ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2013, том 49, № 1, с. 44–61

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 539.4.015.2:541.183

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ОБЗОР*

© 2013 г. Е. Д. Щукин, В. И. Савенко, А. И. Малкин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4 E-mail: mlkn@list.ru Поступила в редакцию 22.12.2011 г.

В данном обзоре рассматриваются особенности проявления эффекта Ребиндера при повреждаемости поверхности. Излагаются общие физико-химические основы подобных поверхностных явлений (преимущественно в контактных взаимодействиях) и приводятся примеры универсальности и специфики их проявления в природе и технике, для минералов, ионных структур, металлов, катализаторов.

DOI: 10.7868/S0044185613010105

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1928 г. Петр Александрович Ребиндер (1898– 1972) наблюдал облегчение расщепления некоторых кристаллов (в т.ч. кварца, флюорита) в водных растворах поверхностно-активных веществ и объяснил обнаруженное явление как следствие понижения поверхностной энергии твердой фазы, т.е. понижения работы, затрачиваемой на формирование новых поверхностей в ходе разрушения [1]. Это было открытие адсорбционного понижения прочности (АПП) – эффекта Ребиндера.

К настоящему времени, обширный комплекс фундаментальных экспериментальных, теоретических и прикладных исследований проведен в этой области ребиндеровской школой [2–7] и рядом других научных центров [8–11]. Универсальность проявлений эффекта Ребиндера установлена для твердых тел всех типов, металлов и неметаллов, аморфных, пористых материалов. Степень проявления этого эффекта, как и сама его форма: охрупчивание, понижение прочности, вплоть до самопроизвольного диспергирования, либо пластифицирование – зависят от совокупности физико-химических условий, от химической природы контактирующих фаз, реальной дефектной структуры твердого тела, характера напряженного состояния, температуры и др. Знание этих факторов выявляет такие их сочетания, которые объясняют и позволяют предотвратить разрушительное действие среды, или же, напротив, использовать его в технологических процессах (обработка материалов, регулирование адгезии, трения и износа и др.) [3, 6, 12, 13].

В данном обзоре рассматриваются особенности проявления эффекта Ребиндера в повреждаемости поверхности: общие физико-химические основы подобных поверхностных явлений (преимущественно в контактных взаимодействиях) и примеры универсальности и специфики их проявления в природе и технике, в минералах, ионных структурах, металлах, катализаторах. Привлекая классические положения термодинамики образования зародышей [14-16] и кинетики разрушения [17], мы постоянно подчеркиваем, что именно повреждение поверхности есть предусловие зарождения и последующего развития разрушения тела, материала и потери их устойчивости. При этом мы имеем в виду, что и само повреждение поверхности – это, прежде всего его зарождение в особых условиях границы фаз, т.е. тоже своего рода гетерогенная нуклеация. Вместе с тем, развиваются представления о контактных поверхностных взаимодействиях как принципиальном факторе формирования материалов.

⁶ По материалам пленарного доклада Е.Д. Щукина на III международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва, 2008 г.

Статья посвящена авторами 70-летнему юбилею академи-ка А.Ю. Цивадзе.

2. ОБЩИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АПП

Обратимся к традиционному <u>термодинамиче-</u> <u>скому подходу</u>, следуя Гиббсу–Фольмеру–Гриффитсу [14–16]. В нашей "3-мерной" интерпретации подчеркивается, что зарождение повреждения – это поверхностное, гетерогенное явление.

Механические напряжения определяют исходную метастабильность ("пересыщение") – избыток химического потенциала, либо свободной поверхностной энергии σ . Развитие трещины размером *c* сопровождается релаксацией этого избытка свободной – упругой энергии в объеме порядка c^3 и требует затраты работы порядка $\tilde{c}^2 \sigma$.

В балансе свободной энергии системы, конкуренция положительного члена с меньшей степенью, дает максимум, определяющий критический размер трещины, – и критическое значение напряжения, т.е. прочность. Таким образом, мы приходим к гриффитсову корню из отношения свободной поверхностной энергии σ к размеру трещины - характерному для данного тела линейному параметру *с*: $P_c = (E\sigma/c)^{0.5}$. (Здесь *E* – модуль Юнга).

В отсутствие дефектов, единственная микронеднородность – это межатомные расстояния порядка нескольких ангстрем, что отвечает "теоретической прочности идеального кристалла" порядка десятка гига-паскаль. Различные дефекты могут быть описаны как $c_{3\phi\phi}$: если это размер порядка микрона, то мы имеем дело с хорошей керамикой, а если – порядка сантиметра, то – с плохим цементом. Другое необходимое обобщение – переход от упруго-хрупкого к пластичному телу; в этом случае равновесное термодинамическое значение $\sigma_{термодин}$ заменяется на работу $\sigma_{э\phi\phi}$, может быть, на порядки большую, но всегда зависящую от $\sigma_{термодин}$.

Два приближения используются здесь для оценки σ и $\Delta \sigma$. Это, с одной стороны, приближение по Гиббсу, при адсорбции, т.е. при малых концентрациях активного компонента в растворе (или парах). С другой стороны – по Дюпре, при контакте с жидкой фазой, когда приближенная количественная оценка наиболее интересна для нас в случае близкой физико-химической родственности (афинности) твердой и жидкой фаз [6, 12, 30, 31]; в последнем случае работа адгезии между ними велика (порядка половины работы когезии в объеме фазы), а межфазная энергия на границе "твердое тело – жидкость – $\sigma_{s/l}$, соответственно, мала, скажем, до 10% от поверхностной энергии твердой фазы σ_s, что предопределяет возможность понижения прочности (хрупкой прочности) втрое.



Рис. 1. Уменьшение механической прочности образцов $Mg(OH)_2$ в парах воды при различных давлениях пара p_m .

В работах [12, 26, 27] по адсорбции паров воды на тонкопористой гидроокиси магния были получены первые строгие количественные результаты. На рис. 1 показано соотношение между уменьшением механической прочности *P*_c и понижением

поверхностной энергии $-\Delta \sigma = RT \int_{0}^{p} \Gamma d \ln p_m$ тонкопористых образцов Mg(OH)₂ в парах воды при различном давлении водяного пара p_m (в координатах переменных, отвечающих уравнению Гриффитса); P_0 – прочность в сухом воздухе. Спрямление в гриффитсовых координатах независимыми путями полученных данных о понижении прочности образцов и о вызывающем это разупрочнение снижении поверхностной энергии послужило прямым экспериментальным доказательством правильности исходных термодинамических представлений П.А. Ребиндера о роли $\Delta \sigma$ в этом явлении.

По данным авторов работ [5, 7, 30], многократное понижение прочности поликристаллического хлористого калия (полярного материала) в непрерывном спектре жидкостей при переходе от гептана к диоксану и к воде полностью согласуется с ролью физико-химической родственности граничащих фаз в понижении межфазной энергии и прочности и наглядно представляет и "адсорбционные" участки графика, и приближение к 100%-й жидкой фазе (см. рис. 2). Известны возможности провоцирования землетрясения при заводнении в нефтедобыче, ползучесть соляных пластов, — вода выступает здесь как поверхностно-активная фаза.

Говоря о Δσ как определяющем факторе, мы обязательно подчеркиваем принципиальное от-



Рис. 2. Изотермы прочности *P*_с поликристаллических образцов КСІ в жидких средах различной полярности.

