

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ СУХОГО И ВЛАЖНОГО КВАРЦА ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

В. М. Корнев, Л. И. Разворотнева*

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

* Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, 630090 Новосибирск

Приведено физико-химическое описание процесса разрушения влажного кварца, когда протон или атомарный водород активно взаимодействуют с разорванными связями в вершине трещины, а гидроксильные группы из-за малой скорости протекания реакции скапливаются в трещине, фиксируя ее раскрытие. Получены количественные оценки уменьшения хрупкой прочности влажного кварца по сравнению с сухим кварцем с учетом сопоставимых критериев хрупкой прочности.

«Уже давно установлено, что адсорбция деформируемым твердым телом поверхностно-активных веществ из окружающей среды может решающим образом повлиять на деформационные и прочностные свойства тела» [1, с. 645; 2]. «... Химически усиливаемое разрушение встречается повсеместно, но нет систем, понятых настолько хорошо, что вышеописанные идеи были бы оформлены количественно» [3, с. 117].

В данной работе изучается влияние воды на процесс измельчения кварца в планетарной мельнице. С учетом эффекта Ребиндера при адсорбции построена модель, описывающая химически усиливаемое разрушение. При количественных оценках хрупкой прочности трещиноватого сухого и влажного кварца, кристаллическая решетка которого не содержит дефектов, используются соответственно дискретный критерий Новожилова [4, 5] и предлагаемый в данной работе дискретно-интегральный критерий. Количественные оценки критических нагрузок, полученные по этим критериям, полностью согласуются с наблюдаемой интенсификацией измельчения влажного кварца.

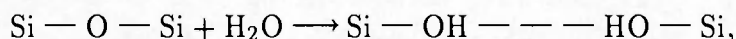
1. Физико-химическое описание процесса разрушения. Стремление сконцентрировать избыточную энергию в структурных дефектах — характерная особенность кристаллов, подвергнутых механическому воздействию. При разрушении хрупких тел, ярким примером которых является кристаллический кварц (SiO_2), образуются и развиваются зародышевые трещины. Возникновение микротрещин и субмикротрещин связано с локальным разрывом перенапряженной межатомной связи в окрестности носика трещины [4, 5].

В процессе продвижения трещины происходит разрыв химических связей и появляются валентно-ненасыщенные радикалы. Экспериментально это подтверждается возникновением парамагнитных центров (ПМЦ) при разрушении кварца в мельнице [6, 7]. Существование ПМЦ в кварце обусловлено механически инициированным разрывом связи $\text{Si}-\text{O}$. К числу наиболее хорошо изученных ПМЦ в кварце относятся E' -центры, регистрация которых методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) не вызывает затруднений [8, с. 121–129]; E' -центры, соответствующие $\equiv \text{Si}^\bullet$ радикалам, фиксируются методом ЭПР довольно длительное время, хотя эти центры химически активны. Поверхность возникающей трещины с ненасыщенными валентностями энергетически нестабильна и может быстро релаксировать. Молекулы газа, жидкости или твердого вещества, находящиеся вблизи поверхности раскола кристаллического тела, реагируют с E' -центрами.

В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) была выбрана вода. «Поверхностные явления в твердых телах особенно ярко и своеобразно проявляются в процессах деформации и разрушения в поверхностно-активных средах, ...отличительная особенность этих явлений заключается в том, что они наблюдаются только при совместном действии среды и определенного напряженного состояния» [9, с. 3]. В работе [10] подробно анализируются различные химические механизмы образования E' -центров. «Однако менее экзотический механизм образования E' -центров, не несовместный с экспериментом, может породиться мгновенным разрывом перенапряженной связи Si — O» [10, с. 58]:



Известно [11], что прочность влажного кварца на порядок меньше прочности сухого кварца, а предельные деформации влажного кварца больше, чем сухого. «Григс и Бласик постулировали, что ослабляющий эффект проистекает от гидролиза прочных Si — O — Si связей молекулами воды в соответствии с реакцией



где прерывистая линия между атомами водорода представляет ослабленную связь» [11, с. 1810].

