

Přehledný referát

TEORETICKÉ A EXPERIMENTÁLNE PROBLÉMY ROZPOJOVANIA TUHEJ FÁZY

KLÁRA TKÁČOVÁ, ĽUDMILA TURČÁNIOVÁ

Banický ústav SAV, 043 53 Košice, Solovjevova 45

Práca podáva kritický prehľad názorov na rozsah rozpojovania tuhej fázy a hodnotí niektoré experimentálne metódy využívané na určenie účinnosti mletia.

ÚVOD

Moderné poznatky o mechanizme heterogénnych reakcií vyvolali modifikáciu rady technologických postupov v chemickom priemysle a v priemysle silikátov, ktoré predpokladajú spracovanie tuhých látok v jemnodisperznom stave alebo využívajú katalytické vlastnosti jemnodisperzných sústav. Vývoj technologických postupov v uvedenom smere si vyžaduje teoretický výskum procesu mletia, ktorým sa pripravujú jemnodisperzné sústavy zo sústav nižšieho stupňa disperzity.

Aktuálnosť výskumu procesu mletia podmieňuje viacero aspektov, z ktorých najvýznamnejší je aspekt energetický. Je známe, že z elektrickej energie vyrobenej v celosvetovom meradle sa asi 5 % spotrebuje na mletie. Pritom je zarážajúci fakt, že v čase narastajúcej energetickej krízy máme v porovnaní s premenou energie v iných priemyselných procesoch len málo exaktných údajov o jednotlivých stupňoch tejto premeny v procese mletia. Objasnenie mechanizmu transformácie energie v procese mletia je viazané na riešenie základných teoretických otázok rozpojovania. Cieľom tejto práce je zhrnúť niektoré teoretické problémy definície, a experimentálne problémy stanovenia rozsahu rozpojovania v produktoch dezintegrácie.

VÝVOJ TEÓRIE ROZPOJOVANIA A SÚČASNÉ PROBLÉMY DEFINÍCIE ROZSAHU ROZPOJOVANIA V TUHEJ FÁZE

Základnou úlohou teórie rozpojovania je riešenie vzťahov medzi prácou, prijatou sústavou mechanických indenterov a rozpojovaného materiálu a kvantitatívne definovaným rozsahom rozpojovania v produkte dezintegrácie. Prvý pokus o riešenie tohoto vzťahu urobil pred viac ako 100 rokmi Rittinger [1], ktorý rozsah rozpojovania definoval veľkosťou novovzniklých povrchov. V časove blízkej náväznosti vznikla teória Kicka [2] a Kirpičeva [3], ktorá na rozdiel od Rittingerovej teórie odvodzuje vzťahy medzi deformačnou prácou a rozpojeným objemom. S priebehom rokov vznikli ďalšie energetické teórie [4—9], ktoré riešili vzťah medzi prácou dodanou pri rozpojení a rozsahom rozpojovania v tuhom materiáli. Najznámejšie z nich, ako sú Rebinderova [4]

a Bondova [6] rozširujú čiastočne geometrické východiská Rittingerovej a Kick-Kirpičevovej teórie zavedením fyzikálnych predpokladov, umožňujúcich syntézu týchto protichodných teórií.

Už prvé závery vychádzajúce zo zjednodušených fyzikálnych predstáv viedli k zavedeniu veličiny povrchovej práce do energetickej bilancie rozpojovania. Zakladateľ fyzikálnochemickej mechaniky Rebinder definoval sumárnu prácu rozpojovania vzťahom:

$$W = \gamma \Delta S + K V, \quad (1)$$

W — sumárna práca rozpojovania

$\gamma \Delta S$ — práca potrebná na vytvorenie nového povrchu ΔS ,

γ — povrchová energia,

$K V$ — objemová deformačná práca, ktorá sa po zániku deformácie uvoľní vo forme tepla Q ,

K — energetický koeficient.

Platnosť Rebinderovho vzťahu pre súbor ľubovoľných tuhých telies je podmienená identitou [10]:

1. štruktúry
2. prostredia
3. dynamiky pôsobiacich síl
4. príkonovej energie
5. napätí vyvolaných pred rozpojením

Podmienka identity štruktúry je však splniteľná len pre ideálny kryštál. Existencia porúch v reálnych kryštáloch modifikuje významne stabilitu štruktúry a tým i deje prebiehajúce pri jej porušení. Zatiaľ čo u ideálneho kryštálu je stabilita štruktúry určená len energiou väzby medzi elementárnymi časticami, u reálneho kryštálu s poruchami v mriežke je možné podľa Schotkyho teórie [11] predpokladať určitú rovnováhu silového pôsobenia medzi časticami, ktoré je funkciou teploty a v podstatnej miere určuje pevnostné vlastnosti mikroskopického útvaru, ako aj iné fyzikálne a fyzikálnochemické vlastnosti porušeného kryštálu. Z uvedeného plynie, že u reálnych kryštalických sústav vybraných i za najprísnejších kritérií, množstvo práce spotrebované na jednotku novovytvoreného povrchu nemôže byť konštantnou veličinou.

