

РАБОТА РАСЩЕПЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЛЮДЫ

М. С. МЕЦИК

Расщепление кристаллов слюды на тонкие листки является самой трудоемкой операцией в слюдообрабатывающей промышленности.

Несмотря на наличие ряда исследований по измерению сил и энергии расщепления кристаллов слюды, следует признать, что как теоретически, так и экспериментально этот процесс изучен совершенно недостаточно.

Мантров [1, 2] и Логгинов [3] определяли силы, расщепляющие кристаллы слюды, измеряя нагрузки, необходимые для перемещения цилиндрической стеклянной палочки, введенной в раскол. Расщеплению подвергались образцы мусковита и флогопита как воздушно-сухие, так и смоченные различными жидкостями.

Ими показано, что расщепляющая сила возрастает пропорционально ширине и толщине расщепляемого кристалла, уменьшается при смачивании кристалла водой и увеличивается от введения в раскол ксилола и бензола. Лазарев [5] применил динамический метод для измерения работы расщепления. Последняя оценивалась как потеря энергии физического маятника, осуществлявшего расщепление, и в среднем для кристаллов мусковита и флогопита равна 2140 эрг/см^2 . Он установил также факт уменьшения работы примерно в 2 раза после предварительного введения в надкол кристалла небольшого количества воды, но не обратил внимания на ее зависимость от скорости расщепления, размеров и вида кристаллов слюды.

Поверхностную энергию слюды измерял Обреимов [4], расщепляя мусковит в вакууме и в воздухе при помощи стеклянного клина. Свободная энергия им определялась как половина упругой энергии изогнутой пластинки. Упругий изгиб оценивался методом наблюдения полос интерференции в области расщепления. По измерениям Обреимова свободная энергия кристаллов слюды в воздухе равна 1500 эрг/см^2 , а в вакууме — 20000 эрг/см^2 . Кузнецов и Большанина [11] нашли ошибку в расчетах Обреимова и, исправив ее, получили для свободной энергии в воздухе и вакууме соответственно 375 и 5000 эрг/см^2 .

Повторение опытов Обреимова в нашей лаборатории показало, что определение свободной энергии этим методом нуждается в дальнейших коррективах.

Кузнецов [11] измерил поверхностную энергию кристаллов слюды методом шлифования их каменной солью и для плоскости (001) получил 31 эрг/см^2 . Эта величина, по крайней мере, на порядок меньше значений поверхностной энергии получаемых путем непосредственного расщепления кристаллов.

Таков перечень основных исследований, посвященных рассматриваемому вопросу. Они устанавливают некоторые экспериментальные факты, требующие в ряде случаев проверки, и оставляют совершенно невыясненным вопрос о физическом механизме процесса расщепления.

В данной работе расширяется круг опытных фактов о процессе расщепления кристаллов слюды, указывающих на зависимость работы расщеп-

ления от геометрических размеров образцов, скорости расщепления, влажности, давления и температуры воздуха. Эти факты позволяют высказать определенные суждения о физическом механизме процессов, протекающих на поверхностях кристаллов слюды при их расщеплении.

Методика

Работа расщепления кристаллов слюды нами изучалась на установках в виде адгезиометра, физического и „математического“ маятников.

Опыты с маятниками показали, что значительная и трудно контролируемая часть энергии тратится на упругий изгиб пластинки. С помощью маятников невозможно точно измерить скорость отрыва и осуществлять расщепление с малыми скоростями.

Поэтому большая часть измерений работы расщепления выполнялась на адгезиометре по Б. В. Дерягину [6]. Основной частью использованного нами адгезиометра являлась металлическая плоская пластинка—держатель образца, поворачивающаяся вокруг оси О (рис. 1), параллельной одному из ее ребер.

