

МЕМОРИАЛЬНАЯ ЛЕКЦИЯ

УДК 54.18

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ
УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Е.Д. Щукин

*(Заслуженный профессор Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова; Почетный профессор Университета Дж. Гопкинса)*

В лекции Е.Д. Щукина, прочитанной 27 июня 2008 г. в МГУ, сопоставлены экспериментальные и теоретические подходы к изучению устойчивости и повреждаемости поверхности твердых тел разной природы в условиях влияния поверхностно-активной среды, в природных и технологических процессах. Рассматривается роль контактных взаимодействий и первичного повреждения поверхности как определяющего условия начала разрушения тела. В развитие представлений о механизмах эффекта Ребиндера обсуждаются приложения к повреждению поверхности: термодинамические условия зарождения новой фазы и потери устойчивости по Гиббсу и Гриффитсу, задача Герца, дислокационная схема автора и кинетический подход Журкова.

Ключевые слова: коллоидная химия, физико-химическая механика, эффект Ребиндера.

Введение

В 1928 г. Петр Александрович Ребиндер (1898–1972) установил, что в водных растворах поверхностно-активных веществ расщепление некоторых кристаллов (в том числе кварца и флюорита) протекает легче. Он объяснил, что обнаруженное явление – это следствие понижения поверхностной энергии твердой фазы, т.е. понижения работы, затрачиваемой на формирование новых поверхностей в ходе разрушения [1]. Таким образом, было сделано открытие *адсорбционного понижения прочности* (АПП) – *эффект Ребиндера*.

Фундаментальные экспериментальные, теоретические и прикладные исследования в этой области развивались ребиндеровской школой [2–7] и рядом других научных центров [8–11]. Универсальность проявлений эффекта Ребиндера как обратимого (некоррозионного) влияния среды на механические свойства твердых тел и материалов установлена для твердых тел всех типов, металлов и неметаллов, аморфных и пористых материалов. Степень проявления этого эффекта, как и сама его форма (охрупчивание, понижение прочности, вплоть до самопроизвольного диспергирования, пластифицирование) зависят от совокупности физико-химических условий (химической природы контактирующих

фаз, реальной дефектной структуры твердого тела, характера напряженного состояния, температуры и др.). Знание этих факторов позволяет объяснить и предотвратить разрушительное действие среды или, напротив, использовать его в технологических процессах (обработка материалов, регулирование адгезии, трения и износа и др.) [3, 6, 12, 13]. В этом сообщении хотелось бы выделить принципиальную сторону, саму суть эффекта Ребиндера как *поверхностного физико-химического явления*.

Практически всегда разрушение тела или материала инициируется повреждением на поверхности, где оно зарождается локально при некотором критическом уровне упругих и/или остаточных деформаций, связанных с контактными (либо внутренними) напряжениями. Любой поверхности присущи два универсальных свойства: во-первых, избыток свободной энергии, т.е. ослабленность межатомных связей, и, во-вторых, доступность активным компонентам среды, что делает именно поверхность уязвимой. Как показывают приведенные здесь данные, эффект Ребиндера представляет особый интерес и проявляется ярко и разнообразно в контактной зоне между твердыми поверхностями и частицами. В связи с тем что в разрушении твер-

дых тел определяющую роль играют контактные взаимодействия, а первичное повреждение поверхности является условием и началом разрушения, в предлагаемом обзоре представлены различные экспериментальные подходы к изучению повреждений поверхности твердых тел разной природы. *Микроиндентирование* поверхности ионных и ковалентных кристаллов позволяет наблюдать влияние адсорбции на перемещение винтовых и краевых компонент возникающих дислокационных полупетель. Метод *микросклерометрии* обнаруживает переход от упругого контакта к зарождению самых первых приповерхностных дислокаций, формирование зоны пластических деформаций и возникновение микротрещин; при этом адсорбция может как усиливать повреждаемость, так и препятствовать ей. Опыты с измерением малых усилий поджима и отрыва в контактах между различными кристаллическими и аморфными образцами показывают и «разбегание» адсорбционных слоев (при неспецифической адсорбции), и формирование весьма прочных монослоев, препятствующих возникновению повреждений и сцеплению.

Сопоставление этих методов и результатов позволяет рассмотреть ряд вопросов в развитии представлений о механизмах эффекта Ребиндера. С одной стороны, это использование термодинамического подхода к условиям образования зародышей по Гиббсу–Фольмеру–Гриффитсу [14–16] и к его распространению на потерю устойчивости поверхности. С другой стороны, это возможность применения кинетической схемы Журкова [17] для изучения повреждаемости поверхности. В обоих случаях критериальные соотношения включают высоту потенциального барьера и его зависимость от поверхностной энергии.

Данное сообщение воспроизводит пленарную лекцию автора на III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, прочитанной им 27 июня 2008 г. в Москве, в конференц-зале библиотеки МГУ на Воробьевых горах [18]. По этим материалам автором были прочитаны обзорные лекции [19]; в текст данной статьи внесены дополнения и уточнения.

Автору хотелось передать в этой публикации всю свою увлеченность этими исследованиями, тот подъем, который он испытывал при подготовке

данного обзора и особенно при чтении лекции в нашем университете перед друзьями и коллегами. Автору было особенно приятно выступить с лекцией в юбилейный год – 80 лет назад, именно в июне месяце 1928 г.*, появилось первое сообщение Петра Александровича Ребиндера, моего дорогого учителя и друга, об открытом им эффекте [1]. А 50 лет тому назад я впервые выступал вместе с Петром Александровичем с докладом по этим проблемам на IV Всесоюзной конференции по коллоидной химии в г. Тбилиси [2].

Лекция Е.Д. Щукина (27 июня 2008 г., МГУ)

1. Вступление. Иллюстрации эффекта Ребиндера

Говорят, слушателя надо сразу же заинтриговать, что-либо показав или спросив. Вероятно, и читателя тоже?

На фотографии, сделанной мною когда-то в Гаване, на Кубе видны трещины в мраморной плите, вырезанной всего сто лет тому назад (рис. 1). Прогиб и трещины развивались лишь под действием собственного веса плиты? Или чего-либо еще? Влаги?! Когда я показал этот снимок на лекции в компании «Амоко Ойл» в Чикаго, меня пригласили обсудить аналогичную ситуацию с их штаб-квартирой (рис. 2, слева). Через 15 лет после завершения строительства 90% панелей покрытия из такого же каррарского мрамора оказались изогнутыми вовне, грозя растрескиванием и падением.



Рис. 1. Гавана, Куба. 1978

*Это еще и 80-летний юбилей автора (род. 30 мая 1928 г.), за плечами которого полвека чтения лекций в МГУ (ред.).

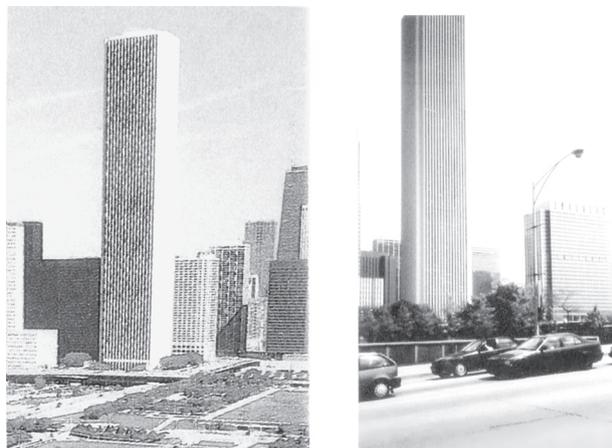


Рис. 2. Здание компании «Амоко Ойл» в Чикаго, 1997 г.

На вопрос: Что было делать? – общепринятая вежливость удержала меня от ответа: 15 лет назад спросить нас, либо нашего американского коллегу Берта Вествуда [9]. Тут надо было иметь в виду и кислотные дожди в Чикаго. Мрамор заменили потом «рукотворным материалом», потратив еще 20 млн долларов (рис. 2, справа).

Вот более крупные (и старые) трещины, возникшие под океанским соленым ветром в Рио-де-Жанейро (рис. 3). Но не нужно искать так далеко. То же самое вокруг нас, в разных стадиях разрушения (рис. 4). Такие повреждения бетонных скамеек в парке вызывают серьезные, тревожные размышления о долговечности и надежности пролетов мостов, балок перекрытий и др.

На рис. 5 продемонстрирован опыт Н.В. Перцова и сотр. [5, 7], моделирующий происходящее глубоко под землей: охрупчивание минерала при контакте с определенной жидкой фазой (магмой?).



Рис. 3. Рио-де-Жанейро, 2003 г.



Рис. 4. Балтимор, 2007 г.

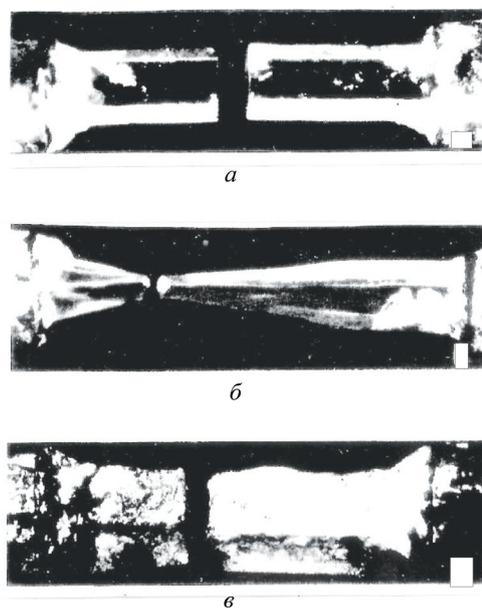


Рис. 5. Охрупчивание монокристалла NaCl: *а* – при комнатной температуре хрупок; *б* – при 400–500°C становится пластичным; *в* – в присутствии $AlCl_3$ при той же температуре (400–500°C) становится снова хрупким

Теперь – главный вопрос: *почему?* Да, по Клипplingу: *Пять тысяч где, семь тысяч как, сто тысяч почему? Почему?* Их всегда много больше, и на них очень трудно ответить. Мы постараемся рассмотреть здесь особенности проявления эффекта Ребиндера в повреждаемости поверхности: общие (термодинамические) основы подобных поверхностных физико-химических явлений и примеры универсальности и специфики их проявления в природе и технике, в минералах, ионных структурах, металлах, катализаторах. Мы постоянно подчеркиваем, что именно *повреждение поверхности есть предусло-*

вие (*condicio sine qua non*) **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 (*sui generis*, как любил вспоминать гимназические годы Петр Александрович) гетерогенная нуклеация.

Приведенные в лекциях [18, 19] данные, проблемы и их обсуждение опубликованы в приоритетных статьях П.А. Ребиндера, автора и сотр., а также в наших обзорах последних лет [1–7, 12, 20–29].

2. Общий термодинамический подход

Обратимся к традиционному термодинамическому подходу, следуя Гиббсу–Фольмеру–Гриффитсу [14–16]. В нашей «трехмерной» интерпретации подчеркивается, что зарождение повреждения – это поверхностное, гетерогенное явление (рис. 6). В растянутом материале (рис. 6, а) плотность упругой энергии (f) составляет:

$$f = p^2/2E,$$

где p – напряжение, E – модуль упругости.

При появлении трещины (рис. 6, б) размером c освобождается упругая энергия $\Delta F_{\text{упр}}$ в объеме $V \approx c^3$; $-\Delta F_{\text{упр}} \approx f c^3 \approx (p^2/2E) c^3$. Развитие трещины требует работы $F_{\text{пов}}$ для создания новой поверхности $\Delta S \approx c^2$

$$F_{\text{пов}} \approx c^2 \cdot \sigma,$$

где σ – свободная поверхностная энергия.

Изменение свободной энергии системы (ΔF) составляет:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{пов}} + \Delta F_{\text{упр}} \approx c^2 \cdot \sigma - (p^2/2E) c^3.$$

Механические напряжения определяют исходную метастабильность («пересыщение») – избыток либо химического потенциала, либо свободной энергии. Развитие трещины размером c сопро-

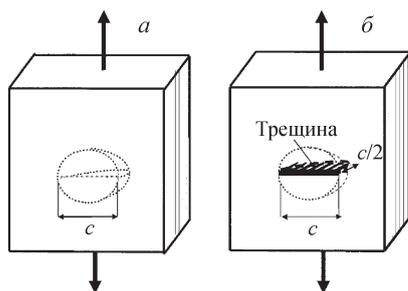


Рис. 6. Зарождение повреждения

вождается релаксацией этого избытка свободной (упругой) энергии в объеме $\sim c^3$ и требует затраты работы $\sim c^2 \sigma$.

