

Е. А. АМЕЛИНА, А. М. ПАРФЕНОВА, Е. Д. ЩУКИН,
академик П. А. РЕБИНДЕР

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ КОНТАКТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ СЛЕЖИВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Индивидуальные контакты являются по существу главным параметром дисперсных пористых структур, определяющим все их физико-химическое поведение. Варьирование прочности индивидуальных контактов в широком интервале (от слабых коагуляционных контактов, прочность которых не превышает $10^{-4} - 10^{-5}$ дин, до прочных «фазовых» кристаллизационных контактов с прочностью от $\sim 10^{-2}$ дин) приводит не только к широкому изменению прочности дисперсных структур (количественным изменениям), но и к качественным изменениям структур — от тиксотропных коагуляционных структур к сыпучим порошковым материалам и к прочным дисперсным пористым телам.

Изучению формирования и структурных особенностей коагуляционных контактов и, соответственно, коагуляционных структур (¹⁻⁴), адгезионных контактов при адгезии пыли и порошков (⁵), кристаллизационных и фазовых контактов, возникающих при твердении минеральных вяжущих веществ (⁶) и в процессе совместной пластической деформации частиц при прессовании порошков (⁷), посвящены многочисленные работы. Возникновение кристаллизационных контактов при срастании отдельных кристаллов лежит в основе «слеживания» кристаллических порошков, например минеральных удобрений, при их хранении в условиях переменной влажности. Принято считать, что процесс развития слеживания сводится к перекристаллизации вещества прижатых друг к другу кристаллов в зонах контактов через мениски сконденсировавшейся из паров жидкой фазы — водного раствора. Соответственно изучение формирования контактов в процессе частичной перекристаллизации вещества через жидкую фазу необходимо для выяснения механизма слеживания кристаллических порошков с целью научного обоснования способов управления структурно-механическими свойствами порошковых материалов. Этому вопросу и посвящена данная работа.

В качестве объекта исследования был выбран порошок NaCl (х.ч.), достаточно гигроскопичный, как и большинство минеральных удобрений. Порошок предварительно измельчался в вибромельнице и фракционировался для получения достаточно узких фракций. В работе использовалась фракция со средним радиусом частиц $\bar{r} \sim 10$ м. Основным изучаемым параметром пористых структур была прочность контактов p_c (дин), которая оценивалась по ранее принятому нами способу (⁸) на основании данных о макропрочности пористых образцов с использованием модели глобулярной пористой структуры (⁹). Образцы получались в виде таблеток $d = 1$ см и $h = 0,5$ см путем формования при небольших усилиях ($\sim 0,5$ кг) сухих порошков и последующего их увлажнения в парах воды (в эксикаторах с водным раствором H_2SO_4) при комнатной температуре до определенной влажности. Степень увлажнения контролировалась весовым методом и характеризовалась как $W(\%) = (M_v - M_c) \cdot 100 / M_c$, где M_v — вес увлажненного, а M_c — вес сухого образца. Для равномерного распределения влаги

внутри образцов последние по достижении определенной влажности выдерживались в замкнутом объеме в течение недели. Затем образцы высушивались при постепенном повышении температуры (для более равномерной сушки) и доводились до постоянного веса при 120° . Высушенные образцы хранились в эксикаторе над свежепрокаленным цеолитом.

Измерения прочности (P_c) проводились на приборе МП-2С раздавливанием таблеток по направлению, перпендикулярному оси цилиндра. Прочность контактов (p_1) оценивалась как $p_1 = P_c / \chi$, где χ — число контактов на 1 см^2 контактного слоя, рассчитанное на основании принятой модели из данных о пористости Π образцов и дисперсности порошка по способу, описанному в ⁽⁸⁾. Прочность контактов между частицами исходного порошка (до увлажнения) оценивалась на основании измерения прочности на разрыв слабо уплотненного (практически под действием только собственного веса) слоя порошка по методу, описанному в ⁽¹⁰⁾, а также по методу измерения предельного напряжения сдвига путем тангенциального смещения пластинки в слое такого порошка. Прочность контактов, оцененная таким способом, близка к прочности контактов, возникающих в большой массе свободно насыпанного порошка.