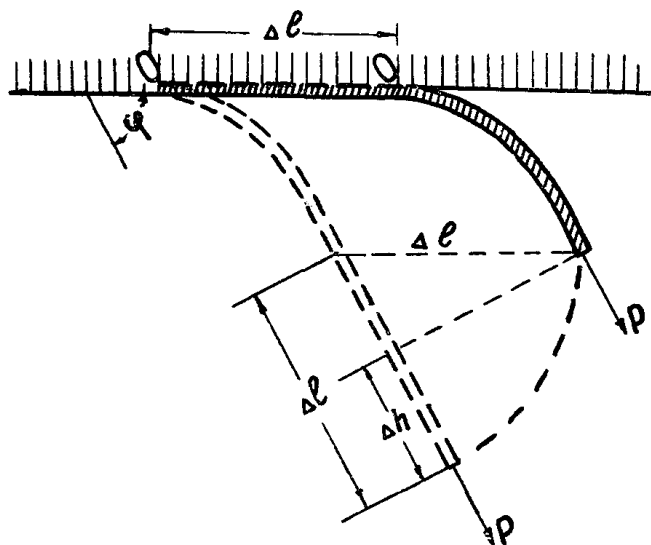


Рис. 1. Адгезиометр. Схема расщепления кристалла слюды на адгезиометре.

Образец в виде прямоугольной пластинки шириной 20—30 мм с мысиком на конце приклеивался к деревянной или металлической планке и крепился к держателю с помощью специального устройства. Со стороны мысика образец надщеплялся примерно до середины, и к отщепленной пластинке подвешивался груз весом Р.

Область расщепления образца располагалась на оси прибора. Затем образец поворачивался вокруг оси до тех пор пока не обнаруживалось продвижение зоны расщепления. Фиксируя угол φ между плоскостью кристалла и вертикалью, удельную работу расщепления можно вычислить следующим образом: пусть отрыв начался в О (рис. 1) и зона отрыва переместилась на бесконечно малый отрезок Δl в О. При этом груз Р опустится на величину Δh. Удельная работа отрыва пластинки шириною „b“ выразится:

$$A_0 = \frac{P \Delta h}{b \Delta l} = \frac{P}{b} (1 - \cos \varphi). \quad (1)$$

Величина ошибок измерений этим методом составляла 8—10%. При изучении зависимости работы расщепления от скорости образец располагался горизонтально, и та или иная скорость задавалась величиной груза P .

При выполнении опытов было обращено внимание на тщательность приготовления образцов с минимальными краевыми расслоениями.

При расщеплении на адгезиометре учитывались лишь такие отрывы, при которых разнотолщинность пластинок была меньше 1 микрона. Разнотолщинность контролировалась с помощью разработанного нами полярископа для слюды.

Каждая точка на графиках получалась путем усреднения результатов 5—10 опытов по отрыву пластинок близких толщин (вариации в 5—10 микрон) при одинаковых условиях опыта.

Толщина измерялась с точностью до 1—2 микрон.

Зависимость работы отрыва от толщины образца

На рис. 2 представлена зависимость работы расщепления A_0 кристаллов мусковита от толщины отрываемой пластинки — h . Видно, что при скорости отрыва 0,1—0,2 мм/сек работа практически не зависит от толщины.

При обычных условиях расщепления в воздухе без особой обработки кристалла $A_0 \approx 700 \text{ эрг/см}^2$.

На тщательно обрезанных кристаллах слюды с минимальными кромочными расслоениями и при обильном смачивании водой кромки, перпендикулярной фронту раскола, работа при малых скоростях оказывается порядка 300—350 эрг/см². Таков же порядок величины работы расщепления кристалла в воздухе, насыщенном парами воды.

Если же листок, не полностью отщепленный от необработанного кристалла освободить от действия расщепляющей силы, то в области, близкой к фронту раскола, он снова прилипает к кристаллу. Для вторичного отделения его требуется затрата энергии порядка 250—300 эрг/см².

Подобная картина наблюдается иногда для нескольких десятков последовательных расщеплений кристалла в течение нескольких часов.

Вышеуказанное обстоятельство позволяет считать величину 250—300 эрг/см², близкой к равновесной работе разделения кристалла на 2 части. Повышенную же величину удельной работы расщепления кристаллов слюды, кромка которых не подвергалась специальной обработке, можно объяснить кромочным сцеплением отдельных элементарных листков, составляющих кристалл.

Такое переплетение слоев всегда имеет место при обрезке кристалла ножницами или гильотиной и обнаруживается в виде кромочной елочki.

