

ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА, ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН

УДК 553.21/24

© Соболєв В.В., Білан Н.В., 2010

В.В. Соболєв, Н.В. Білан

УТВОРЕННЯ ХІМІЧНО АКТИВНИХ ПОВЕРХОНЬ КРИСТАЛІВ ПІД ЧАС ДЕФОРМУВАННЯ НА ПРИКЛАДІ КВАРЦУ

V.V. Soboliev, N.V. Bilan

FORMATION OF CHEMICALLY ACTIVE SURFACES OF CRYSTALS DURING DEFORMATION ON THE EXAMPLE OF QUARTZ

У статті розглянуто механізм накопичення енергії кристалічними речовинами на прикладі кварцу, який є основним породоутворюючим і „наскрізним“ мінералом гідротермальних систем. Розраховується енергія утворення вакансій у кварці. Наведено приклад розрахунку поверхневої енергії для кристалів кварцу. Встановлено, що основний внесок до запасеної внутрішньої енергії кристалів кварцу вносять дислокації, частка енергії вакансій і поверхонь нижче на один-два порядки величин. Хімічна активність поверхні кристалів кварцу визначається щільністю (концентрацією) поверхневих активних центрів, тобто електричних зарядів. Показано, що утворення зовнішніх і внутрішніх поверхонь розділу, дислокацій, вакансій та інших дефектів є одним із можливих шляхів накопичення додаткової внутрішньої енергії кристалами під час механічних навантажень.

Ключові слова: механоактивація, дислокації, запасена енергія, активний центр, кварц

Відомо, що гідротермальні системи і пов'язані з ними рудні родовища формуються в тектонічно підготовлених середовищах. Джерелом енергії процесів рудоутворення вважають саме тектонічні процеси. Тектонічні процеси в земній корі є основним джерелом механічних сил, що впливають на гірські породи. Деформація є першою реакцією порід на такі процеси, при цьому структура мінералів, що складають гірські породи, зазнає внутрішніх змін під час розвитку деформації. Характер внутрішніх змін (залежно від умов механічного навантаження, типу мінералу) мінералів може бути обумовлений змінами міжатомних відстаней, виникненням точкових і лінійних дефектів, зміною типу кристалічної решітки, утворенням нових активних поверхонь, перетворенням кристалів до аморфного стану і т.п. Таким чином, структурні зміни істотно впливають на фізико-хімічні властивості мінералів, зокрема на їх реакційну здатність.

Окрім зміни перелічених властивостей кристалів, результатом релаксаційних процесів у неупорядкованій структурі є такі фізичні ефекти, як: емісія електронів, механолюмінесценція, ефект Дерягіна, акустична емісія, загибель дефектів, розпад зв'язків. В процесі розвитку деформації в структурі, що утворилася, внутрішню напругу порушують сили міжчасткової взаємодії (міжатомної, міжмолекулярної, міжіонної) в кристалі. Динаміка структури може бути представлена змінами, пов'язаними, наприклад, з виникненням і переміщенням вакансій, рухом дислокацій, зсувом міжзернових меж, утворенням тріщин та іншими

явищами, які є сприятливими умовами для протікання твердофазних хімічних реакцій.

У процесах розупорядкування структури виділимо зміни, пов'язані з утворенням точкових і лінійних дефектів кристалічної будови, із зменшенням щільності та виникненням „свіжих“ поверхонь. Зміни перерахованих параметрів, що визначають структурно-чутливі властивості твердих тіл, вносять найбільш істотний внесок до розвитку механохімічних реакцій [1].

Мета даної роботи полягає у вивченні механізмів накопичення енергії кристалічними речовинами на прикладі кварцу – основного породоутворюючого мінералу. Поверхня кварцу, активована механічно, за певних значень рН відіграє роль матриці, на яку можуть осідати рудні компоненти.

Експериментально встановлено, що розупорядкування структури може зберігатися тривалий час після припинення механічної обробки. Тиск у поєднанні з деформацією зсуву призводить до зміни щільності речовини після механічної обробки. За даними В.В. Болдирева [2] щільність кварцу після механічної обробки зменшується з 2,4 до 2,2 г/см³, тобто майже на 9% збільшується вільний об'єм. Можна припустити, що безпосередньо в процесі механічної обробки ступінь ущільнення кварцу ще більший. Підтвердженням цьому служать дані про розчинність аргону в механічно активованому кварці ~10⁻³ моль/кг. Висока розчинність аргону свідчить як про високе значення внутрішньої поверхні, так і про потенційну хімічну активність кварцу.