K objasneniu mechanizmu porušovania v svetle poznatkov fyziky tuhej fázy prispela rozhodujúcou mierou mechanika lomu. Rozvoj predstáv o mechanizme rozpojovania je viazaný na štúdium konečnej fázy deformácie tuhého telesa — na šírenie sa trhliny [12]. Griffith [13] pri koncipovaní svojej teórie medznej rovnováhy ideálne krehkých telies oslabených trhlinami vychádzal z mechaniky spojitého prostredia. Sformuloval kritérium rozpojovania pre šírenie sa trhliny s ostrým hrotom. Predpokladal, že objemová deformačná práca v okolí trhliny, vyvolaná vonkajším napätím, je zdrojom povrchovej energie šíriacej sa trhliny. Povrchovú energiu γ definoval ako materiálovú konštantu. V reálnych sústavách nedochádza k ideálne krehkému lomu. Preto Orovan, Cottrell a Felbeck [14] — [15] — vychádzajúc z fyzikálnych predstáv nespojitej stavby hmoty — zaviedli do Griffithovej teórie korekcie, ktoré uvažujú šírenie sa trhliny so zaobleným hrotom. Tieto korekcie vysvetľujú vznik plastickej deformácie a interpretujú Griffithom zavedenú konštantu γ ako hustotu energie porušení (efektívna povrchová energia γ_{ef}). Všetky ďalšie

spresnenia zhodne ukázali [16], [17], že efektívna povrchová energia je určená rozsahom plastickej deformácie v hrote šíriacej sa trhliny a pod novovytvoreným povrchom. Táto veličina je teda závislá od charakteru rozpojovaného materiálu, tvaru trhliny a od spôsobu a intenzity deformácie.

Pre popis efektívnej povrchovej energie zaviedol Tetelman [14] vzťah:

$$\gamma_{ef} = \gamma + \gamma_{p1}, \quad (2)$$

kde γ — povrchová energia (energia transformovaná na vytvorenie jednotky povrchu),

γ_{p1} — energia transformovaná na objemovú plastickú deformáciu pod jednotkovým povrchom,

γ_{ef} — efektívna povrchová energia (množstvo práce spotrebované na jednotku novovytvoreného povrchu).

Pôvodná Griffithova teória a jej novodobé korekcie vychádzajú z predstáv trhliny kritických rozmerov. Hypotézy vysvetľujúce rast trhlín dokritických rozmerov a teórie porúch súdržnosti poukázali na množstvo faktorov, ktoré ovplyvňujú hodnotu efektívnej povrchovej energie reálnych porušených kryštálov.

Jednotlivé modely teórie iniciácie porúch súdržnosti [18] — [22] vysvetľujú mechanizmus vzniku zárodkov porušení, ktoré v štádiu ďalšieho zatažovania prerastú v mikrotrhliny a trhliny. Podľa dislokačných modelov [18], [19] v prvých fázach deformovania tuhého telesa napätie privádza do pohybu prítomné dislokácie v mriežke. V závislosti od predpokladov štruktúry a od charakteru deformačného napätia dochádza ku vzniku zárodkov porušení, k ich kumulácii poťažne ku zániku nestabilných zárodkov. Stroth [23] skúmal stabilitu vzniklého zárodka porušení a definoval hraničený rozmer nereverzibilného zárodka. Ak je zárodok porušení nestabilný, po odľahčení systému zanikne. Časť energie sa uvoľní vo forme tepla, časť sa ireverzibilne akumuluje vo zvýšení hustoty dislokácií v štruktúre.

Rozvoj diskontinuit pod oblasťou kritického rozmeru zahŕňa mechaniku lomu do mechanizmov dokritického rastu trhliny [12]. Dokritický rast zárodkov porušení je fáza, ktorá naväzuje pri trvaní deformácie na fázu predošlú. Tvorba trhliny dokritických rozmerov si vyžaduje prívod práce zvonka zvyšovaním napätia. Táto fáza je sprevádzaná veľkými plastickými deformáciami mriežky v hrote trhliny, ktoré kumulujú podstatnú časť dodávanej práce. Ak dosiahne trhlina kritický rozmer, jej šírenie sa deje samovoľne, na úkor objemovej pružnej energie, tak ako to definoval pôvodne Griffith.

Analytické určenie efektívnej povrchovej energie predpokladá teda zohľadnenie faktorov určujúcich tvorbu a rast zárodkov porušení v štruktúre reálneho porušeného kryštálu. Okrem geometrie základných diskontinuit šíriacich sa v jednotlivých fázach procesu deformácie, je to dynamika rozpojovacích síl, koncentrácia a orientácia napätia v okolí šíriacej sa diskontinuity, ktoré dotvárajú charakter dezintegračného procesu. Uvedené faktory spolu s nehomogenitou materiálu podmieňujú variabilitu hodnoty efektívnej povrchovej energie v procese šírenia sa trhlín a iných diskontinuit.

Prínos doterajšej poznatkov mechaniky lomu spočíva v kvalitatívnom objasnení mechanizmu porušovania tuhej fázy, ako zložitého procesu šírenia sa diskontinuit v štruktúre, ktorej čiastkovým efektom je porušenie väzieb na viacerých miestach mriežky, za tvorby nových povrchov. Vychádzajú

z poznatkov mechaniky lomu, podľa ktorých práca spotrebovaná na celkové porušenie je prevažne disipovaná v plastickej oblasti a len jej malá časť pripadá na prerušenie medziatómových väzieb, môžeme v Rebinderovom vzťahu nahradiť povrchovú energiu Tetelmanovým koeficientom efektívnej povrchovej energie a dostávame vzťah

$$W = \gamma_{\text{ef}} \Delta S + K V = (\gamma + \gamma_{\text{pl}}) \Delta S + K V, \quad (3)$$

ktorý môže slúžiť ako východisko experimentálneho výskumu transformácie mechanickej práce v procese zdrobnovania kolektívu zrn.

