

Известия вузов. Строительство. 2022. № 7. С. 49–58.

ISSN 0536-1052

News of Higher Educational Institutions. Construction. 2022; (7): 49–58.

ISSN 0536-1052

Научная статья

УДК 691.213.2:666.9.022.3

DOI: 10.32683/0536-1052-2022-763-7-49-58

## **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОРОШКАХ ДИАБАЗА ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

**Сергей Александрович Шахов<sup>1</sup>, Александр Сергеевич Шахов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Сибирский государственный университет путей сообщения, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>ООО «Диабаз», Новосибирская область, р.п. Кольцово, Россия

**Аннотация.** Выполнена оценка структурных изменений в порошках диабаза после последовательной обработки их в помольных агрегатах различной энергонапряженности. Влияние механической активации на структурное состояние дисперсной фазы оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа по изменениям: размера частиц, размера кристаллитов, составляющих агрегат, и размера микроблоков, составляющих кристаллит.

Установлено, что в результате последовательного диспергирования в активаторах низкой (валковая мельница) и высокой (планетарная мельница) энергонапряженности в порошках диабаза устойчиво образуются агрегаты, состоящие из частиц микронных размеров, имеющих блочную структуру. Наличие в порошках структурно-организованных агрегатов создает условия для образования структурных дефектов в керамическом материале. Для повышения прочности керамики необходимо за счет разрушения агрегатов добиваться как можно большей гомогенности исходной дисперсной системы.

**Ключевые слова:** механоактивация, диабаз, дефекты упаковки, плотность дислокаций, свойства, керамика, прочность

**Для цитирования:** Шахов С.А., Шахов А.С. Структурные изменения в порошках диабаза после механической активации // Известия вузов. Строительство. 2022. № 7. С. 49–58. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-763-7-49-58.

Original article

## **STRUCTURAL CHANGES IN DIABASE POWDERS AFTER MECHANICAL ACTIVATION**

**Sergey A. Shakhev<sup>1</sup>, Alexander S. Shakhev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Siberian Transport University, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Diabaz LLC, Novosibirsk region, Koltsovo work settlement, Russia

**Abstract.** Structural changes in diabase powders after their successive processing in grinding units of various power intensity were evaluated. The effect of mechanical activation on the structural state of the dispersed phase was assessed using X-ray diffraction analysis by changes in: particle size, size of crystallites that make up the aggregate; and the size of the microblocks that make up the crystallite.

It has been established that as a result of successive dispersion in activators of low (roller mill) and high (planetary mill) energy intensity, aggregates consisting of micron-sized particles with a block structure are stably formed in diabase powders. The presence of structurally organized aggregates in powders creates conditions for the formation of structural defects in the ceramic material. To increase the strength of ceramics it is necessary to achieve the greatest possible homogeneity of the initial disperse system due to the destruction of aggregates.

**Keywords:** mechanical activation, diabase, stacking faults, dislocation density, properties, ceramics, strength

**For citation:** Shakhov S.A., Shakhov A.S. Structural changes in diabase powders after mechanical activation. *News of Higher Educational Institutions. Construction.* 2022; (7): 49–58. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2022-763-7-49-58.

**Введение.** Ключевой технологической стадией получения строительной керамики, на которой в процессе спекания формируется прочная, умеренно пористая структура, является обжиг. В процессе термической обработки протекает целый ряд физико-химических процессов, оказывающих влияние на формирование структуры и свойств керамики.

К числу факторов, влияющих на спекаемость керамики, относится гетерогенность компонентов шихты, которая определяет энергетическое состояние сырья. Активное влияние на фазово-размерную неоднородность минеральных систем оказывает введение в состав шихты минеральных добавок природного происхождения. Добавки-минерализаторы способствуют снижению температуры спекания, повышению плотности и прочности на сжатие обожженного черепка, а также уменьшению его водопоглощения [1–3]. К числу такого рода добавок относятся порошки из диабаза, представляющего собой полиминеральную породу, сложенную смесью олигоклаза, анортита, авгита, калиевого и кальциевого полевых шпатов, серпентинита и магнетита [4]. Введение диабаза в состав шихты из глинистых пород оказывает положительное воздействие на спекаемость керамики [5].

