

Г. С. ХОДАКОВ

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КАЛЬЦИТА НА РАВНОВЕСИЕ И ТЕПЛОТУ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 XI 1970)

В результате измельчения совместно с кварцем, корундом, каолином, температура и теплота термической диссоциации карбонатов заметно снижается (^{1, 2}). Как показывают наши данные (рис. 1—3), величина этого эффекта может быть весьма значительной и зависит от условий измельчения и соотношения компонентов.

В наших опытах измельчение производилось в эксцентриковой вибрационной мельнице. Декарбонизация кальцита измерялась в вакуумной установке с градуированным объемом. Пробы помещались в кварцевую ампулу, которая нагревалась до 1000°С. Величина проб выбиралась с таким расчетом, чтобы содержание кальцита в ней и, следовательно, равновесное давление паров углекислоты в установке с постоянным объемом были всегда одинаковыми. Каждой точке кривых рис. 1, полученных в этих условиях, соответствует установившееся при заданной температуре (равновесное) давление углекислого газа. Степень декарбонизации в процессе измельчения во всех изученных условиях была незначительной. Измельчение крайне слабо влияет на зависимость $P(T)$ для чистого кальцита. Эффект измельчения мал, если содержание кварца в смеси составляет менее $\frac{2}{3}$, но быстро растет по мере дальнейшего уменьшения содержания кальцита. Между тем простое смешение измельченных компонентов при любых их соотношениях не влияет на ход кривых $P(T)$. По мере измельчения уменьшается также величина эндотермического пика разложения карбоната, вплоть до полного его исчезновения (рис. 2). Поскольку при этом скорость декарбонизации всегда остается достаточно высокой, этот результат можно объяснить уменьшением расхода подводимого тепла.

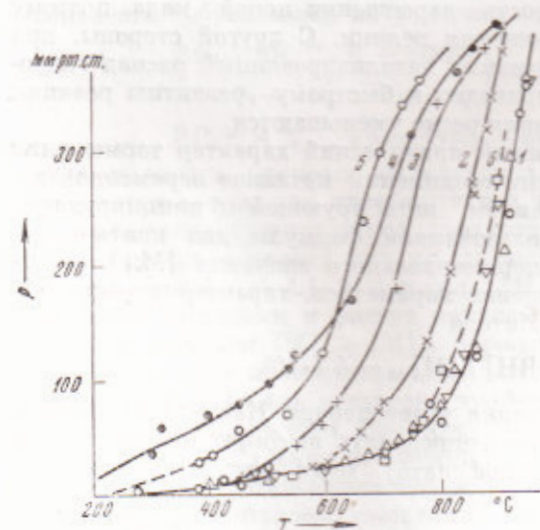


Рис. 1. Термическая диссоциация кальцита: 1 — смесь с окисью кальция 1:5, 5 мин. измельчения; 2 — с глиноземом 1:5, 32 мин.; 3 — с кварцем 1:5, 4 мин.; 4 — 1:5 с кварцем, 12 мин.; 5 — 1:20 с кварцем, 12 мин.; 6 — измельченный кальцит и смесь измельченных 12 мин. отдельно кальцита и кварца

Смесь предварительно измельченных кварца и кальцита подвергалась дополнительному измельчению, а затем анализировалась термографиче-

ампулу, которая нагревалась до 1000°С. Величина проб выбиралась с таким расчетом, чтобы содержание кальцита в ней и, следовательно, равновесное давление паров углекислоты в установке с постоянным объемом были всегда одинаковыми. Каждой точке кривых рис. 1, полученных в этих условиях, соответствует установившееся при заданной температуре (равновесное) давление углекислого газа. Степень декарбонизации в процессе измельчения во всех изученных условиях была незначительной. Измельчение крайне слабо влияет на зависимость $P(T)$ для чистого кальцита. Эффект измельчения мал, если содержание кварца в смеси составляет менее $\frac{2}{3}$, но быстро растет по мере дальнейшего уменьшения содержания кальцита. Между тем простое смешение измельченных компонентов при любых их соотношениях не влияет на ход кривых $P(T)$. По мере измельчения уменьшается также величина эндотермического пика разложения карбоната, вплоть до полного его исчезновения (рис. 2). Поскольку при этом скорость декарбонизации всегда остается достаточно высокой, этот результат можно объяснить уменьшением расхода подводимого тепла.

Смесь предварительно измельченных кварца и кальцита подвергалась дополнительному измельчению, а затем анализировалась термографиче-

ски при высокой чувствительности прибора. В результате такого дополнительного измельчения на термограммах (рис. 3) при температуре 860° на фоне эндотермического пика декарбонизации появляется экзотермический эффект. С увеличением длительности обработки смеси экзотермический пик растет, но его величина никогда не превышает эндотермический эффект декарбонизации. По мере измельчения оба эффекта уменьшаются по величине и смещаются в область низких температур. Можно полагать, что уменьшение затрат внешнего тепла на декарбонизацию вызвано появлением источника энергии в смеси, причем интенсивность такого источника по мере измельчения возрастает.