Проведено сравнительное изучение разрушения сухого и влажного кварца в мельнице (в последнем случае добавлялась вода 4 ÷ 8 % по весу). На рис. 1 показана кинетика накопления ПМЦ при разрушении кварца $n = n(t)$ (n — количество парамагнитных центров на 1 г вещества, спин/г), кривые 1 и 2 соответствуют измельчению сухого кварца и кварца с добавкой 8 % воды. Снижение количества ПМЦ в присутствии воды можно связать с химическим взаимодействием E' -центров с молекулами воды (см. ключевую реакцию (19) в [10, с. 61]). Когда молекулы воды взаимодействуют со свежесформированной поверхностью трещины, происходит интенсивная гибель ПМЦ (рис. 2).

На рис. 2 приведено изменение количества ПМЦ при добавлении воды в свежесмолотый кварц, накопление ПМЦ в сухом кварце иллюстрирует кривая 1 в течение первых 5 мин, кривые 2 и 3 описывают изменение количества ПМЦ соответственно при добавлении 8 % воды и без добавления воды, причем временные шкалы для этих кривых разные: для кривой 2 время дано в минутах, а для кривой 3 — в часах. Слабое изменение количества ПМЦ на открытом воздухе связано с взаимодействием со свежесформированной поверхностью трещины остаточного количества паров воды в воздухе.

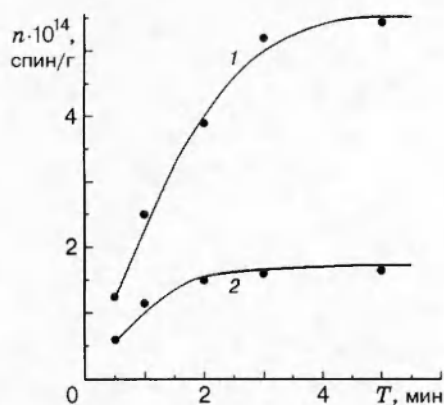


Рис. 1

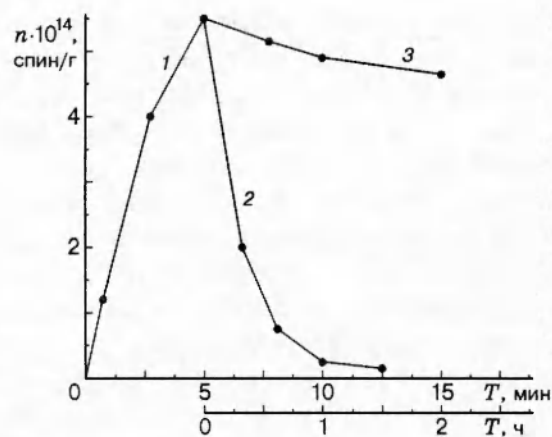


Рис. 2

Проведем анализ взаимодействия молекул воды с разрушенной поверхностью кристаллического кварца, при этом используем инфракрасную (ИК) спектроскопию. Появление в ИК-спектрах пиков соответствует деформированным и диссоциированным связям в молекулах H_2O , адсорбированных поверхностью разрушенного кристаллического кварца. Критическая роль в химических взаимодействиях принадлежит водороду (см. реакции (7)–(10), (12), (13) и (16) в [10, с. 58–61]). В этих реакциях может возникать атомарный водород H^0 , который обладает повышенной реакционной способностью. Скорость их протекания существенно превосходит скорость реакций, где участвуют группы OH^- . Оставшиеся группы OH^- заполняют трещину.

Покажем, что группы OH^- достаточно подвижны. Если свежесмолотый образец влажного, исходного или высушенного (дегидратированного при $105^\circ C$ в течение 4 ч) кварца залить равным по объему количеством воды, то кислотность pH полученных растворов устанавливается на уровне 7,7; 6,5; 5,7 после переходного режима, занимающего около 1 ч. Напомним, что при $pH \cong 7$ реакция раствора нейтральная, при $pH > 7$ щелочная (избыток ионов OH^-), при $pH < 7$ кислая (избыток ионов H^+).

Выводы:

1) более подвижный протон H^+ или атомарный водород H^0 , взаимодействуя с радикалами, препятствуют релаксации разорванной связи $Si - O$, тем самым стабилизируя разрыв;

2) группы OH^- также взаимодействуют с радикалами, при этом скорость протекания последних реакций меньше, чем с H^+ или H^0 , поэтому группы OH^- скапливаются в окрестности носика трещины, и ближайшая из групп к носику трещины за счет размерного фактора служит своеобразным клином.

