

УДК 541.182 : 541.183

**ВЛИЯНИЕ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Г. С. Ходаков

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	860
2. Уменьшение размеров частиц	862
3. Изменение структуры твердых тел	864
4. Обнажение чистых поверхностей и образование свободных радикалов	868
5. Повышение адсорбционной способности	871
6. Увеличение растворимости	872
7. Некоторые аспекты практического применения тонкоизмельченных материалов; рациональная степень измельчения	876

I. ВВЕДЕНИЕ

Рост дисперсности твердых тел обусловливает увеличение скорости гетерогенных химических процессов, пропорциональное удельной поверхности участвующих в них частиц, активизацию и более эффективное использование многих материалов. Диспергирование повышает активность ряда катализаторов, улучшает кроющую способность пигментов и качество наполнителей каучуков и пластмасс, снижает температуры спекания металлокерамических изделий и т. п. Одним из наиболее универсальных и широко распространенных способов диспергирования твердых тел является их механическое разрушение — измельчение, которому подвергаются очень многие материалы, используемые в различных отраслях промышленности. К их числу относятся цементы, руды, металлы, топлива, краски, суммарное годовое производство которых исчисляется сотнями миллионов тонн. Дисперсность твердых тел, подвергаемых измельчению, непрестанно повышается, а ассортимент соответствующей продукции расширяется.

При современном уровне развития помольной и смесительной техники скорость гетерогенных процессов может быть увеличена путем измельчения в десятки тысяч раз. Однако это не единственный результат механического разрушения твердых тел. В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал, показывающий, что вследствие измельчения происходит значительное повышение также и удельной (рассчитанной на единицу поверхности) реакционной способности веществ в твердом состоянии. Изменяются и некоторые другие физические и физико-химические их свойства, такие как плотность, температура фазовых превращений и адсорбционная способность.

Изучение физико-химических свойств дисперсных систем — одна из составных частей новой научной области — физико-химической механики, развивающейся П. А. Ребиндером и его школой. Эта научная область ставит своей целью, с одной стороны, получение материалов с заданной структурой и прочностью¹, с другой, — обоснование оптимальных мето-

дов механической обработки с применением физико-химических факторов. Установлено, что активная среда оказывает значительное влияние на процесс разрушения твердых тел. Механизм действия среды связан с проникновением ее молекул в структуру твердого тела, что существенно изменяет характер разрушения². Естественно поэтому, что условия измельчения и особенно участие в этом процессе активной среды заметно влияют и на возникающие изменения физико-химических свойств измельчаемых твердых тел.

Причины повышения удельной реакционной способности и изменения других физико-химических свойств твердых тел в результате механического диспергирования можно свести к следующему:

1. Уменьшение размеров частиц, увеличение кривизны поверхности и рост вклада поверхностных слоев³⁻¹¹. Это явление, общее для всех дисперсных систем, независимо от способа их получения, осложняется, однако, для измельченных материалов образованием значительного числа площадок и ребер, агрегацией частиц и повреждением их поверхности аморфизацией¹².

2. Механическое нарушение кристаллической структуры поверхностных слоев твердых тел, переход их в результате пластических деформаций в квазиаморфное метастабильное при обычных температурах состояние с повышенным значением свободной энергии¹²⁻⁴⁶. Характерно, что и аморфные в обычном смысле тела в результате механического диспергирования становятся значительно активнее своих неизмельченных аналогов^{21, 32}.

3. Обнажение новых поверхностей, сопровождающееся образованием на них нескомпенсированных валентностей — свободных радикалов^{3, 37, 38, 47-50}. Такие поверхности активно вступают в реакции с различными средами, чем объясняются, например, пирофорные свойства металлов, окисляющая способность кварца и самовозгорание графита^{3, 12, 38}. Особое значение имеет образование свободных радикалов при механической обработке полимеров в процессе механо-химического синтеза⁵⁰⁻⁵⁹.

В ряде случаев при измельчении нарушается вторичная агрегативная структура высокодисперсных материалов: саж, золей, трепелов, глин и др. Этот процесс может и не сопровождаться значительным ростом первичной дисперсности, однако перераспределение или разрушение связей между частицами и образование ненасыщенных радикалов существенно изменяет поведение таких веществ в качестве наполнителей каучуков и пластмасс и при изготовлении из них деталей, подвергающихся прессованию и обжигу⁶⁰⁻⁶².

Широкое промышленное применение тонкого измельчения вызвало необходимость исследований, имеющих непосредственное практическое значение. Наиболее полно и систематично изучено влияние процесса измельчения на такие физико-химические свойства твердых тел, как адсорбционная способность^{27, 33-35, 63-65} и растворимость^{31-33, 66}. Эти свойства довольно общие и в ряде случаев могут служить достаточной характеристикой активности материалов. Кроме указанных, известно значительное количество работ, в которых эффект измельчения оценивался непосредственно по технологическим показателям⁶⁶⁻⁹⁷.

Весьма разнообразные экспериментальные исследования влияния измельчения на физико-химические свойства твердых тел трудно поддаются обобщению. Это связано, во-первых, с недостаточно четкими определениями для дисперсных систем таких основных понятий, как поверхность раздела фаз, размеры частиц, поверхностная энергия; во-вторых, со сложностью измерений в дисперсных системах, например,

размеров частиц. Недостаточно разработаны и методы количественной оценки изменения структуры и активности поверхностных слоев при измельчении твердых тел. По этим причинам сравнение результатов работ, посвященных одним и тем же вопросам, требует также тщательного анализа метода измерения и условий опыта. Подробное же изложение экспериментальных методик приводится далеко не во всех работах, и установить более или менее строгую зависимость между дисперсностью, структурными изменениями и активностью твердых тел, пока еще не представляется возможным.

2. Уменьшение размеров частиц

Влияние уменьшения размеров частиц на активность твердых тел рассматривалось методами термодинамики³⁻¹⁰. Это приводит к известному закону Кельвина для равновесных значений давления насыщенных паров или растворимости малых сферических частиц или капель:

$$\ln \frac{C}{C_\infty} = \ln \frac{P}{P_\infty} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}, \quad (1)$$

где C, P — соответственно значения растворимости и давления насыщенного пара над каплями или частицами радиуса r ; C_∞ и P_∞ — их значения над плоской поверхностью или при достаточно большом r ; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура, σ — удельная поверхностная энергия границы фаз; ρ — плотность частиц; M — молекулярный вес. Из закона Кельвина следует, что с уменьшением размеров частиц их растворимость и давление пара повышаются. Температуры фазовых превращений с уменьшением размеров частиц поникаются. Изменения температуры фазового превращения при постоянном давлении для сферических частиц малых размеров определяется выражением⁷:

$$\frac{T_\infty - T}{T_\infty} = \frac{2\sigma M}{rQd}, \quad (2)$$

где T_∞ и T — температуры, относящиеся соответственно к массивным системам и малым частицам радиуса r , Q — мольная теплота фазового превращения. Формула (2) дает возможность определить $T(r)$ при постоянном давлении.

Термодинамика дисперсных систем получила развитие в связи с задачей о возникновении и росте конденсированных фаз (капли, кристаллы) в трудах Гиббса, Кюри, Вульфа⁴⁻⁶, Фольмера⁷ и других авторов⁸⁻¹⁰. В последнее время Полторак сделал попытки обобщения термодинамики дисперсных систем путем учета изменения плотности вещества в тонком приповерхностном слое¹⁰. С учетом этого обстоятельства, а также реберной энергии, выражение для избытка химического потенциала одного из компонентов, входящих в состав малых частиц, по сравнению с крупными частицами приобретает вид:

$$\Delta\mu_i = \frac{\bar{V}_j}{v} \left\{ \frac{2}{3} \sum_i S_i \sigma_i + \frac{1}{3} \sum_k \tau_k l_k \right\}, \quad (3)$$

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 δ ; S_i — площадь поверхности грани, l_k — длина ребра; σ_i и τ_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 имеет вид:

$$\Delta\mu_j = \left\{ \frac{2}{3} \sum_i \sigma_i S_i + \frac{1}{3} \sum_k \tau_k l_k \right\} \frac{2\bar{V}}{\bar{V}^\delta + \bar{V}}, \quad (4)$$

где \bar{V}^δ — средний 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 Гиббса¹⁰.

Однако положение о повышенной плотности поверхностных слоев высокодисперсных фаз вряд ли применимо к системам, полученным в процессе механического измельчения. Ниже будет рассмотрен ряд работ, в которых экспериментально было показано уменьшение плотности поверхностных слоев измельченных твердых тел^{14, 15}. Толмен и Кирквуд считают, что на границе раздела конденсированной фазы с паром или раствором существует слой толщиной 2–5 молекулярных диаметров с непрерывным уменьшением плотности. Ряд экспериментальных фактов находит объяснение в свете этого положения⁹⁸.