Известно, что активность минеральных добавок при спекании зависит от степени их дисперсности: с увеличением удельной поверхности прочностные характеристики керамики повышаются [6]. Для повышения активности порошков традиционно используется метод механического диспергирования.

Процесс диспергирования является следствием поглощения энергии при измельчении и протекает поэтапно: вначале идет накопление дефектов вплоть до аморфизации, а затем собственно диспергирование [7]. Концентрация дефектов в локальных зонах частицы приводит к образованию новой поверхности.

Однако вводимая шарами мощность в традиционно используемых для таких целей мельницах не превышает 10 Вт/г, что зачастую приводит к недостаточному диспергированию твердых пород и, как следствие, к затруднению протекания реакций при спекании. Использование планетарных мельниц позволяет проводить обработку материалов уже при мощностях до 100 Вт/г, что наряду с повышением степени диспергирования приводит к накоплению в порошках различного типа дефектов: новой поверхности, точечных дефектов, дислокаций, образованию новых фаз и квазиаморфного слоя [8]. В результате этого способность материала к спеканию может повышаться или уменьшаться,

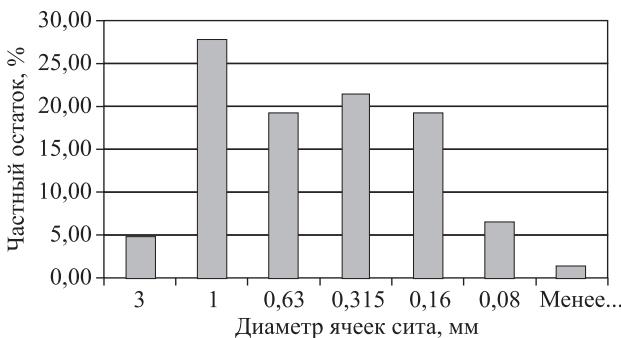


Рис. 1. Гранулометрический состав исходного сырья

Fig. 1. Granulometric composition of the feedstock

например, в случае наклена. Степень дефектности и аморфизации не обязательно пропорциональна дисперсности и зависит от условий измельчения и типа мельницы. Поэтому повысить активность спекания керамики из алюмо-силикатного сырья можно за счет выбора рациональной технологии механической обработки природных минеральных добавок.

Целью исследований являлась оценка структурных изменений в порошках диабаза после последовательной обработки их в помольных агрегатах различной энергонапряженности.

**Материалы и методы.** В качестве объекта исследований в работе использовали диабазовую породу Буготакского месторождения Новосибирской области. Фракционный состав исходного сырья (крупки) представлен на рис. 1.

Крупку диабаза подвергали мокрому измельчению в валковой мельнице (вода, М:Ш 1:5). Время измельчения варьировали от 4 до 16 ч. После измельчения порошки сушили, а затем дополнительно активировали в воздушной среде в планетарной мельнице PULVERISETTE 6. Состав и объем загрузки мельницы (М:Ш 1:5), длительность обработки 20 мин. Фракционный и гранулометрический состав порошков определяли соответственно методами ситового и фотоседиментационного анализа. Влияние механической активации на структурное состояние дисперсной фазы оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа по изменениям: размера частиц, размера кристаллитов, составляющих агрегат, и размера микроблоков, составляющих кристаллит.

### Результаты и их обсуждение.

Анализ кинетики мокрого измельчения порошка диабаза в валковой мельнице показывает, что с увеличением времени диспергирования происходит рост удельной поверхности порошка (рис. 2). При этом прирост удельной поверхности в исследуемом временном диапазоне уменьшается при обработке порошка более 8 ч.