Стани кристала, що виникають під час пружної деформації, з розподіленими в об'ємі дислокаціями і іншими дефектами, в яких зосереджена надлишкова енергія, термодинамічно вигідніші, ніж стани з рівномірним розподілом пружної напруги за всіма міжатомними зв'язками. Приріст вільної енергії ΔG під час виникнення дефектів складе

$$\Delta G = G_d - G_0 = -k \cdot T \cdot \ln W_d, \quad (1)$$

де G_0 – вільна енергія пружно деформованого кристала; G_d – вільна енергія пружно деформованого кристала, в якому вся енергія деформації зосереджена у дефектах структури; W_d – термодинамічна вірогідність, яка дорівнює числу способів, якими ці дефекти можна розмістити у кристалічній решітці.

Відомо, що холодна деформація приводить до утворення вакансій, концентрація яких залежить від величини пластичної деформації згідно наближеному співвідношенню

$$C = 10^{-4} \kappa \quad (2)$$

З даних [3] виходить, що енергія, запасена за рахунок утворення вакансій, складає лише невелику частку від загальної запасеної енергії. Цей висновок, зроблений на підставі численних експериментів, при проведенні яких було виявлено, що під час деформації, обмеженої простим ковзанням, концентрація вакансій відносно мала.

При даній температурі T рівноважна концентрація вакансій $C_{рав}$ визначається по відомій формулі Больцмана

$$C_{рав} = N \left[\exp(-E_v/kT) \right], \quad (3)$$

де N – кількість атомів в об'ємі кристала; E_v – енергія утворення вакансії; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Енергію утворення вакансій у кварці можна знайти, використовуючи спрощений метод розрахунку, що запропонований в роботі [4]. Якій процес формування вакансії можна подати таким чином. У процесі формування вакансії відбувається обрив хімічних зв'язків з найближчими атомами. У результаті цього відбудеться перерозподіл електронних зарядів, які прагнуть наситити ці зв'язки, зменшуючи тим самим енергію системи. Кількісно цей ефект еквівалентний тому, нібито навколо вакансії формується вільна сферична поверхня з поверхневою енергією ν .

Розглянемо приклад розрахунку енергії ν для кристалів кварцу. Цей кристал обраний тому, що всі параметри, потрібні для розрахунків, добре відомі. Нехай радіус іона Si дорівнює r . При вилученні його утворюється сферична порожнина з поверхневою енергією

$$E_{нов} = 4\phi r^2 \nu \quad (4)$$

Після вилучення іона відбувається пружна релаксація решітки, яка змінює r на величину κr , де κ – пружна деформація. Цей процес пов'язаний з пружною енергією

$$E_E = 8\phi G^* \kappa^2 \quad (5)$$

де G^* – модуль зсуву ($G^* = 44$ ГПа). При цьому зміну $E_{нов}$ слід розраховувати, перетворивши вираз (4) з урахуванням пружної релаксації

$$E_{нов} = 4\phi r^2 (1 - \kappa) \nu \quad (6)$$

У результаті повна енергія релаксації $E_{н.р.}$ буде дорівнювати

$$E_{н.р.} = E_E + E_{нов} = 4\phi r^2 [\nu(1 - 2\kappa) + \kappa^2(2G + \nu)]. \quad (7)$$

Стан, який відповідає мінімуму енергії системи, виглядатиме з урахуванням $\partial E_{н.р.}/\partial \kappa = 0$ таким чином

$$\kappa = \nu / (2Gr + \nu), \quad (8)$$

$$E_{н.р.} \approx 4\phi r^2 \nu \left(\frac{2G}{2Gr + \nu} \right)^{4/3} \quad (9)$$

Таким чином, для обчислення значень κ і $E_{н.р.}$ необхідно знати величину поверхневої енергії. Поверхнева енергія повинна бути пропорційна числу обриваних зв'язків, що доводяться на одиницю поверхні.