Приводим результаты оценки прочности контактов (p_1) в порошках NaCl до и после увлажнения:

$W, \%$	0	0,1
$\chi, \text{см}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$
$P_c, \text{г/см}^2$	1	2000
$p_1, \text{дин}$	$< 10^{-2}$	≈ 13

В исходных структурах (при $W = 0$) прочность контактов не превышает 10^{-2} дин. Это не фазовые, а адгезионные контакты, в которых сцепление частиц (прочность контактов) обусловлено в основном ван-дер-ваальсовыми силами притяжения. Вклад валентных сил в прочность таких контактов невелик, так как в отсутствие пластической деформации частиц и массопереноса вещества через жидкую фазу (при $W = 0$) поверхность, на которой может развиваться сцепление за счет валентных сил, не превышает площади в одну или несколько атомных ячеек.

Увлажнение порошков до $W = 0,1 \%$ и последующее высушивание приводит к резкому (на 3 порядка) нарастанию прочности контактов между частицами. Прочность контактов в 10 дин обусловлена валентными силами, действующими на заметной площади. Качественное изменение контактов в структуре — переход адгезионных контактов в кристаллизационные — привело и к качественному изменению свойств структуры: сыпучий порошок (практически несвязная дисперсная система) превратился в пористое дисперсное тело с заметной прочностью (хорошо связную дисперсную систему).

Процесс перехода адгезионных контактов в кристаллизационные в этих условиях естественно связать с переносом растворенного вещества в вершину контактной зоны, где кривизна поверхности имеет отрицательный знак и наибольшую абсолютную величину, с преимущественным выделением из раствора именно в этом месте. Тогда прочность возникающих контактов должна расти с увеличением количества вещества, подвергшегося перекристаллизации, т. е. с увеличением влажности образцов. Действительно, как видно из рис. 1, где представлена зависимость $p_1 - W$, прочность контактов с ростом значений W увеличивается. В соответствии с этим допустим в качестве грубого приближения, что все растворенное вещество при выкристаллизовывании расходуется на построение контакта. Оценим теперь возможную прочность структуры P_c^* , возникающей в порошке NaCl в процессе его последовательного увлажнения и высушивания, считая, что $P_c^* = p_1^* \chi$, а $p_1^* = p_{уд} S$, где p_1^* — средняя прочность контактов, χ — число контактов на 1 см^2 контактного слоя, $p_{уд}$ — удельная прочность материала в контакте, S — площадь контакта. Справедливостъ такого соот-

ношения была экспериментально доказана для глобулярных структур с пористостью от 30 до 55% ⁽¹¹⁾. Оценку площади контактов, образование которых связано с массопереносом вещества в вершину контактной зоны, можно получить из соотношения $V_k = \pi R^4 / 2r$ ⁽¹²⁾, полагая $V_k = V_v$, где R — радиус контактной площади $S = \pi R^2$, V_v — объем выкристаллизовавшегося в 1 контакте вещества, V_k — объем контактного слоя, r — радиус частиц.

Значения V_v рассчитываются из данных:

1) о влажности образцов и растворимости NaCl, что определяет общее количество (объем) выкристаллизовавшегося в образце вещества (v);

2) о пористости и дисперсности (r), что определяет общее число контактов в образце (v). Тогда $v / v = V_v$. Рассмотренный способ оценки площади контактов S дает, по-видимому, несколько завышенные значения, особенно при существенной влажности образцов. Естественно, что часть вещества, кристаллизуясь в расширенной части зазора между частицами (по периферии от вершины контактной зоны), не будет непосредственно участвовать в образовании контакта срастания, причем количество такого вещества увеличивается по мере увеличения объема жидкости в контактной зоне. С этим, скорее всего, связан явно меньший рост прочности контактов при $W > 1\%$. Поэтому такой способ целесообразно использовать только при малых степенях увлажнения, когда возникают точечные кристаллизационные контакты (т. е. когда $R \ll r$).

Как показывает расчет, при $W = 0,1\%$ в структуре с пористостью $\Pi = 44\%$, построенной из частиц с $\bar{r} \sim 10 \mu$, могут возникать контакты с площадью $S \sim n \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$.

При оценке прочности контактов p_1^* с такой площадью для значения $p_{уд}$ можно воспользоваться экспериментально найденным значением прочности кристаллов NaCl такого же сечения, которое, по данным работы ⁽¹²⁾, составляет $\sim 10^3 \text{ кг/см}^2$. Тогда $p_1^* = p_{уд} S \approx 10^3 \text{ кг/см}^2 \cdot n \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \approx n \cdot 10^{-5} \text{ кг}$.