личие эффекта Ребиндера от коррозии и растворения в агрессивной среде. Среда, сама по себе, в рассматриваемых случаях, не разрушает: она лишь помогает приложенным напряжениям [4, 6]. (Далее пойдет речь и о кинетике в проявлениях эффекта Ребиндера, о зависимости от температуры и времени, предопределяющей долговечность материала).

В традиционном термодинамическом подходе к закономерностям и механизмам эффекта Ребиндера как влияния среды на механические параметры <u>тела, материала</u>, не всегда достаточно ощущается, что это же самое относится к <u>поверхности</u> как особой двухмерной фазе, к ее повреждаемости, устойчивости, разрушению.

3. ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Обратимся собственно к повреждаемости поверхности. Она может быть существенна во всех процессах износа, истирания в природе и в технике: при окатывании песчинок в пустыне и гравия на берегу, формирование вредоносных высокодисперсных пылей в шахтах, при взрывах, при износе подшипников и других деталей в машинах и механизмах. Износ поверхностных слоев материала также наблюдается при работе и алмазного инструмента, и наших зубов. Пыль повреждает поверхность автомашины, оптического стекла, роговицы глаза, и т.д.

Соответственно, в промышленности используются многочисленные методы защиты металлических и других поверхностей в условиях трения, прокатки, волочения – такие, как применение жидких и твердых (графит) смазок и покрытий, наряду с физико-химическим пластифицированием поверхностного слоя материала. С другой стороны, природой даны совершеннейшие смазки в наших суставах — слюна, слеза, синовинальная жидкость и т.д.

В то же время, практически всегда, разрушение тела инициируется именно повреждением поверхности. Чрезвычайно общий и определяющий фактор заключается в том, что повреждение поверхности, его зарождение и развитие служат предпосылкой и началом разрушения и потери устойчивости твердого тела. Именно физико-химико-механические свойства поверхности, ее устойчивость и повреждаемость оказываются наиболее уязвимыми для окружающей среды: здесь имеют место и избыток свободной энергии (не полностью компенсированные связи) как вклад в работу разрушения, и доступность активным компонентам среды.

Мы придаем особое значение исследованиям повреждения поверхности, связанным с раскрытием закономерностей и механизмов разрушения и потери устойчивости твердого тела как при общем физико — механическом подходе (учитывая фактор концентрации напряжений в зоне контакта и пр.), так и особенно в аспекте эффекта Ребиндера. Приведем некоторые результаты из наших работ, выполненных в этом направлении [22, 32–35].

Индентирование и микроиндентирование кристаллической поверхности (т.е. распространение методов Бриннеля, Герца и пр. на тонкий приповерхностный слой) в сочетании с травлением дислокаций раскрывают дислокационный механизм пластической деформации в контакте и позволяют дифференцировать поведение краевых и винтовых дислокаций в поверхностном слое (см. рис. 3). При "прорезании" поверхности монокристалла дислокационными полупетлями их винтовые компоненты порождают новые ячейки поверхности, т.е. совершают работу порядка $b^2 \sigma$ на ячейку. Тогда как для краевых дислокаций это не имеет места. Из-за такой разницы пробеги винтовых дислокаций намного короче. чем краевых. Поэтому адсорбшия из окружающей среды активных молекул не влияет существенно на полвижность краевых дислокаций. но может способствовать ускоренному перемешению винтовых (например, благодаря адсорбшии воды на поверхности кристаллов хлористого натрия), или же, наоборот, тормозит их в случае кинетически необратимой адсорбции (привитая полимеризация стирола на фториде лития и др.). Тем самым, предоставляется новый метод наблюдения и количественной оценки влияния адсорбшии и величины $\Delta \sigma$ на облегчение зарождения и перемещения приповерхностных дислокаций, и, наоборот, роли хемосорбции и защиты поверхности в затруднении зарождения и движения дислокаций.

Микроиндентирование поверхности



Рис. 3. Микроиндентирование поверхности кубического ионного монокристалла.

Приведем несложную схему приложения термодинамического подхода по Гиббсу—Фольмеру—Гриффитсу к известной задаче Герца. Эта схема может послужить иллюстрацией подхода к общности и специфике зарождения дефекта и в объеме тела, и в его поверхностном слое. (Здесь уместно отметить, что публикация М. Фольмера [15] о термодинамической устойчивости в микрогетерогенной системе, находящейся вблизи критической температуры, инициировала ряд исследований самопроизвольного диспергирования [2, 28, 29, 36, 37].)

Путем громоздкого интегрирования, - или просто используя теорию размерностей для некоторых средних величин, - можно найти, в пределах порядка величины, и даже лучше, с точностью до безразмерного множителя порядка 1, работу упругого деформирования при индентировании внесенный запас свободной энергии, например, как функцию измеряемого радиуса а лунки. Действительно, поскольку общее решение задачи Герца в первом приближении имеет вид: $a \approx (FR/E)^{1/3}$, $h \approx (F^2/E^2R)^{1/3}$, (соответствующие обозначения приведены на рис. 4; Е – модуль Юнга), а средние значения механической деформации $\varepsilon \approx h/a$ и напряжения в контакте $P \approx E \varepsilon \approx F/\pi a^2 \approx (F E^2/R^2)^{1/3}$, то для работы упругой деформации имеем: $W_{el} = \int Fdh \approx Fh \approx (F^5/E^2R)^{1/3} \approx a^5 E/R^2.$

Таким образом, избыточный запас энергии при внедрении сферического индентора в материал пропорционален *a*⁵.

Если при микроиндентировании образца под его поверхностью возникает дислокационная полупетля с вектором Бюргерса b, параллельным поверхности, т.е. с краевой компонентой (см. рис. 4а), с линейным натяжением $K \approx kb^2 E$,





b-вектор Бюргерса

Рис. 4. Задача Герца в простом приближении.

(k < 1), и длиной $\ell_e \approx na$, ((n > 1)), то изменение ΔF свободной энергии системы будет равно $\Delta F \approx W_{disl} - W_{el} \approx \approx kb^2 Ena - a^5 ER^2$.

Условие $(\partial \Delta F/\partial a) = 0$ дает критические значения параметров задачи: $a_c = (Rb)^{1/2}; h_c \approx b; \varepsilon_c \approx$



Рис. 5 Иитегральные (вероятностные) функции распределения расстояний, пройденных лидирующими винтовыми (l_s) и краевыми (l_e) дислокациями в лучах розеток, созданных при микроиндентировании монокристаллов NaCl в сухом гептане (1) и во влажном вздухе (2); нагрузка на индентор 0.03 Н. По оси ординат отложен вероятностный (спрямляющий) масштаб.

≈ $h_c/a_c \approx (b/R)^{1/2}$; $P_c \approx (b/R)^{1/2}E$, $F_c = b^{3/2}R^{1/2}E$. При этом высота энергетического барьера $W_c \approx F_c h_c \approx$ ≈ $b^{5/2}R^{1/2}E$. Для R = 25 мкм, $E = 8 \times 10^{11}$ Па и b == 30 нм имеем: $a_c \approx 0.1$ мкм; $\varepsilon_c \approx 0.004$; $P_c \approx 3 \times$ × 10^8 Па; $F_c \approx 3 \times 10^{-6}$ Н; и $W_c \approx 10^{-13}$ Дж.

