

УДК 552.08 : 53.002.61

В.В. Соболев

ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ФАЗ В ИЗМЕЛЬЧЕННОМ КАЛЬЦИТЕ С ДОБАВКАМИ КРЕМНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ И ПРОПУСКАНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Приведены результаты экспериментальных исследований фазовых превращений в измельченных образцах кальцита и в смеси порошков кальцита и кремния при нагревании и пропускании постоянного электрического тока. Показано, что физико-химические процессы наиболее интенсивно протекают в механоактивированных образцах. В случае дополнительного воздействия электрического тока температура начала диссоциации кальцита снижается почти на 300 К, при этом образование новой фазы (графита) сопровождается скачкообразным увеличением электропроводности. При увеличении количества кремния до 45 % от общего веса исследуемого образца температура начала превращений (скачкообразное изменение электропроводности) снижается более чем на 500 К. Наблюдаемое увеличение электропроводности образца $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ обусловлено спонтанным образованием углеродной фазы — графита, имеющей преимущественно электронный тип проводимости.

E-mail: sobolevv@nmu.org.ua

Фазовые превращения в кальците при комплексном воздействии температуры и электрического поля — важный источник дополнительной информации о роли механического воздействия в активировании физико-химических процессов, протекающих в породах земной коры, в том числе о генерации элементарного углерода, необходимого, например, для образования различных углеродных фаз.

Известно, что при простом нагреве в закрытой системе кальцит диссоциирует с образованием CaO и CO_2 , т. е. весь кислород кальцита расходуется полностью на окисление кальция и углерода. Очевидно, что отклонение кислородного баланса от нуля к отрицательному значению (недостаток кислорода) должно привести к образованию свободного углерода. Минералом, способным отобрать часть кислорода в процессе диссоциации кальцита, может быть кремний, поскольку при значении температуры более 800 К он легко соединяется с кислородом.

Один из способов вызвать фазовые превращения в сидерите — нагрев и одновременное

воздействие слабого электрического поля, при этом переходы осуществляются при более низкой температуре, чем в результате простого нагрева [5—8]. В цитируемых работах приведены результаты экспериментальных исследований явления скачкообразного увеличения электропроводности сидерита и его производных, обусловленного спонтанным образованием электропроводящих твердых фаз в момент достижения некоторой критической температуры — температуры скачка. Предполагается, что в продуктах диссоциации кальцита может образоваться графит — фаза, обладающая преимущественно электронным типом проводимости.

Цель данного исследования — изучение особенностей характера изменения электрического сопротивления смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ при нагревании и одновременном пропускании электрического тока, а также механизма образования новых минеральных фаз.

Для исследования были отобраны кристаллы чистого исландского шпата и синтетического кремния, которые отдельно истирались в ступке до фракций, имеющих средний раз-

© В.В. Соболев, 2008

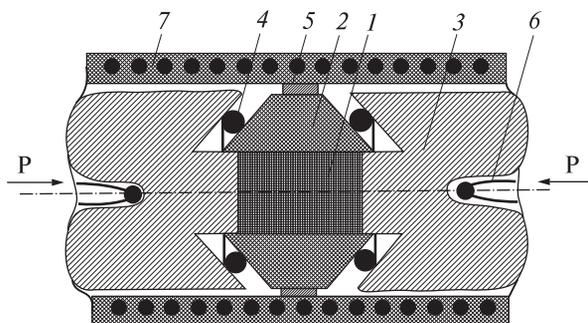


Рис. 1. Схема размещения измельченного образца $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ в экспериментальной установке: 1 — образец, 2 — керамический контейнер с рабочим объемом $0,95 \text{ см}^3$; 3 — пустотелый стальной электрод; 4 — уплотнительное кольцо; 5 — стальное кольцо; 6 — термостат; 7 — электрическая печь