В балансе свободной энергии системы конкуренция положительного члена (с меньшей степенью c) и отрицательного (с большей степенью c) дает максимум, определяющий критический размер трещины и критическое значение напряжения, т.е. прочность.

Таким образом, из отношения свободной поверхностной энергии (σ) к размеру трещины (c) мы приходим к гриффитсову корню – характерному для данного тела линейному параметру:

$$P_c = (E\sigma/c)^{1/2}.$$

Изменения свободной энергии в упруго-хрупком теле (рис. 7, а) можно представить так:

$$\Delta F(c) \approx c^2 \cdot \sigma \approx (p^2/2E) c^3;$$

$$d\Delta F(c)/dc \approx 2c \cdot \sigma \approx 3(p^2/2E) c^2;$$

$$d\Delta F(c)/dc = 0 \rightarrow c_{\text{крит}} \approx 4/3(\sigma E/p^2).$$

Прочность:

$$P_{\text{крит}} = P_c = \alpha(E\sigma/c)^{1/2}, \alpha \approx 1.$$

В отсутствие дефектов единственная микронеоднородность – это межатомные расстояния порядка нескольких ангстрем, что отвечает «теоретической

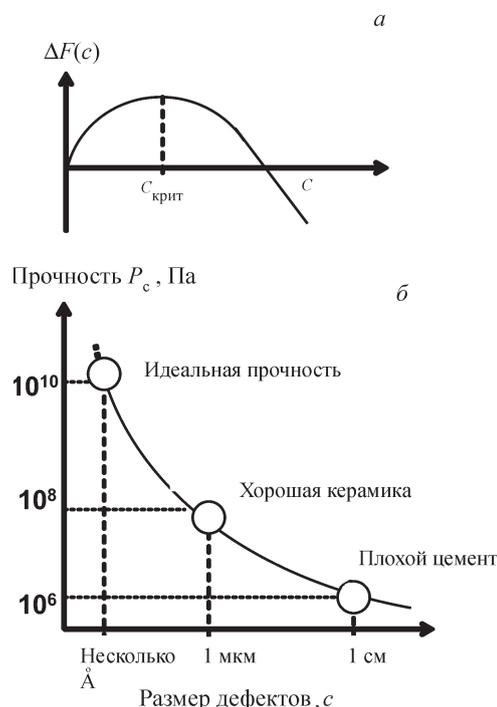


Рис. 7. Изменения свободной энергии в упруго-хрупком теле

прочности идеального кристалла» порядка десятка гига-паскаль. В случае хорошей керамики размер дефекта составляет микроны, в случае плохого цемента – сантиметры (рис. 7, б).

Другое необходимое обобщение – переход от упруго-хрупкого к пластичному телу; $\sigma_{\text{тд}}$ заменяется на работу $\sigma_{\text{эфф}}$ (иногда на порядки большую, но всегда зависящую от $\sigma_{\text{тд}}$).

Понижение поверхностной энергии ($\Delta\sigma$) твердого тела может происходить по следующим причинам:

1) в результате адсорбции из раствора с концентрацией C (либо из паров с давлением P_V), по Гиббсу:

$$\Gamma = - (c/RT) d\sigma/dc; \sigma_0 - \sigma(c) = -\Delta\sigma = RT_0 \int^c \Gamma d \ln c \text{ (или } RT_0 \int^c \Gamma d \ln P_V);$$

2) вследствие контакта твердого тела с жидкой фазой, по Дюпрэ (рис. 8). Если эти две фазы сильно различаются по физико-химическим свойствам, работа (свободная энергия) адгезии W_a между ними мала, и межфазная энергия $\sigma_{s/l}$ велика (до σ_s и выше). Если же эти фазы близки, то значение W_a велико, и межфазная энергия $\sigma_{s/l}$ может быть сильно понижена (до 10% от σ_s и ниже).

Для оценки σ и $\Delta\sigma$ используются два приближения: по Гиббсу (адсорбция при малых концентрациях активного компонента в растворе или парах) и по Дюпре (контакт с жидкой фазой). Приближенная количественная оценка наиболее интересна для нас в случае близкой физико-химической родственности (аффинности) твердой и жидкой фаз [6, 12, 28–31]; в таком случае работа адгезии между ними велика (порядка половины работы когезии в объеме фазы), а межфазная энергия $\sigma_{s/l}$ соответственно мала (до 10% от σ_s), что предопределяет возможность понижения прочности (хрупкой прочности!) втрое.

Опыты, проведенные совместно с Е.А. Амелиной, С.И. Конторович и сотр. [12, 26, 27], по адсорбции паров воды на тонкопористой гидроокиси магния принесли первые строгие количественные результаты именно для адсорбционного понижения

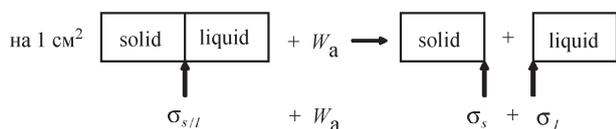


Рис. 8. Понижение поверхностной энергии ($\Delta\sigma$) твердого тела вследствие контакта твердого тела с жидкой фазой

прочности (АПП). Спряжение в гриффитсовых координатах независимо полученных данных о понижении прочности образцов и о вызывающем его понижении поверхностной энергии служит прямым доказательством правильности исходных термодинамических представлений П.А. Ребиндера о роли $\Delta\sigma$ (рис. 9).

По данным Н.В. Перцова, В.Ю. Траскина, З.Н. Скворцовой [5, 7, 30] (рис. 10), многократное понижение прочности поликристаллического хлористого калия (полярного материала!) в непрерывном спектре жидкостей при переходе от гептана к

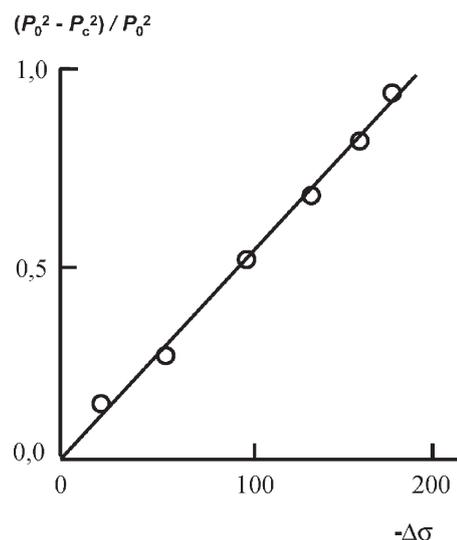
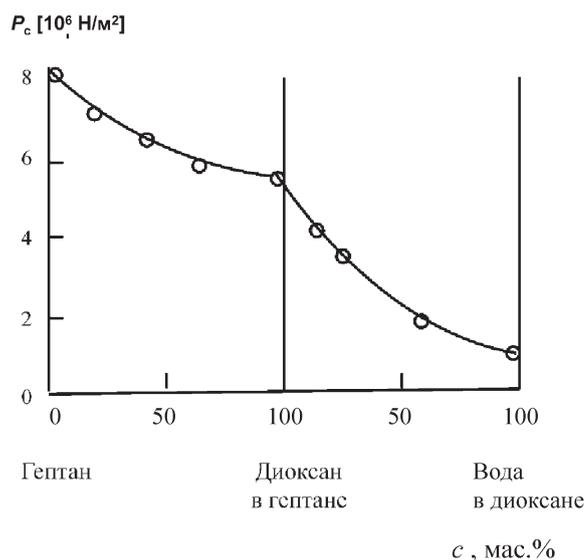


Рис. 9. Соотношение между уменьшением механической прочности (P_c) и понижением поверхностной энергии ($\Delta\sigma$) тонкопористых образцов $Mg(OH)_2$ с различным давлением (в координатах переменных, отвечающих уравнению Гриффитса),

P_0 – прочность в сухом воздухе



диоксану и к воде полностью согласуется с ролью физико-химической родственности граничащих фаз в понижении межфазной энергии и прочности и наглядно представляет как «адсорбционные» участки графика, так и приближение к 100%-й жидкой фазе. Существует возможность провоцирования землетрясения при заводнении в нефтедобыче, ползучести соляных пластов, поскольку вода выступает здесь как поверхностно-активная фаза.

Изотермы, представленные на рис. 10, позволяют оценить площадь, занимаемую молекулой в плотном слое:

$$s_1 = 1/(N_A \Gamma_{\max}); \text{ для воды } s_1 = 30 \text{ \AA}$$

Говоря о $\Delta\sigma$ как об определяющем факторе, следует обязательно подчеркнуть принципиальное отличие 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].

Приведу любопытное наблюдение: колонны античных зданий в условиях сжатия проявили



Рис. 11. Помпеи, 1995 г.



Рис. 12. Палм Дезерт. Калифорния, 2001

устойчивость и сохранились, тогда как архитавры, находившиеся в условиях изгиба и растягивающих компонент, утрачены (рис. 11). Традиционный термодинамический подход к закономерностям и механизмам эффекта Ребиндера как влиянию среды на механические параметры материала не всегда применим к поверхности как особой двумерной фазе (к ее повреждаемости, устойчивости, разрушению). В связи с этим хотелось бы привести рис. 12 как иллюстрацию всего широкого спектра разрушений – от геологических процессов (с переходом, с геометрическим подобием) к макро- и милли-трещинам и к зарождению поверхностных микротрещин (рис. 12).

3. Повреждаемость поверхности в поверхностно-активных средах

Обратимся собственно к повреждению поверхности. *Где? Почему оно может быть существенно?*

Это все процессы износа, истирания в природе и в технике: окатывание песчинок в пустыне и гравия на берегу, формирование вредоносных высокодисперсных пылей в шахтах, износ подшипников и других деталей в машинах и механизмах, износ инструмента (и деревянного, и алмазного) ... и наших зубов, повреждение пылью поверхности автомашины, оптического стекла, роговицы глаза и т.д. Мы неизменно подчеркиваем, что повреждение поверхности является неизбежным фактором во всех этих процессах периодического формирования и разрыва контактов, т.е. существом «усталости поверхности» как упруго-хрупких, так и пластичных тел во всех проявлениях трения и износа [32, 33].

Используются многочисленные методы защиты металлических и других поверхностей в условиях трения, прокатки и волочения – жидкие и твердые (графит) смазки и покрытия, пластифицирование поверхностного слоя материала. Природа дала совершеннейшие смазки нашему организму в виде синовиальной жидкости в наших суставах, слюны, слез. И опять мы обращаемся к утверждению, что практически всегда разрушение тела инициируется именно повреждением поверхности. Почти очевидный и вместе с тем 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. В свою очередь именно

физико-химико-механические свойства поверхности (ее устойчивость и повреждаемость) подвержены влиянию окружающей среды. Вклад в работу разрушения поверхности вносят и избыток свободной энергии (не полностью компенсированные связи), и доступность активным компонентам среды.

Мне приятно читать эту лекцию именно сейчас – ровно 80 лет назад (в июне 1928 г.) П.А. Ребиндер сделал сообщение [1], в одной страничке которого содержатся и приоритет открытия, и объяснение его сути, и программа на десятилетия, и механизмы влияния среды на прочность кристалла и спайность, на твердость при процарапывании поверхности. Ниже приведен фрагмент этого исторического сообщения.

О влиянии изменений поверхностной энергии на спайность, твердость и другие свойства кристаллов

(В сб. VI съезд русских физиков. М., ОГИЗ. 1928. С. 29)

Многие исследователи стремились определить абсолютную величину поверхностного натяжения кристаллической грани. Автор же задался целью изучить влияние величины поверхностной энергии кристалла (кальцит, каменная соль, гипс, слюда) на его механические и другие свойства, понижая поверхностное натяжение грани введением в окружающую среду поверхностно-активных веществ, образующих на границе адсорбционные гиббс-ленгмюровские слои. Минимальное усилие (P), потребное для раскола кристалла по спайности, уменьшается от прибавки к воде, смачивающей грань, ничтожных количеств сильно поверхностно-активных веществ (органических кислот, спиртов, мыла и др.) в 3, 4 и в большее число раз. Производя прямые измерения адсорбции на порошке данного кристалла и определяя работу раскалывания по спайности, например у слюды, автор показал возможность количественного расчета найденного эффекта; объяснение последнего, как полагает автор, состоит в ослаблении связей между поверхностными элементами решетки благодаря адсорбции поверхностно-активных молекул.

Точно так же при нанесении на грань поверхностно-активные вещества (например, в водном растворе) сильно понижают твердость кристаллической грани, т.е. величину наименьшего усилия, потребного для нарушения целостности – для процарапывания поверхности. Может быть этот эффект отчасти объясняет применение скипидара, камфоры и др. при сверлении и резке стекла.

В настоящее время исследуется влияние адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на прочность весьма тонких нитей и проволок, в которых свойства поверхностного слоя должны играть особо важную роль.