Определение плотности поверхностных слоев — не единственная трудность термодинамики дисперсных систем. Совершенно не выяснен вопрос об изменении удельной поверхностной энергии. Обычно эту величину считают независящей от размеров частиц, однако имеются указания, что такая зависимость существует^{98, 99}. Другой трудностью является, как указывалось, неопределенность в измерениях площади поверхности раздела фаз и размеров частиц.

Для многих твердых тел $M=30-80$; $\rho=2-3$ при $T=300^{\circ}\text{K}$, $\sigma=100-1000$ эрг/см². На основании классической формулы (1) без учета сделанных позднее поправок

$$\ln \frac{C}{C_\infty} = \ln \frac{P}{P_\infty} \approx \frac{A}{r},$$

где A составляет от 10^{-6} до 10^{-7} см. Следовательно, заметное изменение активности можно ожидать лишь при чрезвычайно малых размерах частиц порядка 10^{-6} см и менее. На опыте же наблюдается повышение реакционной способности для значительно более крупных частиц^{13, 16-31}.

Отсутствие прямой связи между дисперсностью и реакционной способностью твердых тел особенно наглядно проявляется при очень дли-

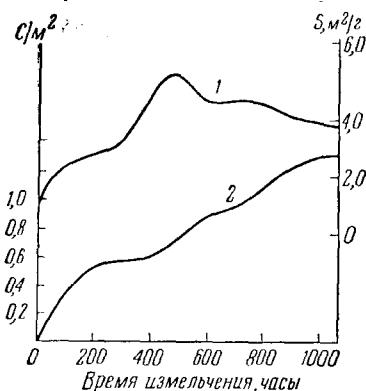


Рис. 1. Эффект измельчения каолина 1 — удельная поверхность (измерялась по адсорбции азота при -90°K); 2 — степень растворения (на единицу площади поверхности в вес. % растворенного каолина за 48 часов в 0,75 N HCl при комнатной температуре)¹²

тельном помоле. В этом случае наступает предел измельчения или даже некоторое уменьшение после значительного роста дисперсности, которое происходит в результате очень плотной агрегации высокодисперсных частиц^{12,33}. Вместе с тем, удельная реакционная способность с увеличением продолжительности измельчения, как показал Грег на примере каолина (рис. 1), непрерывно возрастает. После 1000 часов помола 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 достижении которой практически начинается удаление конституционной воды (после 1000 часов с $\times 550$ до 250°). Снижается и теплота удаления воды. Все это также указывает на глубокие изменения структуры твердых тел, происходящие в процессе измельчения¹².

3. Изменение структуры твердых тел

Механическая обработка твердых тел существенно изменяет ряд физико-химических свойств их поверхностей³. Так, при полировке металлов на их поверхности образуется аморфный слой, получивший название слоя Бэйлби, химически более активный чем неполированный металл. Подобное увеличение активности наблюдается при полировке поверхностей стекла и других неметаллов. Рентгенографическое исследование поверхностных слоев показывает, что их кристаллическая решетка сильно искажена, во многих случаях до полного исчезновения дальнего порядка в расположении атомов. Аморфизацией или другие изменения кристаллической структуры происходят и в процессе механического измельчения³⁷. Изучению свойств деформированных поверхностных слоев дисперсных твердых тел посвящено много работ. Однако большинство их проводилось без учета условий измельчения, в частности, без учета адсорбционного действия среды. Между тем, из основных положений физико-химической механики следует, что влияние этих факторов на толщину и свойства деформированных поверхностных слоев должно быть значительным^{1,2}.

Самая обширная группа работ по изучению физико-химических свойств высокодисперсных твердых тел посвящена силикатам. В 1921 г. Ленхер впервые показал, что в результате длительного помола кварц частично переходит в аморфную форму¹³. В дальнейшем работы по изучению физико-химических свойств пылевидных частиц силикатов развивались в связи с проблемой силикоза^{100, 101}. Как тогда полагали, силикоз возникает в результате отравления организма продуктами взаимодействия кварца с белками в живых тканях (рН 7,4 при 37°)⁶. В связи с этим было исследовано растворение измельченного кварца и природных пылей в буферных растворах с различными рН, а также влияние на растворение посторонних примесей и способов химической и тепловой обработки порошков. Наиболее систематично и полно такие исследования провели Ричи, Клелланд, Куминг, Демпстер и др. в 1952—1954 гг.²⁰⁻²⁸. Хотя в дальнейшем выяснилось, что кремневая кислота, образующаяся при растворении силикатов, очень быстро удаляется из организма, и, следовательно, не может вызывать силикоза²⁹, эти работы оказали большое влияние на развитие представлений как о природе силикоза, так и о свойствах пылевидного кварца.

Было показано, что высокая растворимость измельченного кварца обусловлена образованием на поверхности его частиц тонкого слоя, аналогичного слою Бэйлби²¹. Удаление поверхностных слоев растворением во фтористоводородной кислоте приводит к резкому уменьшению

растворимости до нормальной величины, свойственной соответствующим кристаллическим и аморфным модификациям (табл. 1). Дисперсность образцов до и после обработки кислотой была одинаковой.

Подобные результаты получаются и при растворении поверхностных слоев частиц кварца, кварцевого песка и кварцевого стекла в боратном буфере ($\text{pH } 7,5; 37^\circ$). Механическая обработка (полировка) частиц, поверхностный слой которых предварительно удалялся растворением, восстанавливает их начальную высокую активность. Рентгенографическими исследованиями порошков до и после удаления активных поверхностных слоев¹⁷⁻¹⁹ показана аморфность их строения. Однако существенно более высокая активность таких слоев по сравнению с кварцевым стеклом позволяет предполагать, что их строение неодинаково.

Плотность поверхностных слоев на частицах кварца несколько ниже плотности кристаллического кварца, что заметно снижает среднюю плотность тонкомолотого порошка^{14, 15}. Измельчение же кварцевого стекла приводит к образованию на поверхности его частиц слоя с плотностью, несколько более высокой, чем плот-

ТАБЛИЦА 1
Степень растворения (мг/100 мл за 40 суток) кремнезема в боратном буфере ($\text{pH } 6,5; 37^\circ$)

		Горный хрусталь		Кварцевый песок		Кварцевое стекло	
		необра-бот.	обра-бот.	необра-бот.	обра-бот.	необра-бот.	обра-бот.
		2,30	0,15	0,99	0,44	6,70	1,14

ТАБЛИЦА 2

Влияние измельчения на плотность кварца и кварцевого стекла, г/см³

Исследуемое вещество	Время измельчения	Средний размер частиц, м	Плотность порошка при 18°	Плотность аморфного слоя
Горный хрусталь	Исходный	250	2,664	—
	5 мин.	70	2,647	—
	2 часа	2,4	2,640	2,590
	17 часов	1,3	2,606	2,551
Кварцевое стекло	Исходный	450	2,201	—
	17 часов		2,230	—

нографический²⁵ и рентгеноструктурный анализы¹⁸. Использовались данные по изменению плотности¹⁷ и результаты опытов по измерению растворимости^{17, 18}. В этих работах, данные по ним сведены в табл. 3, в тех случаях, когда это было необходимо для вычисления толщины аморфного слоя, средние размеры частиц определяли по величинам удельных поверхностей, измеренным методом воздухопроницаемости.

Как видно из табл. 3, в определении толщины аморфизованного слоя наблюдаются значительные расхождения. Объяснение можно найти в том, что кварцевый порошок при сухом помоле подвергается сильной молекуларноплотной агрегации³³⁻³⁵. Кроме того, метод определения удельной поверхности по воздухопроницаемости для очень тонких порошков ($r < 1 \mu$) дает не очень надежные и, во всяком случае, заниженные в 2-3 раза результаты. Поэтому приведенные данные, полу-

ченные плавленого кварца (табл. 2). При этом в продуктах измельчения кварцевого стекла не обнаружены кристаллические более плотные формы кремнезема. Увеличение плотности вызвано, по-видимому, раскрытием микроскопических пустот при разрушении частиц¹⁵.

Для измерения толщины активных аморфизованных слоев, образованных на поверхности кристаллических частиц кварца при его измельчении, применяли различные методы, в том числе дифференциальный термический анализ^{24, 25}, электро-

ченные также без учета специфики измельчения, следует рассматривать только как сравнительные.