Результаты изучения гранулометрического состава порошков с по-

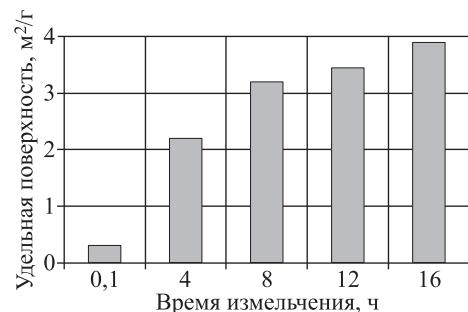
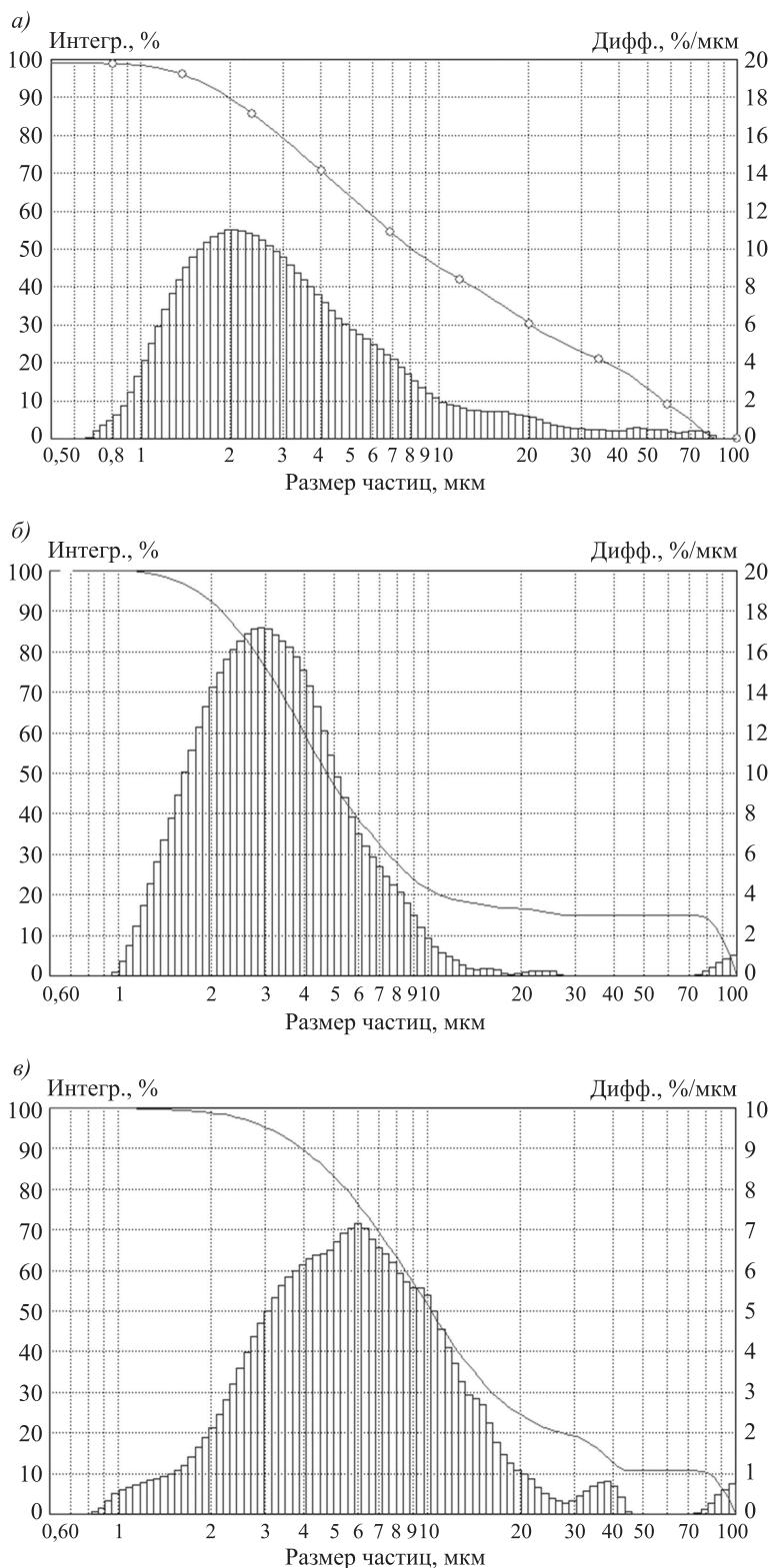


Рис. 2. Влияние длительности измельчения на величину удельной поверхности порошков

Fig. 2. The effect of the grinding duration on the specific surface area of powders