Výskum transformácie mechanickej práce pri zdrobnovaní kolektívu zrn je viazaný na rozvoj fyzikálnochemickej mechaniky a mechanochemie. Fyzikálnochemická mechanika skúma pôsobenia fyzikálnochemických a mechanických faktorov na procesy deformácie a rozpojovania tuhej fázy [24], [25]. Mechanochemia (tribochémia) rieši do určitej miery odlišnú úlohu: študuje chemickú aktiváciu tuhej fázy pri mechanickom pôsobení [26], [27]. Technické ciele oboch týchto vedných disciplín sa taktiež odlišujú. Cieľom fyzikálnochemickej mechaniky je určiť podmienky optimalizácie procesov dispergácie tuhej fázy, ako aj postupov prípravy materiálov požadovaných mechanických vlastností. Cieľom mechanochemie je vyvolanie, alebo potlačenie takých chemických reakcií, ktorých priebeh je podmienený alebo urýchlený mechanickou aktiváciou. Aj navzdor rozdielnosti teoretických a technologických cieľov týchto vedných disciplín je možné súhlasne s Rebinderom [28] konštatovať ich vzájomné prelínanie v hraničných oblastiach, ktoré zahŕňujú aj štúdium zmien krehkých kryštalických látok v procese mechanickej dispergácie.

Výskum produktov mechanickej dispergácie bol v počiatočných fázach prevažne zameraný na kvalitatívne určenie charakteru rôznorodých premien tuhej fázy účinkom mechanických síl. Literatúra v tejto oblasti je rozsiahla, avšak zoberenie výsledkov je obtiažne, vzhľadom na pestrosť skúmaného materiálu, rôznorodosť podmienok mechanickej dispergácie a na relatívny charakter experimentálnych metód. Prevažná väčšina prác v tejto oblasti však potvrdzuje poznatky mechaniky lomu, že tvorba nových povrchov je spojená so vzrastom defektnosti štruktúry. Niektorí autori dokonca predpokladajú [29], [30], že podpovrchové vrstvy disperzných častíc sú narušené až do amorfneho stavu: rozlišujú amorfizovanú povrchovú vrstvičku od kryštalicky neporušeného jadra. Finkel [12], ktorý zhrnul výsledky štúdia selektívneho postupu porúch pod trhlinou v kompaktnom materiálu uvádza, že podpovrchové vrstvy so zvýšenou koncentráciou porúch zasahujú až do hĺbok $2-3 \cdot 10^3$ nm u veľmi plastických materiálov, u veľmi krehkých materiálov sú tieto rozmery v rozmedzí 20—30 nm. Stupeň plastickej deformácie v podpovrchových vrstvách je 1—6 %. V celkovom objeme častice však neklesne pod 1 %. Na základe uvedeného faktu prichádza k záveru, že štruktúrne premeny prebiehajú s najväčšou intenzitou v podpovrchových vrstvách, zasahujú však celý objem. K podobnému záveru dochádzajú aj iní autori pri štúdiu štruktúrnych premien produktov mletia [31], [32].

Množstvo a charakter porúch štruktúry a ich interakcia spôsobujú zmenu vlastností látok v procese mechanickej dispergácie. Tieto zmeny sú veľmi rôznorodé. Z hľadiska mechanochemie sú najvýznamnejšie: mechanická aktivácia a mechanochemické reakcie. Klasifikácia základných dejov prebiehajúcich v procesoch mechanickej dispergácie tuhej fázy je v tabuľke 1 [33].

Komplexný charakter premien tuhej fázy v procese mechanickej dispergácie komplikuje kvantitatívnu definíciu rozsahu rozpojovania v produktoch mletia. Prínosom pre riešenie tejto úlohy sú teoretické práce zamerané na vytvorenie modelu aktívneho stavu tuhej fázy. Sú známe početné modely, ktoré vysvetľujú okamžitý vzrast reaktivity tuhej fázy v procese mletia, napr. vysokými lokálnymi tlakmi a teplotami vyvolanými nárazom a trením pri styku mlecích indentorov a rozpojovaného materiálu [34], [35]. Rozsiahle je citovaný Thiesse-
nov model „magma plazmy“ [26], ktorý pripisuje vzrast reaktivity plazmatickému stavu, ktorý vzniká v tuhej fáze pri uvoľnení veľkého množstva energie na kontakte indentor—melivo.

Z hľadiska syntézy poznatkov mechaniky lomu a mechanochémie je veľmi zaujímavá fonónová koncepcia rozpojovania [36], [37]. Jednotlivé štádiá porušovania tuhej fázy v zmysle mechaniky lomu (1. tvorba zárodkov porušenia, 2. rast mikrotrhlín) sú nezávislé iba v počiatočných štádiách porušovania. V závislosti od stupňa rozvoja diskontinuit, energia uvoľňujúca sa pri

Tabuľka I.

Vplyv intenzívneho mletia na štruktúru a vlastnosti tuhých látok [33]

Zmena vlastností tuhých látok	
Zjemňovanie	1. Vzrast povrchu 2. Zvýšenie povrchovej aktivity
Mechanická aktivácia	3. Zmeny v štruktúre a. Poruchy v štruktúre b. Prestavba štruktúry c. Zmena kryštalických látok na amorfné
Mechanochemické reakcie	4. Chemické zmeny a. Tvorba chemických zlúčenín b. Odbúranie organických makromolekúl

lome vedie k zvýšeniu hustoty fonónov určitých kmitočtov, tzv. nerovnovážnych fonónov. Tento energetický impulz pôsobí nie len na rozvoj diskontinuit produkujúcich fonóny, ale aj na rozvoj susedných. Takto dochádza k labilizácii väzieb a ich štiepenie predpokladá nižšiu hodnotu aktivačnej energie ako štiepenie väzby medzi atómami v izolovanej molekule. Rozvoj fonónovej koncepcie vytvára základy pre formuláciu kvantovej teórie rozpojovania a aktivácie tuhej fázy.