Влияние на процесс аморфизации кварца условий измельчения, включая и влияние среды, а также связь между его дисперсностью и степенью аморфизации изучались в работах³³⁻³⁴. Количественное определение аморфизованной фазы измельченного кварцевого песка, первоначально содержащего не менее 98% кристаллического кварца низкотемпературной α -модификации, производили методом дифференциального термического анализа по величине температурного пика $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при 574°. Дисперсность характеризовалась величиной удельной поверхности по БЭТ дезагрегированных порошков.

Поскольку частицы при измельчении аморфизуются в поверхностных слоях²¹, сопоставление содержания аморфной фазы порошков (Q) с их удельной поверхностью (S) позволяет определить среднюю толщину аморфного слоя на кристаллических ядрах, которая для не очень мелких частиц равна $l = \frac{Q}{\rho S}$ (при $r \gg l$).

Как следует из экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, толщина аморфного слоя на частицах кварца, измельченного в сухом воздухе, изменяется очень резко от значения, равного ~ 20 Å при грубой дисперсности до нескольких сотен ангстрем при достаточно длительном измельчении. В противоположность этому, при измельчении в активной среде (с водой) толщина аморфного слоя остается постоянной и равной 20 Å в значительном диапазоне удельной поверхности до 50—60 m^2/g и несколько возрастает лишь при дальнейшем увеличении дисперсности. Глубина аморфизации крупных частиц, полученных измельчением с 1,2% воды, такая же как и для частиц, измельчавшихся с 80% воды, но с ростом удельной поверхности до 30—50 m^2/g она довольно резко увеличивается. Этому резкому переходу соответствует уменьшение поверхностной концентрации жидкости до 1—0,5 насыщенного мономолекулярного слоя. Таким образом, толщина аморфного слоя на кристаллических зернах измельченного кварца не остается, как полагали ранее, постоянной, а зависит как от продолжительности измельчения, так, особенно от среды, в которой совершается помол.

Для выяснения особенностей аморфизации кварца производили рентгенографическое исследование порошков различной степени из-

ТАБЛИЦА 3

Оценка толщины поверхностного аморфированного слоя на кварце

Метод определения	Толщина слоя, μ
Растворимость	0,02—0,03
Дифракция рентгеновских лучей	0,03
Измерение плотности	0,03—0,05
Дифракция электронов	0,03—0,06
Химический анализ	0,04—0,07
Дифференциальный термический анализ	0,11—0,15

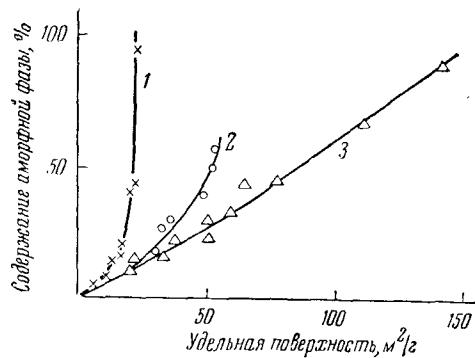


Рис. 2. Сопоставление дисперсности и аморфизации кварца. 1 — помол в сухом воздухе, 2 — с 1,2% воды, 3 — с 80% воды

мелчения. Полученные данные^{33, 37} показывают, что с увеличением продолжительности помола плотность фона, вызывающего почернение рентгенограмм, постепенно возрастает, а дифракционные максимумы, характерные для решетки кварца, остаются совершенно четкими, без заметного расширения. Следовательно, аморфизацию кварца нельзя приписать постепенному уменьшению размеров отдельных кристаллов, как это может происходить, например, при измельчении графита³⁶. Принимая во внимание, что высокие температуры, необходимые для плавления кварца (1700°) в мельнице не возникают, наиболее вероятными причинами аморфизации следует считать пластические деформации частиц. Такие деформации могут возникать в тонких, примыкающих к поверхностям разлома слоях, в которых в момент разрушения сосредоточены наибольшие сдвиговые напряжения. Глубина таких слоев очень мала — во всяком случае не больше толщины аморфного слоя, равной, как указывалось, при грубом помоле 20 \AA . В связи с этим, роль пластических деформаций при разрушении крупных частиц так же мала, но возрастает при тонком измельчении, когда размеры частиц становятся сравнимыми с глубиной аморфизованного слоя.

Сравнение кривых почернения рентгенограмм кварцевого стекла и кварца, аморфизованного в вибромельнице до почти полного уничтожения кристаллической фазы, указывает на известное сходство их структур в смысле полного отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. На этом основании можно полагать, что плотность энергии, затрачиваемой на необратимые деформации не меньше удельной теплоты аморфизации кварца, равной $4,4 \cdot 10^9 \text{ эрг}/\text{см}^3$ ³². Такая же величина плотности энергии предельных необратимых деформаций может быть получена на основании теоретических представлений, если принять предельное скальвающее напряжение сдвига равным примерно $0,1 E$, где E — модуль упругости. Предельная плотность упругой энергии кварца, если допустить отсутствие заметного масштабного упрочнения, значительно меньше $\sim 2 \cdot 10^6 \text{ эрг}/\text{см}^3$.

Измельчение существенно влияет на структуру не только кварца, но и ряда других твердых тел. Обнаружено изменение кристаллической структуры при измельчении графита и металлов⁴¹. 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 активно аморфизуется. Его структура становится подобной структуре аморфных углей и сажи³⁶. 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 целлюлоза⁴³, также приводит к их аморфизации. Исследовано влияние воды на аморфизацию и дисперсность частиц при измельчении слюды⁴⁴. За одинаковое время при сухом

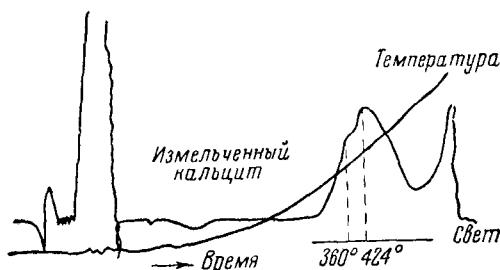


Рис. 3. Термолюминесценция измельченного кальция⁴⁶

помоле обнаружено значительно большее изменение структуры слюды, чем при помоле в воде. Это согласуется с изложенными выше данными по кварцу и графиту.

Таким образом, аморфизация или другие изменения структуры в результате механической обработки являются довольно общим явлением для всех твердых тел. Этот вывод подтверждается также опытами Пухегера⁴⁵, который показал, что даже такой хрупкий и твердый материал как алмаз подвержен пластическим деформациям при механическом воздействии. Следствием подобных пластических деформаций, приводящих к образованию квазиаморфной структуры, является, по-видимому, и интересный эффект триболюминесценции кальцита⁴⁶. На измельченном кальците, в отличие от неизмельченного, обнаруживается несколько пиков термolumинесценции (рис. 3).

4. Обнажение чистых поверхностей и образование свободных радикалов

Кроме аморфизации, одной из основных причин высокой химической активности измельченных твердых тел, не связанной непосредственно с уменьшением их размеров, является обнажение чистых поверхностей и образование свободных радикалов. Этим объясняются, по-видимому, наблюдавшиеся Веселовским и Орманской пирофорные свойства обычно весьма инертного графита после диспергирования его в жидким аргоне¹⁰². Сильное разогревание тонкоизмельченного графита при соприкосновении его с воздухом отметил и Фейгин¹⁰³. Сажа, перетертая в шаровой мельнице или на вальцах, при соприкосновении с воздухом самовозгорается. Температура ее воспламенения снижается до 425—538°⁶⁰. Зарифьянц, Киселев и Федоров⁴⁷ исследовали хемосорбцию кислорода на графите, измельченном в вибромельнице в атмосфере аргона. По их данным, насыщение поверхности кислородом заканчивается при давлении, близком к атмосферному, причем 80% кислорода, хемосорбирующегося при насыщении, необратимо сорбируется уже при давлении ~100 мм рт. ст. Повторная сорбция кислорода на окисленных образцах ничтожна. Удельные величины хемосорбции не зависят от степени дисперсности. Плотность насыщенного слоя кислорода на поверхности графита составляет ~2 μ моль/м², что близко к данным, полученным для перетертых саж ~5 μ моль/м²⁶⁰. Это позволяет оценить плотность активных центров в 2—5 на 10 поверхностных атомов графита или сажи.

Свободные радикалы на виброизмельченном кварце были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса⁴⁸. О наличии свободных радикалов свидетельствует и установленная при исследовании поверхности дробленого кварца счетчиками Гейгера эмиссия электронов⁴⁹. Это явление можно объяснить, по-видимому, согласно представлениям Вейля³⁷, как результат поворота тетраэдров кремнезема, выходящих на поверхность под действием поляризационных сил. Хранение в аргоне до 30 суток не снижает заметно хемосорбционной активности виброизмельченного графита⁴⁷. Аналогичные данные получены в исследованиях Бентура³⁸, который изучал окисление поверхности графита и выделение свободного кислорода кварцем и оливином. Таким образом, активное состояние поверхности тонкомолотых твердых тел хорошо сохраняется при нормальной температуре в инертной атмосфере. При повышении температуры до 300° появляющаяся в результате помола активность твердых тел заметно понижается.