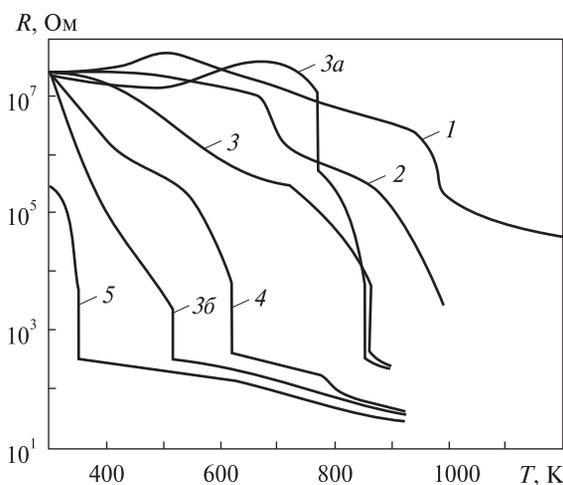


Рис. 2. Зависимости изменения величины электрического сопротивления CaCO_3 без примесей и CaCO_3 с добавками кремния при нагревании и одновременном воздействии электрического тока и разности потенциалов: 1 — кристалл CaCO_3 (исландский шпат); 2 — измельченный исландский шпат; 3 — смесь порошков исландского шпата и кремния, вес. %: (85 : 15); 3a — смесь порошков исландского шпата с кварцем (85 : 15); 3б — смесь истертых совместно порошков исландского шпата и кремния (85 : 15); 4 — смесь порошков исландского шпата и кремния (70 : 30); 5 — то же (55 : 45)

мер $\sim 20 \text{ мкм}$. Полученные порошки CaCO_3 и Si смешивались в весовом соотношении, %: 55 : 45, 70 : 30 и 85 : 15. Формирование образцов для исследований осуществлялось в специальном керамическом контейнере (рис. 1). Обработка образцов, изготовленных из смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$, проводилась в устройстве с электрической печью, подробно описанном в работах [5–8]. Нагрев образцов осуществлялся до 1000 К , напряженность

электрического поля составляла 250 В/см , максимальное значение пропускаемого тока составляло $0,3 \text{ А}$. Значение разности потенциалов и величина электрического тока устанавливались источником питания Б5-50. Значение электрического сопротивления в процессе нагрева образцов фиксировали с помощью универсального вольтметра В7-46/1.

При разрушении кремния образуются парамагнитные центры, которые достаточно надежно регистрируются методом ЭПР [12]. Как показывает опыт, регистрируются не все валентно ненасыщенные атомы, а только часть их, сохранившаяся после стабилизации поверхности. Видимо, валентно ненасыщенные атомы поверхности кремния служат центрами необратимого поглощения кислорода воздуха.

Зарегистрированное нами значение поверхностной концентрации центров составляет $2 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ (число атомов на поверхности кремния $\sim 10^{18} \text{ м}^{-2}$), т. е. $\sim 20 \%$ от количества поверхностных атомов. В химических реакциях радикал $\equiv \text{Si}^\bullet$ выступает как восстанавливающий центр. Атомы с двумя разорванными связями — силленовые центры $=\text{Si}$: также активно вступают в реакции с различными молекулами.

С помощью электронно-микроскопического исследования установлено [3], что у кремния диаметр активного центра, образованного при выходе дислокации на поверхность, составляет в среднем $\sim 3 \text{ мкм}$, а площадь активной поверхности около дислокации будет составлять $\sim 7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. С учетом этих параметров расчетное значение полной активной поверхности частиц кремния составит 0,6; 0,4 и $0,2 \text{ м}^2/\text{см}^3$ соответственно при массовом содержании кремния в образце 45, 30 и 15 %. Предполагается, что при нагревании и одновременном пропускании электрического тока через образец кальцита с добавками кремния возможны электрически стимулированные фазовые переходы с образованием графита.

Экспериментально установленные зависимости электрического сопротивления CaCO_3 и смесей $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ от температуры при постоянном значении напряженности электрического поля показаны на рис. 2. При электротермической обработке кристалла исландского шпата напряженность электрического поля составляла 250 В/см , максимальная температура

тура нагрева — 1220 К (рис. 2, кривая 1), а электрическое сопротивление при достижении максимальной температуры снизилось до $5 \cdot 10^4$ Ом. Резкое снижение электрического сопротивления от $6 \cdot 10^5$ до $2,4 \cdot 10^5$ Ом наблюдалось при температуре 980—990 К.