Реальность существования адсорбционных пленок на грани доказана автором не только прямыми измерениями адсорбции, но и пассивирующим действием этих пленок на кинетику растворения и реакций на гранях.

Мы всегда придавали особое значение продолжению и развитию всесторонних исследований повреждения поверхности, изучению закономерностей и механизмов разрушения и потери устойчивости твердого тела, особенно в аспекте эффекта Ребиндера. Приведем некоторые результаты наших работ совместно с В.И. Савенко, Л.А. Кочановой, В.М. Кучумовой (рис. 13) [22, 33, 34]. Эти исследования проводились частично в сотрудничестве с Университетом Джонса Гопкинса и с Лабораториями Сандиа [35].

При «прорезании» поверхности дислокационными полупетлями их винтовые компоненты порождают новые ячейки поверхности (т.е. совершают работу $\sim b^2\sigma$ на ячейку), а краевые – нет. Из-за такой разницы пробеги винтовых дислокаций намного короче, чем краевых. Поэтому адсорбция из окружающей среды не влияет существенно на подвижность краевых дислокаций, но может способствовать перемещению винтовых (скажем, благодаря адсорбции воды на NaCl), или же, наоборот, тормозит их в случае кинетически необратимой адсорбции (привитая полимеризация стирола на LiF и др.).

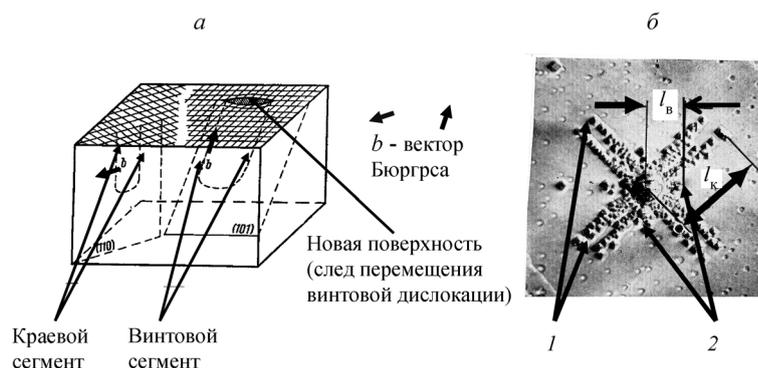


Рис. 13. Микроиндентирование поверхности: *a* – краевые и винтовые дислокации в кубическом кристалле; *б* – индентирование поверхности (100) NaCl; травление точек выхода дислокаций. Пробеги краевых (1) и винтовых (2) дислокаций

Индентирование и микроиндентирование кристаллической поверхности (т.е. распространение методов Бриннеля, Герца и др. на тонкий приповерхностный слой) в сочетании с травлением дислокаций раскрывают дислокационный механизм пластической деформации и позволяют дифференцировать поведение краевых и винтовых дислокаций в поверхностном слое. Это позволяет создать метод наблюдения и количественной оценки влияния адсорбции и $\Delta\sigma$ на облегчение зарождения и перемещения приповерхностных дислокаций, а также роли хемосорбции и защиты поверхности в затруднении зарождения и движения дислокаций.

Приведем нашу несложную схему приложения термодинамического подхода по Гиббсу–Фольмеру–Гриффитсу к известной задаче Герца (рис. 14). Это может служить иллюстрацией подхода к общности и специфике зарождения дефекта и в объеме тела, и на поверхности. С именем Макса Фольмера тоже связан юбилей: около 80 лет тому назад появилась его первая публикация о термодинамической устойчивости в микрогетерогенной системе (возле критической температуры) [15], что инициировало наши с А.В. Перцовым [2, 28, 29], А.И. Русановой и Ф.М. Куни [36, 37] исследования самопроизволь-

ного диспергирования. Мы нашли с точностью до безразмерного множителя порядка 1 работу упругого индентирования – внесенный запас свободной энергии, например, как функцию измеряемого (!) радиуса a лунки, этот избыток пропорционален a^5 (рис. 14, 15). Если дислокация с краевой компонентой возникает под поверхностью (рис. 15, а), то изменение свободной энергии системы можно выразить так:

$$\Delta F \approx W_{\text{дискл}} - W_{\text{упр}} \approx kb^2Ena - a^5E/R^2.$$

Условие

$$d\Delta F/da = knb^2E - 5a^4E/R^2 = 0$$

дает критические значения:

$$a_c \approx (Rb)^{1/2}; h_c \approx b;$$

$$\varepsilon_c \approx h_c/a_c \approx (b/R)^{1/2};$$

$$P_c \approx \varepsilon_c E \approx (b/R)^{1/2} E;$$

$$F_c \approx a_c^2 P_c \approx b^{3/2} R^{1/2} E;$$

высота барьера

$$W_c \approx F_c h_c \approx b^{5/2} R^{1/2} E.$$

Для $R = 25$ мкм, $E = 0,8 \cdot 10^{12}$ Па и $b = 3\text{А}$: a_c

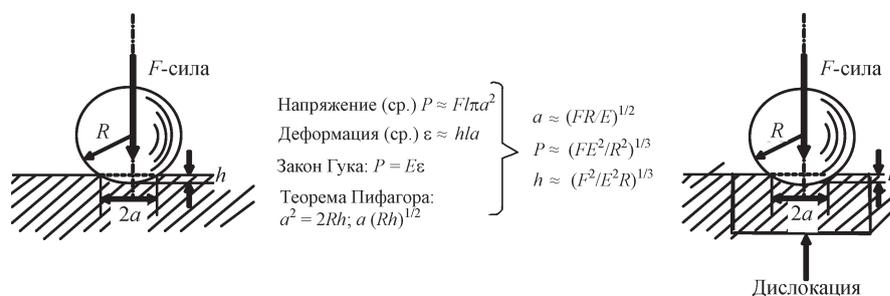


Рис. 14. Задача Герца в простом приближении. I

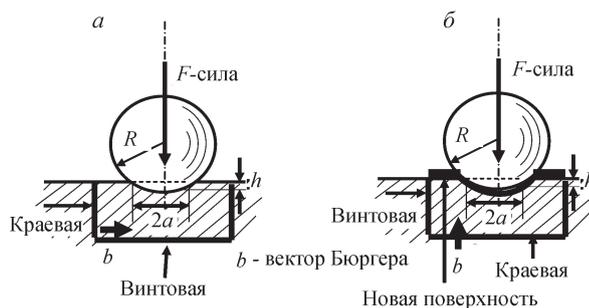


Рис. 15. Задача Герца в простом приближении. II

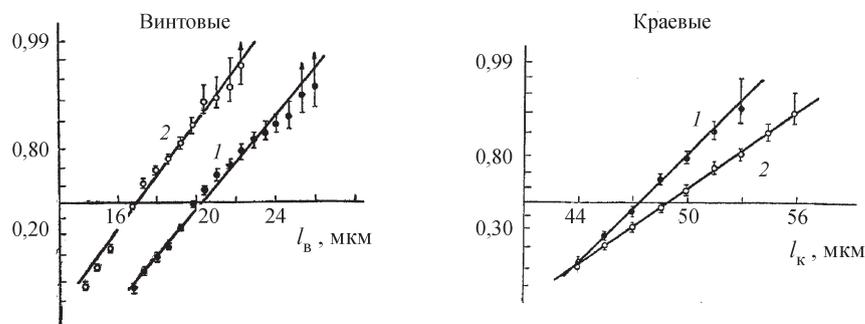


Рис. 16. Гистограммы расстояний, пройденных ведущими винтовыми (l_B) и краевыми (l_K) дислокациями в розетках индентирования монокристаллов NaCl: в сухом гептане (1) и влажном воздухе (2); нагрузка на индентор 3 г

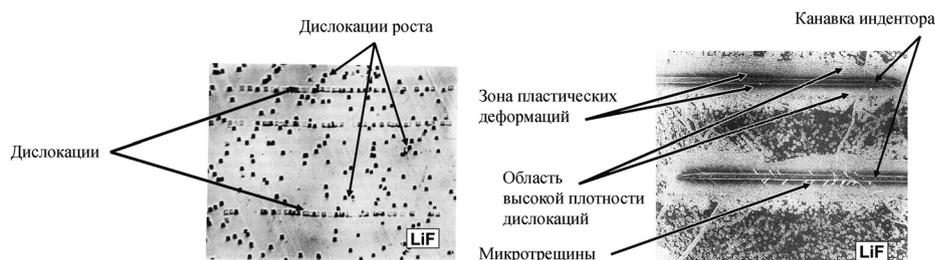


Рис. 17. Повреждаемость поверхности

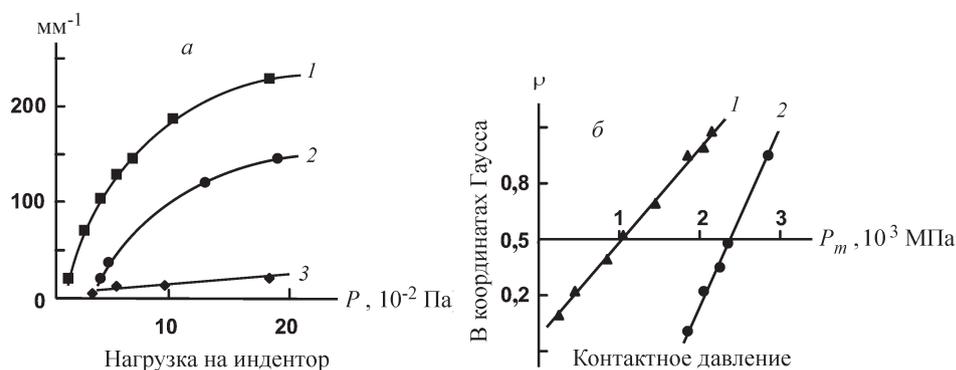


Рис. 18. Гистограммы повреждаемости поверхности: *a* – линейная плотность микротрещин ($n/\text{мм}$) вдоль трассы индентора на поверхности (100) LiF: 1 – в воде (наибольшая повреждаемость); 2 – в воде с поверхностью, покрытой монослоем остадециламина (защитный эффект особенно выражен при малых нагрузках, т.е. в приповерхностной области); 3 – в гептане; *b* – вероятность пластической деформации монокристаллов: 1 – на воздухе; 2 – с монослоем остадециламина. ρ – вероятность пластической деформации монокристаллов Mo, доля трассы индентора, заполненная

$\approx 0,1$ мкм, $\varepsilon_c \approx 0,004$, $P_c \approx 3 \cdot 10^8$ Па; $F_c \approx 0,3$ дин = $0,3 \cdot 10^{-5}$ Н; $W_c \approx 10\text{--}13$ Дж. Если вектор Бюргера пересекает поверхность (винтовые компоненты), то на поверхности образуется единичная ступенька длиной $l_B \sim ma$ ($m > 1$), требующая работы $W_B \sim bma\sigma$. В этом случае $W_c \sim W_{\text{дисл}} + W_B$, и F_c возрастет. Винтовые компоненты менее подвижны, однако адсорбция, понижая σ , снижает силу F_c , увеличивая подвижность винтовых (рис. 15, б).

В данной схеме работа, требуемая для создания дислокационной полупетли (рис. 15), пропорциональ-

на a^1 , она не зависит от σ для краевой компоненты, а для винтовой – зависит. Конкуренция двух членов: положительного (с меньшей степенью переменного параметра) и отрицательного (с большей степенью переменного параметра), т.е. в соответствии с принципами теории зарождения новой фазы по Гиббсу–Фольмеру, дает критический размер лунки, петли и величину усилия на индентор в согласии с экспериментом.

Прецизионные данные В.И. Савенко (рис. 16) [22, 33] показывают очевидное различие в гисто-

граммах 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 нашей лаборатории в работах с В.И. Савенко и сотр. [34, 38]. С увеличением нагрузки на движущийся индентор можно наблюдать переход от обратимого упругого контакта к появлению первых повреждений – дислокаций, к развитию пластической зоны и к зарождению микротрещин, т.е. принципиальные черты контактных повреждений в процессах трения и износа (рис. 17) [32–35].

Количественное сопоставление очень выразительно представлено в гистограммах повреждаемости – вероятности появления пластических зон или микротрещин. Показано резкое усиление повреждаемости под влиянием воды (адсорбции влаги) и защитное действие адсорбции – хемосорбции октадециламина (рис. 18). Без преувеличения можно сказать, что в этом рисунке отражены физико-химические основы применения активных присадок в маслах и смазках в узлах трения!