Весьма интересны результаты взаимодействия высокоактивных поверхностей тонкоизмельченных твердых тел с органическими веществами. Под влиянием свободных радикалов осуществляется, например механо-химический синтез полимеров — привитая полимеризация. Так, Каргин и Платэ^{51, 52} наблюдали реакцию полимеризации стирола, метилакрилата и метилметакрилата при комнатной температуре при вибропомоле их с кварцем, графитом или поваренной солью.

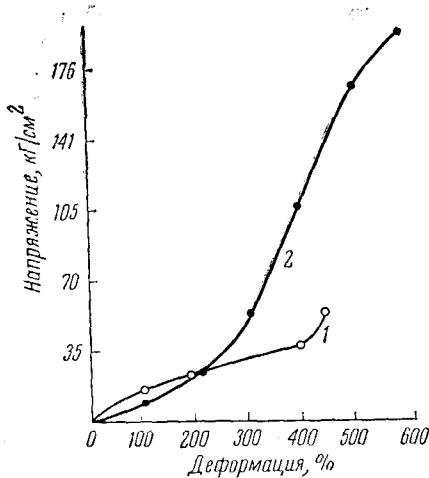


Рис. 4. Зависимость деформации от напряжения для вулканизатов бутилкаучука (1) для обычной сажи и (2) — обработанной в шаровой мельнице⁶⁰.

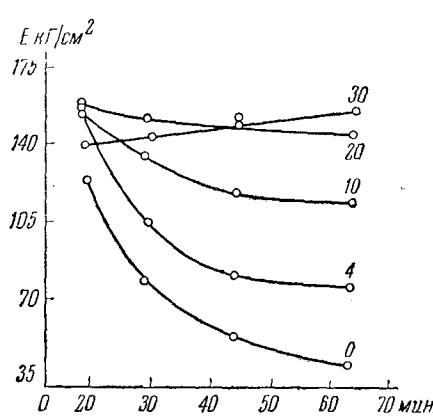


Рис. 5. Влияние времени вулканизации (мин. при 153°) на величину предела прочности (E , кг/см²) при растяжении для вулканизатов бутилкаучука с измельченной сажей. Цифры на кривых — время помола (в часах) в шаровой мельнице⁶⁰.

Взаимодействие измельченных частиц металлов с прослойками полимеров приводит к ряду особенностей полупроводниковых свойств таких композиций⁵³. Системы, полученные при введении для образования пленок на частицах порошка железа готового полизопрена (натуральный каучук), отличаются от полученных по методу полимеризации изопрена при вибропомоле. В первом случае, отмечена *n*-полупроводимость, во втором — *p*-полупроводимость. Значение термо-э. д. с. 5 μ V/град в первом случае увеличилось до 12—14 μ V/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 смещения и активации поверхностей.

Сравнительно недавно было показано, что свободные макрорадикалы химически взаимодействуют с поверхностью наполнителя и образуют тем самым прочные соединения⁵⁴. Поэтому для наполненных высокополимеров значительное влияние на их прочность оказывают физико-химические свойства поверхности и структура наполнителя. Исследование влияния помола сажи в шаровой мельнице на свойства бутилкаучука⁶⁰ показало, что при длительном измельчении сажи испытывают значительные изменения физических и химических свойств. Форма частиц из сферической становится неправильной, с неровными краями, увеличи-

вается дисперсность, уменьшается структурный фактор — сетчатость структуры, разрушаются агрегаты, уменьшается маслопоглощение, увеличивается плотность упаковки сажевых частиц. Подобные изменения наблюдаются и при вибропомоле саж^{61, 62}. При взаимодействии 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 вулканизаторов.

Из приведенных на рис. 4 данных видно как увеличиваются прочность и удлинение вулканизата бутилкаучука, наполненного обработанной сажей, по сравнению с вулканизатором, 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 последействие. Вследствие того, что при достаточно продолжительном помоле саж прочностные показатели вулканизаторов перестают зависеть от времени вулканизации (рис. 5), упрощается и технологическая обработка бутилкаучука. Сокращение минимального времени вулканизации при 149° с 92 до 26 минут позволяет получать изделия с улучшенными свойствами. Так, стойкость вулканизаторов к истиранию увеличивается на 25—30%, удельное электросопротивление повышается более чем на 2 порядка.

Диспергирование саж и других составляющих благоприятно сказывается на угле-графитовых электротехнических изделиях (щетки, электроды). Прочность их возрастает в 2 раза, твердость — в 3 раза, удельное электросопротивление уменьшается в 2 раза⁶².

Все эти эффекты находят объяснение в свете изложенных выше представлений об изменении агрегативной структуры при механическом диспергировании и высокой реакционной способности свежеобразованных поверхностей твердых тел. Увеличение активности саж происходит, по-видимому, вследствие разрыва связей на поверхности и увеличения числа неспаренных электронов при разрушении частиц⁵⁴. Эта точка зрения согласуется с исследованиями Вейля³⁷, Бентура³⁸ и подтверждается опытами по измерению хемосорбции кислорода тонкоизмельченным графитом⁴⁷.

При механическом воздействии на полимер происходит, как и в случае минералов, образование ненасыщенных радикалов. Однако время жизни в свободном состоянии таких макрорадикалов при обычных температурах, как это установлено методами электронного парамагнитного резонанса, сравнительно невелико. При низких же температурах свободные макрорадикалы сохраняются довольно долго⁴⁸.

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 системах⁵⁵.

Свободные макрорадикалы образуются и при других механических воздействиях, таких как перетирание, вальцевание, смешение, замораживание и дефростация. Описанию этого интересного явления, играющего важную роль в химии полимеров, посвящен ряд специальных обзоров (см., например,^{56—58}). Необходимо, однако, отметить, что механизм влияния свежеобразованных ювенильных поверхностей и свобод-

ных 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 реакций⁵⁰. С этой точки зрения можно объяснить действие различного рода акцепторов свободных радикалов при механодеструкции полимеров⁵⁹.

5. Повышение адсорбционной способности

Активизация поверхности тонкомолотых твердых тел при измельчении сопровождается также заметным повышением их адсорбционной способности. В работе Гибба и Ричи²⁷ было показано, что адсорбция красителей на молотом кварце с размерами частиц 125—200 μ заметно уменьшается после термической обработки порошка при температуре выше 300°. 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. Жданов⁶³ 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 и повторные изотермы паров воды на практически предельно гидратированной поверхности молотого кварца лежат значительно выше изотерм на других формах кремнезема. Следует отметить медленность процесса гидратации молотого кварца⁶³, что обусловлено, по-видимому, миграцией молекул воды с поверхностного слоя в более глубоколежащие слои и узкие поры. Следует отметить, 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 способность⁶⁴.

Другим фактором, оказывающим значительное влияние на адсорбционные характеристики измельченных твердых тел, является эффект молекулярно-плотной агрегации высокодисперсных частиц³³, сущность которого заключается в том, что при измельчении в результате механических воздействий частицы собираются в плотные агрегаты, внутренняя поверхность которых недоступна для адсорбции молекул азота при низких температурах. Всеми известными методами дисперсионного анализа такие агрегаты фиксируются как монолитные частицы. (Применение дифракционных методов невозможно из-за аморфизации частиц.) Однако кратковременный домол в воде таких агрегированных порошков, настолько кратковременный, что увеличением дисперсности в результате разрушения первичных частиц можно пренебречь, приводит к резкому, в несколько раз, увеличению их удельной поверхности по БЭТ. Показано, что такая плотная агрегация происходит при помо-

ле не только сухого порошка, но и в бензоле, ацетоне, спирте и с малыми добавками воды и других жидкостей. Лишь большие количества воды — более 40 вес. % порошка — обладают дезагрегирующей способностью^{33, 34}.