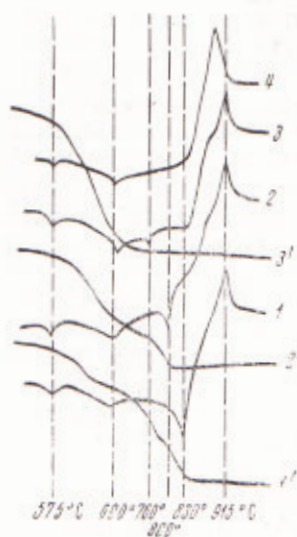


Рис. 2

Рис. 2. Термограммы смесей кварца с кальцитом и кварца с окисью кальция (5:1): 1, 2, 3 — с кальцитом соответственно 4, 12 и 20 мин. измельчения; 4 — с окисью кальция, 4 мин. измельчения; 1' 2' и 3' — соответствующие потери веса

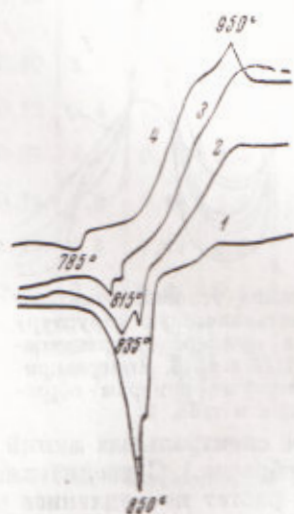


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы смесей предварительно измельченных (12 мин.) кварца с кальцитом (5:1). 1 — смесь обычная; 2—4 — соответственно 80 сек., 3 и 6 мин. дополнительного измельчения

Было высказано предположение (¹, ²), что это явление вызвано химическим взаимодействием кремнезема или глинозема с окисью кальция. Однако если считать реакцию взаимодействия окиси кальция и кремнезема достаточной причиной наблюдаемого явления, то на основании приведенных выше экспериментальных данных следует предположить, что проходит она с выделением тепла, равного теплоте диссоциации кальцита. Тогда для смесей, в которых одним из компонентов является окись кальция, а не кальцит, следовало бы ожидать появление на термограммах экзотермического пика. Экспериментальные данные (рис. 1 и 2) доказывают его отсутствие.

По термодинамическим расчетам образование силикатов кальция из окиси кальция и двуокиси кремния сопровождается выделением ~ 80 кдж/моль, тогда как для разложения карбоната кальция необходимо 180 кдж/моль. Теплота взаимодействия окиси кальция и окиси алюминия составляет только ~ 17 кдж/моль. Между тем величина эффекта снижения температуры и теплоты декарбонизации кальцита в случае, когда одним из компонентов измельчаемой смеси является корунд, столь же велика, как и в случае кварца. Таким образом, наблюдаемое явление не может быть вызвано химическим взаимодействием компонентов.

Кроме того, по данным химического и термографического анализа интенсивное взаимодействие компонентов с образованием силикатов или алюминатов кальция начинается при температуре не ниже 850° . К моменту достижения температуры, при которой наблюдаются реакции взаимодействия, процесс декарбонизации заканчивается.

Обсуждаемый эффект не обусловлен также энергией дефектов кварца, корунда и других совместно измельчаемых с кальцитом материалов.

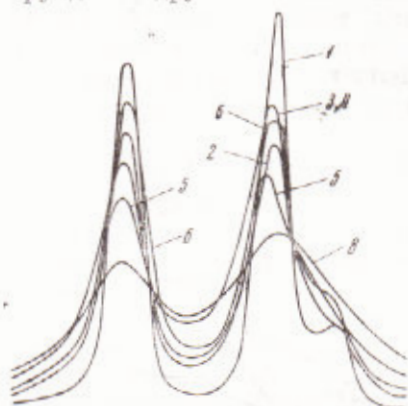


Рис. 4. Влияние условий измельчения на кристаллическую структуру кальцита на примере дифракционных линий 1126 и 1018. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

расширение спектральных линий учитывалось по спектру крупнокристаллического образца.) С увеличением угла дифракции ширина спектральных линий растет не медленнее чем $\text{tg } \theta$ (табл. 1). Рост ширины линий по $\text{tg } \theta$ обусловлен искажениями кристаллической решетки — напряжениями второго рода (⁴). Уменьшение размеров кристаллитов вызывает рост полуширины пиков значительно меньший — по $\text{sec } \theta$. Наблюдаемое искажение ни в одном случае не обусловлено диспергированием кристаллов. Этот вывод согласуется с результатами определения средних размеров частиц по удельной поверхности порошков ($\sim 0,1 \text{ мк}$). Такие частицы еще недостаточно малы, чтобы вызвать заметное расширение дифракционных максимумов. Сильные искажения кристаллов кальцита и его аморфизация наблюдаются при измельчении совместно не только с кварцем, но и с корундом, каолином и, возможно, другими веществами.