4. Эффект Ребиндера в различных твердых телах и в разных условиях

В этой главе мы снова обращаемся к вопросам: *где, почему?* И снова мы должны 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 (материалов с ионным, ковалентным и молекулярным строением, металлов, аморфных, сплошных и пористых материалов и т.д.). Устойчивость и повреждаемость любой поверхности становятся уязвимы под воздействием активной среды. Это относится ко всем процессам износа и истираемости в природе и технике, к работе всех узлов трения (обкатывание песка в дюнах или гальки в морской воде, разрушение и потеря устойчивости строительных материалов, цементов, бетонов в пролетах мостов, несущих балках перекрытий, в захоронениях радиоактивных отходов и т.д.) Кроме того, мы сами разрушаем и заинтересованы в эффективности процессов разрушения (при помоле, при измельчении руд и минералов для флотации, разрушении старых строений; в дорожном строи-

тельстве, проходке тоннелей, бурении, особенно в твердых скальных породах, при обработке стекла и др. твердых материалов и т.д.) Эти процессы протекают преимущественно во влажных условиях (с участием водной среды) с добавками соответствующих поверхностно-активных веществ.

Вопросы охраны среды от загрязнений не входят в содержание этого сообщения. Тем не менее все мы, работающие в разных сферах, ответственны за экологическую чистоту предлагаемых нами методов и рекомендаций. Конечно же, в любой области без ПАВ, как и «*без воды – и ни туды, и ни сюды!*» Речь идет о массовых открытых (имеются в виду открытые стоки) процессах. Разумеется, мы говорим в наших курсах коллоидной химии об экологии ПАВ. Мы напоминаем, что «первенец» немецкого синтеза тетрапропиленбензолсульфонат уже много лет как запрещен в цивилизованных странах, что оксиэтилированные алкилфенолы не должны применяться в открытых процессах. Но ведь и многие другие ПАВ, самые разные катионные и анионные добавки, – тоже «не сахар»! Наша задача – активно участвовать в совершенствовании характеристик массовых ПАВ, особенно их биоразлагаемости, и в оптимизации технологий применения [28, 39–41].)

Важнейшими материалами, с точки зрения механических свойств и массовости, являются песчаник, кварциты и собственно кварц. Гистограммы повреж-

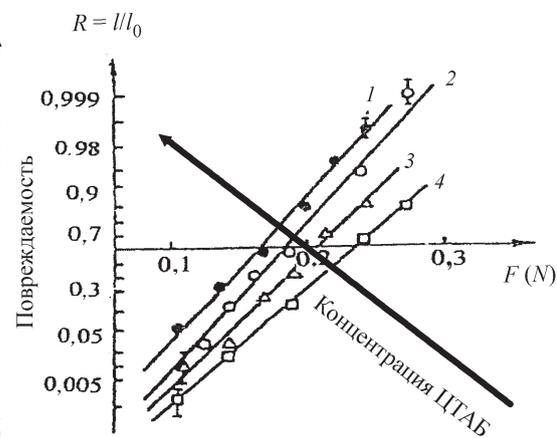


Рис. 19. Вероятность хрупкого повреждения ($R = l/l_0$) поверхности плавленного кварца по результатам опытов с микроцарапанием при малых нагрузках на индентор (F) в водных растворах (рН 6,4) цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) при разной концентрации, М/л: 1 – $1,25 \cdot 10^{-3}$, 2 – $1,25 \cdot 10^{-4}$, 3 – $1,25 \cdot 10^{-5}$, 4 – $1,25 \cdot 10^{-6}$. Вероятность (R) получена на основе микроскопических исследований микротрещин, возникающих вдоль трассы индентора, и определяется как отношение доли трассы (l), заполненной микротрещинами, к полной длине трассы (l_0)

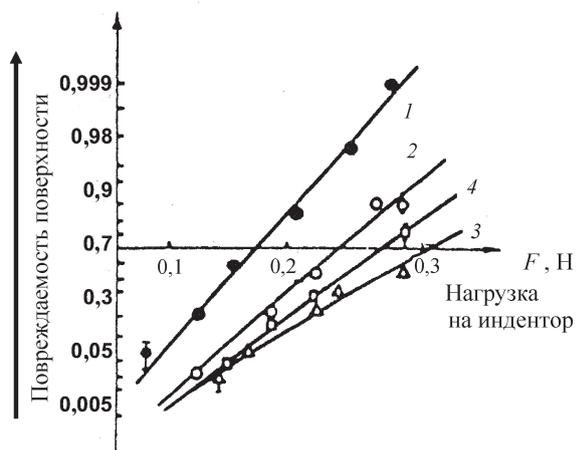


Рис. 20. Вероятность хрупкого повреждения ($R = l/l_0$) поверхности плавленного кварца в зависимости от нагрузки на индентор F по результатам опытов с микроцарапанием образцов в водных растворах 10^{-3} М КСl при разных значениях pH: 12,45 (1); 8,81 (2); 2,65 (3); 1,45 (4)

даемости поверхности кварца при микроцарапании (частота появления трещин в зависимости от нагрузки и характера среды) полностью подтверждают роль катионного ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида) в усилении повреждаемости поверхности (рис. 19) [22, 33, 34]. Упомянем также зависимость повреждаемости поверхности кварцевого стекла от pH, т.е. электрокапиллярный эффект. В точке нулевого заряда величина σ максимальна, а повреждаемость (значит, и обрабатываемость!) минимальна (рис. 20).

Пример практического результата, по данным акад. Е.И. Шемякина и сотр., показан в табл. 1: водные растворы ПАВ могут на 10% и более снизить прочность песчаников. Для характеристики прочности использован коэффициент K_{1c} , МПа·м^{1/2} (для четырехточечного изгиба образцов с размерами $l \times h \times b$, с выточкой c , под нагрузкой $2F/2$

$$K_{1c} = (3Fl/h^2b) \cdot (\pi c)^{1/2} \xi(c/h), \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}.$$

Конечно, технологическая реализация всегда не-

Т а б л и ц а 1

Данные механических испытаний образцов песчаника из разных угольных бассейнов: понижение прочности образцов в водных растворах поверхностно-активных веществ

Угольный бассейн	K_{1c}^*			
	в воде	в растворах ПАВ		
		неионный	анионный	катионный
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

проста. Мы возвращаемся к постановке этих проблем в исторической (без девальвации данного слова!) книге П.А. Ребиндера с соавт. «Понизители твердости в бурении» [13]. Ведь понижение прочности даже на 1% в таких массовых технологиях – это очень много.

Автору довелось говорить об этом российском приоритете в Комитете по новым технологиям бурения Национального Научного Совета США (*National Research Council*); я почувствовал, что чужие приоритеты воспринимаются с трудом (может быть таково общее явление?)

Данные для плавленного кварца (частично и для кристаллических образцов) относятся также к другим неорганическим стеклам. Их можно использовать для решения задач подбора среды для их обработки, а также для их защиты от повреждения (например, влагой). Результаты первых исследований непосредственного влияния поверхностных микроповреждений на прочность образцов силикатного стекла, проведенных совместно с Л.А. Кочановой и З.М. Занозиной (Полукаровой), были опубликованы нами в 1965 г. [42].

Закономерности «подобные, но обратные» наблюдаются и для различных *неполярных молекулярных тел*, обладающих гидрофобной поверхностью, 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

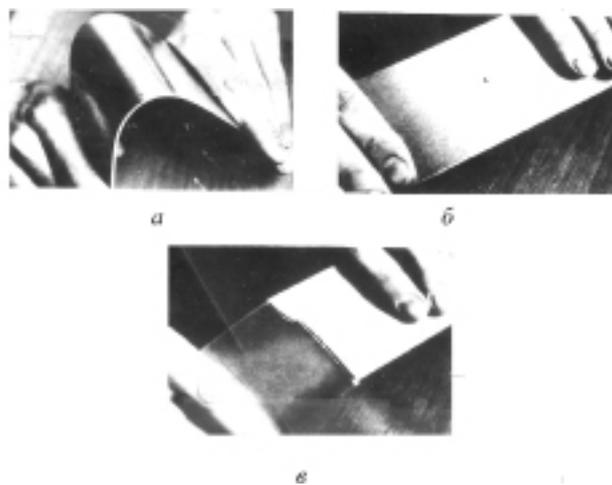


Рис. 21. Охрупчивание под действием жидкого металла: а – алюминиевый сплав очень прочен и пластичен; б – крошечная капля металлического расплава, содержащего галлий, нанесена на поверхность сплава; в – сплав становится хрупким и непрочным (пластина сломана руками)

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. Неполлярные 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. Позволю себе выделить лишь несколько работ в этом огромном комплексе трудов нашей школы, проведенных в МГУ и ИФХ В.И. Лихтманом, Н.В. Перцовым, А.В. Перцовым, Ю.В. Горюновым, Л.А. Кочановой, Л.С. Брюхановой, З.М. Полукаровой, Е.Э. Гликманом, А.И. Малкиным совместно с Университетом Джонса Гопкинса, совместно с Альбертом Вествудом в Лабораториях Мартин–Мариетта и Сандиа и в др. научных центрах [4, 6, 9, 12, 35, 43].

Работы с *жидко-металлическим охрупчиванием* (ЖМО) подчеркивают адсорбционный обратимый физико-химический характер эффекта: одновременное воздействие среды (адсорбция) и механического напряжения, т.е. метастабильности (рис. 21). Здесь также выясняется первичная роль повреждения поверхности – либо внешнего (преимущественно), либо внутреннего (кстати, идеальные нитевидные кристаллы могут быть не подвержены влиянию среды); это подтверждает микросклерометрия поверхности металла [35].

Физико-химическая родственность двух металлов (**A** – твердого и **B** – 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 (табл. 2, по расчетам В.С. Ющенко).

Бинарные диаграммы **A–B** имеют чаще всего простую эвтектическую форму с умеренной растворимостью в твердых фазах. Такой подход позволил предсказать некоторые случаи АПП; он может быть полезным в объяснении и предотвращении разрушительных проявлений АПП [6, 12, 31, 44].

Особенно хотелось бы отметить здесь следующее. В последней нашей с Петром Александровичем работе [6] мы писали, что на молекулярном уровне облегчение разрушения в активной среде – это не облегчение разрывов связей Т–Т, а замена

Таблица 2

Вычисленные значения энтальпии смешения (H_m , эВ) и межфазной энергии σ_{12} (мДж/м²) для ряда пар твердый металл/жидкий металл

Пара т/ж металл	H_m , эВ	σ_{12} , мДж/м ²	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–Cd	2,57	1470	–
Nb–Sn	0,22	240	+
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	+

*Эффект ЖМО: (+) наблюдается, (–) отсутствует.

связи Т–Т на связь Т–Ж с последующей перестройкой связей Ж–Ж. На рис. 22 показано схематическое представление поведения жидкой фазы в вершине трещины. Проведем в твердом теле (I) некоторую границу **АСВ**. Разумеется, межатомные связи полностью компенсированы. Подвижность атомов в клине **АСВ** ограничена (тепловыми колебаниями), как и во всем кристалле. Если в области **АСВ** присутствуют атомы жидкости, родственной данному твердому телу (II), то сдвиговая деформация в этой жидкой среде не требует заметных сил, и ее атомы обладают миграционной подвижностью. Это обеспечивает проникновение активных атомов в вершину трещины, компенсацию обнажающихся связей и рост трещины (III).

Благодаря эффективному приложению методов молекулярной динамики (МД) к моделированию металла в приоритетных и разносторонних работах В.С. Ющенко осуществлена возможность реального

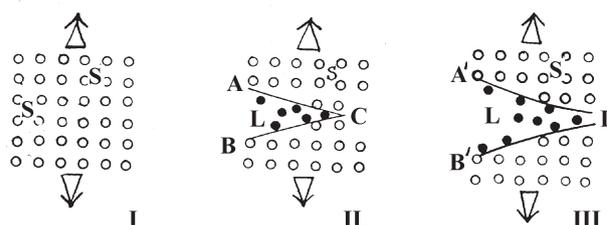


Рис. 22. Схематическое представление о поведении жидкой фазы в вершине трещины

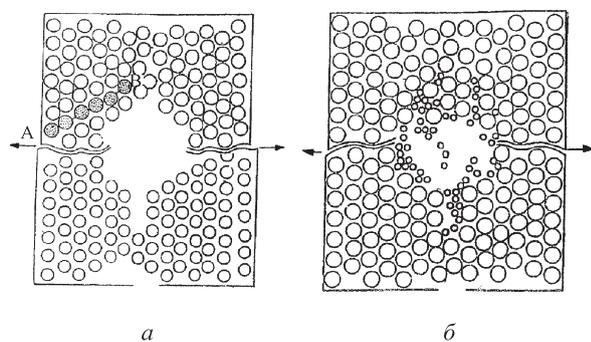


Рис. 23. Молекулярная динамика деформации и разрушения двумерного кристалла: *a* – пластическая деформация и образование дислокации А–В при высокой температуре (верх) и хрупкая трещина при низкой температуре (низ); *b* – зарождение трещины под влиянием поверхностно-активных атомов при высокой температуре (верх и низ). Стрелки указывают направление приложенных напряжений

воспроизведения молекулярного механизма жидкометаллического охрупчивания и в целом эффекта Ребиндера (рис. 23) [12, 20].