Если же вектор Бюргерса пересекает поверхность (см. рис. 4б), то имеются две винтовые компоненты, и на поверхности образуется единичная ступенька длиной $\ell_s \approx ma \ (m > 1)$, требующая дополнительной работы $W_s \approx bma\sigma$. В этом случае $W_c \approx W_{disl} + W_s$ и F_c возрастает: винтовые дислокации оказываются менее подвижными. В свою

Повреждаемость поверхности. Микроцарапание

Самые первые повреждения при очень малой нагрузке на индентор – это появление дислокаций; оно означает, на анно-уровне, переход от упругого контакта к пластическому.

Увеличение нагрузки на движущийся индентор приводит к развитию зоны пластических деформаци, которую окружает область высокой плотности дислокаций. При дальнейшем увеличении нагрузки восникают микротрещины



Лислокации роста

Рис. 6. Повреждаемость поверхности монокристаллов фторида лития при микроцарапании.

очередь, адсорбция из окружающей образец среды, понижая значение величины σ , снижает силу F_c , тем самым увеличивая подвижность винтовых дислокаций.

Таким образом, работа, требуемая для создания под индентором дислокационной полупетли (рис. 4a, б), пропорциональна в данной схеме a^1 , и не зависит от величины σ для краевой компоненты, тогда как для винтовой компоненты — зависит от значения σ . Конкуренция двух членов в выражении для свободной энергии: положительного с меньшей степенью переменного параметра *a* и отрицательного — с большей степенью (т.е. в соответствии с принципами теории зарождения новой фазы по Гиббсу—Фольмеру) дает критический размер и лунки, и петли, и усилия на индентор, — в согласии с экспериментом.

Прецизионные данные работ [22, 33] (см. рис. 5) показывают очевидное различие в интегральных функциях распределения пробегов (ведущих) краевых и винтовых дислокаций в ионном кристалле, при адсорбции паров воды и в неполярной среде. Характерно, что это различие выражено лишь при малых усилиях, т.е. в тонком приповерхностном слое.

Еще более информативен метод микро- и ультрамикросклерометрии (царапания), получивший развитие в работах [34, 38]. С увеличением нагрузки на движущийся индентор здесь можно наблюдать переход от обратимого упругого контакта к появлению в приповерхностном слое первых наноскопических повреждений — индивидуально расположенных дислокаций, и далее — к формированию пластической зоны, а затем и к



Рис. 7. Влияние контактного давления и граничных условий на поверхности образцов на линейную плотность микротрещин п вдоль трассы индентора для монокристаллов фторида лития (а) и на вероятность пластической деформации на трассах индентора для монокристаллов молибдена (б).

зарождению отдельных микротрещин вдоль трасс индентора (рис. 6).

Количественное сопоставление особенно выразительно при анализе функций повреждаемости поверхностного слоя — вероятностей появления при его деформировании микропластических зон, либо микротрещин (рис. 7). Здесь обнаруживается и резкое облегчение повреждаемости — под влиянием воды (или адсорбции влаги), по сравнению с сухим углеводородом, — и защитное действие адсорбции — хемосорбции октадециламина. Без преувеличения можно сказать, что в этом скромном рисунке заложены физико-химические основы применения активных присадок в маслах и смазках в узлах трения машин и приборов.

4. УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ПРОЯВЛЕНИЯ АПП В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ВСЕХ ТИПОВ

При переходе к изложению этой темы мы должны снова подчеркнуть, что практически всегда именно повреждение поверхности (сопряженное с локальной адгезией в контактной зоне) служит предусловием и началом разрушения и потери устойчивости для всех типов твердых тел и материалов: с ионным, ковалентным, молекулярным строением, металлов, аморфных, сплошных и пористых материалов и т.д. В свою очередь, устойчивость или, наоборот, повреждаемость любой поверхности наиболее чувствительны к воздействию со стороны активных сред. Это относится ко всем процессам износа и истираемости в природе и технике, работе всех узлов трения, — и к обкатыванию песка в дюнах или гальки в морской воде, — и к разрушению и потере устойчивости строительных материалов, цементов и бетонов, в пролетах мостов, несущих балках перекрытий, в захоронениях радиоактивных отходов, и т.д.

И, вместе с тем, имеется весьма глубокая заинтересованность в эффективности процессов разрушения миллионов и миллиардов тонн материала: при помоле компонентов цемента и клинкера, при измельчении руд и минералов для флотации, при разрушении старых строений; в дорожном строительстве, при проходке тоннелей, бурении, особенно в твердых скальных породах, и при обработке стекла и т.д. Эти многочисленные процессы протекают преимущественно, во влажных условиях (с участием водной среды), с добавками соответствующих поверхностно-активных веществ.

Заметим в скобках, что вопросы охраны среды от загрязнений, сами по себе, не входят в содержание этого сообщения. Тем не менее, все исследователи, работающие в разных сферах, должны быть ответственны за экологическую чистоту развиваемых методов и рекомендаций. Конечно же,



Рис. 8. Вероятность хрупкого повреждения поверхности плавленого кварца по результатам опытов с микроцарапанием при малых нагрузках на индентор F в водных растворах ПАВ. Пояснения обозначений даны в тексте.

в любой из вышеупомянутых областей без применения ПАВ невозможно обойтись. Речь здесь идет о массовых, открытых в смысле стоков, процессах. И одна из важнейших задач исследователей — активно участвовать и в совершенствовании характеристик массовых ПАВ, особенно — их биоразлагаемости, и в оптимизации технологий применения [28, 39, 40].

С точки зрения механических свойств и массовой распространенности материала в природе и технике, один из важнейших объектов – песчаник, кварциты и собственно кварц. На рис.8 приведены результаты исследований вероятности $R = \ell / \ell_{0}$ хрупкого повреждения поверхности плавленого кварца при микроцарапании образцов при относительно малых нагрузках на индентор F. Здесь *R* – есть отношение суммарной длины трассы индентора, заполненной трещинами l, к общей длине трассы l_0 . Испытания проводились при помещении образцов в водные растворы (рН 6.4) цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) с различными концентрациями: 1.25 × 10⁻³ М/л (1), 1.25 × 10^{-4} М/л (2), 1.25×10^{-5} М/л (3) и $1.25 \times \times 10^{-6}$ М/л (4) Интегральные функции распределения повреждаемости поверхности кварца при микроцарапа-



Рис. 9. Вероятность хрупкого повреждения поверхности плавленого кварца по результатам опытов с микроцарапанием при малых нагрузках на индентор F в водных растворах электролитов. Пояснения обозначений даны в тексте.

нии (частота появления трещин в зависимости от нагрузки и характера среды) полностью подтверждают роль катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида в усилении повреждаемости поверхности [22, 32, 34, 41, 42].

Не менее интересна зависимость повреждаемости поверхности кварца от значений pH среды, т.е. электрокапиллярный эффект, когда в точке нулевого заряда величина σ — максимальна, и повреждаемость (а, значит, и обрабатываемость) — минимальна. В качестве иллюстрации на рис. 9 приведены зависимости вероятности хрупкого повреждения $R = \ell/\ell_0$ поверхности плавленого кварца по результатам опытов с микроцарапанием образцов в водных растворах 10⁻³ M KCl при различных значениях pH: 12.45 (1), 8.81 (2), 2.65 (3) и 1.45 (4) в зависимости от нагрузки на индентор *F*.