О влиянии молекулярно-плотной агрегации высокодисперсных частиц на адсорбционные характеристики можно судить по результатам

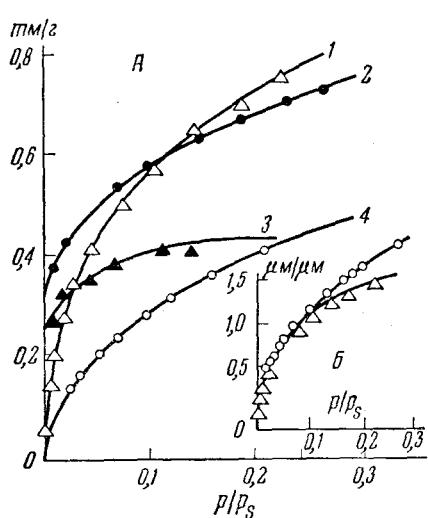


Рис. 6. А — изотермы адсорбции паров воды (1 и 4) и азота (2 и 3) на образцах кварца, измолового в воде ($S=53 \text{ м}^2/\text{г}$) (2 и 4) и того же кварца, домолового всухую (1 и 3); Б — изотермы адсорбции паров воды на тех же образцах, отнесенные к содержанию в них структурной воды

при измельчении агрегатов, ставят под сомнение как вычисленные ранее из кристаллохимических соображений величины удельных адсорбционных и гидратационных характеристик, так и правильность измерений удельной поверхности измельченных материалов. К сожалению, эти вопросы, имеющие научный и практический интерес, изучены еще недостаточно.

6. Увеличение растворимости

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^{31, 33}. Выбор кварца в качестве объекта для наблюдения эффектов измельчения обусловлен прежде всего тем, что кварц является одним из типичных хрупких и твердых кристаллических материалов, обладающих большой химической стойкостью. В связи с этим превращение кварца при его измельчении в весьма активную форму кремнезема очень показательно. Кроме того, для кварца сравнительно хорошо разработаны различные методы определения размеров частиц, содержания аморфной фазы и степени растворения по количеству кремнекислоты в растворе, что облегчает эксперименты.

В нашей работе³¹ изучалось влияние процесса измельчения на ки-

рограммы адсорбции воды и азота на образцах кварца, полученных мокрым помолом и домоловых затем всухую. Адсорбция паров азота и удельная поверхность по БЭТ при таком домоле уменьшаются, тогда как адсорбция воды возрастает (рис. 6). На основании этих опытов можно полагать, что способность молекул воды проникать в очень узкие поры выше, чем у молекул азота при низких температурах. Агрегация частиц в процессе измельчения происходит также и в случае помола корунда, кальцита и др.^{33, 34}. Поверхность кварца одинаково доступна для адсорбции воды и для процесса гидратации.

Таким образом, аморфизация поверхностных слоев твердых тел, зависящая от условий измельчения, и молекулярно-плотная агрегация оказывает значительное влияние на их удельную адсорбционную способность. Эти факторы, а также различная способность молекул разных паров проникать в очень узкие поры образованных

нетику растворения кварца в воде при комнатной температуре. Концентрацию кремнекислоты в растворе измеряли фотоколориметическим молибдатным методом. На основании ряда работ можно полагать, что молибдатным методом фиксируется лишь истинно растворенная кремнекислота^{20, 21}. Это подтверждается тем, что кипячение отцентрифужированных растворов в течение нескольких часов не увеличивало содержания в них «молибдатактивной» кремнекислоты. Равновесная величина растворимости в воде тщательно промытого немолотого кварцевого песка при 20° не превосходила 1 мг/л.

Растворение кварца в воде термодинамически обратимо. Повышение температуры до 100°, как показано в табл. 4, вызывает увеличение содержания кремнезема в растворе, а длительное хранение пересыщенных растворов при комнатной температуре — его уменьшение до величины, близкой к равновесной концентрации. Такое сравнительно быстрое изменение концентрации происходит только в присутствии тонкомолотого кварца. Уменьшение при 20° содержания кремнезема в пересыщенном растворе, приготовленном кипячением в воде тонкомолотого кварца с последующим его центрифугированием для удаления высокодисперсных частиц, даже в присутствии немолотого песка происходит значительно медленнее.

Резкое увеличение растворимости при повышении температуры свойственно аморфному кремнезему. Для кристаллического же кварца повышение температуры даже до 150° приводит лишь к незначительному увеличению его растворимости³². Представленные в табл. 4 данные позволяют утверждать, что поверхностный слой частиц измельченного кварца состоит не из конгломерата субмикроскопических сросшихся кристалликов, а, как и было показано выше, представлен некоторой квазиаморфной структурой. Различие между этими структурами в случае чрезвычайно мелких (порядка нескольких межмолекулярных расстояний) частиц нельзя установить ни рентгенографически.

Кинетика растворения в воде при комнатной температуре кварца различной степени измельчения хорошо описывается уравнением реакции первого порядка. В координатах $t \ln \frac{C_p}{C_p - C}$, где t — время растворения, C — количество кремнезема в растворе, C_p — равновесная концентрация, она изображается в виде прямой, тангенс угла наклона которой определяет константу скорости растворения K . При этом величина K не зависит от продолжительности измельчения и удельной поверхности порошков, но различна для разных измельчителей, отличающихся интенсивностью воздействий.

Величины равновесных концентраций, как и константы скорости растворения кварца в воде, не связаны непосредственно с измеренной по БЭТ удельной поверхностью порошков. Результаты опытов показывают, что значения C_p для кварца, измельчавшегося в вибромельнице всухую в течение 8 часов до удельной поверхности 6 м²/г по БЭТ, выше, чем для кварца 11-часового мокрого помола с удельной поверхностью по БЭТ 74 м²/г.

ТАБЛИЦА 4

Обратимость растворения кварца в воде (мг/л)

C_p	Кипячение		Хранение при 20°	
	1 час	3 часа	11 суток	25 суток
60	82	169	—	77
73	116	222	109	87
89	160	210	125	115

Таким образом, физико-химические свойства измельченного кварца, определяющие процесс его растворения в воде при комнатной температуре, обусловлены не его дисперсностью — размерами частиц, а состоянием поверхностных аморфизованных слоев. Этот вывод подтверждается также элементарным расчетом величины растворимости по формулѣ Кельвина. Равновесные значения растворимости кварца, полученные экстраполяцией кинетических кривых, увеличиваются с увеличением продолжительности измельчения и в некоторых случаях достигают 120—140 мг/л. Это, по меньшей мере, в 15 раз превосходит растворимость кристаллического кварца той же дисперсности, вычисленную на основании данных по удельной поверхности (метод БЭТ) и нормальной растворимости кристаллического кварца³². Следует отметить, что высокие значения растворимости измельченного кварца нельзя отнести за счет фракции мельчайших частиц в связи с отсутствием эффекта перекристаллизации. Длительное (более года) хранение растворов не приводит к заметному уменьшению равновесной концентрации кремнекислоты³¹.

В опытах по изучению кинетики растворения кварца в воде при комнатной температуре в раствор переходило от 0,1 до 0,25% твердого вещества. Содержание аморфной фазы составляло соответственно от 7—8 до 33%. Следовательно, величины растворимости и константы скорости растворения кварца в воде характеризуют активность лишь очень тонкой внешней части аморфизованных слоев. Для изучения влияния процесса измельчения на более глубоколежащие слои было предпринято измерение кинетики растворения порошков в 20%-ном растворе щелочи, при взаимодействии с которой в водной среде кремнекислота сбрасывает хорошо растворимые соли. Количество щелочи было взято заранее больше того, которое способно связать весь кремнезем, переходящий в раствор. Вследствие этого скорость растворения кварца лимитируется, в основном, не явлением насыщения, как при растворении в воде, а физико-химическими свойствами исследуемого порошка. Как подтверждение этого положения можно рассматривать отсутствие заметного уменьшения концентрации кремнезема в щелочных растворах при понижении температуры от 100° до комнатной.

При растворении порошков кварца в щелочной среде при комнатной температуре за период около двух месяцев в зависимости от продолжительности измельчения в раствор переходит от 5 до 15 вес.% кварца, что составляет ~30% аморфизованной фазы. Скорость растворения после удаления очень тонких поверхностных слоев (~2—5%) аморфной фазы) в дальнейшем не изменяется, что свидетельствует об известном постоянстве активности по глубине аморфизированного слоя. В этих опытах, как и в опытах по растворению в воде, кривые кинетики растворения порошков кварца с одинаковым содержанием аморфной фазы, но с существенно различной удельной поверхностью, совпадают.

Повышение температуры щелочной среды до 100° во много раз увеличивает скорость процесса растворения. Представленные на рис. 7 данные показывают, что и в этом случае, когда в раствор переходит почти вся аморфизованная фаза, кинетика растворения кварца при прочих равных условиях зависит лишь от условий (в данном случае от продолжительности) диспергирования, а не от величины удельной поверхности. Такой результат не может быть обусловлен некорректностью метода измерения концентрации кремнекислоты. Достаточная чувствительность выбранного метода к величине действующей поверхности подтверждается тем, что уменьшение навески в 2 раза в том же объе-

ме жидкости приводит к практически такому же уменьшению скорости растворения.