Метод МД убедительно иллюстрирует следующее: пока имеется лишь монослой активного компонента (результат диффузии в поле напряжений), монослой представляет собой хороший клей! Только проникновение второго и третьего монослоев, т.е. переход к жидкой фазе, обеспечивает формирование и продвижение трещины. Здесь очевидна роль кинетики, подвижности атомов среды. (Автору известна лишь одна, очень дорогая и безуспешная, попытка моделирования ЖМО с применением расчетов *ab initio* к монослою Ga в идеальной решетке Al. Разумеется, могла наблюдаться лишь сильная адгезия.)

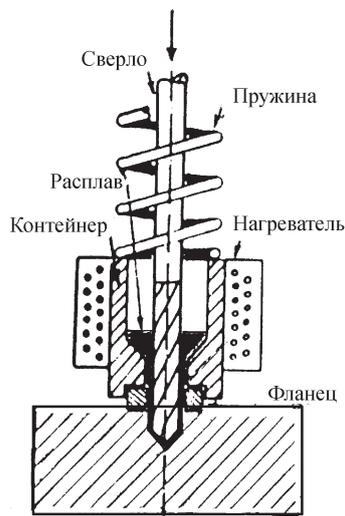


Рис. 24. схема применения ЖМО для сверления закаленной стали

Какую же роль играет $\Delta\sigma$ при таком подходе?! Здесь нет противоречий. Это разные стороны одного и того же фактора: родственности твердой и жидкой фаз (лиофильности, «любви к этой жидкой фазе»), т.е. высокой адгезии ($W_{ТЖ}$) между ними или низкой $\sigma_{ТЖ}$ (малого избытка свободной энергии – запаса работоспособности на межфазной границе). Галлий разрушает алюминий, потому что ... «лиофильность = любовь!», а от ненависти до любви один шаг (равно как и наоборот). То же самое следует из *термодинамики* и в отношении границы T_1-T_2 , но при обычных условиях в твердых фазах не обеспечивается *кинетика* – распространение активного компонента, а значит, и трещины.

«Где? Почему?» И для металлов справедливо утверждение, что причина разрушения материала – зарождение и развитие повреждений поверхности и потеря ею устойчивости, при этом в каждом конкретном случае наблюдается своя специфика [6, 12, 44, 45].

Известны примеры аварий и катастроф, вызванных эффектом ЖМО: использование жидких металлов как теплоносителей в ядерной технологии, расплавление антифрикционных сплавов в подшипниках железнодорожных вагонов, накопление ртути в днище корпуса самолета, расплавление антикоррозионных металлических покрытий, пайка механически напряженного металла и т.д.

Вместе с тем возможны и полезные применения ЖМО, прежде всего в механической обработке особо твердых материалов, как это было установлено в наших работах с З.М. Полукаровой, Н.В. Перцовым, И.В. Виденским, И.В. Петровой и в работах А.И.

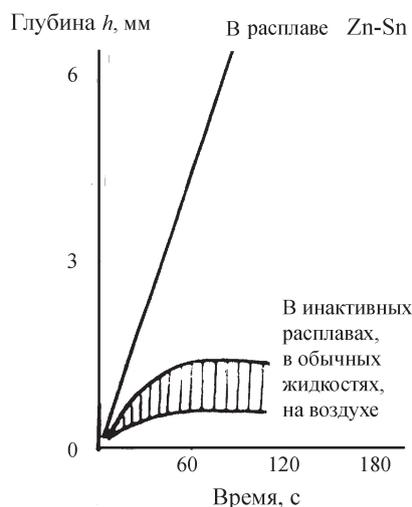


Рис. 24. схема применения ЖМО для сверления закаленной стали

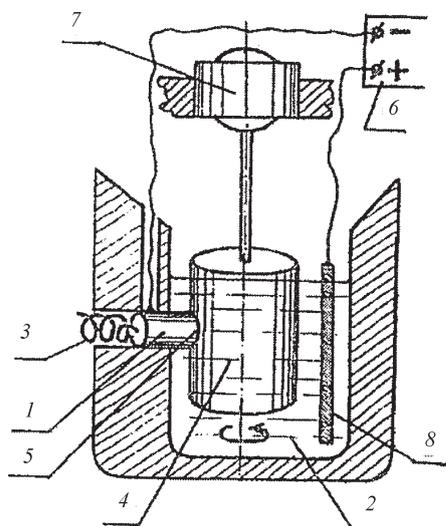


Рис. 25. Схема опытов по электро-хемо-механической обработке (ЭХМО) особо твердых металлических материалов: 1 – образец, 2 – электролит, 3 – нагрузка, 4 – абразивное колесо, 5 – обрабатываемая поверхность, 6 – источник тока, 7 – мотор, 8 – анод

Малкина с сотр. [6, 12, 23, 43, 45], где приведена схема применения ЖМО для сверления высокотвердой стали (рис. 24).

Еще один приоритетный метод появился в результате проведенных исследований – *электро-хемо-механическая обработка* (ЭХМО) с использованием ЖМО в отсутствие жидкометаллической фазы при катодном восстановлении активных ионов на обрабатываемой (шлифуемой) поверхности (рис. 25). Широко используются в практике и некоторые другие, более «мягкие», адсорбционные микро- и макроскопические эффекты, не оказывающие существенного разрушающего действия, но исключительно важные по масштабам применения. Это, например, пластифицирование приповерхностных слоев, вызываемое увеличением подвижности дислокаций вследствие понижения поверхностной энергии, что приводит к облегчению пластической деформации тела в целом.

Другое универсальное проявление адсорбции – защита поверхности от повреждения и сцепления («холодного сваривания»); она осуществляется благодаря наличию поверхностно-активных присадок (преимущественно хемосорбирующихся) во всех маслах, смазках, смазочно-охлаждающих жидкостях, во всех узлах трения и износа, во всех процессах обработки давлением и резанием [3, 4, 6, 12, 32, 33, 41].

На нашей сессии в 2008 г., посвященной электроповерхностным явлениям, мы отмечали 200-

летие открытия профессором Московского университета Ф. Рейсом электрофореза и электроосмоса. Мы имели возможность обратиться к *электрокапиллярным эффектам* влияния потенциала поверхности на пластическое течение металла – к непосредственному наблюдению пластифицирования в результате понижения σ при изменении φ (симметрично в обе стороны от точки нулевого заряда), по данным Л.А. Кочановой, Д.И. Лейкис, В.И. Савенко и сотр. [22, 28, 34]. Как показано на рис. 26, в результате электрокапиллярного эффекта происходит пластифицирование поверхностного слоя и ускорение пластического течения в результате понижения поверхностной энергии $d\varepsilon/dt$, 10^{-5} с^{-1} . На приведенных графиках показаны изменения скорости (минимумы) ползучести свинца в зависимости от φ для разных анионов.

Интересно сравнение пластифицирующего влияния поляризации (в функции от механического напряжения) с таким же по величине (20%), но упрочняющим влиянием тонкой поликристаллической пленки цинка на свинце (рис. 27). Эти опыты имеют принципиальное значение для обоснования представлений о поверхностном пластифицировании как способе увеличения подвижности дислокаций в приповерхностном слое.

Континуально и строго количественно это находит место в построении модели контактной зоны между телом и инструментом (рис. 28) и в численных расчетах влияния пластифицирующего (либо упрочняющего) поверхностного слоя на перераспределение напряжений и на поведение всего

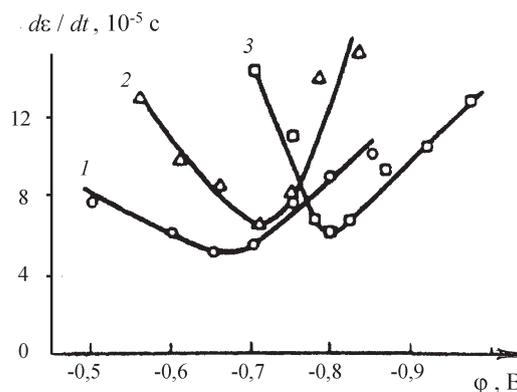


Рис. 26. Электрокапиллярный эффект: пластифицирование поверхностного слоя и ускорение пластического течения в результате понижения поверхностной энергии $d\varepsilon/dt$, 10^{-5} с^{-1} . Скорость пластической деформации монокристаллов свинца в начальной зоне ползучести в зависимости от потенциала поляризации φ в 0,01 Н растворах NaF (1), NaCl (2), и NaBr (3)

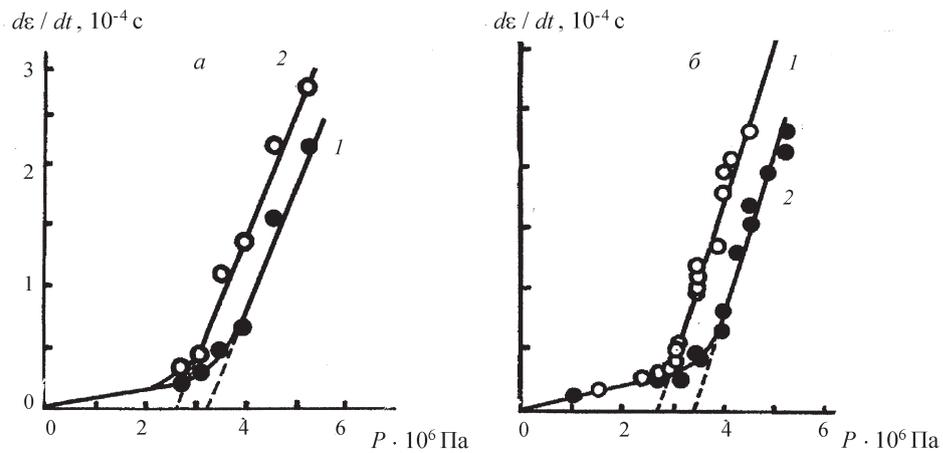


Рис. 27. Скорость пластической деформации $d\varepsilon/dt$ монокристаллов свинца в начальной зоне ползучести в зависимости от приложенного напряжения P , в разных условиях: a – в 0,01 N растворе H_2SO_4 при потенциале нулевого заряда $\varphi_0 = -0,70$ В (1), и при $\varphi = -0,87$ В (2); b – на воздухе, для чистых образцов (1), и для образцов, покрытых пленкой цинка (2) толщиной 0,5 мкм

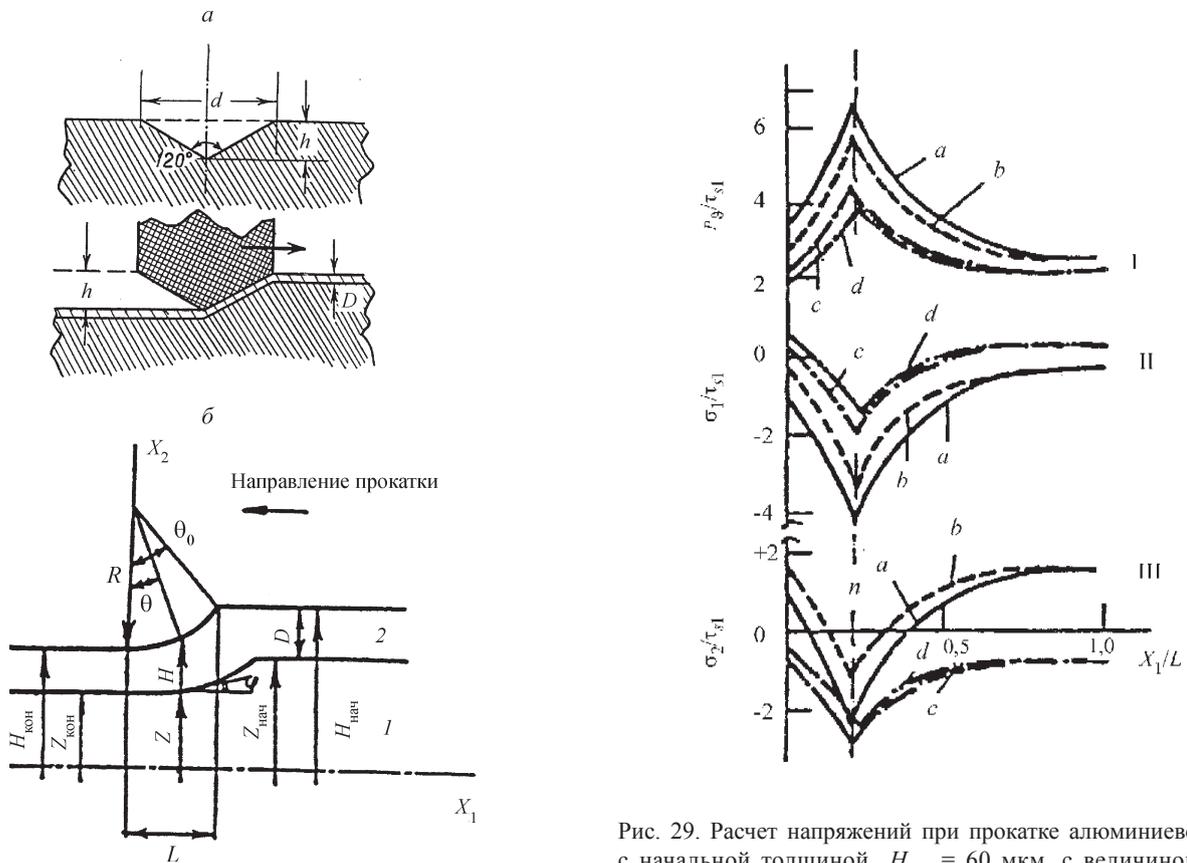


Рис. 28. Схема контактной зоны: a – в процессе микроцарапания; b – в процессе прокатки: 1 – внутренний слой фольги, 2 – внешний (модифицированный) слой