Пример практического применения полученных результатов приведен в табл. 1: по данным акад. Е.И. Шемякина и сотр., водные растворы ПАВ могут на 10% и боле снизить прочность образцов песчаников, полученных из различных угольных бассейнов. В качестве характеристики прочности в данном случае были использованы

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов песчаника

Угольный бассейн	K _{1c}				
	В воде	В растворах ПАВ			
		Неионных.	Анионных.	Катионных	
Донецк	0.54	0.37	0.41	0.48	
Воркута	1.05	0.61	0.58	1.47	
Кузбасс	1.10	0.85	0.80	1.04	

критические значения коэффициента интенсивности напряжений K_{1c}.

Конечно, проблемы технологической реализации применения ПАВ всегда непросты. (Здесь следует упомянуть о первой постановке и решении этих проблем в книге П.А. Ребиндера с сотр. [13]). Однако применение растворов ПАВ в качестве технологических жидкостей при добыче полезных ископаемых почти всегда оправдано. Ведь всего лишь 1% экономии в таких массовых технологиях — это очень много.

Закономерности "подобные, но обратные" по сравнению с проявлениями эффекта адсорбционного понижения прочности (АПП) на ионных кристаллах, т.е. полярных, гидрофильных поверхностях, наблюдаются и для различных неполярных молекулярных тел, с их гидрофобной поверхностью, под влиянием неполярных веществ в фазе пара или жидкости [12, 28]. Так, по данным А.Н. Тынного и сотр., измерения прочности (а также времени до разрушения) двух общеизвестных полимеров: гидрофобного полиэтилена и сравнительно гидрофильного полиметилметакрилата в ряду спиртов C_nH_{2n + 1}OH, обнаружили значительное понижение прочности полиэтилена в октаноле и отсутствие влияния метанола, тогда как для полиметилметакрилата воздействие спиртов имеет обратное направление.

Неполярные материалы трубопроводов, несущих топливо и смазку, даже "самый химически инертный политетрафторэтилен", могут испытывать АПП, в частности, в ходе циклической усталости.

Изложенный подход к термодинамическим основам влияния среды на повреждаемость поверхности и всего тела имеет общий характер. Ограниченные рамками данного обзора, переходя к <u>металлам</u>, мы вынуждены выделить лишь несколько результатов в этом огромном комплексе исследований [4, 6, 9, 11, 12, 35, 43].

Работы с жидко-металлическим охрупчиванием (ЖМО) подчеркивают адсорбционный, обратимый физико-химический характер эффекта: необходимость сочетания — одновременности влияния среды, адсорбции — и механических напряжений, т.е. метастабильности системы. Вместе с тем, и здесь выясняется первичная роль повреждения поверхности, внешней, либо внутренних (кстати, идеальные нитевидные кристаллы могут быть не подвержены влиянию среды).

Физико-химическая родственность двух металлов (скажем, А – твердого и В – жидкого), предопределяющая малые значения межфазной энергии, находит свое проявление в их энергии смешения, преимущественно положительной и малой, что исключает как сильное, так и очень слабое химическое взаимодействие. В табл. 2, представлены вычисленные, по данным В.С. Ющенко, значения

Таблица 2. Значения энтальпии смешения (H_m) и межфазной энергии (σ_{12}) для некоторых пар твердых и жидких металлов

Гвердый ме- талл —жид- кий металл	H _m , eV	$\sigma_{12}, mJ/m^2$	Эффект ЖМО
Al-Zn	0.16	60	+
Co-Bi	0.01	110	+
Cu-Bi	0.17	220	+
Mo-Au	0.74	580	+
Mo-Hg	3.14	1980	_
Nb-Sn	0.22	240	+
Nb-Cd	2.57	1470	_
Ti-Cd	0.28	260	+
Ti–Ga	-1.79	(860)	—
Ti–Hg	0.06	140	+
Ti–Pb	-2.73	(1380)	—
W–Hg	3.75	2380	
W–Pb	0.39	420	
Zn–Ga	0.04	110	+
Zn–Sn	0.08	150	+
Zr–Bi	0.94	500	+

энтальпии смешения H_m и межфазной энергии σ_{12} для некоторых пар жидких и твердых металлов, а также данные по эффекту жидкометаллического охрупчивания – ЖМО. Знаком (+) обозначено наличие эффекта, знаком (–) его отсутствие. Соответственно, бинарные диаграммы А-В имеют чаще всего простую эвтектическую форму, с умеренной растворимостью в твердых фазах. Такой подход предсказал некоторые случаи АПП; он может быть полезным в объяснении и предотвращении разрушительных проявлений эффекта АПП [6, 12, 31, 44].

Особенно хотелось бы отметить здесь следующее. В работе [6], была высказана мысль, что на молекулярном уровне облегчение разрушения в активной среде - это не непосредственное облегчение разрывов связей Т-Т, а замена Т-Т на Т-Ж, с последующей перестройкой уже связей Ж-Ж. На рис. 10 представлена схема поведения жидкой фазы в вершине трещины. Здесь ломаная линия АСВ изображает границы трещины. Разумеется, в сплошном твердом теле межатомные связи полностью скомпенсированы. Подвижность атомов на любых виртуальных границах в кристалле ограничена тепловыми колебаниями, как и во всем его объеме. Если же в области АСВ присутствуют атомы жидкости, родственной данному твердому телу, то сдвиговая деформация в этой жидкой среде не требует заметных сил, и ее атомы обладают миграционной подвижностью. Это и обеспечива-



Рис. 10. Схематическое представление поведения жидкой фазы в вершине трещины.

ет проникновение активных атомов в вершину трещины, компенсацию обнажающихся связей и рост трещины.

Благодаря эффективному приложению методов молекулярной динамики (МД) к моделированию металла, и благодаря приоритетным и разносторонним работам В.С. Ющенко, осуществлена возможность реального воспроизведения молекулярного механизма жидко-металлического охрупчивания, и в целом - эффекта Ребиндера [12, 20]. На рис. 11 изображен результат молекулярно-динамического моделирования деформации и разрушения двумерного молекулярного кристалла. На левом рисунке (а) изображен процесс пластической деформации под действием приложенных напряжений и образование дислокации А-В при высокой температуре (верхняя часть рисунка), а также хрупкая трещина, возникшая при низкой температуре (нижняя часть). На правом рисунке (б) показано зарождение трещины под влиянием поверхностно-активных атомов при высокой температуре. Стрелками показано направление приложенных сил.



Рис. 11. Молекулярная динамика деформирования и разрушения двумерного кристалла.

Результаты МД-экспериментов убедительно иллюстрируют следующее: пока имеется лишь монослой активного компонента (результат диффузии в поле напряжений), он – монослой – это всего лишь хороший клей. Только проникновение второго, третьего и т.д. монослоев, т.е. переход к жидкой фазе, обеспечивает формирование и продвижение трещины. (Нам известен пример одной очень дорогой и безуспешной попытки изучения природы ЖМО с применением *ab initio* расчетов к монослою Ga в идеальной решетке Al. Разумеется, могла наблюдаться лишь сильная адгезия.)

При таком подходе возникает вопрос: какую роль при этом играет величина $\Delta \sigma$? Здесь нет противоречий. Это – использование описания разных сторон одного и того же фактора: родственности твердой и жидкой фаз, лиофильности, т.е. высокой адгезии между ними $W_{\rm TW}$, или, что то же, низкой σ_{ТЖ} (малого избытка свободной энергии, определяющего запас работоспособности материала на межфазной границе). При этом галлий действительно драматически разрушает алюминий потому, что в системе имеет место лиофильность компонент. То же самое говорит термоди-<u>намика</u> и о твердофазной границе T₁-T₂, - но при обычных условиях в твердых фазах не обеспечивается кинетика – распространение активного компонента и, соответственно, трещины.