Енергію утворення вакансії можна знайти з [4]

$$E_v = (i/m) E_{св.} - E_{н.р.}, \quad (10)$$

де $(i/m) E_{св.}$ – повна енергія зв'язку. Для SiO₂ ця енергія буде дорівнювати 4,6 еВ [5]. Значення $E_{н.р.}$, обчислене по (9) складає $\sim 2,9$ еВ. У такому разі маємо

$$E_v = 4,6 - 2,9 = 1,7 \text{ eV}.$$

Для оцінних розрахунків отримана величина енергії E_v цілком задовільна.

Збільшення вільної енергії кристала за рахунок механічної обробки обумовлене збільшенням щільності дислокацій. Надлишкову вільну енергію кристала E , що містить дислокацію, можна представити у вигляді суми таких енергій

$$E = E_{упр} + E_{ядр} + E_{ентр}, \quad (11)$$

де $E_{упр}$ – енергія пружного поля, що створюється дислокацією в кристалі; $E_{ядр}$ – власна енергія ядра дислокацій; $E_{ентр}$ – внесок ентропійного члена (що включає коливання атомів і конфігураційний член).

Знайти $E_{упр}$ можна, скориставшись законом збереження енергії, вважаючи, що вся робота, витрачена на створення в нескінченному кристалі дислокації, переходить в енергію пружного поля. Використовуючи рішення, приведені в роботі [6], погонна пружна енергія змішаної дислокації (крайової і гвинтової) матимуть вигляд

$$E_{упр} \approx b^2 \left(\frac{G}{4\phi / 14 \tau_0} \right) \left[\sin^2 \zeta + 2 \frac{G}{4\phi} \cos^2 \zeta \right] \ln \frac{R}{r_0}, \quad (12)$$

де G – модуль зсуву; b – вектор Бюргерса; τ – коефіцієнт Пуассона; R – розмір кристала (довжина дислокації); r_0 – радіус ядра дислокації.

При використанні співвідношення (12) вважають $r_0 = b$. Для кристала кварцу розміром $R = 0,01$ м, $r_0 \sim b = 10^{-9}$ м і $\ln R/r_0 \sim 16$ енергія пружної деформації крайової дислокації з першого складового рівняння (12) буде дорівнювати $\sim 8,5$ еВ, а енергія гвинтової дислокації складатиме близько 2,8 еВ.

Оцінку енергії ядра дислокації можна провести по формулі

$$E_{ядр} = Gb^2/10.$$

Беручи до уваги, що модуль зсуву кварцу $G = 44$ ГПа, а $b = 5 \cdot 10^{-10}$ м, отримаємо $E_{ядр}$, яка за значенням не перевищить 10^{-6} кТ.

Таким чином, у розрахунках можна нехтувати величиною власної енергії дислокації. У зв'язку з малими розмірами ядра дислокації і його енергією в порівнянні з пружною енергією при кімнатній температурі надмірна вільна енергія кристала, що містить дислокацію, визначається, головним чином, енергією пружної деформації.

Внесок ентропійного члена $E_{ентр}$ в надлишкову вільну енергію E також вельми незначний. У зв'язку з цим вираз (11) може бути представлений у вигляді $E - E_{упр}$, тобто розраховувати величину E можна без особливих погрешностей, скориставшись рівнянням (12).

При взаємодії часткових дислокацій утворюються дефекти упаковки і двійники з енергією $0,01 \div 0,3$ Дж/м², які є двовимірними поверхневими дефектами. Енергія утворення поверхонь, пов'язаних з дефектами упаковки і двійниками, на 1–3 порядки нижче за енергію утворення нової поверхні і на один порядок нижче за енергію утворення поверхні, що розділяє окремі зерна кристалів.

На підставі літературних даних і проведених оцінок витікає, що основний внесок до запасеної внутрішньої енергії кристалів (на прикладі кварцу) вносять дислокації. Частка енергії вакансій і поверхонь нижче на один-два порядки величин.