Рис. 29. Расчет напряжений при прокатке алюминиевой фольги с начальной толщиной $H_{нач} = 60$ мкм, с величиной предела текучести τ_{s1} и τ_{s2} в объеме (внутренний) и в поверхностном слое (внешний) соответственно; толщина поверхностного слоя $D = H_{нач}/6$. Коэффициент трения между валками и материалом $\mu = 0,18$; отношение $H_{нач}/H_{кон} = 3$ и $H_{нач}/R = 0,3$

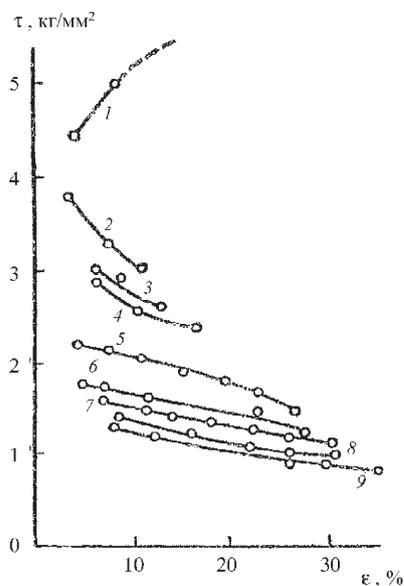


Рис. 30. Волочение алюминиевых образцов. Касательные напряжения τ как функция деформации ϵ для различных концентраций октилового спирта в октане: 1 – чистый (100%-й) октан, 2 – 0,25%-й раствор октилового спирта в октане, 3 – 0,5%-й раствор, 4 – 3%-й раствор, 5 – 5%-й раствор, 6 – 10%-й раствор, 7 – 18%-й раствор, 8 – 25% раствор, 9 – чистый (100 %) октиловый спирт, τ , кг/мм²

обрабатываемого давлением материала, например при прокатке (рис. 29, по расчетам С.И. Ковалева и В.И. Савенко [46]). На рис. 29. показаны распределения давления на валки $P(\vartheta)$ и главных (горизонтальных) напряжений σ_1 и σ_2 во внутреннем и внешнем слоях соответственно в контактной зоне (как отношение к величине τ_{s1}) для прокатки материалов: a, b – адсорбционно-упрочненного ($\tau_{s2} = 2\tau_{s1}$) и c, d – адсорбционно-пластифицированного ($\tau_{s2} = 1/2\tau_{s1}$). Рассмотрены два случая: b, c – «быстрая» прокатка; a, d – «медленная» прокатка

Таким расчетам радикальных изменений в распределении напряжений в материале отвечают реальные, технологические задачи. В соответствии с представлениями, развитыми С.Я. Вейлером [3], тончайший поверхностный слой – это самая высокоэффективная смазка (невыветриваемая, в отличие от неполярного «масла»). Например, волочение алюминия всухую ведет к быстрому наклепу и обрыву (рис. 30) [3, 4]. По мере увеличения добавки октанол (умеренно активного ПАВ) наступает многократное облегчение процесса.

5. Роль среды в контактных взаимодействиях

С точки зрения роли взаимного повреждения поверхностей, сцепления в контактах и устойчиво-

сти межфазных адсорбционных слоев в зоне контакта целесообразно остановиться на контактных взаимодействиях *частиц дисперсных фаз*. Фундаментальные исследования по этим направлениям проведены в наших лабораториях Е.А. Амелиной, С.И. Конторович, А.М. Парфеновой, Р.К. Юсуповым, В.В. Яминским, В.А. Вагановым, А.И. Бессоновым, И.В. Виденским и др. в сотрудничестве с Р. Грином и Хайоу Хуан (Университет Дж. Гопкинса), П. Сомасундараном (Колумбийский университет), С. Фридманом (ВР Грейс) и др. [21, 24, 25, 35, 47, 48].

Наша методика измерения малых усилий поджима и отрыва частиц с использованием магнитоэлектрического прибора в качестве высоко чувствительного ультра-динамометра была предложена Н.В. Перцовым и разрабатывалась в разных вариантах А.М. Парфеновой и А.И. Бессоновым [12, 26, 47, 48]. На рис. 31 представлена схема нашего прибора для измерения сил сцепления между частицами. При равновесном контакте двух сферических частиц с радиусом R свободная энергия взаимодействия (сцепления) $F = F(h_0)$ между ними при силе отрыва p_1 составляет $F(h_0) = p_1(h_0)/\pi R$; h_0 (приблизительно нескольких ангстрем) – величина межатомных расстояний. Если контакт «совершен» (отсутствуют следы среды), то $1/2F \approx \sigma_{ТВ}$.

Разработанный нами метод позволил проводить исследования как «слабых» (механически обратимых) коагуляционных контактов, удерживаемых

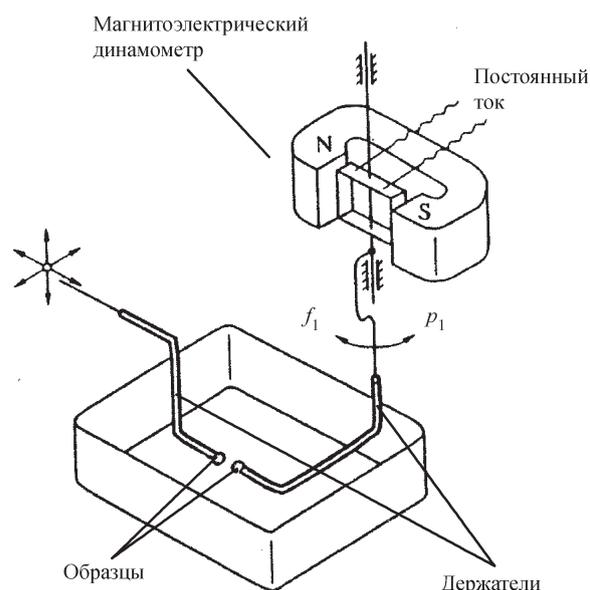


Рис. 31. Прибор для измерения сил сцепления между частицами (f_1 – сила поджима, p_1 – сила отрыва)

Таблица 3

Экспериментальные значения свободной энергии взаимодействия (когезии) $1/2F = p_1/2pR$, эрг/см² (мДж/м²) в «пределах случаев» лиофильности и лиофобности

Частицы \ Среда	Воздух	Гептан	Вода
Стекло	(~40)	25	~0,01*
Метилированное стекло	22***	~0,01**	40
Фторированное стекло	28	5	50

*Полная гидрофильность, **полная олеофильность, остальные случаи – лиофобность.

молекулярными силами, так и значительно более прочных фазовых контактов (механически необратимых), образующихся при срастании частиц. Мы вслед за Б.В. Дерягиным [49] осуществили прецизионные количественные измерения свободной энергии взаимодействия (адгезии, сцепления) F в непосредственных коагуляционных контактах между молекулярно-гладкими сферическими частицами разной природы. В табл. 3 показаны данные для крайних случаев полной *лиофобности* контакта (различия твердой фазы и среды, максимального сцепления) и *лиофильности* контакта (сходства

твердой и жидкой фаз, а также исчезающе малого взаимодействия частиц). Этот интервал значений энергии и силы, охватывающий 3–4 порядка, может быть перекрыт в последовательности жидкостей разной полярности, как в жидких смесях, так и в растворах ПАВ, что особенно важно для широких технологических приложений [24, 26, 47].

В табл. 3 приведены результаты для неспецифической («слабой») адсорбции, когда адсорбционные слои могут обратимо поступать в зазор и вытесняться. В рамках данного обзора основное внимание уделяется «сильной» адсорбции (хемосорбции), когда межфазные слои могут обнаруживать механическое сопротивление (прочность). (Требует внимания употребление понятий «слабый» и «прочный» и для сцепления в контакте, и для устойчивости адсорбционного слоя, т.е. факторов, взаимно противоположных.) При упругом контакте поверхностей это четко проявляется в увеличении сцепления при достижении прорыва слоя. В случае деформируемых тел повреждение такого защитного слоя ведет к взаимной пластической деформации и локальному срастанию поверхностей, т.е. к формированию фазового микроконтакта. Это и составляет механизм износа при периодическом формировании и разрыве контактов в узлах трения. Понимание этих процессов открывает пути защиты [3, 24, 25, 32, 33, 41].

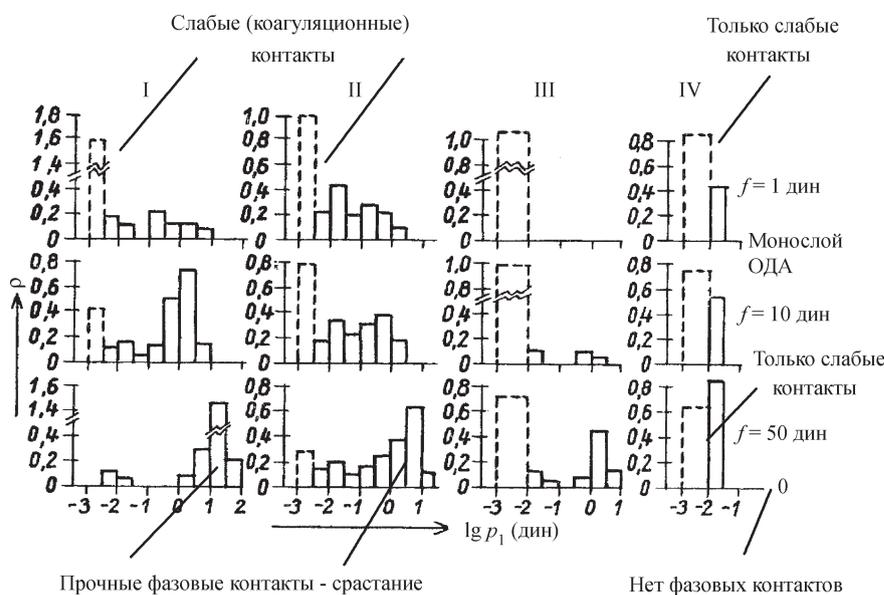


Рис. 32. Гистограммы прочности p_1 контактов, возникших между кристаллами $AgCl$, при поджатии в разных средах: I – на воздухе, II – образцы, покрытые октадециламином, на воздухе, III – в растворе октадециламина в гептане, IV – в присутствии следов октадециламина в воде (монослой ПАВ оказывает очень сильное защитное действие)

На гистограммах, представленных на рис. 32, показан такой переход для монокристаллов подобного металлу хлористого серебра: от слабого коагуляционного контакта к многократно более прочному фазовому (переход скачкообразный – барьерный).

На этих гистограммах представлена вероятность (ρ) наблюдения и тех, и других контактов в зависимости от приложенного усилия поджима (f) и усилия отрыва (p_1), т.е. прочность контактов в логарифмическом масштабе. На воздухе поверхности образцов беззащитны против сцепления (I). Гистограммы II и III соответствуют образцам с пленкой октадециламина после испарения растворителя на воздухе (II) и в растворе (III). Гистограмма IV отвечает формированию (диффузионным переносом) в воде совершенного монослоя октадециламина. Этот хемосорбированный монослой на порядки усиливает защиту поверхности от сцепления и повреждений [24, 26, 33].