Таким образом, химическая активность измельченного кварца, определяющая возможность его применения в ряде технологических процессов, таких как приготовление известково-песчаного вяжущего, производство жидкого стекла и т. п., обусловлена, в основном, не его дисперсностью, а степенью аморфизации, характеризуемой толщиной и физическим состоянием активного слоя.

Между тем, такая характеристи-

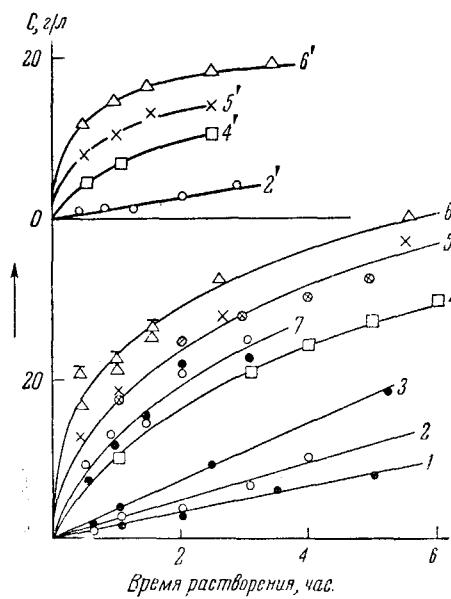


Рис. 7

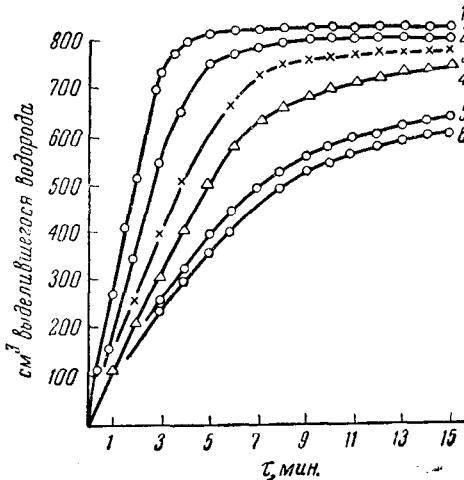


Рис. 8

Рис. 7. Кинетические кривые растворения кварца в 20%-ном растворе NaOH при 100° (5 г порошка на 250 см³ раствора) фракции частиц: 1 — 60—88 мкм; 2 — 25—30 мкм; 3 — 10—15 мкм; 4 — 2 мин. помола всухую, $S=11 \text{ м}^2/\text{г}$; 5 — 8 мин. всухую; $S=17 \text{ м}^2/\text{г}$ и с 80% воды, $S=50 \text{ м}^2/\text{г}$; 6 — 16 мин. всухую, $S=20 \text{ м}^2/\text{г}$ и 32 мин. всухую, $S=22 \text{ м}^2/\text{г}$; 7 — 4 мин. помола всухую, $S=14 \text{ м}^2/\text{г}$ и с 80% воды; $S=20 \text{ м}^2/\text{г}$; 2', 4', 5', 6' — кинетические кривые растворения 2,5 г порошков в 250 см³ раствора, соответствующие кривым 2, 4, 5 и 6

Рис. 8. Влияние тепловой обработки на скорость растворения измельченных порошков железа в 1 N HCl, τ — время растворения, 1 — без прокаливания 2, 3, 4, 5 и 6 — прокаленных при 950° — соответственно 2 мин., 15 часов, 30, 50 и 100 часов ⁶⁸

стика в большинстве работ по тонкому измельчению кварца и его технологическому применению не принимается во внимание.

Расторимость аморфизованного слоя снижается после тепловой обработки порошков. Повышение температуры и увеличение длительности обогрева приводят к соответствующему понижению растворимости. Этот и другие эффекты, связанные с повышением активности при механическом разрушении твердых тел, объясняются особым квазиаморфным состоянием их поверхностных слоев, молекулы которых при обогреве получают возможность занять места с меньшими значениями свободной энергии²⁶. Однако многие физико-химические свойства аморфизованных в результате механической деструкции слоев и особенно их молекулярная структура исследованы еще недостаточно. На основании опытов по травлению молотых порошков кварца в щелочной среде³⁹ можно лишь констатировать значительную неравномерность их строе-

ния. В результате такого травления удельная поверхность увеличивается с $\sim 6 \text{ м}^2/\text{г}$ до $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Причем в данном случае, в отличие от силикагелей столь же высокой дисперсности, ядра частиц остаются кристаллическими, а аморфизованная оболочка в значительной мере удаляется. Это может представлять интерес для некоторых случаев адсорбции и катализа, например, для разделения оптически активных веществ последовательно адсорбцией на право- и левовращающем кварце⁴⁰.

Механическая обработка значительно повышает также и химическую активность порошкообразного железа, что имеет большое значение при использовании его в качестве восстановителя⁶⁶. Активность определяли методом растворения порошков в 1 N соляной кислоте при 94° и измеряли скорость выделения водорода. Порошки железа, величина частиц которых составляла 0,1—0,2 мм, после измельчения прокаливали различное время при 950° для удаления нарушений структуры. Результаты опытов, представленные на рис. 8, 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° в течение 100—120 часов.

7. Некоторые аспекты практического применения тонкоизмельченных материалов; рациональная степень измельчения

Увеличение скорости гетерогенных процессов с участием высокодисперсных твердых тел, значительное повышение их удельной (на единицу поверхности) реакционной способности и снижение температуры фазовых превращений обусловливают широкое применение тонкого измельчения в разнообразных отраслях промышленности: химической технологии, производстве строительных материалов, металлургии, производстве металлокерамики и др.^{66—90}.

Особенно сильно влияет измельчение твердых тел на такие технологические процессы с их участием, которые с обычными материалами идут очень медленно. Так, взаимодействие неизмельченного кварцевого песка с известью во влажной среде при комнатной температуре и атмосферном давлении практически не осуществляется. Применение же виброизмельченного песка настолько активизирует реакцию взаимодействия его с известью, что известково-песчаные композиции применяют в качестве вяжущих материалов. Скорость связывания кварцем извести из водного раствора быстро растет с ростом его дисперсности^{71, 76, 77}. При этом отношение скорости связывания к удельной поверхности увеличивается с ростом последней, что согласуется с представлениями об определяющей роли растворимости песчинок, которая возрастает с уменьшением размеров частиц и с повышением дефектности структуры поверхностных слоев. Прочность образцов, изготовленных из смеси извести и немолотого песка крайне мала. Использование же в обычных условиях тонкомолотого песка позволяет получить значительные прочности, достигающие 240 кг/см²^{71, 72, 74, 76, 78—81}. Большему времени помола кварца соответствует большая скорость взаимодействия с известью, в результате которого образуется монокальциевый гидросиликат. Поскольку гидросиликаты определяют процесс твердения, то с дисперсностью возрастают прочность образцов и скорость твердения^{78, 79}. Прочность известково-песчаных изделий при их гидротермальной обработке также заметно повышается с ростом дисперсности песка. При этом достигается сокращение времени твердения и уменьшение оптимальных значений температуры и давления⁸³.

Тонкое измельчение ускоряет химические процессы и при твердении цемента. С ростом дисперсности улучшается процесс взаимодействия его с гипсом⁸². Применение тонкомолотого цемента в производстве железобетонных изделий позволяет уменьшить его расход, сократить сроки твердения и увеличить прочность бетона^{75, 88}.

Измельчение доломитового порошка в вибромельнице дает возможность снизить температуру спекания при изготовлении огнеупоров на 100—300° и получить изделия с лучшими механическими свойствами^{66, 86—88}. При относительно высоких температурах обжига огнеупоров такое снижение температуры имеет важное практическое значение. Тонкий помол кварца и полевого шпата снижает время спекания глазурей. Прочность черепка увеличивается при этом с 251 до 492 кг/см², температура обжига снижается на 80°. Аналогичные технологические результаты получены при вибропрессовании фарфоровой массы⁸⁹. С применением тонкомолотых материалов улучшается спекаемость образцов, водопоглощение снижается с 5,6 до 0,9 %, количество кристобалита увеличивается с 4 до 15%⁹⁰.

Тонкое измельчение окислов значительно повышает качество приготовляемых из них металлокерамических деталей и позволяет снизить температуру и продолжительность их обжига. Так, измельчение позволяет получать из порошков Fe₂O₃ и SiO₂ при спекании в течение 4 часов при 1150° детали примерно в 10 раз более прочные, чем из неизмельченных порошков. В других случаях при измельчении температура спекания для достижения прочности снижается с 1500 до 1300°⁶⁶.