Механічна активація твердих оксидів супроводжується інтенсивною пластичною деформацією, елементарними актами якої є рух, генерація і взаємодія дислокацій [7]. У результаті концентрації великої енергії в ядрах дислокацій і на поверхнях сколювання можливий відрив кисню від оксиду, тобто їх часткова механохімічна дисоціація. На нашу думку причиною часткової механохімічної дисоціації кисню є збудження і активування хімічних зв'язків зарядом дислокації, що утворилася і пересувається під час механічного впливу. У подальшому можливе спонтанне руйнування кристалу за рахунок додаткової енергії при деформації зсуву. Результати експериментів, проведених у роботі [7], свідчать про те, що під час механічної активації оксидів металів можливий запас енергії шляхом утворення дефектів по механізму кристалографічного зрушення.

Таким чином, слід розглядати різного роду механічні дії, які є ефективними з погляду величини запасеної енергії і які, найімовірніше, можуть виявлятися в результаті тектонічної активності в породах.

Численними дослідженнями встановлено, що місця виходу дислокацій на поверхню є активними в хімічному відношенні центрами і що існує лінійний зв'язок між питомою швидкістю реакції і щільністю дислокацій. На прикладі металів доведено, що у механічно активованого матеріалу активність зростає в десятки і навіть сотні разів. Основний внесок у розвиток високої хімічної активності вносить енергетичний чинник, пов'язаний з накопиченням дислокацій.

На підставі аналізу результатів досліджень в області механохімії металів і різних кристалічних мінеральних

речовин для характеристики твердих тіл при механічній дії Е.М. Гутман [8] ввів поняття механохімічної активності. Природа механохімічних перетворень пов'язана з тим, що кристалічна речовина прагне до накопичення надмірної енергії, яка концентрується в структурних дефектах (в основному в дислокаціях).

Типовим прикладом прояву активності поверхонь є процес поєднання (зварювання вибухом) різномірних матеріалів – активність виявляється в момент механічного вантаження. Цей ефект обумовлений утворенням міцних хімічних зв'язків між атомами поверхонь, що сполучаються, на активних центрах.

Активаційний ефект пов'язаний з вивільненням енергії (накопиченою твердим тілом в процесі механічної обробки) при виході на поверхню в результаті пластичної деформації структурних дефектів – дислокацій, вакансій, міжвузлових атомів, наприклад атомів металів. Енергія, яка може вивільнитися при виході кожного з цих дефектів, різна: для дислокацій на одну міжплощинну відстань у середньому складає 10^{-18} Дж (~6 еВ), для вакансії або міжвузлового атома на порядок менше, тобто близько 10^{-19} Дж (~0,6 еВ).

Збурення на поверхні кристалів з енергією 6 еВ пов'язані з активацією не одного поверхневого атома, а групи атомів. Активними центрами є ділянки поля пружних спотворень навколо дислокацій, що вийшли на поверхню, або їх скупчень, в межах яких енергетичний стан атомів відповідає рівню, необхідному для розриву старих і утворення нових хімічних зв'язків.

На рис. 1 показана модель активного поверхневого центру, яка запропонована в роботі [9]. Якщо вважати, що всі атоми на поверхні знаходяться в полі пружних спотворень навколо дислокацій, енергія яких досягла або перевищила потенційний енергетичний бар'єр у поверхні U , розривають старі міжатомні зв'язки (і утворюють нові), то радіус активного центру можна знайти по формулі

$$r \mid 4 \frac{a}{214 \sigma} \operatorname{tg} \frac{2\phi R U}{b},$$

а U – з наближеного рівняння

$$U \mid \frac{Q}{2\phi^2 a},$$

де a – постійна решітки; σ – коефіцієнт Пуассона; Q – енергія збурення; R – величина зсуву атомів ряду, що має енергію U .

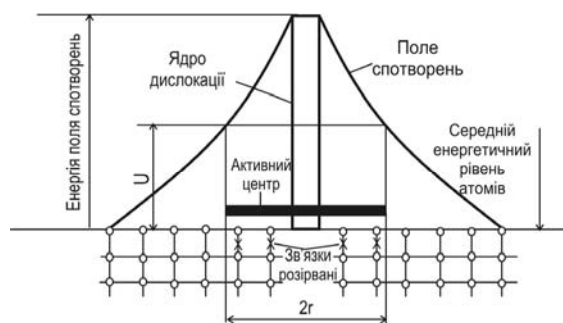


Рис. 1. Модель активного центру, утвореного при виході дислокації на поверхню за моделлю [9]

Знайдемо для кварцу радіус активної зони r . Враховуючи, що $r \sim 15b$ (де b – вектор Бюргерса; для кварцу $b = 15 \text{ \AA} \cdot 10^{-10} \text{ м}$), отримаємо $r = 7,5 \text{ \AA} \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Якщо пружні спотворення навколо дислокації мають кругову симетрію, то мінімальна площа активного центру $S_{min} = 1,76 \text{ \AA} \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$.