Обработка водой кромки кристалла ослабляет влияние кромочного эффекта. Этим же фактом объясняется увеличение удельной работы расщепления образцов с уменьшением их ширины. При скоростях отрыва,

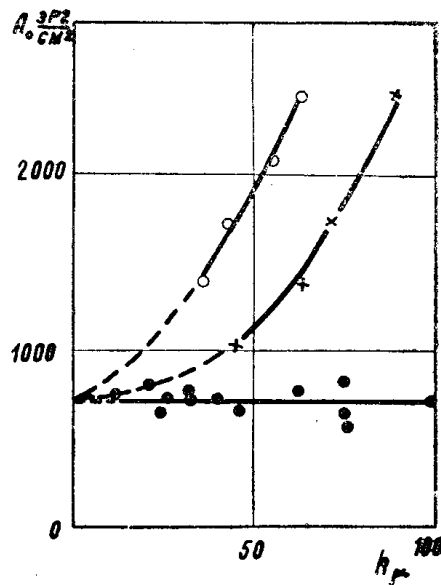


Рис. 2. Зависимость работы отрыва от толщины при скоростях расщепления равных:

● ~ 0,1, × ~ 0,4, ○ ~ 1,0 мм/сек.

превышающих 0,1—0,2 мм/сек, в значительном интервале толщин работа растет с толщиной пропорционально последней в степени, близкой к единице

$$A_0 = ch, \quad (2)$$

где c — постоянная.

Зависимость работы расщепления от скорости

Были выполнены измерения работы расщепления кристаллов мусковита в воздухе при температуре 20°C, давлении 725 мм Hg, влажности 40—50% и различных скоростях продвижения фронта расщепления. На рис. 3 представлены полученные в этих опытах результаты.

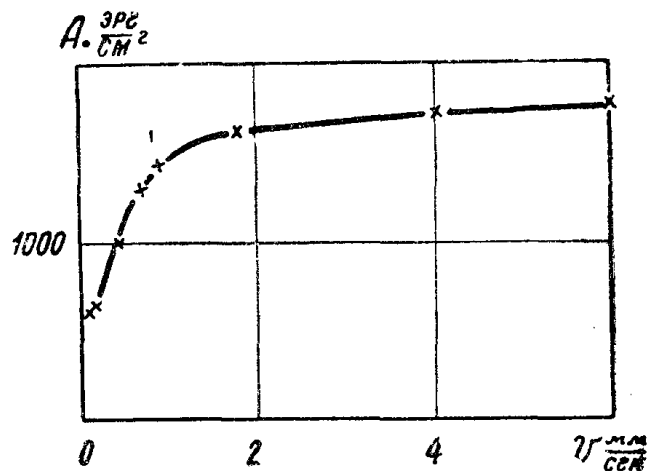


Рис. 3. Зависимость работы расщепления от скорости для толщины пластинок в 20 ± 5 мкм.

Видно, что с повышением скорости от 0,15—0,20 мм/сек работа расщепления на адгезиометре довольно быстро растет, а начиная со скорости 1—1,5 мм/сек замедляется, затем ассимптотически стремится к некоторому предельному значению, зависящему от толщины пластинки. В указанном интервале скоростей можно полагать, что:

$$A_0 = c_1 v, \quad (3)$$

где коэффициент c_1 незначительно растет с толщиной образца.

Влияние скорости на работу расщепления кристаллов слюды не объясняется какими-либо упругими необратимыми явлениями (гистерезис, релаксация), но может быть понято на основе представлений об электризации поверхностей кристалла в момент отрыва [6].

Расщепление кристаллов, длительно выдержанных во влажном воздухе, при скоростях порядка 0,1 мм/сек не зависит от скорости.

Влияние влажности

На величину работы расщепления кристаллов слюды сильное влияние оказывает влажность воздуха. Для количественной оценки этого влияния адгезиометр помещался под стеклянный колокол. Определенная влажность задавалась растворами серной кислоты, сушкой хлористым кальцием. Опыты выполнены для 6 ступеней влажности, при температуре 20°, скорости расщепления порядка 0,2 мм/сек и выдержке образца под колоколом в течение 20 часов.

Из графика рис. 4 видно, что работа расщепления в „сухом воздухе“ наивысшая, резко падая при относительной влажности 1,5% до 700—800 эрг/см^2 , и затем медленно уменьшается с влажностью практически по линейному закону. При 100% относительной влажности удельная работа расщепления кристаллов мусковита составляет 300—350 эрг/см^2 , т. е. является близкой к равновесной.