Предлагаемые выводы о действии ПАВ (воды) на процесс разрушения с точки зрения химии носят вероятностный характер, так как подчеркивают наиболее характерные особенности протекающих реакций, не указывая, какие именно химические реакции имеют место.

2. Критерии хрупкого разрушения, учитывающие влияние ПАВ в носике трещины. Для получения сравнительных оценок прочности сухого и влажного кристаллического кварца рассмотрим два варианта задачи о растяжении плоскости с острой трещиной (изучается плоская деформация):

- 1) при отсутствии ПАВ внутри трещины,
- 2) при наличии ПАВ (воды) внутри трещины.

Отметим, что рассмотрение плоских задач для реальных «квазиплоских, острых» трещин в кристаллическом кварце — достаточно грубое приближение [12, с. 23–24, 406–412]. Далее изучаются трещины нормального отрыва.

В первом случае воспользуемся модифицированным дискретным критерием хрупкой прочности Новожилова [5, 13]. При отсутствии ПАВ в малой окрестности носика трещины действуют силы межатомного сцепления, определяемые тем или иным потенциалом. Расчеты критических длин для трещин нормального отрыва, когда межатомные взаимодействия (в том числе и в кристалле кварца) описываются одним из потенциалов Морса или Леннарда — Джонса, выполнены в [13].

Во втором случае для трещин нормального отрыва рассматривается модель процесса разрушения кристаллического кварца. На рис. 3 схематически изображен левый кончик трещины с действующими (ряд 0) и разорванными (ряды 1–3) связями $Si - O$, атомы Si и O в плоскости чертежа в рядах 1–3 помечены знаками плюс и минус, атомы ряда 0, не попадающие в плоскость чертежа, показаны пунктиром, молекула диссоциированной воды представлена ионами H^+ и OH^- . Малоразмерный подвижный протон H^+ или атомарный водород H^0 взаимодействуют с радикалами (см. соответствующие реакции

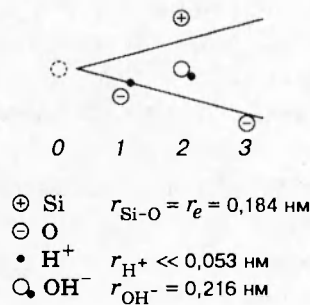


Рис. 3

Таблица 1

σ_m/σ_∞	$2l^*/r_e$		
10	81	530	680
20	361	2120	2700
100	9801	53110	67600

из [10]), а ион OH^- , имеющий конечный размер относительно кристаллической решетки кварца, «застревает» в вершине трещины. Ион OH^- не позволяет захлопнуться трещине при снятии нагрузки. Расстояние между ближайшими атомами в кристаллическом кварце $r_{\text{Si-O}} = r_e = 1,84 \cdot 10^{-10}$ м, размер иона OH^- $r_{\text{OH}^-} = 2,16 \cdot 10^{-10}$ м, ион H^+ оценивается как $r_{\text{H}^+} \ll 0,53 \cdot 10^{-10}$ м, поскольку размер атома водорода $r_{\text{H}} = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м. Вероятнее всего, ион OH^- или находится там, где он изображен на рис. 3, или занимает одну из ближайших пустот кристаллической решетки кварца, размер этих пустот приблизительно равен $2r_e$. Предлагаемая модель процесса не согласуется с диаграммой химически усиленного разрушения, приведенной на рис. 8 в [3, с. 115]. Во втором случае используется дискретно-интегральный критерий хрупкой прочности [14] для трещины длиной $2l$:

$$\frac{1}{r_e} \int_0^{r_e} \sigma_y(x, 0) dx \leq \sigma_m. \quad (2.1)$$

Здесь σ_y — нормальные напряжения в вершине трещины нормального отрыва; Oxy — прямоугольная система координат; r_e — расстояние между центрами атомов; σ_m — теоретическая прочность на разрыв [15]. В соотношении (2.1) используется классическое представление решения, в котором σ_y имеет интегрируемую особенность в нуле.

Рассмотрим продвижение трещины в предлагаемой модели при наличии ПАВ. При возрастании нагрузки происходит последовательный обрыв перенапряженной связи в ряду 0 (рис. 3), затем вступает в работу ПАВ: ион H^+ или атом водорода H^0 блокируют оборванную связь, а ион OH^- фиксирует новое положение носика трещины даже при снятой нагрузке за счет размерного фактора. При очередном нагружении процесс повторяется, но уже для следующего ряда атомов с номером -1 .