В результате для значения прочности структуры, возникающей при указанных условиях, получаем $P_c^* = p_1^* \chi = n \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Измерения прочности P_c таких образцов дают величину 2 кг/см². Ниже приведены результаты сопоставления значений P_c и P_c^* :

$W, \%$	$P_c, \text{ кг/см}^2$	$P_c^*, \text{ кг/см}^2$
0,01	0,6	≈ 1
0,1	2	единицы
0,5	5	10
1	18	десятки
5	31	100

Разумеется, не следует переоценивать хорошее совпадение приведенных экспериментальных и расчетных значений прочности, так как использованная для расчетов схема достаточно груба и обеспечивает лишь оценку по порядку величины. Тем не менее, приведенный способ оценки прочности структуры, возникающей в слое порошка в условиях переменной влажности, на основании данных о его дисперсности, пористости слоя, растворимости вещества частиц и степени увлажнения правильно отражает наблюдаемую количественную картину и может быть полезен для ориентировочной оценки слеживаемости порошков.

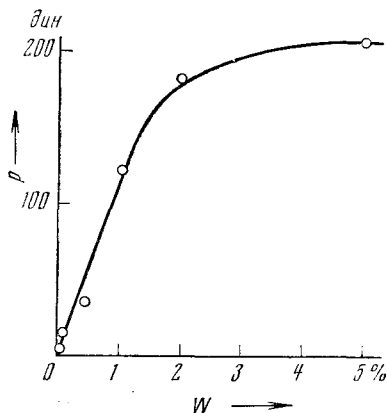


Рис. 1. Зависимость средней прочности контактов в пористых дисперсных структурах от степени увлажнения образцов

Возникновение между частицами порошка контактов с прочностью ~ 1 дин и выше соответствует, по-видимому, более поздней стадии срастания — обрастанию начального контактного мостика — зародыша кристаллизационного контакта, флуктуационно возникающего в узком зазоре между прилегающими друг к другу частицами.

Полученное в данной работе хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных величин P_c дает основание полагать, что изучение прочности дисперсных структур в сочетании с предлагаемым способом расчета площади контактов, возникающих в рассмотренных условиях, может быть использовано и для изучения прочности микрокристаллов различных веществ, если по тем или иным причинам затруднено непосредственное измерение прочности таких кристаллов.

Изучение закономерностей формирования кристаллизационных контактов дает возможность обосновать путь уменьшения слеживаемости порошков — устранения возможности перекристаллизации вещества в контактной зоне или максимально возможного снижения прочности возникающих кристаллизационных контактов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 V 1972

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц, УФН, **64**, 483 (1958).
² Г. И. Фуке, В. М. Клычников, Е. В. Цыганова, ДАН, **65**, 307 (1949).
³ Л. А. Абдурагимова, П. А. Ребиндер, Н. Н. Серб-Сербина, Колл. журн., **17**, 184 (1955). ⁴ А. Б. Таубман, Е. Д. Яхнин, Колл. журн., **26**, 653 (1964); Е. Д. Яхнин, ДАН, **164**, 1107 (1965). ⁵ Б. В. Дерягин, А. Д. Зимон, Колл. журн., **23**, 544 (1961); **25**, 459 (1963); А. Д. Зимон, Адгезия пыли и порошков, 1967.
⁶ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Строительные материалы, № 1, 21 (1960).
⁷ Е. Д. Щукин, Р. К. Юсупов и др., Колл. журн., **31**, 913 (1969); Е. Д. Щукин, Е. А. Амелина и др., ДАН, **191**, 1037 (1970); Р. К. Юсупов, Е. А. Амелина и др., ДАН, **200**, 1077 (1971). ⁸ Е. А. Амелина, Е. Д. Щукин, Колл. журн., **32**, 795 (1970). ⁹ П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис, ДАН, **154**, 695 (1964). ¹⁰ Е. И. Андрианов, А. Д. Зимон, С. С. Янковский, Колл. журн., **32**, 801 (1970). ¹¹ В. Г. Бабак, Е. А. Амелина и др., ДАН, **206**, № 1 (1972). ¹² Я. Е. Гегузин, Физика спекания, «Наука», 1967. ¹³ Z. Gyulai, Zs. Phys., **138**, 317 (1954).