Температура восстановления окислов также значительно понижается в результате тонкого измельчения. Насколько сильно влияние этого фактора показывает факт восстановления Fe₂O₃ в Fe₃O₄ в процессе измельчения Fe₂O₃ в вибромельнице при комнатной температуре. Температура восстановления Fe₂O₃ в Fe₃O₄ в токе водорода снижается в результате измельчения на ~80°. Влияние измельчения исчезает лишь при прокаливании окислов при 900°. Аналогичное снижение температуры восстановления наблюдается и для NiO, MoO₃ и WO₃. При 1250° в токе водорода полностью восстанавливается измельченная окись хрома, тогда как неизмельченный порошок в тех же условиях не восстанавливается⁶⁶.

Во всех случаях промышленного получения и использования высокодисперсных материалов возникает вопрос о рациональной степени их измельчения, которая определяется прежде всего тем, что затраты на помол должны окупаться достигаемым технологическим эффектом. В связи со значительной энергоемкостью процесса измельчения, в котором лишь небольшая доля затрачиваемой энергии расходуется полезно на диспергирование и деструкцию материалов, этот вопрос практически очень важен.

Доля энергии, затрачиваемой полезно, изменяется в процессе измельчения и при достаточно высокой дисперсности резко уменьшается. Из приведенных на рис. 9 данных видно, что по мере измельчения теплота растворения сахара в воде при комнатной температуре⁴³ увеличивается и из отрицательной становится положительной. Однако рост теплоты растворения с увеличением длительности помола быстро замедляется и затем практически прекращается.

Аналогичное замедление роста активности имеет место в случае кварца⁶⁵. Скорость увеличения растворимости кварца в воде с увеличением времени вибропрессования уменьшается. Более того, как показывают данные, приведенные на рис. 7, при длительном помоле кварца, увеличение его растворимости в щелочной среде почти прекращает-

ся — кинетические кривые для 16 и 32 мин. помола совпадают. Наблюдается также и замедление выхода полимера с увеличением длительности помола при механохимической полимеризации метакриламида в твердом состоянии⁹³.

Эти явления связаны, по-видимому, с тем, что в результате механических воздействий происходят не только рост дисперсности, образование свободных радикалов и деструкция решетки, но и обратные эффекты, как в случае молекулярно-плотной агрегации. По-видимому, при достаточной плотности дефектов структуры в поверхностных слоях, образуемых при диспергировании, и при заданной плотности энергии, реализуемой измельчаемым материалом, устанавливается статистическое равновесие между на-водимыми и рекомбинируемыми дефектами. Повышение энергона-пряженности механических воз-действий смещает равновесие в сторону увеличения плотности де-фектов и как следствие — их ре-акционной способности. В резуль-тате, активность измельченных материалов, как это показано на примерах кварца³¹ и сахара⁴³ (рис. 9), возрастает.

Рост дисперсности со време-нем помола также резко замед-ляется. Иногда это связано с эф-фектом плотной агрегации ча-стиц — с их частичным или пол-ным воссоединением. Однако за-медление роста дисперсности на-

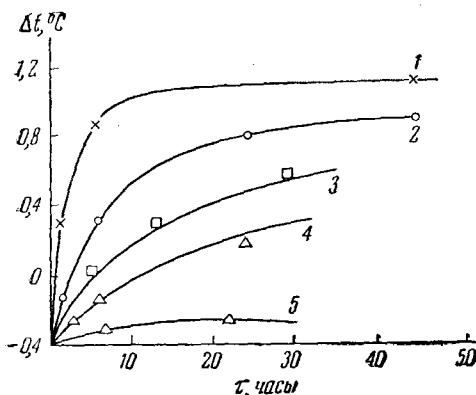


Рис. 9. Влияние времени измельчения сахара на тепловой эффект растворения его в воде при 20° (11 г сахара в 200 см³ воды). Кривые 1—5 относятся к различным условиям измельчения⁴³

блюдается и в условиях, когда агрегация практически исключена — при помоле с водой^{34, 94}. Замедление скорости диспергирования является следствием увеличения удельных затрат энергии на предельное пластическое деформирование, пропорциональное при постоянной его глубине удельной поверхности материала. Поэтому при ограниченной для каждой мельницы плотности энергии, которую может получить материал в единичном акте разрушения, имеет место предельное значение дисперсности, определяемое конструкцией измельчителя и характером его работы. Оно возрастает, например, при увеличении амплитуды колебаний вибромельницы. Соответственно увеличивается и пре-дельно достижимое значение дисперсности⁹⁴. Подобно этому при уве-личении интенсивности воздействий возрастает теплота растворения сахара в воде и растворимость кварца. Характерно, что рост раствори-мости прекращается значительно раньше, чем рост дисперсности или степени аморфизации⁶⁵. Связано это, как указывалось, с тем, что ак-тивность определяется состоянием весьма тонких поверхностных слоев, постоянно подверженных механическим воздействи-ям. Усилия, возни-кающие при многочисленных контактах частиц и трении их друг о дру-га, в большинстве случаев не могут вызвать процесс разрушения, но достаточны для деформации поверхностных слоев.

Другим фактором, определяющим рациональную степень дисперги-рования, является производственная целесообразность ускорения реак-ций. В ряде случаев использование высокодисперсных материалов в обычных технологических схемах, приспособленных для работы со срав-

нительно грубодисперсными продуктами, приводит к нежелательным последствиям. Так, например, очень тонкое измельчение цемента значительно сокращает сроки твердения бетона и могло бы привести к повышению его прочности. Однако при этом цементный раствор быстро схватывается, становится неудобоукладываемым и малотранспортабельным. Быстротвердеющее цементное тесто в связи с этим трудно и плохо перемешивается и уплотняется и процесс твердения идет неравномерно. Высокая водопотребность тонкоизмельченного цемента приводит к уменьшению прочности и плотности бетона. Поэтому в производстве рациональную степень измельчения цемента выбирают опытным путем, исходя из оптимальных условий технологии изготовления и эксплуатации сооружений⁹². Аналогично этому устанавливается оптимальная степень измельчения кварцевого песка при автоклавном производстве силикальцита⁹⁵.

Таким образом, применение высокодисперсного цемента и песка в рамках обычных технологических схем оказывается нецелесообразным. Однако высокая активность тонкоизмельченных вяжущих находит успешное практическое применение в оптимальной технологии бетона, развивающейся на основе принципов физико-химической механики Михайловым и Ребиндером^{96, 97}. Основой этой технологии является применение высокодисперсных цемента и песков с заполнителем — распространенным мелким песком при разночастотном предельном виброрировании смеси на всех этапах приготовления бетона от смешения до укладки и уплотнения. Это обеспечивает более полное использование вяжущих свойств цемента, сокращает расход дефицитного крупного заполнителя и позволяет получать бетон высокой прочности, плотности и стойкости. Аналогично этому целесообразно пересмотреть технологические схемы и других производств, в которых применяют высокодисперсные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

- П. А. Ребиндер, Новые проблемы физико-химической механики. Доклад на постоянном коллоквиуме по твердым фазам переменного состава совм. с Моск. коллоидным коллоквиумом 26.1.56 г., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1284. Физико-химическая механика, Изд. Знание, М., 1958; Коллоид. журн., **20**, 527 (1958).
- В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. химии, **29**, 1260 (1960).
- Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М., 1947.
- Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтөретиздат, 1950.
- P. Cugie, Ztschr. Kristallogr., **12**, 651 (1887).
- Ю. В. Вульф, К вопросу о скорости роста и растворения граней, Варшава, 1885.
- M. Volker, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939.
- В. К. Семенченко, ЖФХ, **19**, 298 (1945); Поверхностные явления в металлах и сплавах, Госхимиздат, 1957.
- Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1946.
- О. М. Польторак, ЖФХ, **34**, 3 (1960).
- Ф. В. Ган, Дисперсионный анализ, М.—Л., ГИТИХЛ, 1940.
- S. J. Gregg, Trans. Brit. Ceram. Soc. **54**, 5, 257 (1957); J. Appl. **4**, 631, 666 (1954) Surface Phenomena in Chemistry and Biology, London, 1958, стр. 195.
- J. Lencher, J. Am. Chem. Soc., **43**, 391 (1921).
- R. R. Chandra, Proc. Roy. Soc., **102**, 640 (1923).
- A. J. Dale, Trans. Brit. Ceram. Soc., **23**, 211 (1923—1924).
- M. J. Paterson, K. H. Wheatley, Minist. Fuel. Pur. Safety Min. Res., 1955, N 214, 42.
- P. B. Demster, P. D. Ritchie, Nature, **169**, 538 (1952).
- G. Nagelschmidt, R. L. Gordon, O. G. Griffen, Там же, стр. 539.
- G. Nagelschmidt, R. L. Gordon, O. G. Griffen, Brit. J. Appl. Phys. **385**, 1956.
- D. W. Clelland, W. M. Cumming, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem., **2**, 1 (1952).
- D. W. Clelland, P. D. Ritchie, Там же, **2**, 42 (1952).