Воспользуемся решением для напряжений на продолжении острой трещины $y = 0$ в виде суммы регулярной и сингулярной составляющих, причем последняя в качестве множителя содержит коэффициент интенсивности напряжений. После очевидных преобразований получаем критический коэффициент интенсивности напряжений K_I^* и критическую длину $2l^*$ острой трещины, зависящие от заданного уровня нагружения на бесконечности σ_∞^* :

$$\frac{K_I^*}{\sigma_\infty^*} = \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_\infty^*} - 1 \right) \left(\frac{\pi r_e}{2} \right)^{1/2}, \quad \frac{2l^*}{r_e} = \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_\infty^*} - 1 \right)^2. \quad (2.2)$$

Оценки критических длин по соотношениям (2.2) и модифицированному дискретному критерию Новожилова приведены в табл. 1, где в 1-м столбце приведены значения уровня нагружения σ_m/σ_∞ , во 2-м — критические длины трещин по дискретно-интегральному

критерию хрупкой прочности [14], а в 3-м и 4-м — по модифицированному дискретному критерию Новожилова [13] соответственно для потенциалов Морса и Леннарда — Джонса. Критические длины трещин для мокрого и сухого кварца (2-й, 3-й или 4-й столбцы) отличаются в 5–8 раз в зависимости от уровня нагружения σ_m/σ_∞ и выбора того или иного потенциала. Полученные результаты для дискретно-интегрального критерия хрупкой прочности не связаны с конкретным видом потенциала межатомного взаимодействия, если считать теоретическую прочность на разрыв σ_m заданной.

Сопоставим критические напряжения σ_∞ и σ_∞^* соответственно по модифицированному дискретному критерию хрупкой прочности Новожилова и дискретно-интегральному критерию при фиксированных длинах трещин. Длины этих трещин возьмем из табл. 1 (3-й и 4-й столбцы).

Результаты расчетов сведены в табл. 2, где 2-й и 3-й столбцы соответствуют потенциалам Морса и Леннарда — Джонса. В среднем критическое нагружение $\sigma_\infty/\sigma_\infty^*$ влажного кварца по сравнению с сухим уменьшается в 2,5 раза, причем ПАВ «работает» тем эффективней, чем короче трещина. Следовательно, добавление небольшого количества воды в кристаллический кварц интенсифицирует процесс измельчения.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Отметим, что все рассуждения велись для достаточно массивных частиц, линейные размеры которых на один или два порядка отличаются от критических длин трещин из табл. 1.

ЗАМЕЧАНИЕ 2. Критическое нагружение $\sigma_\infty/\sigma_\infty^*$ влажного кварца по сравнению с сухим уменьшается в 4–5 раз, если перед трещиной имеется кластер из 3–4 вакансий, а в вершине трещины действует всего одна межатомная связь [14]. Образование таких кластеров возможно при динамическом измельчении кварца, имеющего первоначально идеальную кристаллическую структуру.

3. Обсуждение результатов. При измельчении сухого или влажного кварца происходит образование новой свободной поверхности, в том числе и на берегах трещин. Поверхностные слои кристаллического вещества обладают повышенной химической активностью, на них возможна интенсивная сорбция частиц ПАВ (в нашем случае воды). По микродефектам приповерхностной структуры влажного кварца молекулы воды поступают к носику трещины, в окрестности которого имеются перенапряженные межатомные связи (модель Новожилова [4]). Далее диссоциированные молекулы воды реагируют с соответствующими ионами (см. п. 1 и рис. 3). В результате этой адсорбционной реакции перенапряженные связи в носике трещины обрываются; таким образом, получается другая схема нагружения острой трещины, и теперь разумно пользоваться дискретно-интегральным критерием хрупкой прочности [14].