Измельченный CaCO_3 (рис. 2, кривая 2) ведет себя существенно иначе: начало резкого падения электрического сопротивления от 10^7 до $1,2 \cdot 10^6$ Ом зафиксировано при температуре 680—710 К, минимальное сопротивление $2 \cdot 10^3$ Ом — при 980 К.

Следует отметить, что при простом нагреве аналогичного образца температура начала его активного разложения составляет 1075 К [2], т. е. на 390 К больше. Таким образом, дополнительное воздействие электрического поля существенно снижает температуру начала активных химических процессов. По сравнению с опытом 1, данные опыта 2 свидетельствуют о том, что структурные дефекты, образующиеся в кристаллической решетке в процессе измельчения CaCO_3 , существенно облегчают

последующее химическое разложение. Повышенная реакционная способность кальцита обусловлена структурными дефектами в объеме кристалла и активными состояниями на его поверхности, которые в природе могут быть сформированы как в процессе периодического растяжения — сжатия, так и деформации сдвига.

При электротермической обработке смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ и $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$, активированных в процессе предварительного измельчения, во всех случаях наблюдается скачок значения электропроводности (рис. 2, кривые 3—5). Четко прослеживается зависимость уменьшения температуры скачка от уменьшения весовой доли CaCO_3 в образце.

Из табл. 1, в которой приведены параметры обработки и некоторые данные опытов, видно, что в случае дополнительного истирания (механической активации) смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ (опыт 3б) скачок значения электрического сопротивления происходит при

Таблица 1. Значения параметров обработанных смесей порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$

Номер опыта	Условия подготовки образца	Содержание минералов в образце, вес. %	Электрическое сопротивление при 900 К, Ом	Минимальная температура скачкообразного увеличения электропроводности, К	Значение электрического сопротивления, Ом	
					Начало скачка	Окончание скачка
1	Кристалл CaCO_3	100	$5 \cdot 10^6$	Резкое падение в диапазоне температуры 980—990	Начало падения $6 \cdot 10^5$	Окончание падения $2,4 \cdot 10^5$
2	Измельченный CaCO_3	100	$1,2 \cdot 10^5$	Резкое падение в диапазоне температуры 680—710	Начало падения 10^7	Окончание падения $1,2 \cdot 10^6$
2а	То же	100	—	Начало диссоциации при простом нагреве 1070—1075 [2]	—	—
3	Раздельное истирание в ступке CaCO_3 и Si	85 и 15	204	855	$5,6 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$
3а	Совместное истирание в ступке CaCO_3 и SiO_2	85 и 15	198	Первого скачка — 770; второго — 850	$1,2 \cdot 10^7$ $4 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^5$ $4 \cdot 10^2$
3б	Дополнительная механическая активация смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$	85 и 15	45	515	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$
4	Раздельное истирание в ступке CaCO_3 и Si	70 и 30	47	610	$8 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^2$
5	То же	55 и 45	32	350	$6 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$

температуре более чем на 300 К ниже, чем в опыте 3. Этот эффект может свидетельствовать о том, что уже на стадии механического воздействия пластическое течение минерального вещества при совместном истирании кристаллов исландского шпата и кремния инициирует твердофазные химические реакции (разложение CaCO_3 и окисление кремния). В данном случае образование активных поверхностей у минералов приводит к ускорению химических реакций между ними.

При разрушении кварца парамагнитные центры (ПМЦ) находятся в тонком приповерхностном слое. Как установлено в работе [1], спектр их принадлежит радикалам типа $\equiv \text{Si}^\bullet$ и $\equiv \text{SiO}^\bullet$ и их концентрация $\sim 0,5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$. Известно также [4], что наряду с радикалами $\equiv \text{Si}^\bullet$ и $\equiv \text{SiO}^\bullet$ зафиксированы активные состояния, принадлежащие атомам кремния с двумя разорванными связями $=\text{Si}^\bullet$. Вклад в химическую активность вносят также деформированные связи — носители остаточного внутреннего напряжения. По химическим свойствам они похожи на радикальные пары $\equiv \text{Si}^\bullet \dots \text{OSi}^\bullet$. По данным работ [1, 12], значения концентрации активных центров $\equiv \text{Si}^\bullet$ и $=\text{Si}^\bullet$ у кварца и кремния близки.