Najvšeobecnejší je model vychádzajúci z termodynamických predstáv [38], [39], ktorý definuje aktivovanú tuhú látku ako termodynamicky a štruktúrne nestabilné usporiadanie stavebných elementov mriežky. Hüttig [40] definoval aktívny stav, alebo aktivitu A_T rozdielom voľných entalpií aktivovanej G_T^+ a stabilnej formy G_T danej látky pri teplote T

$$A_T = \Delta G_T^+ = G_T^+ - G_T. \quad (4)$$

Najdôležitejším výsledkom aktivácie je vzrast entalpie tuhej fázy. Ak vyjadrí-

me zmenu entalpie dokonalého kryštálu pri ohriatí z 0 K na teplotu T vzťahom

$$H_T = H_0 + \int_0^T c_p dT, \quad (5)$$

H_0 — suma kinetickej a potenciálnej energie 1 mólu tuhej látky pri 0 K,
 c_p — mólové teplo,

prírastok entalpie aktivovanej tuhej látky pri teplote T je daný rozdielom entalpií aktivovanej H_T^+ a stabilnej H_T formy danej látky

$$H_T^+ - H_T = (H_0^+ - H_0) + \int_0^T (c_p^+ - c_p) dT, \quad (5a)$$

kde symboly $+$ označujú aktivovanú formu tuhej látky. Rozdiel entrópie aktivovanej S_T^+ a stabilnej S_T formy danej látky pri teplote T je možné vyjadriť vzťahom

$$S_T^+ - S_T = S_0^+ + \int_0^T \frac{c_p^+ - c_p}{T} dT, \quad (6)$$

S_0^+ entrópia aktivovanej látky pri absolútnej nule.

Zatiaľ, kým u kryštalických látok s nomrálnou koncentráciou porúch je hodnota nulovej entrópie zanedbateľná, u aktivovaných tuhých látok tvorí táto hodnota až 40 % entrópie tavenín [38].

Dosadením vzťahov (5a) a (6) do vzťahu (4) dostávame pre aktivitu A_T

$$A_T = (H_0^+ - H_0) + \int_0^T (c_p^+ - c_p) dT - T \left(S_0^+ + \int_0^T \frac{c_p^+ - c_p}{T} dT \right). \quad (4a)$$

Štandardnú zmenu voľnej entalpie (maximálna práca ΔG^0) ľubovoľnej reakcie je možné vypočítať ako algebraický súčet hodnôt ΔG^0 jednotlivých látok zúčastnených na reakcii [41]

$$\Delta G^0 = \sum (n \Delta G^0)_{\text{koneč.}} - \sum (n \Delta G^0)_{\text{zač.}} \quad (7)$$

Vzrast voľnej entalpie východzích látok (alebo jednej z nich) v dôsledku mechanickej aktivácie spôsobuje preto zmenu štandardnej voľnej entalpie reakcie o hodnotu

$$\Delta A_T = \Delta G^{0+} - \Delta G^0 \quad (8)$$

a tým i zmenu rovnovážnej konštanty K_a , s ktorou štandardná zmena voľnej entalpie ΔG^0 súvisí vzťahom

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a, \quad (9)$$

Mechanická aktivácia východzích látok vedie tak u exergonických ako aj u endergonických reakcií ku vzrastu hodnôt rovnovážnej konštanty a ku vyšším výťažkom.

Termodynamický model vysvetľuje tak okamžitý vzrast aktivity tuhej fázy v procese mechanickej dispergácie, ako aj reziduálnu aktivitu po odlahčení systému. Tento model je v súčasnosti najviac rozšírený a slúži ako teore-

tické i metodické východisko výskumu transformácie mlecej práce v produktoch rozpojovania.

Jednotlivé modely aktívneho stavu tuhej fázy slúžia ako pracovné hypotézy, ktorých overenie predpokladá komplexné štúdium experimentálne identifikovateľných premien tuhej fázy a určenie vzájomných vzťahov medzi jednotlivými formami premeny mechanickej práce v procese dezintegrácie. Teoretické zhodnotenie takéhoto experimentálneho materiálu umožní potom adekvátnu fyzikálnu definíciu kvantitatívneho rozsahu rozpojovania, ktorá je predpokladom riadenej distribúcie mechanickej práce pre vyvolanie rôznych foriem premien tuhej fázy.

V súvislosti s riadenou distribúciou mechanickej práce je dôležité formulovať efekt rozpojovania, vzhľadom na potreby následnej technológie spracovania meliva. Ak napríklad uskutočňujeme mletie v záujme uvoľnenia úžitkových minerálov od sprievodných hornín, ako je to u prípravných procesov úpravy úžitkových nerastov, potom efektom procesu ostáva konečná zrnitosť produktu, potažne veľkosť novovzniklých povrchov. Ak je však z hľadiska následného technologického postupu žiadúce zvýšenie reakčnej schopnosti produktov mletia, potom je potrebné efekt rozpojovania v súlade s Hüttigom charakterizovať aktivitou, teda prírastkom voľnej entalpie meliva oproti inaktívnej východzej látke.