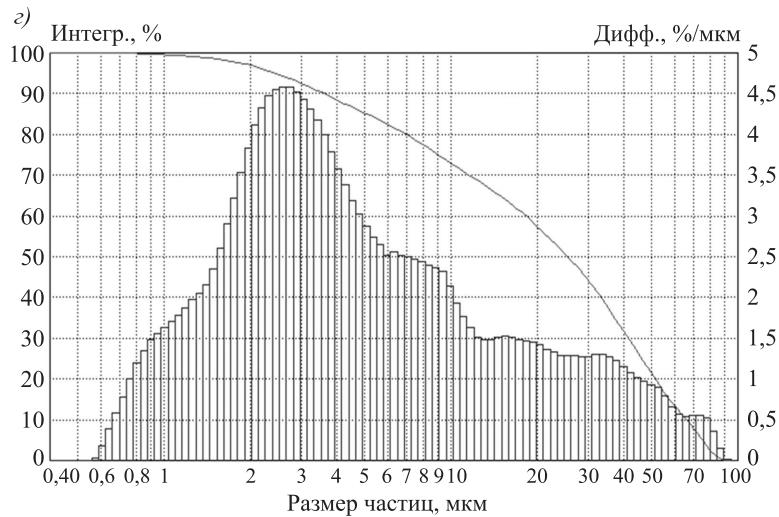


Рис. 3. Распределение частиц диабаза по размерам после диспергирования в водной среде в течение 4 ч (а); 8 ч (б); 12 ч (в); 16 ч (г)

Fig. 3. Size distribution of diabase particles after dispersion in an aqueous medium for 4 h (a); 8 h (b); 12 h (c); 16 h (d)

мошью фотоседиментационного анализа (рис. 3) и анализа кинетической кривой мокрого измельчения диабаза в валковой мельнице (рис. 4) позволяют разделить процесс диспергирования на две стадии.

На первой стадии (нисходящая ветвь) превалирует процесс диспергирования ( $d_{cp} \Rightarrow \min$ ) исходных частиц диабаза. Для второй стадии (восходящая ветвь) характерен обратный процесс, т.е. увеличение среднего размера частиц ( $d_{cp} \Rightarrow \max$ ) за счет возрастания доли частиц размером более 10 мкм. Наклон ветвей свидетельствует об интенсивности протекающих процессов.

Сопоставление данных по удельной поверхности, гранулометрическому составу и среднему размеру частиц до и после обработки ультразвуком (см. рис. 4) позволяет заключить, что рост размера частиц в процессе обработ-

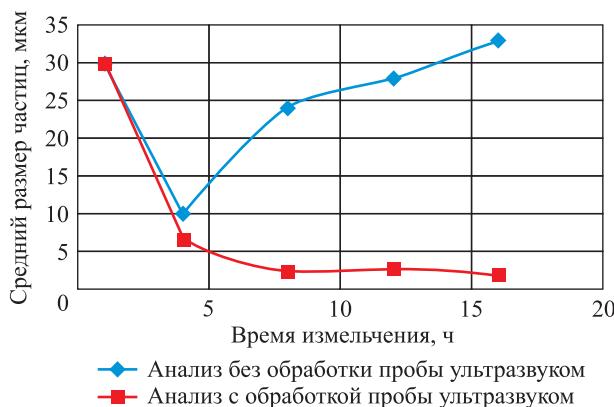


Рис. 4. Кинетика мокрого измельчения диабаза в валковой мельнице

Fig. 4. Kinetics of wet grinding of diabase in a roller mill

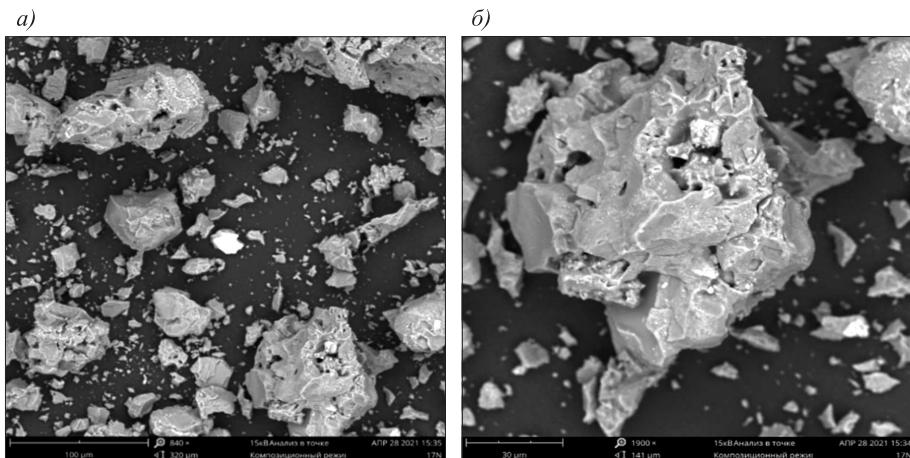


Рис. 5. Микрофотографии частиц диабаза  
а – все фракции (ув. 840); б – агрегат размером 0,06 мм (ув. 1900)