Таким образом, и для металлов сохраняется общий подход к первопричинам разрушения материала как зарождения и развития повреждений поверхности и потеря ею устойчивости, со своей спецификой в каждом конкретном случае [6, 12, 45].

Хорошо известны примеры аварий и катастроф, вызванных эффектом ЖМО: при использовании жидких металлов как теплоносителей в ядерной технологии, в результате расплавления антифрикционных сплавов в подшипниках железнодорожных вагонов, из-за накопления ртути



Рис. 12. Схема устройства (слева) и результаты экспериментов по влиянию активной среды на скорость сверления высокотвердой стали (справа).

в днище корпуса самолета, вследствие расплавления антикоррозионных металлических покрытий, в процессе пайки механически напряженного металла, и т.д.

Вместе с тем, возможны и полезные применения ЖМО, и прежде всего в процессах механической обработке особо твердых материалов, как это было установлено в работах [6, 12, 23, 43, 45]. На рис. 12 приведены схема и результаты применения ЖМО для сверления высокотвердой стали. Результаты экспериментов свидетельствуют о многократном повышении скорости сверления высокотвердой стали в расплавах, содержащих поверхностно-активные металлические добавки.

Другая приоритетная находка в данных работах – это электро-хемо-механическая обработка (ЭХМО) с использованием ЖМО в отсутствие жидкометаллической фазы – при катодном восстановлении активных ионов на обрабатываемой (шлифуемой) в растворах соответствующих электролитов поверхности. На рис. 13 приведена схема опытов по электро-хемо-механической обработке особо твердых металлических материалов. На схеме обозначены следующие ее элементы: образец (1), электролит (2), нагрузка (3), абразивный инструмент (4), поверхность обрабатываемого образца (5), источник тока (6), мотор (7), анод (8).

Наряду с этим, часто используются и некоторые другие, более "мягкие" адсорбционные эффекты на металлах, — в отсутствие существенного разрушающего действия, но исключительно важные по масштабам применения, например, для пластифицирования приповерхностных слоев, или при защите контактирующих поверхностей от повреждения и от сцепления ("холодного сва-



Рис. 13. Схема опытов по электро-хемо-механической обработке особо твердых металлических материалов. Пояснения обозначений – в тексте.



Рис. 14. Электрокапиллярный эффект.



Рис. 15. Скорость пластической деформации монокристаллов свинца при различных граничных условиях на поверхности образцов.

ривания"). Такая защита осуществляется, благодаря поверхностно-активным присадкам во многих маслах, смазках, смазочно-охлаждающих жидкостях, применяемых во всех узлах трения и износа, в процессах обработки резанием и давлением и т.п. [3, 6, 12, 32, 41, 42].

Необходимо также обратиться и к так называемым электрокапиллярным эффектам: влиянию электрического потенциала φ поверхности металла на его пластическое течение. Это явление заключается в <u>пластифицировании</u> металлических материалов в результате понижения свободной поверхностной энергии σ образцов при отклонении потенциала поляризации φ , симметрично в обе стороны от точки нулевого заряда φ_0 [22, 28, 34]. На рис. 14 в качестве примера приведены графики зависимостей скорости пластической деформации $\partial \varepsilon / \partial t$ для монокристаллов свинца в зависимости от потенциала поляризации φ в 0.01N растворах NaF, NaCl и NaBr. Соответствующие кривые обнаруживают минимумы скорости ползучести свинца при потенциалах нулевого заряда ϕ_0 для разных анионов.

Интересно провести сравнение (в функции от механического напряжения) пластифицирующего влияния поляризации с таким же по величине (20%), но упрочняющим влиянием тонкой поликристаллической пленки цинка на тех же монокристаллах свинца. На рис. 15 приведены зависимости скорости пластической деформации свинцовых образцов в начальной зоне ползучести как функции приложенного напряжения *P* при различных условиях испытаний:

а) — в растворе H_2SO_4 при потенциале нулевого зарада $\phi_0 = -0.70$ V (1) и при значении $\phi = -0.87$ V (2):

b) — на воздухе, для образцов с чистой неокисленной поверхностью (1), и для образцов, покрытых пленкой цинка (2) толщиной 0.5 мкм.

Эти опыты имеют принципиальное значение для обоснования представлений о поверхностном пластифицировании как увеличении подвижности дислокаций в приповерхностном слое.

"Макроскопически" – континуально и строго количественно эти представления нашли свое место при построении модели контактной зоны между телом и инструментом (рис. 16), а также в численных расчетах влияния пластифицированного (либо упрочненного) поверхностного слоя на перераспределение напряжений и на поведение всего обрабатываемого давлением материала, например, при прокатке. На рис. 17 в качестве примера приведены результаты выполненного авторами работы [46] расчета напряжений при прокатке алюминиевой фольги с начальной толщиной H_{en} = 60 мкм, с величиной предела текучести в объеме (τ_{s1}) и в поверхностном слое (τ_{s2}). Коэффициент трения между валками и материалом равен 0.18; отношение $H_{en}/H_{ex} = 3$. Показаны функции распределения давления на валки P_{θ} и эпюры главных (горизонтальных) напряжений σ₁ и σ_2 во внутреннем и внешнем слоях, соответственно, в контактной зоне как отношение к величине τ_{s1} для двух случаев: *a*, *b* – прокатка адсорбционно-упрочненного ($\sigma_{s2} = 2\sigma_{s1}$) и *c*, *d* – адсорбционно-пластифицированного материала $(\tau_{s2} = 1/2\tau_{s1})$. Графики *b*, *c* отвечают решению задачи для так называемой "быстрой" прокатки, графики *a*, *d* – для задачи о "медленной" прокатке.

Схемам таких расчетов, обнаруживающим заметные изменения в распределении напряжений в неоднородном по толщине, поверхностно-модифицированном обрабатываемом материале, отвечают реальные производственные технологические процессы.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ



Рис. 16. Схема контактной зоны в процессе микроцарапания (верхний рис.) и при прокатке (нижний рис.).

В соответствии с представлениями, ранее развитыми авторами работы [3], тончайший пластифицированный поверхностный слой является самой высокоэффективной смазкой, не вытесняемой из контакта при любых давлениях, в отличие от неполярного масла. Так, например, волочение алюминия всухую (и то же - в инактивной по отношению к металлу углеводородной смазке) ведет к быстрому наклепу и обрыву (рис. 18, кривая I) [3, 4]. По мере увеличения добавки октанола (умеренно активного ПАВ) – наступает многократное облегчение процесса. На рис. 18 также представлены зависимости касательные напряжения волочения τ как функции деформации ε для различных концентраций октилового спирта в октане: *1* – чистый (100%) октан; *2* – 0.25% раствор октилового спирта в октане; 3 - 0.5% раствор; 4 - 3%раствор; 5-5% раствор; 6-10% раствор; 7-18% раствор; 8 – 25% раствор; 9 – чистый (100%) октиловый спирт.