Уменьшение содержания CaCO_3 в образце при простом нагреве приводит к снижению температуры начала диссоциации [2]: при содержании CaCO_3 от 1 до 100 % температура диссоциации, соответственно, изменяется от 1075 до 1275 К. Если допустить, что температура скачкообразного падения электрического сопротивления кальцита соответствует температуре начала его диссоциации, то видно, что в опытах при более высоком содержании CaCO_3 в образцах температура, соответствующая скачкам электропроводности, существенно снижается — до 350 К (опыт 5) и 860 К (опыт 4).

В опыте 3а использованы смеси порошков CaCO_3 и SiO_2 . Здесь скачкообразное падение электросопротивления отмечается дважды: при температуре 770 и 850 К, причём в температурном диапазоне 810–850 К наблюдается резкое снижение электрического сопротивления, которое скачкообразно уменьшается при 850 К.

Температура второго скачка, отмеченного на кривой 3а (рис. 2), совпадает с температурой начала перехода α -кварца в β -кварц. Возможно, это лишь совпадение, но также воз-

можно, что падение сопротивления связано с реакцией полиморфизма ($\alpha \rightarrow \beta$ -кварц). При простом нагреве структура недеформированного кварца при $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходах остается практически неизменной, за исключением угла химической связи и незначительного смещения атомов. Эффекты механохимической активации кварца, обусловленные нарушением дальнего порядка в расположении тетраэдров, могут провоцировать скачкообразное падение сопротивления в смеси порошков CaCO_3 и SiO_2 . Возможно, аморфизация кварца ускоряет твердофазные процессы взаимодействия его с кальцитом, однако этот вопрос остаётся не выясненным.

Экспериментальные данные [11] свидетельствуют о том, что на поверхности кварца в момент его механической активации в атмосфере оксида углерода идет окисление CO до CO_2 . Хемосорбция кислорода осуществляется на короткоживущих активных центрах (время жизни 10^{-4} с), концентрация которых близка к концентрации поверхностных атомов. Если в качестве добавки к CaCO_3 в опытах с нагревом и пропусканием электрического тока использовать измельчённый (активированный) кварц, реакция окисления $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ на поверхности кварца наблюдаться не будет. Вероятно, это связано с тем, что из нескольких физических параметров, воздействующих на полузакрытую систему, состоящую из CaCO_3 и SiO_2 , основным, определяющим направление химических реакций, служит электрическое поле. Тогда в системе энергетически выгодно образование, по крайней мере, одной новой фазы с низким электрическим сопротивлением, например — графита. Карбонат-ион $[\text{CO}_3]^{2-}$, образующийся на начальной стадии разложения CaCO_3 , в поле активного центра на кварце диссоциирует на атомарный углерод и кислород. Одна часть атомов кислорода идет на окисление ионов кальция (Ca^{2+}), а другая захватывается активными центрами, что приводит к стабилизации на поверхности кварца, например, радикала $\equiv \text{SiO}_3^\bullet$. Подобный сценарий рассмотрен нами с привлечением физико-математического моделирования элементарных химических актов, протекающих на поверхностях алмазных частиц [9]. При достижении критической концентрации атомарного углерода в межзерновом пространстве системы за счёт флуктуаций энергии и плотности (возможно, и резонансных явле-

Таблица 2. Новые минеральные фазы в обработанной смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$

Номер опыта	Минеральный состав образца, вес. %	Максимальная температура нагрева, К	Новые фазы
1	Кристалл CaCO_3 — 100	1220	Ca(OH)_2
2	Порошок CaCO_3 — 100	980	Ca(OH)_2
3	Смесь порошков CaCO_3 (85) + Si (15), истертых отдельно	920	Оч. сл. л. графита; Ca(OH)_2
3а	Смесь порошков CaCO_3 (85) + SiO_2 (15), истертых совместно	920	То же
3б	Смесь порошков CaCO_3 (85) + Si (15), дополнительно истертых совместно	920	Сл. л. $\alpha\text{-SiO}_2$; $\text{Ca(SiO}_3)$
4	Смесь порошков CaCO_3 (70) + Si (30), истертых отдельно	920	Оч. сл. л. $\alpha\text{-SiO}_2$; сл. л. графита
5	Смесь порошков CaCO_3 (55) + Si (45), истертых отдельно	920	Сл. л. графита; $\text{Ca}_3\text{O(SiO}_4)$

ний) спонтанно образуются новые фазы конденсированного углерода [8, 10].