METÓDY VÝSKUMU TRANSFORMÁCIE MECHANICKEJ PRÁCE V PROCESE ROZPOJOVANIA A PROBLÉMY URČENIA ÚČINNOSTI MLETIA

Problémy spojené s teoretickou definíciou rozsahu rozpojovania v tuhom materiáli poznamenali aj technologické hľadiská hodnotenia procesu mletia a sú príčinou rôznosti názorov v tejto oblasti.

Účinnosť mlecích zariadení je v súlade so všeobecnou definíciou účinnosti definovaná pomerom užitočnej práce w , k celkovej práci W

$$\eta = \frac{w}{W} \cdot 100 \% . \quad (10)$$

Pojem účinnosti zdobňovacích zariadení zaviedol Smékal (42), ktorý definoval užitočnú prácu v súlade s Rebinderom ako prácu povrchovú

$$\eta_0 = \frac{\gamma \Delta S}{W} \cdot 100 \% . \quad (11)$$

Hodnoty takto stanovenej účinnosti sú extrémne nízke. Uvedený postup určovania účinnosti mlecích zariadení slúži doteraz ako východisko technologických úvah a motivuje snahy obmedziť aplikáciu mletia na možne najnižšiu mieru.

Rozvoj poznatkov o mechanizme rozpojovania viedol k zavedeniu nových experimentálnych postupov pre energetickú bilanciú mletia. Tieto postupy vychádzajú zo základného vzťahu transformácie mechanickej práce v procese rozpojovania. Základný vzťah transformácie mechanickej práce v procese rozpojovania môžeme v súlade so zákonom zachovania energie definovať

$$W = \Delta U_t + \Delta U_m - (-Q), \quad (12)$$

- W — práca prijatá sústavou zvonku,
 ΔU_i — prírastok vnútornej energie podsústavy mechanických indenterov,
 ΔU_m — prírastok vnútornej energie podsústavy rozpojovaného materiálu,
 Q — energetický podiel podsústav, ktorý má vratný charakter a uvoľňuje sa prevažne vo forme tepla.

Pri experimentálnom výskume transformácie mechanickej práce v procese zdobňovania sa postupuje v zásade dvoma smermi:

1. Určí sa kvantitatívne súhrnný prírastok vnútornej energie podsústav rozpojovaného materiálu a mechanických indenterov ($\Delta U_i + \Delta U_m$) pomocou zariadenia, ktoré umožňuje merať prácu dodanú do sústavy W a uvoľnené teplo Q .

2. Stanoví sa prírastok vnútornej energie podsústavy rozpojovaného materiálu vhodnými fyzikálnymi a fyzikálnochemickými metódami.

Prvý zo spomenutých postupov bol základom dnes už klasického Schellin-gerovho pokusu energetickej bilancie mletia v kalorimetrickom mlyne [43], [44]. Hodnoty koeficientu účinnosti

$$\eta_K = \frac{W - Q}{W} \cdot 100 \% \quad (13)$$

podľa vzťahu (13) dosahovali 10 až 20 %. Vysoké hodnoty ireverzibilne akumulovanej energie viedli ku kritickému posudzovaniu Smékalovej definície účinnosti mletia. K podobne vysokým hodnotám ireverzibilne akumulovanej energie došli aj ďalší výskumníci [45], [47].

Diskutovaná metóda predstavuje cenný prínos pre výskum energetických transformácií priamo v procese mletia. Vzhľadom na to, že pri tomto postupe určujeme súhrnný prírastok vnútornej energie podsústav rozpojovaného materiálu a mechanických indenterov, stanovené hodnoty inverzibilne akumulovanej energie mnohonásobne prevyšujú užitočnú prácu mletia.

Pre určenie užitočnej práce mletia sú principiálne vhodnejšie metódy zamerané na identifikáciu prírastku vnútornej energie (entalpie) podsústavy rozpojovaného materiálu. Koeficient účinnosti η_G

$$\eta_G = \frac{\Delta U_m}{W} \cdot 100 \% \quad (14)$$

je definovaný pomerom práce ΔU_m , ktorá sa transformovala počas mletia na všetky premeny tuhej fázy, spôsobujúce vzrast energetického obsahu meliva k celkovej mlecej práci W .

Vychádzajúc z rozdielných kritérií efektu rozpojovania, ktoré sme diskutovali v predchádzajúcej kapitole je možné z hľadiska následných technologických procesov spracovania meliva definovať účinnosť mletia vzťahom (11), alebo (14). Pritom sa koeficienty účinnosti môžu líšiť aj o niekoľko poriadkov. Napr. Schrader [39] uvádza, že pri vibračnom mletí kalcitu stanovili $\eta_{G-\max} = 0,19 \%$. $\eta_{0-\max} = 0,006 \%$. Schrader uvádza, že aj priebehy časových závislostí η_G a η_0 sú odlišné: jednotlivé závislosti vykazujú maximum pri odlišných časoch mletia.

Rozdiely v hodnotách koeficientov účinnosti η_G a η_0 je možné pripísať predovšetkým ich odlišnému fyzikálnemu významu. Vzhľadom na relatívny charakter experimentálnych metód, ktoré využívame pre stanovenie základných veličín určujúcich účinnosť mletia, však musíme počítať so skutočnosťou,

že aj pre daný koeficient η_G , alebo η_0 získame odlišné hodnoty v závislosti od zvolenej metódy.