22. W. M. Cumming, W. H. L. Massie, P. D. Ritchie, Там же, **2**, 413 (1952).
23. W. M. Cumming, P. B. Dempster, P. D. Ritchie, Там же, **2**, 658 (1952).
24. P. B. Dempster, P. D. Ritchie, Там же, **3**, 182 (1953).
25. J. G. Gill, P. D. Ritchie, J. W. Sharpe, Там же, **3**, 213 (1953).
26. J. G. Gibb, P. D. Ritchie, Там же, **4**, 473 (1954).
27. J. G. Gibb, R. D. Ritchie, Там же, **4**, 483 (1954).
28. A. Prentice, P. D. Ritchie, Там же, **6**, 21 (1956).
29. L. D. Scheel, Arch. Industr. Hilz, **12**, 262 (1955).
30. J. G. Sooye, J. W. Michner, Bull. Amer. Ceram. Soc. **35**, 27 (1956).
31. Г. С. Ходаков, Э. Р. Плуцис, ДАН, **123**, 725 (1958).
32. R. K. Illeg, The Colloid chemistry of Silica and Silicates, N. Y., 1955, Русский перевод. Коллоидная химия кремнезема и силикатов, ИЛ, М., 1959.
33. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, ДАН, **127**, 1070 (1959); **131**, 1316 (1960).
34. Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Коллоид. журн., **22**, 365 (1960); **23**, 482 (1961).
35. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Г. С. Ходаков, ДАН, **130**, 1233 (1960).
36. Л. А. Фейгин, ДАН, **115**, 945 (1957).
37. W. A. Weyl, A New Approach to Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis, 1951. Conference on Structure and Properties of Solid Surfaces, 1952.
38. S. Ventur, Bulletin of the Research Council of Israel, **7A**, 16 (1957).
39. Г. С. Ходаков, Коллоид. журн., **24**, 236 (1962).
40. Г. Х. Камай, Е. И. Клабуновский, Ю. Ф. Гатилов, Г. С. Ходаков, ДАН, **139**, 1112 (1961).
41. V. Satava, A. Kochanova, Collection of Czechoslovak Chem. **1**, 1215 (1955).
42. A. Kochanova, Czechoslovak J. of Physics, **7**, 455 (1957).
43. J. Gunderman, Kolloid. Ztschr., **99**, 142 (1942).
44. R. C. Mackenzie, R. Meldau, Ber. dtsch. keram. Ges. **88**, 29 (1956); R. C. Mackenzie, A. A. Milne, Clay Min. Bull. **2**, 57 (1953).
45. F. Puchegger, Naturwiss., **39**, 428 (1952).
46. A. Debenedetti, Nuovo Cimento, **7**, 251 (1958).
47. Ю. А. Зарифьяни, В. Ф. Киселев, Г. Г. Федоров, ЖФХ, **35**, 1885 (1961).
48. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **1**, 865 (1959).
49. Р. К. Агатег, Ber. Keram. Ges. **30**, 9 (1953); Tonindastr Ztg, **77**, 178 (1953).
50. А. А. Берлин, Усп. химии, **29**, 1189 (1960).
51. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., **1**, 330 (1959).
52. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Там же, **1**, 1713 (1959).
53. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ, ДАН, **132**, 1140 (1960).
54. W. F. Watson, Ind. Eng. Chem. **47**, 1281 (1955); Proceedings of the third Rubber Technology Conference, London, 1954 стр. 553.
55. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН, **108**, 662 (1956); ЖФХ, **31**, 1328 (1957).
56. Г. Л. Слонимский, Хим. наука и промышл., **4**, 73 (1959).
57. А. А. Берлин, Усп. химии, **27**, 94 (1958).
58. Н. К. Барамбайм, Там же, **28**, 877 (1959); Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
59. Н. К. Барамбайм, Высокомол. соед., **4**, 109 (1962).
60. A. M. Gesler, Rubber Age, **86**, 1017 (1960); **87**, 64 (1960).
61. А. С. Фиалков, И. В. Темкин, В. П. Топоров, Коллоид. журн., **22**, 229 (1960).
62. А. С. Фиалков, И. В. Темкин, Ж. прикл. химии, **32**, 8 (1959).
63. С. П. Жданов, ДАН, **115**, 938 (1957); **123**, 716 (1958).
64. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ЖФХ, **33**, 2147 (1961).
65. Д. Г. Ганиченко, М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Г. С. Ходаков, ДАН, **131**, 597 (1960).
66. G. Naeser, W. Scholz, Koll. Ztschr., **156**, 1 (1958).
67. П. П. Будников, Труды совещания по применению вибропомола в промышленности строительных материалов, Промстройиздат, М., 1957, стр. 17.
68. С. М. Рояк, М. Т. Власова, Там же, стр. 102.
69. А. С. Пантелеев, Там же, стр. 114.
70. П. П. Будников, М. А. Матвеев, Там же, стр. 120.
71. Г. И. Логинов, Там же, стр. 141.
72. К. С. Запепин, Там же, стр. 151, 167.
73. Л. Д. Ершов, Там же, стр. 167.
74. С. А. Кржеминский, Там же, стр. 180.
75. Я. Г. Соколов, Сборник трудов по химии и технологии силикатов, М. Промстройиздат, 1957.

76. В. Ф. Абросенкова, Г. И. Логинов, П. А. Ребиндер, ДАН, **115**, 509 (1957).
77. Г. И. Логинов, П. А. Ребиндер, В. Ф. Абросенкова, Коллонд. журн. **21**, 442 (1959).
78. Д. С. Соминский, Г. Г. Корниенко, В. В. Комоюрова, Г. С. Ходаков, Научное сообщение ВНИИТИСМ № 28, Промстройиздат, М., 1957.
79. Г. С. Ходаков, Л. И. Эдельман, Г. Г. Корниенко, Коллонд. журн., **24**, 332 (1962).
80. Сборник трудов ВНИИИСМ, вып. 1, Тонкое измельчение материалов, Госстройиздат, М., 1959.
81. Сборник трудов ВНИИИСМ, вып. 3, Тонкое измельчение материалов. Госстройиздат, М., 1960.
82. В. Н. Юнг, В. С. Горшков. Труды Московского химико-технологического ин-та им. Менделеева, вып. 24, Промстройиздат, М., 1957, стр. 40.
83. П. П. Будников, Н. В. Петровых, Там же, стр. 96.
84. М. А. Матвеев, Там же, стр. 258.
85. С. И. Сильвестрович, Г. Г. Сентюрин, С. Г. Терещенко, Там же, стр. 279.
86. И. С. Кайнарский, Н. Д. Назаренко, Огнеупоры, 1956, № 2.
87. К. А. Шалков, П. В. Невредимова, В. В. Радин, Огнеупоры, 1956, № 1.
88. И. С. Кайнарский, Н. Д. Назаренко, Сборник научных трудов по химии и технологии силикатов. Промстройиздат, М., 1956, стр. 317.
89. А. И. Августиник, В. М. Краснинская, Н. С. Алексеева, Там же, стр. 234.
90. З. А. Носова, К. А. Смирнова, Стекло и керамика, 1956, № 4, 18.
91. З. Н. Маркина, Е. Е. Сегалова, Ежи Стоклоса, Коллонд. журн. **22**, 211 (1960).
92. K. Aichengerg, A. Jordon, Zement — Kalk — Gips **6**, 451 (1953).
93. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Пан Цзүэ-чжу, ДАН, **142**, 1312 (1962).
94. Г. С. Ходаков, ДАН, **134**, 574 (1960).
95. Ю. М. Бутт, А. Майер, Строительные материалы, 1957, № 2.
96. Н. В. Михайлов. Основные принципы новой технологии бетона и железобетона, Гос. изд. лит. по строит. архит. и строит. мат., М., 1961.
97. П. А. Ребиндер, Н. В. Михайлов, Вестник АН СССР, **10**, 70 (1961).
98. Д. Н. Холомон, Д. Тарнбалл, Усп. физ. металлов, **1**, 304 (1956).
99. В. Ф. Киселев, ЖФХ, **34**, 698 (1960).
100. K. H. Kettle, J. Path. Bact. **35**, 395 (1952).
101. E. J. King, Occup. Med., **4**, 26 (1947).
102. В. С. Веселовский, Г. Л. Орманская, Поверхностные химические соединения, Изд. МГУ, 1957, стр. 65.
103. Л. А. Фейгин, Кандид. диссертация. Институт физич. химии АН СССР, М., 1958.

ВНИИ новых строительных материалов