Увеличение работы с уменьшением влажности примерно до 1% можно отнести за счет высыхания кромки кристалла и усиления кромочного эффекта. Дальнейшее повышение работы при еще меньших влажностях свидетельствует о значительной роли в процессе расщепления поверхностных явлений, в частности адсорбции.

Вероятнее всего адсорбция молекул воды на свежих поверхностях кристалла слюды сопровождается быстрым уменьшением электризации этих поверхностей, а следовательно и работы их разделения.

Влияние давления воздуха

В этих опытах под вакуумный колокол впускался воздух, осушенный хлористым кальцием. Расщепление производилось с малыми скоростями.

Из графика рис. 5 видно, что, начиная с давления 300 мм рт. ст. работа расщепления увеличивается примерно до давления 500 мм рт. ст. . При дальнейшем уменьшении давления вплоть до 1 мм рт. ст. работа расщепления практически не зависит от давления и равняется работе расщепления в воздухе, осушенном серной кислотой при давлении 725 мм рт. ст.

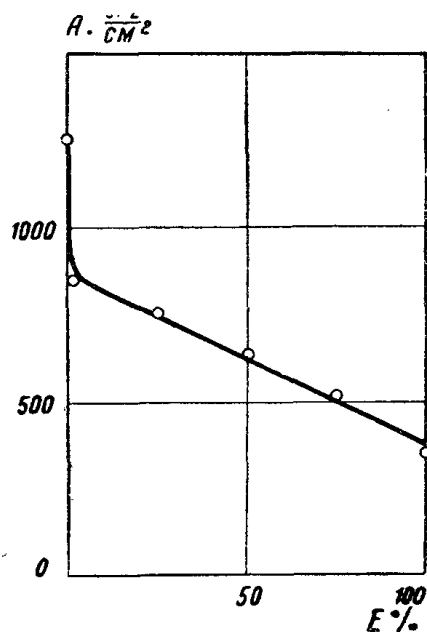


Рис. 4. Зависимость работы расщепления кристаллов мусковита от влажности воздуха при температуре 20°C.

Влияние давления на работу расщепления мы объясняем тем, что с изменением давления воздуха изменяется его влажность, т. е. давление влияет посредством влажности.

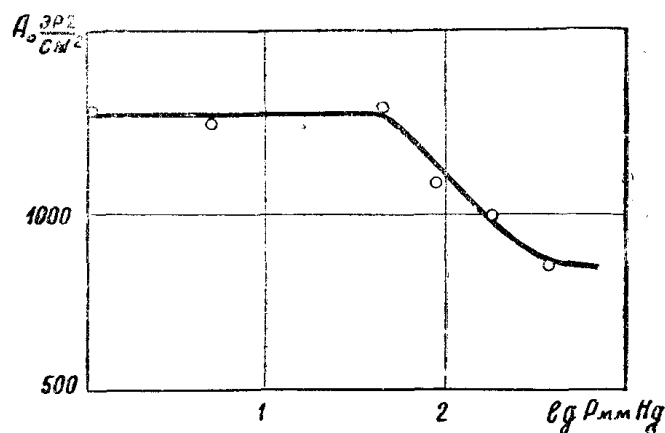


Рис. 5. Работа расщепления кристаллов мусковита при различных давлениях воздуха, осушенного CaCl_2 .

Поэтому следует ожидать, что в парах воды, кипящей при комнатной температуре ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20 \text{ мм рт. ст.}$) работа расщепления должна быть такой же, как при атмосферном давлении и 100% относительной влажности.

Это предположение подтверждается результатами специальных опытов.

В парах воды, кипящей при комнатной температуре в вакууме, зависимость работы расщепления от скорости имеет вид, аналогичный подобным зависимостям, полученным при атмосферном давлении.

На основе высказанных представлений становится понятным совпадение работ расщепления кристаллов слюды в атмосферном воздухе, осушенном серной кислотой, и в воздухе, осушенном хлористым кальцием при давлении в несколько мм рт. ст. В обоих этих случаях упругость водяных паров оказывается примерно одинаковой.

Влияние температуры

Опыты выполнялись в вакуумном сушильном шкафу на кристаллах флогопита. Расщепление происходило со скоростями, большими 0,2 мм/сек. Влажность воздуха не контролировалась.