Где и почему все это важно, необходимо? Обратимые коагуляционные контакты и физико-химическое влияние среды на их формирование и разрушение ответственны за реологические свойства, устойчивость и подвижность дисперсных систем: лавин и селей, грунтов и почв, волокнистых масс в бумажной промышленности (включая проблемы потребления и очистки воды) [47], всевозможных стоков, промывочных жидкостей при бурении и цементировании скважин и т.д.

Не менее важны и распространены физико-химические процессы превращения коагуляционных контактов (простого соприкосновения) во много раз более прочные фазовые контакты. Эти процессы, представляющие один из центральных аспектов физико-химической механики, имеют место как при взаимном повреждении и деформации (в упомянутых модельных опытах с AgCl), так и при спекании, изотермическом переносе массы (например, при слеживании минеральных удобрений), при золь-гель-переходе (в производстве алюмосиликатных катализаторов), гидратационном твердении и пр. [21, 28, 50–53].

Такое превращение контактов – необходимое условие перехода дисперсной системы в материал. Как правило, он включает барьерный процесс зарождения новой фазы при определенных критических условиях: *пересыщении и избытке химического потенциала* ($\Delta\mu$). Характерным примером могут служить исследованные нами основы срастания частиц новой фазы при гидратационном

твердении минеральных вяжущих (гипс, цемент, бетон) – флуктуационное возникновение зародышевых мостиков (~1 нм) при необходимом сочетании пересыщения в среде, времени и поджимающего усилия [21]. Это относится и к формированию тонкопористых структур катализаторов в процессах золь-гель-перехода в алюмосиликатных системах [21, 47]. Классическим примером могут служить золи золота и других веществ в работах Фарадея, а также в старых мозаиках и витражах. В связи с быстрым ростом интереса к необыкновенным наноматериалам и нанотехнологиям могу отметить, что самая важная, крупномасштабная (миллиарды тонн) и в то же время самая обыденная и самая древняя (купол Пантеона в Риме!) нанотехнология – это именно технология 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]. При этом критический размер зародыша (достижимая дисперсность) составляет

$$R_3 = 2\sigma V_M / |\Delta\mu|,$$

т.е. он обратно пропорционален пересыщению $|\Delta\mu|$; σ – межфазная свободная энергия, V_M – молярный объем новой фазы. В зависимости от конкретной системы величина $|\Delta\mu|$ определяется избытком давления (при конденсации паров), переохлаждением (при кристаллизации из расплава), вообще избытком над равновесным состоянием (в широком спектре различных реакций в жидкой фазе). Поскольку в конденсированной фазе $\Delta\mu = V_M \Delta p$, а Δp – это лапласово (капиллярное) давление p_σ , мы приходим к очень наглядной иллюстрации своеобразности нанофазы, заключающейся в высоком значении

$$p_\sigma = |\Delta\mu|/V_M = 2\sigma \cdot V_M / (r_3 V_M) = 2\sigma/r_3.$$

Повышенный химический потенциал (метастабильность) малых коллоидных (нано-) частиц проявляется в изменении растворимости, давления пара и др. термодинамических параметров, т.е. в *повышенной активности*. Сохраняющиеся отклонения от равновесности могут проявляться в цементах как опасные *остаточные внутренние напряжения* [52, 53].

Отметим, что *облегчение формирования* частиц новой фазы достигается при наличии или внесении соответствующих зародышей, т.е. в *гетерогенных условиях*, например, в технологии получения двуо-

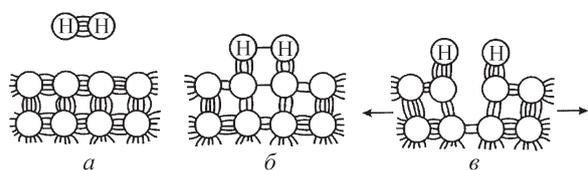


Рис. 33. Схема одновременного понижения прочности межатомных связей в твердом теле (Fe) и в молекуле среды (H_2) в результате их взаимного влияния при диссоциативной адсорбции (а, б) и инициирования разрушения твердого тела под действием приложенных напряжений (в)

киси титана или в атмосферных явлениях. И снова подчеркнем, что именно конденсационные процессы ведут к возникновению высокодисперсной нанодисперсии, тогда как дисперсионные методы позволяют достичь лишь долей микрона [4, 28].

6. Механическая устойчивость катализаторов и адсорбентов

Наконец, коротко остановимся на интересных вопросах, которым были посвящены десятилетия нашей работы в тесном сотрудничестве с Л.Я. Марголис, С.И. Конторович, А.И. Бессоновым, Л.Н. Соколовой, с Я.Е. Гегузиным, Б.В. Романовским и др. при эффективном взаимодействии с промышленностью. Это вопросы, связанные с прочностью и долговечностью катализаторов, особенно с проблемой истираемости в движущемся слое [27, 54, 55].

Действительно, катализаторы стали «жертвой» своего назначения: они работают в условиях сочетания адсорбции (хемосорбции) и значительных механических напряжений. Приведем иллюстрацию ра-

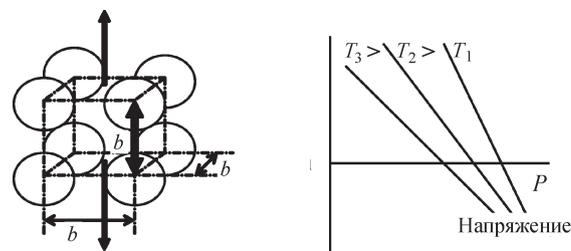


Рис. 34. Схема разрушения по Журкову

боты железного катализатора при синтезе аммиака. На рис. 33 показано, как диссоциативная адсорбция H_2 на железе ослабляет связи и H_2 , и железа.

Здесь принципиальное значение имеют такие параметры, как время и температура, поэтому было интересно привлечь кинетическую схему С.Н. Журкова [17] и современные работы А.И. Малкина [45, 56] к оценке времени, прошедшего до разрушения индивидуальной связи между атомами и молекулами или контакта между частицами – зернами гранулы. Преодоление барьера (сцепления) в случае приложения механических напряжений при участии термической активации, а также при понижении барьера за счет адсорбции приводит к универсальной экспоненциальной зависимости в полулогарифмических координатах (зависимость Журкова) времени до разрушения ($t_{разр.}$) от высоты барьера и обратной температуры, а также к линейному спаду $t_{разр.}$ при увеличении напряжения (рис. 34). Согласно Журкову, элементарный акт разрушения – разрыва отдельной связи в отдельной ячейке b^3 можно представить как преодоление барьера U за счет работы W приложенных напряжений и температурно-временного

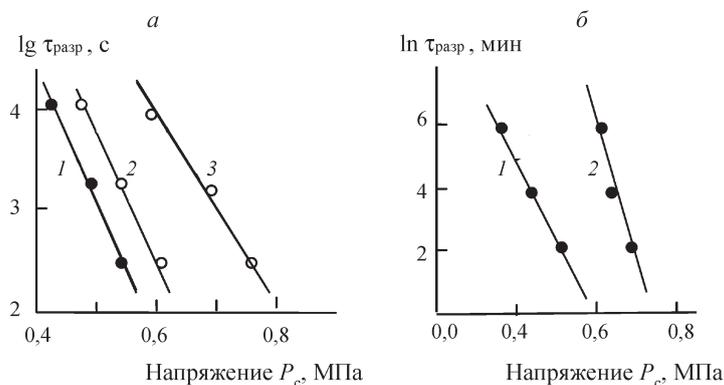


Рис. 35. Долговечность – время до разрушения $t_{разр}$ (в логарифмическом масштабе) гранул: а – катализатора Со–Мо под действием постоянного сжимающего напряжения P_c при температуре 200°C: 1 – акролеин, 2 – ацетальдегид, 3 – азот; б – катализатора MgO под действием постоянного сжимающего напряжения P_c при температуре 395°C: 1 – в ходе каталитической реакции, 2 – в инертной среде

фактора q : $U = W + q$. Барьер U можно оценить как величину энергии сцепления в элементарном объеме b^3 : $U \approx Eb^3 \approx \sigma b^2 \approx (E\sigma/b)1/2 b^3$ (в вакууме $\sigma/b \approx E$); E – модуль упругости, σ – поверхностная энергия. Работа $W \approx pb^3 (c/b)^k = pV$, $V > b^3$, c – размер дефектов; $q = kT \ln (t_{\text{разр}}/\tau_0)$, $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с – характерное время периода колебаний в решетке; $t_{\text{разр}}$ – долговечность, среднее время до разрыва. В этом приближении

$$U \approx pV + kT \ln (t_{\text{разр}}/\tau_0),$$

$$t_{\text{разр}} \approx \tau_0 \exp [(U - pV)/kT], U = U(\sigma).$$

Это наблюдалось для многих материалов, например, в экзотермической реакции превращения спиртов на окиси магния, а для компонентов реакции – на катализаторе Со–Мо (рис. 35). В наших дальнейших работах с Б.В. Романовским и сотр. было установлено, что такие эффекты могут иметь место и в эндотермических реакциях (т.е. за счет *работы реакции*) [27, 55].

Катализатор обречен на износ. Но ведь и мы тоже! Однако, меняя условия жизни, мы имеем возможность ее улучшать. То же можно сказать и о катализаторах! И мы снова обращаемся к прочности контактов между частицами, особенно важной для пористой структуры, где лишь контакты, относительно слабые доступные среде места, служат носителями прочности. Именно средняя прочность контактов (p_1) и их число в единичном сечении $\chi \approx 1/(2r)^2$ ($2r$ – размер частиц) определяют прочность такого материала:

$$P_c \approx \chi \cdot p_1.$$

Поэтому главные пути упрочнения гранул – это повышение нанодисперсности частиц в грануле и использование всех методов превращения исходных коагуляционных контактов между частицами в прочные фазовые контакты [12, 27].

7. Заключительные замечания

Повреждение твердых поверхностей имеет место повсюду (контактные взаимодействия, износ, трение, измельчение, истирание и т.д.). Эти повреждения поверхности служат начальной стадией и определяющим фактором разрушения и потери устойчивости различных твердых тел и материалов. Зависимость прочности и устойчивости твердого тела от повреждаемости поверхности особенно очевидна и важна в проявлениях адсорбционного понижения прочности – эффекта Ребиндера, поскольку именно поверхно-

сти непосредственно доступны среде и уязвимы, и прежде всего в контактных взаимодействиях. Контактным процессам свойственна также локальная адгезия, различные механизмы возникновения мостиков сцепления, как полезные (превращение дисперсной системы в материал при спекании, гидратационном твердении, золь-гель переходе и пр.), так и вредные, в частности, при циклическом образовании и разрыве контактов в ходе трения и износа, когда повреждения и адгезия оказываются неотделимыми взаимными факторами процесса.

Наблюдаемые нами различные уровни и формы проявления эффекта Ребиндера (потеря прочности и охрупчивание, облегчение диспергирования, пластифицирование твердых тел и материалов, участие среды в формировании и разрыве контактов) предопределяются и подготавливаются изменениями в поверхности, исходной и развивающейся в ходе разрушения. Адсорбция поверхностно-активных компонентов среды может и усиливать эти проявления, и защищать от них (хемосорбция и пр.), препятствовать как повреждению, так и адгезии.

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, в уменьшении истирания катализаторов и вместе с тем в повышении эффективности в процессах измельчения и помола, проходки тоннелей, бурения, обработки высокотвердых материалов давлением и резанием – практически во всех областях производства и в природе, включая и экологические задачи.

В основе лекций автора [18, 19] и этого обобщающего обзора лежат работы в области физико-химической механики, проведенные на химическом факультете МГУ и в ИФХиЭХ РАН в контакте и сотрудничестве с многими научными и промышленными центрами в СССР и России, с Университетом Джонса Гопкинса (США) и др. Автор выражает благодарность этим учреждениям и лично ректору МГУ Виктору Антоновичу Садовничему, декану химического факультета Валерию Васильевичу Лунину и директору ИФХиЭХ Аслану Юсуповичу Цивадзе за внимание к этим работам и их поддержку.

Я очень признателен оргкомитету III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, председателю секретариата Зое Николаевне Скворцовой за предостав-

ленную мне возможность в отличных условиях выступить с юбилейной пленарной лекцией [18].

Я глубоко благодарен ученым нашей школы, моим сотрудникам, результаты чьих работ здесь использованы. Это мой верный многолетний помощник Елена Анатольевна Амелина, мой первый дипломник на кафедре коллоидной химии Николай Валериевич Перцов и самоотверженный подвижник и мечтатель Александр Валериевич Перцов, с уходом которых невозможно смириться. Это и многие присутствующие сейчас на лекции. Благодарю непосредственных участников этих исследований: Анатолия Ивановича Бессонова, Игоря Вениаминовича Виденского, Светлану Ильиничну Конторович, Людмилу Алексеевну Кочанову, Валентину Михайловну Кучумову, Аксану Михайловну Парфенову, Ирину Васильевну Петрову, Зинаиду Михайловну Полукарову, Владислава Ильича Савенко, Влади-

мира Сергеевича Ющенко. Я искренне благодарен Александру Игоревичу Малкину и Валерию Григорьевичу Куличихину, поддерживающим традиции лаборатории и кафедры.