Оскільки в реальних умовах енергетичний бар'єр U завжди має конкретну величину, прийемо, що максимальна площа активного центру визначається „обрізанням“ полів напруги сусідніх дислокацій, що виходять на поверхню. Таку площу активного центру позначимо S_a . Оскільки відстань між сусідніми дислокаціями $l = \psi^{0,5}$ (ψ – щільність дислокацій), то S_a із зростанням ψ повинна зменшуватися.

Значення щільності дислокацій, розраховане за даними рентгенометричного аналізу для зруйнованих при кімнатній температурі кристалів кварцу, складає $\psi = 10^{14} \text{ м}^{-2}$; $l = 10^{-7} \text{ м}$. Значення $r = 0,5$; $l = 0,5(10^{14} \text{ м}^{-2})^{-0,5} = 5 \text{ \AA} \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Таким чином, $S_a = 7,85 \text{ \AA} \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$.

З рис. 2 видно, що при збільшенні щільності дислокацій ψ до деякого порогового значення зменшується площа S_a активного центру за рахунок накладення на неї аналогічних площ найближчих активних центрів, при зменшенні ψ відповідно росте S_a . Отже, хімічна активність поверхні кристалів кварцу визначається щільністю (концентрацією) поверхневих активних центрів.

Встановлено [10], що зміни хімічної активності, залежно від збільшення стискуючої напруги і зростання температури, приведуть до зниження активності, а розтягуючу напругу прискорюють хімічні процеси між поверхневими дефектами і компонентами газорідких флюїдів.

Активний центр, утворений при виході дислокації на поверхню, є локалізованим електричним зарядом (кулонівський центр), здатним знизити висоту термодинамічного бар'єру, який необхідно подолати під час утворення зародка нової фази на поверхні.

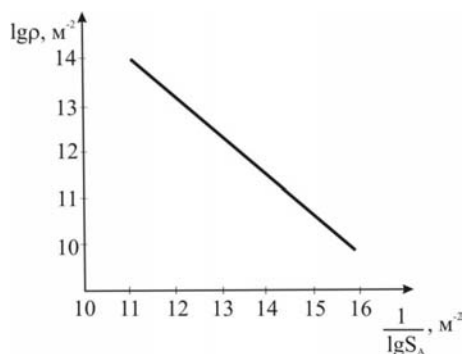


Рис. 2. Залежність максимального значення активної поверхні (S_a) від зміни щільності дислокацій (ψ)

Розрахунки показують [11], що активність кулонівського центру по відношенню до молекул зовнішнього середовища приводить до „розпушування“ їх хімічних зв'язків, а по мірі наближення молекули до центру – до розриву зв'язків, тобто до руйнування молекули на окремі атоми. Вірогідність дисоціації молекул за всіх інших рівних умов (відстань до центру, тиск) зростає із збільшенням температури.

Розглянемо ці розрахунки на прикладі кварцу, який є найбільш характерним „крізним“ мінералом гідротермальних систем, стійким у широкому діапазоні температур.

У поверхневих шарах твердого тіла під час руйнування виникають розірвані і деформовані зв'язки. Механохімічна активність кварцу, як показано в роботі [12], обумовлена не тільки утворенням радикалів ΣSi^\ominus , $\Sigma \text{SiO}^\ominus$ і сілієнових центрів $=\text{Si}$: (атоми кремнію з двома розірваними зв'язками), але і деформуванням зв'язків-носіїв залишкової внутрішньої напруги. Такі зв'язки на поверхні кварцу за своїми хімічними властивостями схожі на вище наведені радикальні пари. Висока хімічна активність деформованих зв'язків (як і інших активних центрів) істотно знижує енергетичний бар'єр поверхневих реакцій.