Pri určovaní koeficientu η_0 predstavuje problém tak stanovenie veľkosti novovytvoreného povrchu ΔS , ako aj hodnoty povrchovej energie γ .

Pre stanovenie veľkosti novovytvoreného povrchu máme k dispozícii priame i nepriame metódy disperznej analýzy, ktoré majú dobrú reprodukovateľnosť. Priame metódy sú založené na bezprostrednom meraní rozmeru zŕn napr. mikroskopicky, alebo stanovením zvyšku na site, o určitom rozmere ok. Nepriame metódy využívajú stanovenie niektorých vlastností systému, ako je napr. rýchlosť sedimentácie a rýchlosť rozpúšťania homogénnych látok, alebo adsorpčná schopnosť práškových materiálov. Navzdor veľkému počtu uvedených metód musíme konštatovať, že nemáme k dispozícii univerzálnu metódu, ktorá by bola vhodná pre celú škálu rôznorodých disperzií [48]. Z prác [49] — [55], ktoré sú venované kritickému porovnaniu údajov merného povrchu jemnodisperzných sústav pri aplikácii rôznych metód disperznej analýzy vyplýva, že získané výsledky neinformujú o absolútnom rozmere disperzných častíc. Hodnoty merného povrchu sa u tej istej vzorky môžu v závislosti od zvolenej metodiky odlišovať poriadkove.

Povrchová energia kryštalických látok pri 0 K môže byť vypočítaná, ak poznáme štruktúru a povahu väzieb medzi elementárnymi časticami [56]. Tento výpočet vychádza z teoretických hodnôt väzbovej energie, ktorá určuje pevnosť neporušeného kryštálu. Povrchová energia určená teoretickým výpočtom nezávisí od veľkosti častíc až do rozmerov molekulového poriadku [48]. Experimentálne metódy určenia povrchovej energie tuhých látok vychádzajú z rôznych fyzikálnych a fyzikálnochemických princípov. Väčšina týchto metód má nepriamy charakter: takými sú napr. stanovenie povrchovej energie z rozdielu rozpúšťacích tepiel hrubo a jemnodisperznej vzorky známeho povrchu, alebo zo závislosti rozpustnosti od rozmeru zŕn. Z priamych metód je pre krehké kryštalické látky vhodné len stanovenie práce potrebnej na štiepanie, t. j. pre tvorbu dvoch nových povrchov [39]. Princíp tejto metódy je dávno známy, jej súčasné uplatnenie bolo podmienené zdokonalením experimentálneho usporiadania (teleso definovaných rozmerov a štruktúry, teplota, atmosféra). Dobrý súlad medzi teoretickými hodnotami, ktoré sa získali výpočtom a hodnotami stanovenými touto metódou sa dosiahol u ionových kryštálov, ktoré vykazujú dobrú štiepatelnosť podľa určitých kryštalografických rovin (hkl). Napr. pre KCl bola experimentálne stanovená hodnota $\gamma_{(100)} = 0,11 \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, oproti $\gamma_{(100)} = 0,108 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, ktorá sa určila výpočtom [38]. Pre kremeň sa touto metódou stanovili hodnoty $\gamma_{(101)} = 0,41$ a $0,50 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_{(100)} = 1,03 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Teoretická hodnota určená výpočtom, je $\bar{\gamma} = 0,980 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Vplyv reálnej štruktúry tuhej fázy na hodnotu γ stanovenú touto metódou demonštruje Meyer na LiF: pre slabo deformovaný kryštál (mechanicky spevnený) sa určila hodnota $\gamma_{(100)} = 1,015 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Po vyhriatí tohoto kryštálu, ktoré viedlo k vyhojeniu porúch sa znížila hodnota $\gamma_{(100)}$ na $0,34 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Poruchovosť kryštálu v ďaleko významnejšej miere ovplyvňuje hodnotu povrchovej energie stanovenú nepriamymi metódami, pri ktorých sa experiment uskutočňuje s materiálom vysokého stupňa disperzity. Preto sú hodnoty povrchovej energie stanovené z rozdielu rozpúšťacích tepel vzoriek rôzneho stupňa disperzity o známom povrchu a zo zmien rozpustnosti častíc s ich rozmerom aj o niekoľko poriadkov vyššie, ako hodnoty získané stanovením

práce potrebnej na štiepanie. Napr. u kremeňa sa stanovila hodnota $\bar{\gamma} = 650 \pm 41 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ z rozdielu rozpúšťacích tepiel hrubo a jemnodisperznej vzorky známeho povrchu v HF [57] po predchádzajúcom odleptaní povrchovej vrstvičky. Hodnoty získané bez tejto predchádzajúcej operácie sa líšia v širšom rozmedzí v závislosti od stupňa poruchovosti jemnodisperznej vzorky [58].

Veľké rozdiely v hodnotách povrchovej energie, ktoré sa zaznamenávajú v závislosti od metódy a od reálnej štruktúry tuhej fázy vedú niektorých autorov k skeptickému postoju, napr. Bikerman [59] tvrdí, že v svetle logickej analýzy sa žiadna z používaných metód nejaví principiálne vhodná pre určenie povrchovej energie. Usudzuje, že pre reálne tuhé telesá nie je možné stanoviť povrchovú energiu ako materiálovú konštantu. Jej hodnota závisí od geometrie a štruktúry povrchovej vrstvy. I keď je takáto striktná formulácia prijímaná všeobecne s nedôverou, premenlivosť hodnoty povrchovej energie v závislosti od kryštalografických rovín (hkl) a od veľkosti povrchu sa prakticky akceptuje a do vzťahu pre účinnosť mletia η_0 sa dosadzuje priemerná hodnota $\bar{\gamma}$.