На рис. 6 представлены полученные зависимости работы расщепления от температуры при давлениях 725 и 5 мм рт. ст.

Возрастание работы расщепления с температурой при атмосферном давлении можно объяснить уменьшением относительной влажности воздуха.

При малых давлениях и температурах выше 100°C работа расщепления кристаллов флогопита уменьшается вследствие появления необратимого термического расщепления в вакууме, вызванного их вспучиванием.

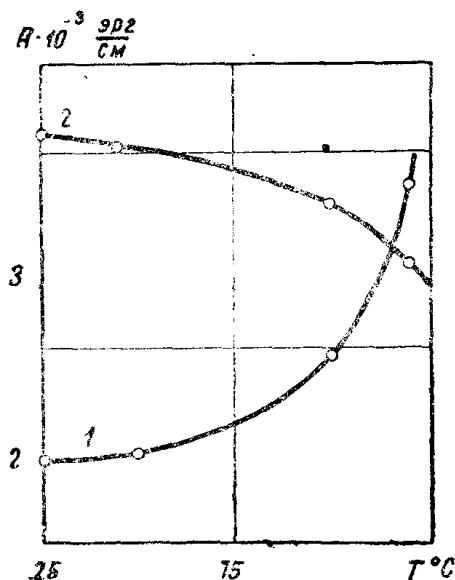


Рис. 6. Влияние температуры на работу расщепления кристаллов флогопита при давлениях:

1 — 725 мм рт. ст., 2 — 5 мм рт. ст.

Обсуждение опытных результатов и их теоретическая интерпретация

Из экспериментальных материалов, приведенных в данном исследовании, видно, что работа расщепления кристаллов слюды:

- а) увеличивается с повышением скорости отрыва;
- б) при значительных (средних) скоростях повышается с ростом толщины отрываемой пластинки;
- в) уменьшается с ростом относительной влажности воздуха;
- г) не зависит от давления воздуха в пределах 725 — 2 мм рт. ст., если упругость водяного пара остается неизменной.
- д) зависит от температуры, при которой производится отрыв.

Единственным удовлетворительным объяснением этих фактов может быть лишь объяснение, опирающееся на представление об электризации поверхностей кристалла в момент их отрыва.

Имеется ряд прямых указаний на электрические явления, наблюдаемые при расщеплении кристаллов слюды:

Назовем некоторые из них.

1. Обреимов впервые наблюдал [4] сильные электрические поля между листками слюды при расщеплении кристаллов в вакууме. Им же зафиксирован любопытный факт слипания частей кристалла при соприкосновении

после раскола, так что для вторичного их разделения требовалось усилие, близкое к первоначальному.

2. Кротова и Карасев [9] обнаружили при расщеплении кристаллов мусковита по плоскостям спайности в вакууме электронную эмиссию с поверхностей кристалла, с энергией электронов до 15 кэв.

3. Нами было также установлено что сразу после раскола во влажном воздухе кристаллы слюды обладают повышенной поверхностной электропроводностью, которая постепенно уменьшается со временем, иногда в десятки раз.

4. Свеже-выколотые пластинки слюды имеют диэлектрические потери на высоких и низких частотах, в два и большее число раз превышающие потери в „старых“ пластинках.

5. Мы также наблюдали, что при быстром расщеплении кристаллов слюды в темноте, в обычных условиях, в области расщепления имеет место свечение газа, разное у различных слюд.

Дерягиным и Кротовой [6] убедительно показано, что подобные электрические явления наблюдаются во многих случаях отрыва.

Ими же впервые была развита теория электрических процессов, наблюдаемых при отрыве главным образом пленок полимеров от твердых тел.

Дерягин и Кротова [6] указывают на следующие возможные механизмы рассеяния поверхностных электрических зарядов;

- а) электрический разряд в газе в области отрыва;
- б) автоэлектронная эмиссия с поверхностей;
- в) поверхностная электропроводность.

В [6] детально анализируется действие преимущественно первого фактора. Применяя эту теорию к процессу расщепления кристаллов слюды, мы склонны сделать следующие выводы.

1. При расщеплении кристаллов слюды происходит электризация вновь образующихся поверхностей. Разведение частей кристалла сопровождается работой не только против молекулярных сил, но и работой преодоления взаимодействия электростатически заряженных поверхностей (рис. 7). Отдельные элементы поверхности кристалла притягиваются друг к другу, как пластины заряженного конденсатора.