Під час механічного руйнування кварцу свіжоутворені поверхні містять розірвані і деформовані зв'язки, які безактиваційно реагують з газово-рідкими флюїдами, з утворенням на поверхні нових фаз.

Як вже було сказано, під час руйнування кварцу на його поверхні утворюються парамагнітні центри (ПМЦ) ΣSi^\ominus і $\Sigma \text{SiO}^\ominus$ (приблизно у рівній кількості). Міцність зв'язку $\text{Si}-\text{O}$ у радикалі $\Sigma \text{SiO}^\ominus$ складає 466 кДж/моль (звичайне значення 505 кДж/моль) [12]. По відношенню до молекул газу ці центри відрізняються високою реакційною здатністю, при цьому вони виступають як окислювальні центри. Радикали SiO^\ominus є поновлювальними центрами (приєднують кисень).

За одночасного розриву двох зв'язків в одного атома кремнію утворюються сілієнові не парамагнітні центри $=\text{Si}$: і напружені зв'язки $\Sigma \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. У цьому випадку міцність $\text{Si}-\text{O}$ складає $340-380 \text{ кДж/моль}$ [12]. Кількість напружених зв'язків за даними [12] приблизно в три рази більше числа ПМЦ, тобто складає $1,5 \text{ \AA} \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$.

Перераховані дефекти на поверхні подрібненого кварцу є стабільними, активно вступають у реакції з різними молекулами, що заповнюють зовнішнє середовище. Швидкість реакції твердих тіл з розчинами, що протікають з утворенням фази на поверхні, визначаються швидкістю утворення самої поверхні.

За даними експериментальних досліджень основна роль при механічній активації належить не статичній, а зсувній компоненті локального тиску, що виникає, оскільки під час збільшення тиску швидкість реакції падає.

Утворення зовнішніх і внутрішніх поверхонь розділу, дислокацій, вакансій та інших дефектів є одним із можливих шляхів накопичення додаткової внутрішньої енергії кристалом при механічній обробці. При цьому кристал набуває нового стану, що виникає при деформації. За помірних температур зміна питомої внутрішньої енергії $\neq G$ може бути прийнята дорівнюючою енергії деформації. Зміна внутрішньої енергії $\neq F$ визначає запасену енергію під час холодної деформації. Приріст вільної енергії під час утворення дефектів розраховуватиметься за рівнянням (1).

Таким чином, як у експериментах, так і в природних умовах, прагнення сконцентрувати додаткову енергію в структурних дефектах є характерним для кристалічних речовин.

За низького тиску ($P \ll 10^7 \text{ Па}$), коли проміжок часу між актами механічної дії на одиночний активний центр великий, поверхня встигає стабілізуватися [13-18]. За високого тиску, тобто при високій частоті механічних дій, більшість поверхневих центрів встигають прореагувати з компонентами флюїдів до перебудови. Як показано в цитованих роботах, за таких умов хемосорбція максимальна і практично співпадає з концентрацією поверхневих атомів.

Розглянемо схему кінетичного процесу, що запропонована в роботі [19]. П.Ю. Бутягин показав, що короткоживучі активні центри у вакуумі гинуть спонтанно, а в хімічно активному середовищі їх загибель обумовлена приєднанням молекул середовища. Автор наводить рівняння, що описують швидкість утворення активних центрів та швидкість спонтанної їх загибелі в процесі механічного руйнування, швидкість взаємодії з молекулами газу.

Співвідношення швидкостей процесів визначають зміну концентрації центрів $N_{i\vartheta}$

$$4 \frac{dN_{i\vartheta}}{d\vartheta} = \omega_0 4 \frac{l}{r_0} 4 \zeta [k] [p] [N_{i\vartheta}], \quad (13)$$

де ω_0 – швидкість виникнення активних центрів.

Якщо припустити, що $\omega_0 = \text{const}$, то після інтегрування рівняння (13), отримуємо

$$N_{i\vartheta} = \omega_0 \vartheta_0 \left(1 - 4 \exp\left\{ -\frac{4 \zeta [k] [p] \vartheta}{r_0} \right\} \right), \quad (14)$$

де ϑ_0 – час релаксації напруги $\vartheta_p = \frac{l}{\frac{1}{2} 2 \zeta [k] [p]}$.