Аналогичной, хотя и меньшей, чем твердые тела, способностью усиливать остаточную деформацию кристаллов измельченного кальцита обладают и малые добавки некоторых жидкостей. Например, относительная ширина дифракционных линий кальцита, измельченного с добавкой 1% триэтанолamina, в 2—3 раза больше, чем для порошка, измельченного в среде сухого воздуха (табл. 1). Между тем степень дефектности кальцита, измельченного в водной среде и в сухом воздухе, одинакова. Дисперсность же порошка, измельченного в воде, значительно выше и, следовательно, дефектный слой тоньше. Дисперсность кальцита с добавлением триэтанолamina также значительно повышается (⁵), однако толщина слоя, в котором локализованы остаточные деформации, увеличивается.

В процессе измельчения взаимодействие компонентов — жидкого с твердым и особенно двух твердых осуществляется лишь в тонких поверхностных слоях. Такое взаимодействие приводит обычно к охрупчению материалов — уменьшению их пластичности (⁶) и, следовательно, должно вызвать уменьшение дефектности кристаллической решетки. На основании полученных данных можно полагать, что наблюдаемое увеличение степени остаточной дефектности кристаллов кальцита обусловлено глав-

Об этом свидетельствуют опыты со смесью высокодисперсных раздельно измельченных порошков. У такой смеси не обнаруживаются уменьшения ни температуры, ни теплоты декарбонизации (рис. 1—3).

Существенным следствием совместного с кварцем и корундом измельчения карбонатов (не замеченным в работах, в которых рассматривалось влияние измельчения на особенности термической диссоциации) является значительное искажение их кристаллической структуры. Степень искажения кристаллов кальцита (рис. 4 и табл. 1) при совместном измельчении с кварцем несравнимо больше, чем при измельчении чистого кальцита. (Спектры рентгеновского рассеяния снимались на аппарате УРС 50-ИМ. Инструментальное

Таблица 1

Влияние измельчения на кристаллическую структуру кальцита*

№ п. п.	Образец	2θ=29°15'		2θ=47°25'		2θ=48°30'		2θ=64°40'	
		Δb_1	Δb	$\Delta b/\Delta b_1$	Δb	$\Delta b/\Delta b_1$	Δb	$\Delta b/\Delta b_1$	
1	Грубодисперсный кальцит (40 мк)	0	0		0		0		
2	Кальцит, 1 мин. измельчения	0,07	0,15	2,1	0,14	2,0	0,41	6	
3	Кальцит, 12 мин. измельчения с водой; 17 м ² /г	0,06	0,10	1,7	0,10	1,7	0,24	4	
4	Кальцит, 12 мин. сухого измельчения; 8 м ² /г	0,05	0,12	2,4	0,13	2,6	0,22	4,4	
5	Кальцит, 2 мин. измельчения с 1% ТЭА; 9 м ² /г	0,09	0,37	4,1	0,31	3,4	0,48	5,3	
6	Кальцит, 32 мин. измельчения с водой; 14 м ² /г	0,07	0,11	1,6	0,10	1,4	0,27	3,9	
7	Кальцит с кварцем 1:4; 12 мин. измельчения	0,59	1,48	2,5	1,47	2,5			
8	Кальцит с кварцем 1:2; 12 мин.	0,37	0,94	2,5	0,81	2,1			
	sec θ	1,04	1,09		1,10		1,18		
	sec θ /sec 14°37'	1	1,05		1,06		1,14		
	tg θ	0,27	0,44		0,45		0,63		
	tg θ /tg 14°37'	1	1,6		1,7		2,4		

* Δb — дифракционная полуширина; $\Delta b/\Delta b_1$ — относительная дифракционная полуширина
ТЭА — триэтанолламин.

ным образом предотвращением релаксации искажений решетки. Возможно, взаимодействие поверхностей разнородных частиц или адсорбции сравнительно крупных молекул жидкостей способствует закреплению полос скольжения, дислокации и других дефектов у поверхности зерен. Если это так, то релаксация дефектов зерен, как и их разрушение, начинаются с их поверхности. Анализ полученных здесь результатов позволяет предположить, что причиной наблюдаемых термических эффектов (рис. 1—3) является резкое повышение дефектности кальцита. Максимальную величину энергии дефектов кальцита, реализуемой при температуре диссоциации, можно оценить близкой к 180 кдж/моль, т. е. близкой к теплоте декарбонизации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
новых строительных материалов
Москва

Поступило
10 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Peters, Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss., 10, 191 (1953). ² А. И. Цветков, Е. П. Вильяшихина, Г. О. Пилоян, Дифференциальный термический анализ карбонатных материалов, М., 1964. ³ Г. С. Ходаков, Диссертация, ИФХ АН СССР, М., 1968. ⁴ Л. С. Зевин, Д. М. Хайкер, Рентгеновские методы исследования строительных материалов, М., 1965. ⁵ Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, ДАН, 127, № 5, 1070 (1959); Г. С. Ходаков, Усп. хим., № 7, 860 (1963). ⁶ В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, М., 1962.