Fig. 5. Micrographs of diabase particles

a – all fractions (uv. 840); b – 0.06 mm aggregate (uv. 1900)

ки в валковой мельнице связан с агрегированием порошка диабаза. Время, соответствующее минимуму на кинетической кривой (переход от первого участка ко второму), может быть определено как время получения агрегатов минимального размера  $t_{\min}^{\text{agg}}$ . Время (16 ч) получения агрегатов максимального размера как  $t_{\max}^{\text{agg}}$ .

По данным электронной микроскопии порошки диабаза, полученные как при  $t_{\min}^{\text{agg}}$ , так и  $t_{\max}^{\text{agg}}$ , содержат частицы окружной или шестиугольной формы. Зерна меньше 2 мкм у порошков обеих партий, как правило, прочно удерживаются на более крупных частицах, образуя агрегаты мозаичных кристаллитов размером до 40–70 мкм (рис. 5).

По нашему мнению, механизм образования агрегатов может быть связан с приобретением частицами диабаза в результате механических воздействий мелющих тел и взаимного трения заряда статического электричества. При этом возможно молекулярно-плотное агрегирование, обусловленное изменением состояния поверхности твердой фазы, т.е. ее модификацией – превращением исходных рыхлых агрегатов в плотноупакованные микродисперсные системы [9]. Возможная схема образования таких агрегатов представлена на рис. 6.

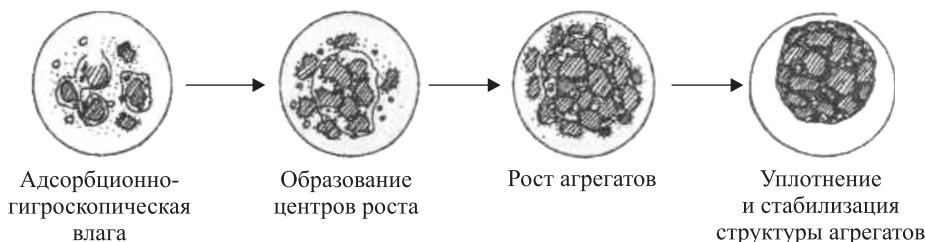


Рис. 6. Схема формирования агрегатов при измельчении

Fig. 6. Diagram of the formation of aggregates during grinding

Порошки, измельченные в валковой мельнице, активировали в планетарной мельнице PULVERISETTE 6. Согласно полученным данным, у всех партий при обработке в планетарной мельнице происходит небольшой рост количества частиц размером  $<1,0$  мкм, что при условии постоянства плотности порошка может быть обусловлено его структурной однородностью [10].

Для оценки степени однородности порошков диабаза для разных партий были определены значения плотности ( $\rho$ ). Измерение проводили в пикнометрах, в среде толуола. Плотность каждой пробы определялась не менее 3 раз. Полученный результат: средняя дисперсия воспроизводимости (0,17–0,22) статистически больше дисперсии средних значений плотности (0,13), свидетельствует о структурной однородности частиц диабаза, активированных в режиме истирания.

Известно, что в керамических материалах основными источниками дислокаций служат дефекты упаковки, а также субзерновые и межзерновые границы [11]. Исследование порошков диабаза методом рентгеноструктурного анализа показало, что:

- с увеличением длительности диспергирования происходит уменьшение размера областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) в 1,2–1,8 раза. Однако после механоактивации в планетарной мельнице изменение размера областей когерентного рассеяния у порошков с разным временем измельчения становится незначительным;

- обработка в планетарной мельнице приводит к увеличению количества дефектов в кристаллической решетке.