При стаціонарному режимі ($\vartheta = \vartheta_0$) будемо мати

$$N_{\text{стац}} = \omega_0 \vartheta_0 \left(1 - 4 \exp\left\{ -\frac{4 \zeta [k] [p] \vartheta_0}{r_0} \right\} \right). \quad (15)$$

Стаціонарна концентрація короткоживучих активних центрів визначатиметься конкуренцією процесів спонтанної дезактивації і хімічної взаємодії з компонентами флюїду. Для випадку взаємодії газу з поверхнею швидкість хемосорбції газу $\alpha_{\text{хем}}$ в момент подрібнення кварцу, залежно від тиску газу (p), буде такою

$$\alpha_{\text{хем}} = \frac{4 \zeta [k] [p] \vartheta_0}{r_0} \left(1 - 4 \exp\left\{ -\frac{4 \zeta [k] [p] \vartheta_0}{r_0} \right\} \right). \quad (16)$$

З цього рівняння можна визначити швидкість виникнення центрів (ω_0) та час їх життя (ϑ_0).

У системі, що складається з кварцу, який піддається деформації, і середовища з окислу вуглецю швидкість реакції окислення оксиду вуглецю киснем буде дорівнювати $\sim 1,2 \cdot 10^{15}$ молекул/(с см^2). За даними роботи [20], швидкість утворення поверхневих атомів за величиною практично співпадає зі швидкістю реакції окислення CO і дорівнює $\sim 2 \cdot 10^{15}$ атомів/(с см^2).

У відповідності до теорії короткоживучих активних центрів, стабілізація свіжої поверхні продовжується протягом 10^{-4} с. За цей час проходять процеси хімічної релаксації поверхні. Молекули рідини, газу або твердого тіла, що контактують з поверхнею зруйнованого кристала кварцу, за цей час встигають прореагувати з поверхневими активними центрами, число яких майже дорівнює числу поверхневих атомів.

Механічні ПМЦ (радикали), що мають високу реакційну здатність, реагують з молекулами газу та рідини з утворенням термодинамічно стабільних поверхневих сполук. Деформовані зв'язки легко гідролізуються, кварц розчиняється у рідинному флюїді і надалі транспортується розчином. У результаті такого перенесення виникає вторинна генерація кварцу практично без домішкових елементів.

Список літератури

1. Физика кристаллов с дефектами / [Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Бушуева Г.В. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 240 с.
2. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ / В.В. Болдырев. – Новосибирск: Наука, 1983. – 65 с.
3. Martin J.W. Stability of microstructure in metallic systems. / J.W. Martin, R.D. Doherty. – Cambridge: Cambridge university press, 1976. – 300 p.
4. Китель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – М.: Мир, 1963. – 696 с.
5. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / [Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.] – М.: Наука, 1974. – 351 с.
6. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций / Дж. Эшелби. – М.: ИЛ, 1963. – 325 с.
7. Шукин Е.Д. Коллоидная химия / Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 348 с.
8. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии / Э.М. Гутман. – М.: Металлургия, 1981. – 299 с.
9. Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе / Э.С. Каракозов. – М.: Металлургия, 1976. – 262 с.
10. Бернштейн В.А. Влияние механических напряжений на гидролиз связей поверхности стекла / В.А. Бернштейн, Ю.Н. Мовчан, В.В. Никитин // Физика твердого тела. – 1972. – Т. 14, вып. 9. – С. 2792–2794.
11. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда / В.В. Соболев // Доп. НАН України. – 2010. – №4. – С. 88–95.
12. Радциг В.А. Химически активные центры на поверхности измельченного кварца / В.А. Радциг // Докл. VII Всес. Симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. 4.1. – Ташкент, 1981. – С. 24–28.
13. Механохимия поверхности кварца. I. Продукты реакции с водородом / А.В. Быстриков, И.В. Берестецкая, А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. XXI, вып. 3. – С. 765–769.
14. Стрелецкий А.Н. Механохимия поверхности кварца. II. Роль трения / А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. XXI, вып. 3. – С. 770–775.