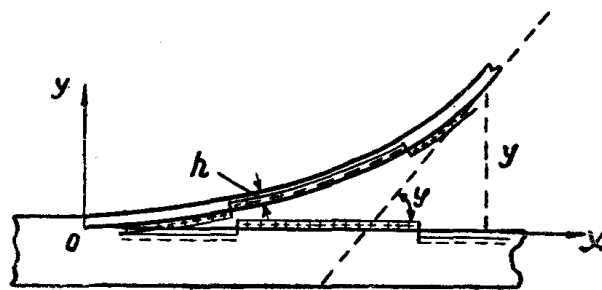


Рис. 7. Картина электризации поверхностей кристалла слюды при расщеплении.

2. При сравнительно медленном отрыве (до скоростей порядка 1 мм/сек) во влажном воздухе основным механизмом рассеяния электростатических зарядов является механизм поверхностной электропроводности. В этом случае с ростом скорости отрыва работа будет расти.

При достаточно больших скоростях отрыва, плотность электризации не успевает заметно уменьшиться за время, пока части кристалла разведутся на расстояния, равные средним расстояниям между мозаично распределенными зарядами на поверхности. С этого момента электрическое поле в области расщепления становится сильно неоднородным и быстро убывает.

вающим с расстоянием. В этих условиях работа уже не зависит от скорости. Вышеизложенные соображения качественно объясняют общую картину изменения работы расщепления со скоростью и ее независимость от давления воздуха.

4. Влияние толщины отщепляемой пластинки на величину работы расщепления объясняется тем, что чем толще пластинка, тем меньше ее искривление и тем больше размеры области расщепления, в которой действуют электростатические силы. Поэтому с ростом толщины или упругости пластинки работа ее отщепления будет повышаться. На основании всего вышеизложенного разовьем общую теорию, объясняющую зависимость работы расщепления кристаллов слюды от условий расщепления.

Вследствие электропроводности могут нейтрализоваться как мозаично разбросанные знакопеременные области на каждой поверхности, так и заряды разделяемых поверхностей.

В обоих случаях процесс уменьшения плотности электризации можно описать следующим образом. Ток $\frac{d\sigma}{dt}$, текущий по поверхности, будет пропорционален плотности электризации σ .

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\alpha\sigma \quad \text{или} \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = -\alpha dt.$$

Интегрируя, получим:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha t) \quad (4)$$

Очевидно, по такому же закону будет изменяться поверхностная электропроводность свежих сколов кристаллов слюды в постороннем поле. Это подтверждено специальными нашими опытами. При достаточной распространенности на поверхности заряженных областей одного знака заряда сила F их взаимодействия может быть выражена как сила притяжения пластин плоского конденсатора (рис. 7).

Для единицы ширины полосы получим:

$$dF = +k_2 \sigma^2 dx = +k_2 \sigma_0^2 \exp(-2\alpha t) dx. \quad (5)$$

Так как $x = vt$, где v — скорость продвижения фронта раскола, то интегрируя (5) в пределах от 0 до x_m , для силы, отрывающей полосу, имеем:

$$F = \frac{k_2 \sigma_0^2 v}{2\alpha} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\alpha x_m}{v}\right) \right]. \quad (6)$$

При $x = x_m$ поле между разделяемыми поверхностями уже нельзя считать однородным и сила взаимодействия практически падает до нуля. Величина x_m зависит от толщины пластинки. Из теоретического анализа условий отрыва вытекает, что форма пластинки в области отрыва описывается уравнением вида [12]:

$$y = k_3 \frac{x^3}{h^3}. \quad (7)$$

Определение изменения координаты x по мере продвижения клина, расщепляющего кристалл в вакууме, выполненные Обреимовым [4], также подтверждают уравнение (7).

Из (7)

$$x_m = k_4 h y_m^{1/3}. \quad (8)$$

Конец пластинки, отрываемой от кристалла на адгезиометре, располагается вертикально.

При этих условиях продвижение фронта расщепления на величину x будет сопровождаться работой, равной $F \cdot x$. Поэтому удельная работа

$$A_0 = \frac{Fx}{x} = F \text{ эрг/см}^2$$

определится выражением, подобным выражению F .