Сопоставление динамики изменения параметров концентрации дефектов упаковки (рис. 7) и относительной плотности дислокаций (рис. 8) позволяет заключить:

- так как при увеличении времени диспергирования плотность дислокаций повышается независимо от концентрации дефектов, то источником дислокаций в порошках диабаза, вероятно, являются в первую очередь субзерновые и межзерновые границы;

- энергетические затраты на создание дефектов структуры возрастают по мере уменьшения размера частиц [12]. При этом в частицах менее 1 мкм скорость образования дефектов ниже, чем в более крупных. Поэтому вероятно, что с увеличением длительности диспергирования диабаза установлен-

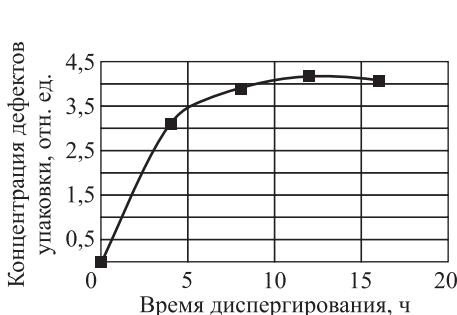


Рис. 7. Изменение концентрации дефектов после механоактивации

Fig. 7. Change in the concentration of defects after mechanical activation

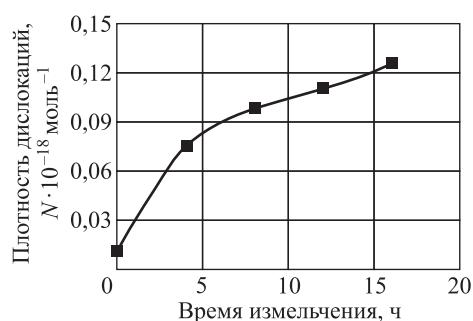


Рис. 8. Изменение плотности дислокаций после механоактивации

Fig. 8. Change in dislocation density after mechanical activation

ный характер изменения содержания дефектов обусловлен эффектом масштабного упрочнения частиц [13].

Таким образом, в результате последовательного диспергирования в активаторах низкой (валковая мельница) и высокой (планетарная мельница) энергонапряженности в порошках диабаза устойчиво образуются агрегаты, состоящие из частиц микронных размеров, имеющих блочную структуру. Наличие в порошках структурно-организованных агрегатов приводит к неравномерному протеканию процессов уплотнения и кристаллизации при обжиге, что в свою очередь создает условия для образования структурных дефектов в керамическом материале [14]. В этой связи для повышения прочности керамики необходимо за счет разрушения агрегатов добиваться как можно большей гомогенности исходной дисперсной системы.

**Выводы.** 1. Обработка диабаза в механических активаторах разной энергонапряженности приводит к диспергированию всех структурных фрагментов порошка и образованию агрегатов.

2. Варьирование длительностью обработки не приводит к существенным изменениям в структурной организации порошков: частицы обладают относительно однородной блочной структурой.

3. Для формирования однородной структуры керамики необходимо добиваться разрушения локальных неоднородностей (агрегатов), что может быть обеспечено, в частности, за счет ультразвукового воздействия на дисперсную систему.

### **Список источников**

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
2. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 4. С. 2–13.
3. Плетнев П.М. и др. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками // Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326, № 3. С. 40–49.
4. Баранцева С.Е. и др. Перспективы использования диабазов кристаллического фундамента Беларуси для получения силикатных материалов // Вес. Нац. акад. навук Беларуси. Сер. хім. навук. 2020. Т. 56, № 1. С. 114–124.
5. Потапова А.П., Киснер А.С., Бурыхина М.А., Говорова Л.П. Влияние добавок диабазовой и гранитоидной пород на спекаемость легкоплавкого глинистого сырья // Проблемы геологии и освоения недр. Томск: ТГПУ, 2015. С. 312–314.
6. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 500 с.
7. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий: Монография. Новосибирск: СО РАН, 2009. 343 с.
8. Андрюшкова О.В., Полубояров В.А., Паули И.А. и др. Механохимия создания материалов с заданными свойствами. 2-е изд. Новосибирск: НГТУ, 2010. 352 с.
9. Шахов С.А., Плетнев П.М. Влияние способа подготовки шихты на полноту синтеза соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-X}$  // Материаловедение. 2014. № 4. С. 28–31.
10. Мацера В.Е., Пугин В.С., Добровольский А.Г. и др. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице // Порошковая металлургия. 1973. № 26. С. 11.

11. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 297 с.
12. Fonseca A.S., Maragkidou A., Viana M., Querol X., Hämeri K., De Francisco I., Esteapa C., Borrell C., Lennikov V. Process-generated nanoparticles from ceramic tile sintering: Emissions, exposure and environmental release // *Science of the Total Environment*. 2016. No. 565. P. 922–932.
13. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодисперсных минералов. М.: Недра, 1981.
14. Цыплаков Д.С., Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Пермяков Е.Н. Механоактивация глинистого сырья – эффективный способ улучшения эксплуатационных характеристик керамических материалов // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 16. С. 86–90.

### References

1. Balkevich V.L. Technical ceramics. Moscow: Stroyizdat, 1984. 256 p. (In Russ.).
2. Lukin E.S. Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure. Part II. Substantiation of the principles of choice of additives affecting the degree of sintering of oxide ceramics. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika = Refractories and technical ceramics*. 1996; (4): 2–13. (In Russ.).
3. Pletnev P.M. et al. Technology for obtaining corundum armored ceramics modified with complex additives. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*. 2015; 326(3): 40–49. (In Russ.).
4. Barantseva S.E. et al. Prospects for the use of diabases of the crystalline basement of Belarus for the production of silicate materials. *Ves. Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. khim. navuk = Ves. National acad. Sciences of Belarus. Ser. chem. navuk*. 2020; 56(1): 114–124.
5. Potapova A.P., Kisner A.S., Burykhina M.A., Govorova L.P. Influence of additives of diabase and granitoid rocks on the sintering ability of fusible clay raw materials. Problems of geology and subsoil development. Tomsk: TSPU, 2015. P. 312–314. (In Russ.).
6. Kingeri W.D. Introduction to ceramics. Moscow: Stroyizdat, 1967. 500 p. (In Russ.).
7. Boldyrev V.V., Avvakumov E.G. Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies: Monograph. Novosibirsk: SO RAN, 2009. 343 p. (In Russ.).
8. Andryushkova O.V., Poluboyarov V.A., Pauli I.A. et al. Mechanochemistry of creating materials with desired properties. 2nd ed. Novosibirsk: NSTU, 2010. 352 p. (In Russ.).
9. Shakhov S.A., Pletnev P.M. Influence of the mixture preparation method on the completeness of the synthesis of the YBA<sub>2</sub>CU<sub>3</sub>O<sub>7-X</sub> compound. *Materialovedeniye = Materials Science*. 2014; (4): 28–31. (In Russ.).
10. Matsera V.E., Pugin V.S., Dobrovolskiy A.G. et al. Grinding powders in a planetary centrifugal mill. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*. 1973; (26): 11. (In Russ.).
11. Avvakumov E.G. Mechanical methods of activation of chemical processes. Novosibirsk: Nauka, 1986. 297 p. (In Russ.).
12. Fonseca A.S., Maragkidou A., Viana M., Querol X., Hämeri K., De Francisco I., Esteapa C., Borrell C., Lennikov V. Process-generated nanoparticles from ceramic tile sintering: Emissions, exposure and environmental release. *Science of the Total Environment*. 2016; (565): 922–932.
13. Molchanov V.I., Yusupov T.S. Physical and chemical properties of finely dispersed minerals. Moscow: Nedra, 1981. (In Russ.).

14. *Tsyplakov D.S., Kornilov A.V., Lygina T.Z., Permyakov E.N.* Mechanical activation of clay raw materials is an effective way to improve the performance characteristics of ceramic materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2011; (16): 86–90. (In Russ.).

**Информация об авторах**

**С.А. Шахов** – доктор технических наук, профессор, sashakhov@mail.ru  
**А.С. Шахов** – инженер

**Information about the authors**

**S.A. Shakhov** – DSc, Professor, sashakhov@mail.ru  
**A.S. Shakhov** – Engineer

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.  
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Contribution of the authors:** the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 24.05.2022  
Одобрена после рецензирования 24.06.2022  
Принята к публикации 30.06.2022

The article was submitted 24.05.2022  
Approved after reviewing 24.06.2022  
Accepted for publication 30.06.2022

---