5. РОЛЬ СРЕДЫ В КОНТАКТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

Далее в обзоре необходимо остановиться также на контактных взаимодействиях частиц дисперсных фаз, — с точки зрения роли взаимного повреждения поверхностей, сцепления и устойчивости межфазных адсорбционных слоев в зоне контакта. Эти фундаментальные исследования частично представлены в работах [21, 24, 25, 35, 47, 48].

Разработанная нами методика измерения малых усилий поджима и отрыва частиц с помощью магнитоэлектрического прибора в качестве высокочувствительного ультра-динамометра была предложена Н.В. Перцовым и использовалась в разных вариантах А.М. Парфеновой и А.И. Бессоновым. Она позволила проводить, следуя теории авторов работы [49], прецизионные количественные измерения свободной энергии взаимодействия (адгезии, сцепления) F в непосредственных коагуляционных контактах между молекулярногладкими сферическими частицами разной природы. На рис. 19 показана принципиальная схема прибора для измерения сил сцепления между частицами. Свободная энергия взаимодействия (сцепления) $F = F(h_0)$ в равновесном контакте между двумя сферическими частицами с радиусом R, отстоящими друг от друга на межатомном расстоянии h_0 , при силе отрыва p_1 составляет $F(h_0) = p_1(h_0) / \pi R$. Если контакт "совершенен", т.е. на его поверхности отсутствуют следы среды, то $(1/2)F \approx \sigma_{solid}$.

В таблице 3 приведены данные для крайних случаев полной лиофобности (т.е. несмачиваемости благодаря радикальному физико-химическому различию в поверхностных свойствах твердой фазы и контактирующей с ней жидкой среды, когда наблюдается максимальное сцепление твердофазных частиц) и лиофильности (сходства в поверхностных свойствах твердой и жидкой фаз, при исчезающее малом взаимодействии). Этот интервал энергии и сил, охватывающий 3–4 порядка вели-



Рис. 17. Расчет напряжений при прокатке тонких фольг.

чины, может быть перекрыт, и притом непрерывно — в жидких смесях различной полярности, и, что особенно важно для широких технологических приложений, в растворах ПАВ [24, 26, 47].

Следует иметь ввиду, что в таблице 3 приведены результаты для неспецифической ("слабой") адсорбции, когда адсорбционные слои могут обратимо поступать в зазор и вытесняться. При "сильной" адсорбции, хемосорбции, межфазные слои могут обнаруживать механическое сопротивление, прочность. При упругом контакте поверхностей это четко проявляется в увеличении сцепления при прорыве слоя. В случае деформируемых тел повреждение такого защитного слоя ведет к взаимной пластической деформации и локальному срастанию поверхностей, т.е. к формированию фазового микроконтакта (рис. 20). Это явление определяет, в частности, один из механизмов износа в узлах трения при их работе в режиме "схватывания", и одновременно открывает пути защиты поверхностей соответствующих контактных пар [3, 24, 25, 32, 41, 42].



Рис. 18. Волочение алюминиевых образцов.



Рис. 19. Прибор для измерения сил сцепления между частицами.

Гистограммы (рис. 20) показывают такой переход для монокристаллов хлористого серебра, подобного по своим пластическим свойствам металлу: от слабого коагуляционного контакта ко многократно более прочному фазовому. В этом случае имеет место скачкообразный — барьерный переход. На приведенных гистограммах по вертикальной оси представлена вероятность ρ наблюдения и тех, и других, в зависимости от приложенного усилия (в надписях справа возле рядов) — усилия поджима *f* при формировании контакта, а по горизонтали даны значения усилия отрыва p_1 , т.е. прочность контактов, в логарифмическом масштабе. Слева — данные на воздухе: поверхности образцов беззащитны (*I*). Остальные — с пленкой октадециламина, образовавшейся на образцах после испарения растворителя на воздухе (*II*), а также после выдержки в соответствующем растворе (*III*). Самый правый случай отвечает формированию в воде (не быстрому, — лишь диффузионным переносом) весьма совершенного монослоя ОДА (*IV*). Такой хемосорбированный монослой на порядки величины укрепляет защиту поверхностей от сцепления и повреждений [26, 28].

Вышеупомянутые исследования находят важное применение не только в физико-химической теории, но во многих областях современного материаловедения, а также при решении многочисленных прикладных и технических задач. Так, обратимые коагуляционные контакты и физико-химическое влияние среды на их формирование и разрушение ответственны за реологические свойства, устойчивость, подвижность дисперсных систем: лавин и селей, грунтов и почв, волокнистых масс в бумажной промышленности (включая потребление и очистку воды) [47], всевозможных стоков, промывочных жидкостей при бурении и цементировании скважин и т.д.

Не менее важны и распространены физикохимические процессы превращения коагуляционных контактов (т.е. по сути – простого соприкосновения микрочастиц) во много раз более прочные фазовые контакты, как при взаимном

Таблица 3. Экспериментальные значения свободной энергии взаимодействия (когезии) $1/2F = p_1/2\pi R$, эрг/см² (мДж/м²) в "предельных случаях" лиофильности и лиофобности

Среда Частицы	воздух	гептан	вода
стекло	(~40)	25	0.01*
метилированное стекло	22^{+}	≈0.01**	40
фторированное стекло	28	5 ^x	50

⁺22 erg/cm² ≈ σ^d ≈ $\sigma_{(\text{углеводород})}$.

^хсм. гл. 4.2.

 $F \sim 0.01^*$ — полная гидрофильность.

F~0.01** – полная олеофильность.

Остальные случаи – лиофобность.

повреждении и деформации (в уже упомянутых опытах с AgCl), так и при спекании, изотермическом переносе массы (например, при слеживании минеральных удобрений), при золь–гель переходах (скажем, в производстве алюмосиликатных катализаторов), гидратационном твердении и пр. [21, 28, 50–53].

Вообще, такое превращение — это необходимое условие преобразования дисперсной системы в материал. Как правило, оно включает барьерный процесс зарождения новой фазы при определенных критических условиях (пересыщении, избытке химического потенциала Δµ). Характер-



Рис. 20. Гистограммы распределения прочности *p*₁ контактов, возникших между кристаллами AgCl при их поджатии друг к другу в разных средах. Пояснения обозначений в тексте.



Рис. 21. Схема понижения прочности межатомных связей в твердом теле при диссоциативной адсорбции.

ным примером могут служить исследованные нами условия срастания частиц новой фазы при гидратационном твердении минеральных вяжущих (гипс, цемент, бетон): это - флуктуационное возникновение зародышевых мостиков (размером ~1 нм), при необходимом сочетании пересыщения в среде, времени и поджимающего усилия [21]. В связи с быстрым ростом интереса к наноматериалам и нанотехнологиям, можно отметить здесь, что самая важная, крупномасштабная (миллиарды тонн) и самая древняя (пример – купол Пантеона в Риме) нанотехнология – это гидратационное твердение цементов.