С учетом (8) формула (6) преобразуется в (9)

$$A_0 = k_5 \frac{v}{\alpha} \left[1 - \exp \left(- \frac{2 \alpha k_4 y_m^{1/3} h}{v} \right) \right]. \quad (9)$$

Если к (9) добавить слагаемое, учитывающее работу молекулярных сил, т. е. свободную энергию вновь образующихся поверхностей кристалла $2\sigma_0$, то для удельной работы расщепления получим:

$$A_0 = 2\sigma_0 + k_5 \frac{v}{\alpha} \left[1 - \exp \left(- \frac{2 k_4 \alpha h y_m^{1/3}}{v} \right) \right]. \quad (10)$$

В зависимости от условий отрыва выражение (10) может быть упрощено. Укажем на следующие три предельных случая.

1. Скорость отрыва большая, влажность воздуха незначительна (α — мало).

При этом $\frac{2k_4 \alpha h y_m^{1/3}}{v} = \beta \ll 1$.

Разлагая $e^{-\beta}$ в ряд и ограничиваясь двумя членами разложения, получим:

$$A_0 = 2\sigma_0 + k_5 k_4 y_m^{1/3} h = 2\sigma_0 + k_6 h, \quad (11)$$

где k_6 — постоянная, так как y_m определяется топографией электростатических зарядов на поверхности и при достаточно больших скоростях не зависит от скорости.

Из выражения (11) видно, что при больших скоростях отрыва работа не зависит от скорости и растет пропорционально толщине отрываемой пластинки.

Эти выводы подтверждаются экспериментами, описанными выше.

2. При значительной влажности воздуха (α — велико) и небольших скоростях отрыва $\exp(-\beta) \approx 1$, незначительно возрастающая с толщиной пластинок — h .

Из (9)

$$A_0 = 2\sigma_0 + k_5 \frac{v}{\alpha}, \quad (12)$$

где коэффициент k_5 слабо зависит от h .

Закономерность вида (12) действительно наблюдается на опыте при влажности воздуха 50—60% для скорости отрыва 0,2—1 мм/сек.

3. При насыщении воздуха парами воды (α — очень велико), невысокой температуре и малой скорости отрыва ($v < 0,15$ мм/сек).

$$k_5 \frac{v}{\alpha} \approx 0 \quad \text{и} \quad A_0 = 2\sigma_0 \quad (13)$$

В наших опытах $A_{0\min} \approx 300 \text{ эрг/см}^2$, следовательно, $\varepsilon_0 \approx 150 \text{ эрг/см}^2$ — вполне разумный порядок для величины свободной энергии кристалла. Развитая теория теряет силу, когда расстояние между разводимыми поверхностями оказывается сравнимым со средними расстояниями между заряженными областями на поверхностях и поле становится неоднородным.

Но работа в неоднородном поле незначительна в сравнении с работой в однородном поле, и пренебрежение ею не вносит существенных ошибок в результаты.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Б. В. Дерягину за ряд указаний, которыми я руководствовался при выполнении работы, В. Д. Кузнецову за обсуждение результатов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Мантров. ЖЭТФ, 4, 10, 1057—62, 1934.
2. М. И. Мантров. Вестник электропромышленности № 10, 35—40, 1934.
3. Г. И. Логинов. ЖТФ 8, 21, 1857—71, 1938.
4. I. Obreimoff *Ros. Roy. Soc., Ser. A* 127, N A 805, 290—7, 1930.
5. В. П. Лазарев. Журнал физич. химии, т. 7, 3, 320—6, 1936.
6. Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова. „Адгезия“ АН СССР ИФХ, М.-Л., 1949.
7. Е. К. Лашев. Слюда. Промстройиздат, 1948.
8. М. С. Мецник. Труды Иркутского университета т. 8, в 1, 45—53, 1953.
9. Н. А. Кротова и В. В. Карасев. ДАН СССР, ХСII, 3, 607—610, 1963.
10. Н. А. Капцов. Электрические явления в газах и вакууме. Гостехиздат, 1947.
11. В. Д. Кузнецов. Поверхностная энергия твердых тел. ГИТТЛ, М., 1954.
12. А. Н. Динник. Справочник по технической механике. Гостехиздат, стр. 438, 1949.

Иркутск, Госуниверситет
