. СССР № 101874 (1954).
198. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Г. М. Гусев, *ДАН СССР* 184, 119 (1969).
199. Дж. Гилман, *УФН* 80, 455 (1963).
200. Л. А. Осипов, А. Иевиньш, *Изв. Латв. Акад. наук*, № 7, 84 (1954).
201. Ю. А. Захаров, В. А. Новоструев, *Сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов»*, Изд-во АН УССР, 1967.
202. A. Krause, *Roczn. Chem.* 29, 201 (1955).
203. R. Kiriya, Y. Tama, F. Kanamita, *Nippon Kagaki zaishi* 88, 618 (1967).
204. S. I. Gregg, I. P. Saens, *J. Appl. Chem.* 16, 300 (1966).
205. F. P. Bowden, D. Tabor, *Friction and Lubrication of Solids*, p. II, Oxford, 1964.
206. R. Dache, R. Roy, *Nature* 186, 34 (1960).
207. М. И. Корнфельд, *ФТТ* II, 1611 (1969).
208. А. А. Урусовская, Г. Ф. Добржанский, Н. А. Сизова, В. Г. Говорков, Ю. П. Мартынов, *Кристаллография* 13, 1032 (1968).
209. P. Thiessen, K. Mayer, G. Heinicke, *Grundlagen der Tribochemie*, Berlin, 1967.
210. С. Н. Журков, *Вестн. АН СССР*, № 11, 78 (1957).
211. К. А. Симонеску, К. Опра, *Механохимия высокомолекулярных соединений*, «Мир», 1970.
212. P. A. Thiessen, *Z. Chemie* 5, 162 (1963).
213. H. Grohn, R. Paudert, *Z. Chemie* 3, 89 (1963).
214. R. Rasch, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 40, 635 (1963).
215. П. Ю. Бутягин, *Высокомолекулярные соединения* 9, 136 (1967).
216. Г. М. Бартнев, И. Р. Разумовская, *Физико-химическая механика полимерных материалов* 5, № 1 (1969).
217. А. Д. Ле Клер, *Сб. «Успехи физики металлов»*, Металлургиздат, 1956, стр. 224.
218. C. A. Wert, C. Sener, *Phys. Rev.* 76, 1159 (1949).
219. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг, *Реакции в твердых веществах*, Стройиздат, 1965; Н. Ф. Коновалов, Н. П. Штейерт, А. Н. Иванов-Городов, Б. В. Волконский, *Физико-механические и физико-химические исследования цемента*, Стройиздат, 1961.
220. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedлов-Петросян, *Термодинамика силикатов*, Стройиздат, 1962.
221. М. И. Шапаронов, *Введение в молекулярную теорию растворов*, Физматгиз, 1956.
222. Дж. Кей, Т. Лэби, *Таблицы физических и химических постоянных*, Физматгиз, 1962.
223. Д. С. Соминский, Г. Г. Корниенко, В. В. Коконова, Г. С. Ходаков, *Научные сообщения ВИИТИСМ*, Стройиздат, № 28, 1957.
224. Г. С. Ходаков, *ДАН СССР*, 168, 158 (1966).