Вся суть формирования высокодисперсной коллоидной фазы (нанофазы) заключается, в соответствии с классическим учением Гиббса-Фольмера, в преодолении потенциального барьера – достижении критического значения работы зародышеобразования [14, 15, 28] (ср. выше о зарождении трещины и дислокации). При этом критический размер зародыша (достижимая дисперсность) составляет $r_c = 2\sigma V_m / \Delta \mu$, т.е. обратно пропорционален избытку химического потенциала $\Delta \mu$; здесь σ – межфазная свободная энергия, *V_m* – молярный объем новой фазы. В зависимости от конкретной системы, величина |Дµ| определяется избытком давления (при конденсации паров), переохлаждением (при кристаллизации из расплава), либо пересыщением (в широком спектре различных реакций в жидкой фазе). Поскольку в конденсированной фазе $\Delta \mu \approx V_m \Delta p$, и Δp – это лапласово (капиллярное) давление p_{σ} , приходим к очень наглядной иллюстрации своеобразности нанофазы попросту как высокого значения p_{σ} = $= |\Delta \mu| / V_m = 2\sigma V_m / r_c V_m = 2\sigma / r_c$. Повышенный химический потенциал в условиях метастабильности малых коллоидных (нано-) частиц проявляется в изменении растворимости, или давления пара (по Оствальду-Кельвину) и других термодинамических параметров, в изменениях электрических характеристик полупроводников, и т.д. (в целом, можно сказать, в повышенной активности).

Необходимо также отметить, что облегчение формирования частиц новой фазы достигается

при наличии или внесении в исходную среду соответствующих зародышей, т.е. в гетерогенности термодинамических характеристик среды, например, в промышленности – в технологии получения двуокиси титана, – и в природе – в колоссальных атмосферных явлениях.

6. МЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ

Наконец, коротко упомянем об интересной области, которой были посвящены десятилетия нашей работы, проводившейся в эффективном взаимодействии с промышленностью. Эта область – исследования <u>прочности и долговечности катализаторов</u>, и особенно – их истираемости в движущемся слое [27, 54, 55].

Очевидно, что катализаторы обречены на износ, ибо их назначение — работа в условиях сочетания адсорбции (хемосорбции) и значительных механических напряжений. Приведем иллюстрацию работы железного катализатора при синтезе аммиака. На рис. 21 показана схема, иллюстрирующая одновременное понижение прочности межатомных связей в твердом теле, (например, в железе) и в молекуле среды (H_2) в результате их взаимного влияния при диссоциативной адсорбции (а, б), и вызываемое этим влиянием инициирование разрушения данного материала под действием приложенных сил (в). Очевидно, что диссоциативная адсорбция ослабляет связи как в молекулах адсорбата, так и материале адсорбента.

Следуя Журкову [17], элементарный акт разрушения — разрыва отдельной связи в элементарной ячейке b^3 можно представить как преодоление барьера *U* за счет работы *w* и влияния температурно-временного фактора *q*: U = w + q. Барьер *U* можно оценить здесь как величину энергии сцепления, сосредоточенной в элементарном объеме b^3 : $U \approx Eb^3 \approx \sigma b^2 \approx (E\sigma/b)^{1/2}b^3$ (очевидно, в вакууме $\sigma/b \approx E$). Здесь по-прежнему *E* –модуль упругости, σ – поверхностная энергия.

Работа w по порядку величины равна $w \approx pb^{3}(c/b)^{n} = pV$. Здесь $(c/b)^{n} - фактор концентра-$



Рис. 22. Зависимости долговечности образцов $t_{\rm fr}$ от напряжения *P* и температуры *T*.

ции напряжений, n > 0, $V > b^3$, c – размер опасного дефекта. Далее имеем: $q = k T \ln(t_1/\tau_0)$, $\tau_0 \approx 10^{-12} c$ – характерное время, равное периоду колебаний атомов в решетке; t_1 – долговечность, т.е. среднее время до разрыва связей.

В этом приближении $U = pV + kT \ln(t_1/\tau_0)$ и $t_1 = \tau_0 \exp[(U - pV)/kT]; U = U(\sigma)$. Такие закономерности экспериментально наблюдались для многих материалов.

Таким образом, схема преодоления барьера (сцепления), при приложении механических напряжений и при участии термической активации (т.е. флуктуаций — факторов температуры и времени), а также при понижении барьера за счет адсорбции, приводит к универсальной экспоненциальной зависимости времени до разрушения $t_{\rm fr.}$ от высоты барьера и обратной температуры, и к линейному спаду $t_{\rm fr}$ при увеличении напряжения, в полулогарифмических координатах (рис. 22).

Действительно, именно такие зависимости наблюдалось, например, в экзотермической реакции превращения спиртов на окиси магния, а для компонентов соответствующей реакции – на Со-Мо катализаторе. На рис. 23, слева, представлены зависимости времени до разрушения $t_{\rm fr}$. (в логарифмическом масштабе) гранул Со-Мо катализатора в различных, соответствующих компонентам каталитической реакции, средах - как функции постоянного в каждом отдельном опыте сжимающего напряжения P_c. Температура экспериментов составляла 200°С. На том же рисунке справа приведены аналогичные зависимости, полученные для гранул MgO катализатора в инертной среде, а также в ходе каталитической реакции при одной и той же в обоих случаях температуре испытаний, равной 395°С.

В наших дальнейших работах было установлено, что такие эффекты могут иметь место и в эндотермических реакциях (т.е. за счет <u>работы реакции</u>) [27, 55].

Один из наиболее перспективных подходов к повышению временного ресурса работы катализаторов, это обращение к прочности контактов между частицами, которая особенно важна для пористой структуры. Именно для такой структуры средняя прочность контактов p_1 и их число в сечении единичной площади $\chi \approx 1/(2r)^2$ (где 2r –



Рис. 23. Долговечность гранул Со–Мо катализатора (левый рис.) и гранул MgO катализатора (правый рис.) как функции сжимающего напряжения *P*_c при испытаниях в различных каталитических активных средах.

размер частиц) определяют прочность материала в целом: $P_c \approx \chi p_1$. Поэтому главные пути упрочнения гранул заключаются в стремлении достигнуть высокой дисперсности частиц в грануле. Не менее важно использовать все методы превращения исходных коагуляционных контактов между частицами в прочные фазовые контакты [27].

7. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Повреждаемость и потеря устойчивости твердыми поверхностями имеют место повсюду, в контактных взаимодействиях, износе, трении, измельчении, истирании, и т.д. Именно эти повреждения поверхности служат начальной стадией и определяющим фактором разрушения и потери устойчивости различных твердых тел и материалов, в том числе и весьма ответственных.

Зависимость прочности и устойчивости твердого тела от повреждаемости поверхности особенно очевидна и важна в проявлениях адсорбционного понижения прочности – эффекта Ребиндера, поскольку именно поверхности, и только поверхности непосредственно доступны среде. Очевидно, что они особенно уязвимы, и прежде всего – при контактных взаимодействиях.

Наблюдаемые нами различные уровни и формы проявления эффекта Ребиндера: потеря прочности и охрупчивание, облегчение диспергирования, пластифицирование твердых тел и материалов — предопределяются и подготавливаются изменениями в поверхности — исходной и развивающейся в ходе разрушения. Соответственно, адсорбция поверхностно-активных компонентов среды может и усиливать эти проявления, и препятствовать им (в частности, при хемосорбции).

Дальнейшее развитие фундаментальных и прикладных исследований в этой плодотворной области открывает новые пути в защите ответственных материалов и конструкций от потери устойчивости и разрушения, в уменьшении износа при трении, истирания катализаторов и, вместе с тем, в повышении эффективности и в совершенствовании экологии в процессах измельчения и помола, проходки тоннелей, бурения, обработки высокотвердых материалов давлением и резанием, и т.д. — практически во всех областях, в природе и производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ребиндер П.А.* В сб. VI Съезд русских физиков. М.: ОГИЗ, 1928. С. 29.
- 2. *Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. //* Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 2. С. 645.
- 3. Вейлер С.Я., Лихтман В.И. Действие смазок при обработке металлов давлением. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 231.