Автор и сотрудники, участвовавшие в разных направлениях представленных исследований, все мы глубоко благодарны доброй памяти нашего учителя и друга Петра Александровича Ребиндера, открывшего нам эту замечательную, очень важную и интересную область исследований.

Мы признательны нашим друзьям и коллегам в России и странах СНГ, в Болгарии, Венгрии, Германии, Китае, США, Финляндии, Франции, Швеции и других странах за дружеское внимание и ценное сотрудничество. Мы обращаемся с искренними чувствами и словами к нашим ученикам, студентам, слушателям наших лекций: вам предстоит развитие научной мысли и ее приложений!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А. О влиянии изменений поверхностной энергии на спайность, твердость и другие свойства кристаллов / Сб. VI Съезд русских физиков. М., 1928. С. 29.
2. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоидн. ж. 1958. **20**. С. 645.
3. Вейлер С.Я., Лихтман В.И. Действие смазок при обработке металлов давлением. М., 1960.
4. Лихтман В.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М., 1962
5. Траскин В.Ю., Перцов Н.В., Скворцова З.Н., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1970. **191**. С. 876; Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов Н.В., Щукин Е.Д. // Физико-химическая механика материалов. 1974. № 4. С. 38.
6. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. // Усп. физ. наук. 1972. **108**. С. 1.
7. Перцов Н.В. // Сб. Физико-химическая механика природных дисперсных систем. М., 1985. С. 107.
8. Rostoker W., McCaughey J.M., Markus H. Embrittlement by Liquid Metals. N.Y., 1960.
9. Westwood A.R.C., Ahern J.S., Mills J.J. // Coll. Surf. 1981. N 2. P. 1.
10. Atomistic of Fracture / Eds. R.M. Latanision, J.R. Pickens. N.Y., 1983; Embrittlement by Liquid and Solid Metals. / Ed. M.H. Kamdar. Warrendale, 1984.
11. The Effects of Air Pollution on the Built Environment / Ed. P. Brimblecombe. L., 2003; Handbook of Environmental Degradation of Materials / Ed. M. Kutz. 2005.
12. Shchukin E.D. // Coll. Interf. Sci. 2006. N 123–126. P. 33.
13. Ребиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигач К.Ф. Понижители твердости в бурении. М.;Л., 1944.
14. Gibbs J.W. Thermodynamics. Amsterdam, 1950; Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М., 1982.
15. Volmer M. // Z. Phys. Chem. 1927. **125**. P. 151.
16. Griffith A.A. // Phil Trans. Roy Soc. 1920. **A221**. P. 163.
17. Журков С.Н., Санфирова Т.П. // ДАН СССР. 1955. **101**. С. 237.
18. Щукин Е.Д. // Тез. докл. III Междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. М., июнь 2008 г., Пленарная лекция P05.
19. Shchukin E.D., Savenko V.I. // Abstracts of the 13th IACIS Intern. Conf. on Surface & Colloid Science – 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium. N.Y., June 2009, Keynote lecture 1098; Shchukin E.D. // Abstracts of the 240th American Chemical Society National Meeting. Special Symposium in honor of Dr. Kash Mittal. Boston, August 2010, Invited lecture Coll 444; Щукин Е.Д. Физико-химическая механика контактных взаимодействий. Лекция на XXXV Ребиндеровских чтениях, ИФХ РАН, Москва, октябрь 2010.
20. Ющенко В.С., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. // Докл. АН СССР. 1974. **215**. С. 148; Ющенко В.С., Гривцов А.Г., Щукин Е.Д. // Докл. АН СССР. 1974. **219**. С. 162; Ющенко В.С., Щукин Е.Д. // Докл. АН СССР. 1978. **242**. С. 653; Shchukin E.D., Yushchenko. V.S. // J. Mater. Sc. 1981. **16**. P. 313; Yushchenko. V.S., Edholm O., Shchukin E.D. // Coll. Surf. 1996. **110**. P. 63.
21. Shchukin E.D., Amelina E.A., Kontorovich S.I. / Mater. Sci. Concrete III (J. Skalny, Ed.), Westerville, 1992. P. 1.
22. Shchukin E.D., Kochanova L.A., Savenko V.I. / R.E. White, B.E. Conway, J.O'M. Bockris (Eds), Modern Aspects of Electrochemistry. **24**. Chapter 5. N.Y., 1993. P. 245.
23. Shchukin E.D. // Coll. Surf. 1999. **A 149**. P. 529.
24. Shchukin E.D. // J. Coll. Interface Sci. 2002. **256**. P. 159.

25. *Shchukin E.D., Amelina E.A., Izmailova V.N.* / Role of Interfaces in Environmental Protection (S. Barany, Ed.). Kluwer; Netherlands. 2003. P. 81.
26. *Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щукин Е.Д.* Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М., 1982.; *Shchukin E.D., Amelina E.A.* // J. Dispersion Sc. Technology. 2003. **24**. P. 377.
27. *Щукин Е.Д., Бессонов А.И., Конторович С.И., Полукарова З.М., Савенко В.И., Соколова Л.Н., Марголис Л.Я., Амелина Е.А., Буренкова Л.Н., Романовский Б.В.* // Физико-химическая механика катализаторов в активных средах. 2003. **39**. № 3. С. 28.
28. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М., 2007.
29. *Shchukin E.D., Pertsov A.V.* Thermodynamic criterion of spontaneous dispersion. Colloid and Interface Science Series. Vol. 1. Colloid Stability: The Role of Surface Forces. Part 1. Wiley, 2007. P. 23.
30. *Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Брюханова Л.С., Перцов Н.В.* / Сб. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики (Ред. Е.Д. Щукин). М., 1992. С. 222; *Траскин В.Ю., Скворцова З.Н.* / Сб. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах (Ред. Е.Д. Щукин). М., 1998. С. 197; *Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Перцов Н.В.* Связь адгезионной прочности и работы адгезии в полиминеральных системах. Ibid. С. 211.
31. *Малкин А.И., Полукарова З.М., Занозин В.М., Петрова И.В., Кучумова В.М., Щукин Е.Д.* // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 7. С. 36; *Малкин А.И., Занозин В.М., Полукарова З.М., Бессонов А.И., Щукин Е.Д.* Тез. докл. III Межд. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. М., июнь 2008 г., P. 18.
32. *Bowden F.P., Tabor D.* Friction and Lubrication of Solids. Oxford, 1954; *Tribology: Lubrication, Friction and Wear. Tribology in Practice Series* / Eds. I.V. Kragelsky, V.V. Alisin. Oxford, 2005; *Blau P.J.* Friction Science and Technology: From Concepts to Applications. 2nd ed. Oxford, 2009.
33. *Savenko V.I., Shchukin E.D.* // A Review. Wear. 1996. **194**. P. 86; *Shchukin E.D., Savenko V.I.* // Mater. Sci. Trans. 2006. **113**. N 8. P. 2.
34. *Кучумова В.М., Савенко В.И., Щукин Е.Д.* // Коллоидн. ж. 2007. **69**. С. 357.
35. *Щукин Е.Д., Михалке Т.А., Грин Р.Е., Виденский И.В., Петрова И.В., Савенко В.И., Полукарова З.М.* // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 3. С. 99.
36. *Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. ж. 1968. **30**. С. 573; *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. ж. 1968. **30**. С. 735; *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. ж. 1968. **30**. С. 744.
37. *Rusanov A.I.* // Coll. Surf. 1999. **A 160**. С. 79.
38. *L.A. Kochanova, V.M. Kuchumova, V.I. Savenko, E.D. Shchukin.* Environment effect on sclerometric brittleness of ionic crystals. J. Materials Sci., 27 (1992), p. 5516-5522;
- В.И. Савенко, Щукин Е.Д.* О влиянии величины поверхностной энергии на динамику дислокаций в ионных кристаллах. Коллоидн. ж., 69 (2007), с. 834-838.
39. *Micellization, Solubilization and Microemulsions.* N.Y.; L., 1977; *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solutions.* Proc. of the 13-th Intern. Symposium / Eds. K.L. Mittal, D.O. Shah. Gainesville, Florida, 2000.; Decker Inc., N.Y., 2003.
40. *Fine Particles Processing.* Society of Mining Engineers of AIME / Ed. P. Somasundaran. N.Y., 1980; *Encyclopedia of Surface and Colloid Science,* 2nd ed., CRC / Ed. P. Somasundaran. N.Y., 2006.
41. *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies* / Eds. K.L. Mittal, J. Drelich. Leiden, Boston, 2005; *Contact Angle, Wettability and Adhesion.* / Ed. K.L. Mittal. Vol. 4. Leiden; Boston, 2006; *Surfactants in Tribology* / Eds. Girma Biresaw, K.L. Mittal. Vol. 2. Boston, 2011.
42. *Щукин Е.Д., Кочанова Л.А., Занозина З.М.* О понижении прочности стекла под действием микроскопических дефектов, наносимых на его поверхность. Физико-химическая механика материалов. 1965. № 2. С. 128.
43. *Vidensky I.V., Shchukin E.D., Savenko V.I., Petrova I.V., Polukarova Z.M.* // Coll. Surf. 1999. **A 156**. P. 349.
44. *Малкин А.И., Занозин В.М., Полукарова З.М., Щукин Е.Д.* // Тез. Докл. III Межд. Конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, М., июнь 2008 г. GP19.
45. *Малкин А.И., Занозин В.М., Петрова И.В., Попов Д.А.* // Тез. Докл. III Межд. Конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, М., июнь 2008 г. GL19.
46. *Ковалев С.И., Савенко В.И., Щукин Е.Д.* // Физико-химическая механика материалов. 1983. № 6. С. 36.
47. *Amelina E.A., Shchukin E.D., Parfenova A.M., Pelekh V.V., Vidensky I.V., Bessonov A.I., Aranovich G., Donohue M.* // Coll. Surf. 2000. **A 167**. P. 215.
48. *Somasundaran P., Lee H.K., Shchukin E.D., Wang J.* // Coll. Surf. 2005. **A 266**. P. 32.
49. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М., 1985.
50. *Конторович С.И., Лаврова К.А., Плавник Г.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // Докл. АН СССР. 1971. **196**. С. 633.
51. *Shchukin E.D., Amelina E.A.* / Eds A. Nonat, J.C. Mutin. Hydration and Setting of Cements, Proc. of the International RILEM Workshop, Dijon, 1991. P. 219.
52. *Rybakova L.M., Amelina E.A., Kuksenova L.I., Shchukin E.D.* // Coll. Surf. 1999. **A 160**. P. 163.
53. *Djordjevic B.B., Rouch L.L., Shchukin E., Amelina E., Vidensky I.V.* // Eds Green R. et al. Nondestructive Characterization of Materials X. Elsevier, 2001. P. 279.
54. *Щукин Е.Д.* // Химич. Пром. 1997. № 6. С. 28.
55. *Абукаис А., Буренкова Л.Н., Жилинская Е.А., Ламонье Ж.-Ф., Муравьева Г.П., Романовский Б.В., Соколова Л.Н., Щукин Е.Д.* // Неорганические материалы. 2003. **39**. С. 602.
56. *Попов Д.А., Малкин А.И.* // Тез. докл. III Межд. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, М., 2008. P. 20.

**INFLUENCE OF THE ACTIVE ENVIRONMENT ON
THE MECHANICAL STABILITY AND DAMAGEABILITY
OF THE SURFACE FIRM BODY**

E.D. Schukin

Experimental and theoretical approaches to studying of stability and damageability of a surface of firm bodies of the different nature in the conditions of influence are compared the surface-active environment, in natural and technological processes. The role of contact interactions and primary damage of a surface as defining condition of the beginning of destruction of a body is considered. In development of representations about mechanisms. Effect of Rebinder appendices to surface damage are discussed: thermodynamic conditions of origin of a new phase and stability loss on Gibbs and Griffiths, the Hertz problem, dislocation the scheme of the author and the kinetic approach of Zhurkov.

Key words: *colloid chemistry, physico-chemical mechanics, effect of Rebinder.*

Сведения об авторе: *Шукин Евгений Дмитриевич* – заслуженный профессор Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова; Почетный профессор Университета Дж. Гопкинса, Отдел технологии окружающей среды, Балтимор, США.