Некоторые минеральные фазы, образовавшиеся в результате электротермической обработки смеси порошков кальцита с кремнием, указаны в табл. 2. По данным рентгенофазового анализа, высокая электропроводность смеси обусловлена образовавшимся гексагональным графитом, наибольшее содержание которого в исследованных образцах оценивается менее чем 3 %. Результаты высоковольтной электронографической диагностики обработанных образцов свидетельствуют о том, что в зависимости от минимального размера образованных плёнок (толщина превышает 1,5 нм) графит характеризуется двумерной упорядоченностью. При размере частиц менее 1,5 нм плёнки идентифицируются как аморфные. В некоторых опытах частицы графита представлены трехмерными образованиями.

Образование Ca(OH)_2 наиболее вероятно протекало непосредственно на стадии измельчения кристаллов исландского шпата в воздушной атмосфере. Во многих образцах после электротермической обработки измельченного CaCO_3 остаются не идентифицированными постоянно встречающиеся фазы с межплоскостными расстояниями, нм: 0,315 ($I_{\text{отн}} = 2-5$); 0,236 ($I_{\text{отн}} = 5-60$); 0,168 ($I_{\text{отн}} = 2-50$); 0,162 ($I_{\text{отн}} = 2-10$) и др.

При длительном пропускании электрического тока максимальной величины после скачкообразного изменения электропроводности новые электропроводящие фазы, вероятно, из-за высокой локальной температуры в

результате выделения джоулева тепла распадаются с образованием высокотемпературных вторичных фаз. Если же после скачка плотность пропускаемого тока снижалась на два порядка, то количество электропроводящих фаз во многих образцах не только сохранялось, но и возрастало.

Выводы. Экспериментально установлено, что в измельченном кальците при нагревании и пропускании электрического тока начало активных химических процессов отмечается при температуре на 360—390 К ниже, чем при простом нагреве. Повышенная реакционная способность кальцита обусловлена различного рода структурными дефектами в объеме кристалла и активными состояниями на его поверхности. После предварительного измельчения скачки электропроводности наблюдаются во всех случаях. Четко прослеживается зависимость уменьшения температуры скачка от увеличения содержания кремния в смеси.

Снижение температуры начала химических превращений главным образом может быть обусловлено снижением энергетического барьера за счет действия поверхностных зарядов, локализованных в местах выхода краевых дислокаций. Как установлено в работе [9], химическая связь даже при температуре 0 К в поле заряда диссоциирует на расстоянии $(1,5-5) \cdot 10^{-10}$ м от него. При возрастании температуры это расстояние существенно увеличивается.

Особенность электротермической обработки двухфазных образцов — кальцит + кремний, кальцит + кварц — заключается в том,

что при увеличении содержания кремния температура скачкообразного падения электрического сопротивления смещается в сторону уменьшения.

Структурные дефекты, образующиеся в кристаллической решетке в процессе измельчения, существенно облегчают последующее электротермическое разложение. В случае дополнительной механической активации смеси порошков $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ скачок электрического сопротивления происходит при температуре более чем на 300 К ниже, чем в опытах с раздельным измельчением. Это свидетельствует о том, что пластическое течение минерального вещества при совместном истирании кристаллов инициирует твердофазные химические реакции непосредственно на стадии механического воздействия.

В данном случае образование активных поверхностей у минералов и дополнительная энергия деформирования приводят к ускоре-

нию реакций между минералами и существенному снижению энергетического барьера возникновения новой фазы.