Experimentálne problémy pri určovaní koeficientu η_G podľa vzťahu (14) sú v porovnaní s horediskutovanými problémami určenia veličín vzťahu (11) v literatúre menej diskutované. Príčinou toho je skutočnosť, že vyjadrenie užitočnej práce rozpojovania prírastkom entalpie podsústavy rozpojovaného materiálu v procese mechanickej dispergácie je pomerne nové.

Prírastok entalpie podsústavy rozpojovaného materiálu v procese mechanickej dispergácie sa určuje z rozdielu entalpických hodnôt chemických reakcií, alebo fázovej premeny produktov rozpojovania ΔH^+ a hrubozrnnej málo porušenej vzorky ΔH . Podľa Meyera [38] rozdiel rozpúšťacích tepiel $\Delta H_R^+ - \Delta H_R$ dosahuje hodnoty do $50 \text{ kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$.

Zaujímavá je Schraderova práca [38], ktorá porovnáva zmeny entalpických hodnôt rozpúšťania a termického rozkladu kalcitu v závislosti od narastajúceho množstva mlecej práce pri predlžujúcom sa vibračnom mletí kalcitu. Z rozdielu rozpúšťacích tepiel $\Delta H_R^+ - \Delta H_R$ stanovil maximálny prírastok entalpie $5,96 \text{ kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$. Zvýšenie energetického obsahu tuhej fázy sa prejavilo pri stanovení rozkladných tepiel kalcitu pri 625°C . Hodnota $\Delta H_{625} = 134,81 \text{ kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$, ktorá sa stanovila u málo porušenej východzej vzorky poklesla na $61,96 \text{ kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$, v dôsledku porušenia a labilizácie väzieb pri predlžujúcom sa vibračnom mletí. Absolútna hodnota rozdielu entalpických hodnôt termického rozkladu, ktoré sa stanovili u málo porušenej východzej vzorky a u aktivovaného meliva, $72,85 \text{ kJ} \cdot \text{mól}^{-1}$ je o desiatkový poriadok väčšia ako je prírastok entalpie stanovený z rozdielu rozpúšťacích tepiel. Na základe rozboru faktorov určujúcich hodnotu entalpického efektu rozpúšťania a termického rozkladu považuje Schrader za správnejšie charakterizovať prírastok entalpie aktivovanej sústavy rozdielom rozpúšťacích tepiel.

Z uvedeného príkladu vyplýva, že exaktné určenie hodnoty koeficientu účinnosti η_G predpokladá teoretický zvážený výber experimentálnej metódy určenia veličiny užitočnej práce vo vzťahu (14).

ZÁVER

Na základe rozboru súčasných poznatkov o mechanizme rozpojovania je možné konštatovať, že tvorba nových povrchov je len čiastkovým efektom zložitého procesu deformácie štruktúry účinkom mechanických síl. Prevažna

časť energie, ktorú tuhý materiál ireverzibilne akumuluje v procese mechanickej dispergácie je disipovaná v plastickej oblasti.

Komplexný charakter premien tuhej fázy v procese mechanickej dispergácie komplikuje teoretickú definíciu a experimentálne určenie rozsahu rozpojovania v tuhej fáze. Kritická analýza experimentálnych postupov využívaných pre určenie užitočnej práce mletia ukázala, že pri teoreticky zváženej voľbe metód môžeme získať súbor informácií, ktorý charakterizuje proces rozpojovania po kvalitatívnej stránke. Súčasné experimentálne metódy kvantitatívnej charakteristiky efektu rozpojovania sú postačujúce pre určenie optimálnych podmienok premeny mlecej práce. Vzhľadom na relatívny charakter experimentálnych metód nie je možné porovnávať účinnosť premeny mlecej práce s účinnosťou charakterizujúcou iné premeny energie.