225. P. Frisch, H. Hassdenteufel, Jernkontorets 147, 87 (1963).
226. G. Naeser, W. Scholz, Kolloid. Zs. und Zs. Polimer 188, 147 (1963).
227. R. Schrader, G. Tetzner, Zs. anorg. algem. Chem. 309, 55 (1961).
228. И. С. Кайнарский, Н. Д. Назаренко, Огнеупоры, № 2 (1956); «Сб. научных трудов по химии и технологии силикатов», Стройиздат, 1956, стр. 317.
229. К. А. Шалков, П. В. Невредимова, В. В. Радин, Огнеупоры, № 1, 15 (1956).
230. С. П. Жданов, ДАН СССР 115, 938 (1957); 120, 103 (1958); 122, 716 (1958).
231. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ж. физ. химии 33, 2147 (1961).
232. Л. Г. Ганиченко, М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Г. С. Ходаков, ДАН СССР 131, 597 (1960).
233. М. М. Егоров, К. Е. Красильников, Ж. физ. химии 33, 65 (1959); М. М. Егоров, Т. С. Егорова, Ж. физ. химии 32, 2624 (1958).
234. H. Seifert, R. Buhl, K. F. Seifert, Kolloid. Zs. 141, 146 (1955).
235. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии 31, 2213 (1957).
236. W. A. Weyl, E. C. Marboe, Same Mechanical Properties of Glasses and Crystals as Affected by Changes in Chemical Binding Forces, Munich, 1959.
237. Дж. Дин, Жд. Винйард, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960.
238. Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, Г. Г. Федоров, Ж. физ. химии 34, 1885 (1961); Г. Г. Федоров, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, ДАН СССР 139, 1166 (1961); Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, Г. Г. Федоров, ДАН СССР 144, 151 (1962).
239. Ю. А. Зарифьянц, Ж. физ. химии 38, 1619 (1964).
240. О. В. Никитина, Р. Бранц, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии 43, 943 (1968).
241. C. Piers, R. N. Smith, J. W. Cordens, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4551 (1951); В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский, Инертные газы, Атомиздат, 1964.
242. Сб. «Соединения благородных газов», Атомиздат, 1965.
243. I. H. De Boer, A. B. C. Van Doorn, Proc. Kong. Met. Akad. Wet. B61, 242 (1961).
244. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ДАН СССР 157, 1102 (1964); М. Е. Вольпин, Вест. АН СССР, № 1, 51 (1965).
245. Ю. Г. Бородько, А. Е. Шилов, А. А. Штейман, ДАН СССР 168, 581 (1966).
246. S. Ventur, Bull. Res. Council of Israel 7A, 16 (1957).
247. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Колмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолекулярные соедин. 1, 866 (1959).

248. Б. А. Никитин, ДАН СССР 24, 552 (1939); 27, 571 (1940).  
249. Г. Г. Федоров, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, Н. Н. Лежнев, ДАН СССР 143, 1358 (1962).  
250. Z. Miller, Kolloid. Zs. 142, 117 (1955).  
251. W. Stober, Kolloid. Zs. 145, 17 (1956).  
252. С. П. Жданов, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 352 (1959).  
253. Н. И. Бондаренко, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН СССР 136, 1133 (1961); Кинетика и катализ 2, 590 (1961).  
254. Г. К. Боресков, Ю. М. Шекочинин, А. Д. Макаров, В. Н. Филимонов, ДАН СССР 156, 901 (1964).  
255. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. И. Соломонова, Коллоидн. ж. 26, 342 (1964).  
256. П. Ю. Бутягин, Успехи химии 40, 1935 (1971).  
257. В. Ф. Киселев, О. В. Никитина, ДАН СССР 171, 374 (1966).  
258. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомолекулярные соед. 1, 330 (1959); Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолекулярные соед. 1, 1713 (1959).  
259. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ, ДАН СССР 132, 1140 (1960).  
260. Экзоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1962.  
261. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Г. М. Гусев, И. В. Шмидт, Л. И. Стругова, Сб. «Механохимические явления при сверхтонком измельчении», Изд-во 1971, стр. 41.  
262. Н. К. Барамбойн, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.  
263. G. Heinicke, K. Sigrist, Monatsber Dts. Acad. Wiss. Berlin 11, 44 (1969).  
264. А. И. Вильшанский, Г. С. Ходаков. Тр. ВНИИНСМ, Сб. № 25/33, 1969, стр. 71.  
265. P. Thiessen, Abhandlungen Dts. Acad. Wiss., Berlin, № 1, 1966, S. 57.  
266. G. Heinicke, Abhandlungen Dts. Acad. Wiss., Berlin, № 1, 1966, S. 103.

*Генрих Соломонович Ходаков*

**Физика измельчения**

(Серия: «Физико-математическая библиотека инженера»)

М., 1972., 308 стр. с илл.

Редактор *Д. А. Миртова*

Техн. редактор *И. Ш. Аксельрод*

Корректоры *О. А. Бутусова, А. Л. Ипатова*

---

Сдано в набор 10/VIII 1972 г. Подписано к печати 1/XI 1972 г. Бумага  $84 \times 108^{1/32}$ . Физ. печ. л. 9,625. Условн. печ. л. 16,17. Уч.-изд. л. 16,21. Тираж 3950 экз. Т-16848. Цена книги 1 р. 38 к. Заказ № 1309.

---

Издательство «Наука»

Главная редакция

физико-математической литературы

117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

---

1-я типография издательства «Наука»

Ленинград 199034, 9-я линия, д. 12.

**Цена 1 р. 38 к.**