- 4. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физикохимическая механика металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 384 С.
- Траскин В.Ю., Перцов Н.В., Скворцова З.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 4. С. 876; Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов Н.В. и др. // Физикохимическая механика материалов. 1974. Т.10. № 4. С. 38.
- 6. *Ребиндер П.А., Щукин Е.Д.* // Успехи физ. наук. 1972. Т.108. № 1. С. 1.
- Перцов Н.В. В сб. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Щукина Е.Д. и др. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 107.
- 8. Ростокер У., Мак-Коги Дж., Маркус Г. Хрупкость под действием жидких металлов. М.: Из-во ин. лит-ры, 1962. 192 с.
- 9. *Westwood A.R.C., Ahern J.S., Mills J.J.* // Colloids and Surface. 1981. V. 2. № 1. P. 1.
- Atomistic of Fracture / Ed. Latanision R.M., Pickens J.R. N.Y.: Plenum Press, 1983.
- 11. Embrittlement by Liquid and Solid Metals / Ed. Kamdar M.H. Warrendale, PA.: AIME, 1984.
- Shchukin E.D. // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 123. P. 33.
- Ребиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигач К.Ф. Понизители твердости в бурении. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 199 с.
- Гиббс. Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- 15. Volmer M. // Z. Phys. Chem. 1927. V. 125. P. 151.
- Griffith A.A. // Phil Trans. Roy Soc. 1920. V. A221. P. 163.
- 17. *Журков С.Н., Санфирова Т.П. //* Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. № 2. С. 237.
- Шукин Е.Д. // Тез. докл. III Межд. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. 2008.
- Shchukin E.D., Savenko V.I. // Abst. of the 13th IACIS Int. Conf. on Surface and Colloid Science – 83rd ACS Colloid and Surface Science Symp. New York. Columbia Univ. 2009. P. 1098.
- Ющенко В.С., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 1. С. 148, Т. 219. № 1. С. 162; Ющенко В.С., Щукин Е.Д. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 653. [Yushchenko V.S., Edholm O., Shchukin E.D. // Colloids and Surfaces. 1996. V. A110. № 1. Р. 63.]
- Shchukin E.D., Amelina E.A., Kontorovich S.I. In Materials Science of Concrete III / Ed. Skalny J. The Westerville, OH: Am. Ceramic Soc., 1992. P. 1.
- 22. Shchukin E.D., Kochanova L.A., Savenko V.I. In Modern Aspects of Electrochemistry / Ed. White R.E., Conway B.E., Bockris J.O'M. N.Y., London: Plenum Press, 1993. V. 24. P. 245.
- 23. *Shchukin E.D.* // Colloids and Surfaces. 1999. V. A149. P. 529.
- 24. *Shchukin E.D.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 256. P. 159.
- 25. *Shchukin E.D., Amelina E.A., Izmailova V.N.* In Role of Interfaces in Environmental Protection / Ed. Barany S. Netherlands: Kluver, 2003. P. 81.

- Shchukin E.D., Amelina E.A. // J. Dispersion Sci. Technology. 2003. V. 24. P. 377.
- Шукин Е.Д., Бессонов А.И., Конторович С.И. и др. // Фізіко-Хімічна Механіка Матеріалів. 2003. Т. 39. № 3. С. 28.
- 28. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая шк., 2007. 448 с.
- Shchukin E.D., Pertsov A.V. Colloid and Interface Science Series / Ed. Tadros T.F. London: Willey-VCH, 2007. V.1. Part 1. P. 23.
- 30. Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. Брюханова Л.С. и др. В сб. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики / Под ред. Щукина Е.Д. М.: Наука, 1992. С. 222; Траскин В.Ю., Скворцова З.Н. В сб. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / Под ред. Щукина Е.Д. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 197; Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Перцов Н.В. В сб. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах, 1988. С. 211.
- Малкин А.И., Полукарова З.М., Занозин В.М. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 7. С. 36.
- 32. *Савенко В.И., Щукин Е.Д.* // Трение и износ. 1992. Т.13. № 6. С. 1095.
- 33. Савенко В.И., Щукин Е.Д. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 6. 834.
- 34. *Кучумова В.М., Савенко В.И., Щукин Е.Д.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 3. С. 357.
- 35. Шукин Е.Д., Михалске Т.А., Грин Р.Е. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 3. С. 99.
- Русанов А.И., Куни Ф.М., Шукин Е.Д. и др. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 5. С. 735.
- Rusanov A.I. // Colloids and Surfaces. 1999. V. A160. № 2. P. 79.
- 38. Kochanova L.A., Kuchumova V.M., Savenko V.I. et al. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 5516.
- Micellization, Solubilization and Microemulsions / Ed. Mittal K.L. N.Y., London: Plenum Press, 1977; *Mittal K.L., Shah D.O.* // Proc. of the 13th Int. Symp. New York. 2003.
- Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. Somasundaran P. N.Y.: CRC, 2006.

- 41. *Шукин Е.Д., Савенко В.И.* // Материаловедение. 2006. № 8. С. 2.
- 42. Particles on Surfaces: Detection, Adhesion, and Removal / Ed. Mittal K.L. Leiden, Boston: VSP, 2002.
 V. 7, 2003. V. 8, 2006. V. 9; Adhesion Aspects of Thin Films. Leiden, Boston: VSP, 2001. V.1, 2005. V. 2, 2007. V. 3.
- 43. Vidensky I.V., Shchukin E.D., Savenko V.I. et al. // Colloids and Surfaces. 1999. V. A156. №1–3. P. 349.
- 44. Малкин А.И., Занозин В.М., Полукарова З.М. и др. // Тез. докл. III Межд. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. М.: Из-во МГУ, 2008.
- 45. Малкин А.И., Занозин В.М., Петрова И.В. и др. // Тез. докл. III Межд. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. М.: Из-во МГУ, 2008.
- 46. Ковалев С.И., Савенко В.И., Щукин Е.Д. // Физикохимическая механика материалов. 1983. № 6. С. 36.
- 47. Amelina E.A., Shchukin E.D., Parfenova A.M. et al. // Colloids and Surfaces. 2000. V. A167. P. 215.
- Somasundaran P., Lee H.K., Shchukin E.D. et al. // Colloids and Surfaces. 2005. V. A266. P. 32.
- 49. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
- 50. Конторович С.И., Лаврова К.А., Плавник Г.М. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 3. С. 633.
- 51. *Shchukin E.D., Amelina E.A.* In Hydration and Setting of Cements. Proc. of the International RILEM Workshop. Dijon, France: E & FN SPON, 1991. P. 219.
- 52. Rybakova L.M., Amelina E.A., Kuksenova L.I. et al. // Colloids and Surfaces. 1999. V. A160. P. 163.
- 53. *Djordjevic B.B., Rouch L.L., Shchukin E.D et al.* In Nondestructive Characterization of Materials / Ed. Green R.V.X. Elsevier, 2001. P. 279.
- 54. *Шукин Е.Д.* // Химическая промышленность. 1997. № 6. С. 28.
- 55. Абукаис А., Буренкова Л.Н., Жилинская Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 5. С. 602.
- Попов Д.А., Малкин А.И. // Тез. докл. III Межд. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. М.: Из-во МГУ, 2008. С. 20.