15. Быстриков А.В. Механохимия поверхности кварца. III. Активные центры в реакции с водородом / А.В. Быстриков, А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. XXI, вып. 4. – С. 1013–1018.
16. Механохимия поверхности кварца. IV. Взаимодействие с кислородом / И.В. Берестецкая, А.В. Быстриков, А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. XXI, вып. 4. – С. 1019–1022.
17. Быстриков А.В. Механохимия поверхности кварца. V. Окисление окиси углерода / А.В. Быстриков, А.Н. Стрелецкий, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. XXI, вып. 5. – С. 1148–1153.
18. Колбанев И.В. Механохимия поверхности кварца. VI. Свойства перекиси $\Sigma\text{SiOOOSi}\Sigma$ / И.В. Колбанев, И.В. Берестецкая, П.Ю. Бутягин // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. XXI, вып. 5. – С. 1154–1158.
19. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – С. 1935–1959.
20. Ярым-Агаев Ю.Н. О короткоживущих активных центрах в гетерогенных механохимических реакциях / Ю.Н. Ярым-Агаев, П.Ю. Бутягин // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 207. – С. 892–896.

В статье рассмотрен механизм накопления энергии кристаллическими веществами на примере кварца, который является основным породообразующим и „сквозным“ минералом гидротермальных систем. Рассчитывается энергия образования вакансий в кварце. Приведен пример расчета поверхностной энергии для кристаллов кварца. Установлено, что основной вклад в запасенную внутреннюю энергию кристаллов кварца вносят дислокации, часть энергии вакансий и поверх-

ностей ниже на один-два порядка величин; химическая активность поверхности кристаллов кварца определяется плотностью (концентрацией) поверхностных активных центров, то есть электрических зарядов. Показано, что образование внешних и внутренних поверхностей раздела, дислокаций, вакансий и других дефектов является одним из возможных путей накопления дополнительной внутренней энергии кристаллов при механических нагрузках.

Ключевые слова: механоактивация, дислокации, запасенная энергия, активный центр, кварц

The mechanism of energy accumulation by the crystalline matters on the example of quartz that is basic rock-forming and “through” mineral of the hydrothermal systems is considered in the article. Energy of vacancies formation in quartz is accounted. The example of calculation of superficial energy for the quartz crystals is resulted. It is set that dislocations make basic contribution to the accumulated internal energy of quartz crystals, part of energy of vacancies and surfaces is below by a factor of 10^1 - 10^2 ; chemical activity of quartz crystals surface is determined by the density (by concentration) of superficial active centers, i.e. electric charges. It is shown that formation of external and internal interfaces, dislocations, vacancies and other defects is one of possible ways of accumulation of additional internal energy by crystals upon the mechanical loadings.

Keywords: mechanical activation, dislocations, accumulated energy, active center, quartz

Рекомендовано до публікації к.з.-м.н. Ю.Т. Хоменко 21.06.10

УДК 536.24

© Яковенко В.О., 2010

В.О. Яковенко

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІКРОХВИЛЬОВОГО НАГРІВАННЯ СИПУЧИХ ГІРНИЧОРУДНИХ МАТЕРІАЛІВ

V.O. Yakovenko

MATHEMATICAL MODELING OF MICROWAVE HEATING OF LOOSE MINING MATERIALS

Побудовано математичну модель процесу розігрівання енергією мікрохвильового електромагнітного поля замерзлим при транспортуванні сипучих гірничорудних матеріалів з урахуванням фазових перетворень. Рішення сформульованої задачі дозволяє визначити розподіл температур та вологовмісту у твердій і рідкій фазах розігрітого пористого середовища, закон руху межі фазового перетворення та робочу частоту електромагнітного поля.

Ключові слова: математична модель, фазові перетворення, мікрохвильове нагрівання

Вступ. Під час транспортування гірничорудних сипучих вантажів або тривалого простою вантажу в місцях завантаження чи вивантаження в зимових умовах відбувається його змерзання. Основною причиною змерзання є підвищена вологість, унаслідок чого утворюється тверда фаза у вигляді льоду. У результаті ускладнюється вивантаження, порушується робота транспорту

і промислових підприємств. Тому для гірничорудної промисловості проблема розморожування сипучих вантажів узимку є надзвичайно актуальною [1].

Розмерзання сипучих речовин здійснюється шляхом передачі тепла конвекцією при обтіканні стінок газом, а також радіацією від смолоскипа і розпечених стінок. У роботі [2] виконано комплексні теоретичні