- [1] Rittinger P. R.: *Lehrbuch der Aufbereitungskunde*. Berlin 1867, in Hönig F: VDI Forschungsheft (1936).
- [2] Kripičev V. L.: Žurnal Ruskovo fiziko-chimičeskovo obšč. VI., 1. č. fizičeskaja, vyp. IX. 152 (1874) in: Levenson L. B. Cigel'juj P. M.: *Aprító-osztályozo gépek és berendezések kőanyagok feldolgozásához*, Építésügyi kiadó. Budapest 1953 (prekl. z ruštiny).
- [3] Kick F.: *Das Gesetz proportionalen Widerstände*, Leipzig 1885.
- [4] Rebinder P. A.: Vestnik AN SSSR, [8—9] 5 (1940).
- [5] Bond F. C., Wang J. T.: Min. Eng. Trans. AIME 1878 (1950).
- [6] Bond F. C.: Min. Eng., Trans. AIME 193, 5 (1952).
- [7] Charles R. J.: Min. Eng. Trans. AIME 208, 1 (1957).
- [8] Svenson J., Nurkes J.: In: Min. Dress. Cong. Stockholm 1957.
- [9] Rose E. N.: In: Symposion Zerkleinern, Dechema Monographien 1966.
- [10] Sekula F.: Fyzikálno-mechanické a fyzikálnochemické vlastnosti hornín v procese rozpojovania. Výskumná správa ÚVH SAV Košice. 1970.
- [11] Schotky W.: Z. Physik. Chem. B-29, 353 (1953).
- [12] Finkel V. M.: *Fizika razrušeniya*, Izdat. Metallurgija. Moskva 1970.
- [13] Griffith A. A.: Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. A, 221, 163 (1920).
- [14] Yokobori T.: *Fizika i mechanika rozrušeniya i pročnosti tverdyh tel*. Metallurgija, Moskva 1971 (prekl. z angl.).
- [15] Cotrell A. H.: In: *Fracture*, J. Wiley, New York—London 1959.
- [16] Němec J.: *Tuhost a pevnost ocelových částí*. ČSAV, Praha 1963.
- [17] Hahn G. T., Gilbert A., Reid C. N. J.: Iron and Steel Inst. 9 (1964).
- [18] Zenner C.: *Fracturing of Metals*. Amer. Soc. Met. 40, 3 (1948).
- [19] *Fracturing of Solids*, Metal. Soc. Conf., J. Wiley., New York—London 1963.
- [20] Sleeswyk A. W.: Acta Metallurgica 10, 803 (1962).
- [21] Bullough R.: Phil. Mag. 9, 102, 917 (1964).
- [22] Clarke F. J.: Sampbell R.: Phil. Mag. 5, 35 (1960).
- [23] Stroth A. N.: Phil. Mag. 3, 30, 597 (1958).
- [24] Rebinder P. A.: In: *Vorträgen zum Festkolloquium anlässlich des 65. Geburtstages von P. A. Thiessen*, str. 93. Akad. Verlag, Berlin 1966.
- [25] Rebinder P. A., Michajlov N. V.: Vestnik AN SSSR, 10, 70 (1961).
- [26] Thiessen K., Meyer K., Heinicke G.: *Grundlagen der Tribochemie*. Akad. Verlag, Berlin 1967.
- [27] Thiessen P. A.: In: [24] s. 15.
- [28] Rebinder P. A.: In: *O prirode treniya tverdyh tel*, str. 8. Izdat. Nauka i tehnika, Minsk 1971.
- [29] Chodakov G. S.: DAN SSSR 134, 574 (1960).
- [30] Gordon R. J.: Harris G. W.: Nature 175, 1 135 (1955).
- [31] Heegn H., Bernhardt G., Gottschalk J., Husemann K.: Chemische technik, 26, 696 (1974).
- [32] Husemann K., Bernhardt C., Heegn H.: Powder Technology, 14, 41, (1976).

- [33] Szanthó V. E.: In: *VIII. Meždunarodnyj kongress po obogaščeniju poleznych iskopajemych*, str. 45. Izdaniye Institutu Mechanobr, Leningrad 1968.
- [34] Bowden F. P., Tejbor I.: *Trenije i smazka tverdych tel.* Mašizdat, Moskva 1968.
- [35] Dacheille R., Roy R.: *Nature* 186, 34 (1960).
- [36] Bagrenov G. M., Razumovskaja I. V.: *Fiz. chim. mehan. materialov* 5, 60 (1969).
- [37] Butjagin P. J.: *Vysookmol. sojed.* 9, 136 (1967).
- [38] Meyer K.: *Physikalisch chemische Kristallographie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968.
- [39] Schrader R., Hoffmann B.: In: Boldyrev V., Meyer K.: *Festkörperchemie* str. 522. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973.
- [40] Hüttig G. R.: In: Schwab G. M.: *Handbuch der Katalyse IV*. Springer Verlag, Wien 1943.
- [41] Kellö V., Tkáč A.: *Fyzikálna chémia*, Nakl. Alfa, Bratislava 1969.
- [42] Smékal A.: *Zietch. VDI* 81, 1321 (1937).
- [43] Schellinger W.: *Min. Eng. apr.*, 369 (1952).
- [44] Schellinger W., Lalkala R. D.: *Min. Eng.*, jún, 523 (1951).
- [45] Rose H. E.: In: *Zerkleinern*, str. 27. Dachema Monographien B. 57 1967.
- [46] Hiorns F. J.: In: [45] s. 165.
- [47] Tkáčová K., Sekula F., Kupka J.: In: *Zb. Súčasné poznatky výskumu a praxe v rozpojovaní hornín*, diel III., s. 10, Vysoké Tatry 1975.
- [48] Chodakov G. S.: *Fizika izmeččenija*. Izdat. Nauka, Moskva 1972.
- [49] Jirousek J., Mangl A., Špičák K.: *Silikáty* 12, 97 (1968).
- [50] Špičák K., Růžek J., Pešlová A.: *Silikáty* 12, 113 (1968).
- [51] Růžek J.: *Silikáty* 15, 283 (1971).
- [52] Růžek J., Zbuzek B.: *Silikáty* 19, 49 (1975).
- [53] Tkáčová K., Hocmanová I., Beňová T.: *Silikáty* 4, 313 (1974).
- [54] Tkáčová K., Hocmanová I., Mihalík V.: *Freiberger Forschungshefte*, Heft A 531, 167 (1975).
- [55] Hocmanová I., Bobro M., Tkáčová K.: In: *Zb. Súčasné poznatky výskumu a praxe v rozpojovaní hornín*, diel III, s. 46, Vysoké Tatry 1975.
- [56] Šatava V.: *Úvod do fyzikálné chemie silikátů*. SNTL, Praha 1965.
- [57] Sekula F., Kupka J., Bejda J., Krajecová O., Kavečanská V.: *Banické listy*, mimo-riadne číslo 86 (1976).
- [58] Tkáčová K.: *Silikáty* 4, 321 (1976).
- [59] Bikerman J. J.: *Phys. Stat. Sol.* 10, 3 (1965).