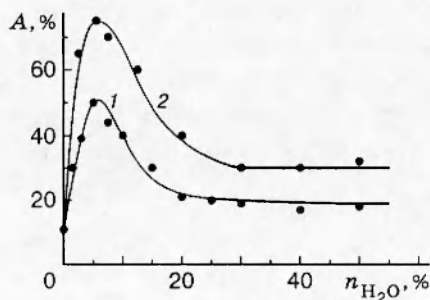


Рис. 4

Таблица 2

σ_m/σ_∞	$\sigma_\infty/\sigma_\infty^*$	
10	2,40	2,70
20	2,35	2,65
100	2,31	2,61

Заметим, что восстановлению оборванных связей в вершине трещины, как правило, мешает ион OH^- . Если нагрузка на частицу кристаллического кварца с поверхностной трещиной не успела существенно снизиться при измельчении, то происходит подрастание трещины, связанное с ее продвижением. Остановившаяся трещина в носике имеет перенапряженные межатомные связи. Эти связи «ждут» очередные молекулы ПАВ, при их поступлении весь процесс повторяется.

Таким образом, происходит интенсификация процесса измельчения кристаллического кварца при добавлении ПАВ (воды). Экспериментальные данные показывают, что количество кварца, разрушенного за одинаковое время, значительно больше при измельчении с малыми добавками воды, чем сухого кварца в сухом воздухе или очень влажного кварца. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости степени структурных нарушений в кварце A от содержания воды n в образце (n в процентах от веса образца). Кривые 1 и 2 соответствуют измельчению в течение 5 и 10 мин. Для совершенного кристалла $A = 0$. Исходный кварц имел до измельчения $A = 10\%$. Максимальная интенсификация процесса разрушения наблюдается при малых концентрациях ПАВ (воды), причем $n = 5 \div 6\%$. При больших концентрациях воды ($n \geq 10\%$) поверхности измельчаемых частиц покрываются несколькими монослоями молекул воды. Эти прослойки служат своеобразным буфером, смягчающим удары при столкновении частиц. Даже при избытке воды ($n \geq 20\%$) процесс накопления структурных нарушений несколько интенсифицируется по сравнению с аналогичным процессом для сухого кварца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-01-00870).

ЛИТЕРАТУРА

1. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Образование новых поверхностей при деформировании и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, вып. 5. С. 645–654.
2. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
3. Томсон Р. Физика разрушения // Атомистика разрушения: Сб. ст. 1983–1985 гг. / Сост. А. Ю. Ишлинский. М.: Мир, 1987. С. 104–144.
4. Новожилов В. В. О необходимом и достаточном критерии хрупкой прочности // ПММ. 1969. Т. 33, вып. 2. С. 212–222.
5. Корнев В. М., Тихомиров Ю. В. О критерии хрупкого разрушения тел с трещиной при наличии дефекта атомной решетки // Изв. РАН. МТТ. 1994. № 2. С. 185–193.
6. Ахмед-заде К. А., Баптизманский В. В., Закревский В. А., Томашевский Э. Е. Парамагнитные центры, образующиеся при механическом разрушении двуокиси кремния // Физика твердого тела. 1972. Т. 14, вып. 2. С. 422–426.
7. Бернштейн В. А., Никитин В. В., Степанов В. А., Шамрей Л. М. Гидролитический механизм разрушения стекла под нагрузкой // Физика твердого тела. 1973. Т. 15, вып. 11. С. 3260–3265.
8. Власова М. В., Каказей Н. Г. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах. Киев: Наук. думка, 1979.
9. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108, вып. 1. С. 3–42.
10. Griscom D. L. Defect structure of glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1985. V. 73. P. 51–77.

11. **Doukhan J. C.** Lattice defects and mechanical behavior of quartz SiO_2 // J. de Physique. 1995. V. 5, N 11. P. 1809–1832.
12. **Лазаренко Е. К.** Курс минералогии. М.: Высш. шк., 1963.
13. **Андреев А. В., Корнев В. М., Тихомиров Ю. В.** Обрыв атомных связей в вершине трещины. Потеря устойчивости участка цепочки атомов // Изв. РАН. МТТ. 1993. № 5. С. 135–146.
14. **Корнев В. М.** Интегральные критерии хрупкой прочности трещиноватых тел с дефектами при наличии вакансий в носике трещины. Прочность компактированных тел типа керамик // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 5. С. 168–177.
15. **Макмилан Н.** Идеальная прочность твердых тел // Атомистика разрушения: Сб. ст. 1983–1985 гг. / Сост. А. Ю. Ишлинский. М.: Мир, 1987. С. 35–103.

*Поступила в редакцию 19/II 1996 г.,
в окончательном варианте — 7/V 1996 г.*