Таким образом, обработка, включающая пропускание тока при нагреве механоактивированных образцов кальцита с кремнием и кальцита с кварцем, существенно снижает температуру фазовых превращений, инициирует формирование новой твердой фазы (углерода) с электронным типом проводимости. Можно предположить, что физико-химические процессы, стимулированные механической обработкой с последующим электротермическим воздействием, протекают и в горных породах в периоды их тектонической активности.

Полученные данные могут быть полезны при интерпретации механизма образования графита в природе, физико-химических условий образования его месторождений и причин образования алмаза в графитовых сланцах.

1. Ахмед-Заде К.А., Баптизманский В.В., Закревский В.А. Парамагнитные центры, образующиеся при разрушении двуокиси кремния // Физика твердого тела. — 1972. — **14**. — С. 422—430.
2. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розникова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.
3. Красулин Ю.А. Дислокации как активные центры в топохимических реакциях // Теорет. и эксперим. химия. — 1967. — **3**, № 1. — С. 58—62.
4. Радциг В.А. Химически активные центры на поверхности измельчённого кварца // Докл. VII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел. — Ташкент, 1981. — Ч. 1. — С. 24—28.
5. Соболев В.В., Орлинская О.В., Хоменко Ю.Т., Губенко С.И. Явление аномального увеличения электропроводности в образцах яшмы // Закономерности эволюции земной коры: Тез. докл. — СПб, 1996. — **2**. — С. 302.
6. Соболев В.В., Орлинская О.В., Нестеренко И.В. Скачкообразное увеличение электрического сопротивления образцов сидерита в результате влияния температуры и электрического поля // Відом. Акад. гірн. наук України. — 1997. — № 4. — С. 25—27.
7. Соболев В.В., Орлинская О.В., Чернай А.В. Явление скачкообразного увеличения электропроводности минералов класса карбонатов при воздействии температуры // Сб. науч. тр. НГА Украины. — 1998. — № 2. — С. 215—224.
8. Соболев В.В., Орлинская О.В., Ващенко А.А. Физико-химический механизм образования графита в горных породах // Наук. вісн. НГА України. — 2000. — № 4. — С. 49—50.
9. Соболев В.В., Ярковой Г.О., Чернай А.В. Синтез алмаза. 3. Теоретические исследования с применением квантово-механических методов расчета // Минерал. журн. — 1994. — **16**, № 5/6. — С. 23—30.
10. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука, 1986. — 208 с.
11. Ярым-Агаев Ю.Н., Бутягин П.Ю. О короткоживущих активных центрах в гетерогенных механохимических реакциях // Докл. АН СССР. — 1972. — **207**. — С. 892—896.
12. Nanaman D. Electron paramagnetic resonance from clean single crystal cleavage surfaces of silicon // Phys. Rev. — 1968. — **170**. — P. 705—718.

Нац. горн. ун-т, Днепропетровск

Поступила 27.05.2005

РЕЗЮМЕ. Наведені результати експериментальних досліджень фазових перетворень у подрібнених зразках кальциту і в суміші порошоків кальциту і кремнію в умовах нагрівання й пропускання постійного електричного струму. Показано, що фізико-хімічні процеси найбільш інтенсивно протікають в механоактивованих зразках. У випадку додаткового впливу електричного струму температура початку дисоціації кальциту знижується майже на 300 К, при цьому утворення нової фази (графіту) супроводжується стрибкоподібним збільшенням електропровідності. Зі збільшенням вмісту кремнію до 45 % від загальної ваги досліджуваного зразка температура початку перетворень (стрибкоподібна зміна електропровідності) знижується більш ніж на 500 К. Спостережене явище збільшення електропровідності зразка $\text{CaCO}_3 + \text{Si}$ обумовлено спонтанним утворенням вуглецевої фази — графіту, яка має переважно електронний тип провідності.

SUMMARY. The results of experimental investigations of phase transformations in ground calcite and in calcite-silicium powder blend during both heating and passing through of constant current are given. It is shown that physical and chemical processes develop more intensively in mechanically activated specimens. Thus, in case of additional treatment by current the temperature of calcite dissociation decreases almost by 300 K, and formation of new phase (graphite) is accompanied by an uneven increase of electrical conductivity. Transformation beginning temperature decreases more than by 500 K