

ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ, МЕРЗЛОТОВЕДЕНИЕ И ГРУНТОВЕДЕНИЕ

УДК 624.131

Изменение энергетических свойств поверхности глин при активации давлением

Д.А. Балахнин, И.В. Лунегов, В.В. Середин, М.В. Федоров

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: dbalaxnin@mail.ru; lunegov@psu.ru;
seredin@nedra.perm.ru; fedorovmaxim5035@gmail.com
(Статья поступила в редакцию 15 апреля 2024 г.)

Приведены результаты исследования энергетических свойств поверхности глин, активированных высоким давлением с использованием атомно-силовой микроскопии. Построены графики изменения средних значений определяемых характеристик, выявлены корреляционные зависимости.

Ключевые слова: *глина, каолинит, атомно-силовая микроскопия, шероховатость поверхности, сила адгезии, фазовый контраст.*

DOI: 10.17072/psu.geol.23.3.214

Введение

Глины являются немаловажным полезным ископаемым. Они нашли применение во многих отраслях промышленности и техники благодаря своим уникальным свойствам, а также широкой распространенности.

Структурные особенности глинистых грунтов, а также их физико-химические и физико-механические свойства во многом определяются энергетическими свойствами поверхности глинистых частиц (Середин и др., 2017; Яковлева и др., 2018; Королев и др., 2017; Özmetin и др., 2014). С целью улучшения вышеперечисленных свойств глин разработаны различные методы их активации:

– физические – воздействие физические полями, высокими температурами, ультразвуковая и ультрафиолетовая обработка (Гойло и др., 1966; Полева и др., 2012; Пушкарева и др., 2000; Середин и др., 2017);

– химические – воздействие химическими растворами и реагентами (Зайни и др., 2018; Бельчинская и др., 2017; Эренберг и др., 1993);

– механические – воздействие дроблением, высокими давлениями (Болдырев, 2006; Галан и др., 2006; Ла Иглесиа, 1993; Середин и др., 2017, 2020);

– термическая – воздействие высокими температурами (Кара-Сал и др., 2012; Ничипоренко и др., 1973; Пушкарева и др., 2000);

– комплексные – воздействие несколькими типами активации (Эренберг и др., 1993).

Вопрос влияния различных видов модификаций на изменения энергетических свойств глин представляет значительный интерес в области грунтоведения. Поэтому целью исследования является изучение энергетических свойств поверхности глинистых частиц, активированных высоким давлением с использованием атомно-силовой микроскопии.

Методика исследования

Высушенную естественным образом природную глину, отмученную согласно ГОСТ 8735-88, измельчили до состояния порошка.

Пробу порошка массой 0,2 г обрабатывали давлением в интервале от 10 до 800 МПа на специальном приборе (рис. 1). Давление на порошок выдерживалось 1 минуту, после чего производился поворот на 90° верхней обоймы установки относительно рабочей зоны. Этот поворот необходим для полного взаимодействия рабочей зоны с порошком. Полученная таблетка помещалась на лабораторное стекло для последующего сканирования на атомно-силовом микроскопе (АСМ).

Для измерений использовался АСМ компании NT-MDT NTEGRA Prima (рис. 2). Обработка и количественный анализ полученных изображений осуществлялись с помощью программы Nova 1.1.1 Revision 14785 (NT-MDT Tech, Россия).

Сканирование образцов проводилось в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера GOLDEN Silicon

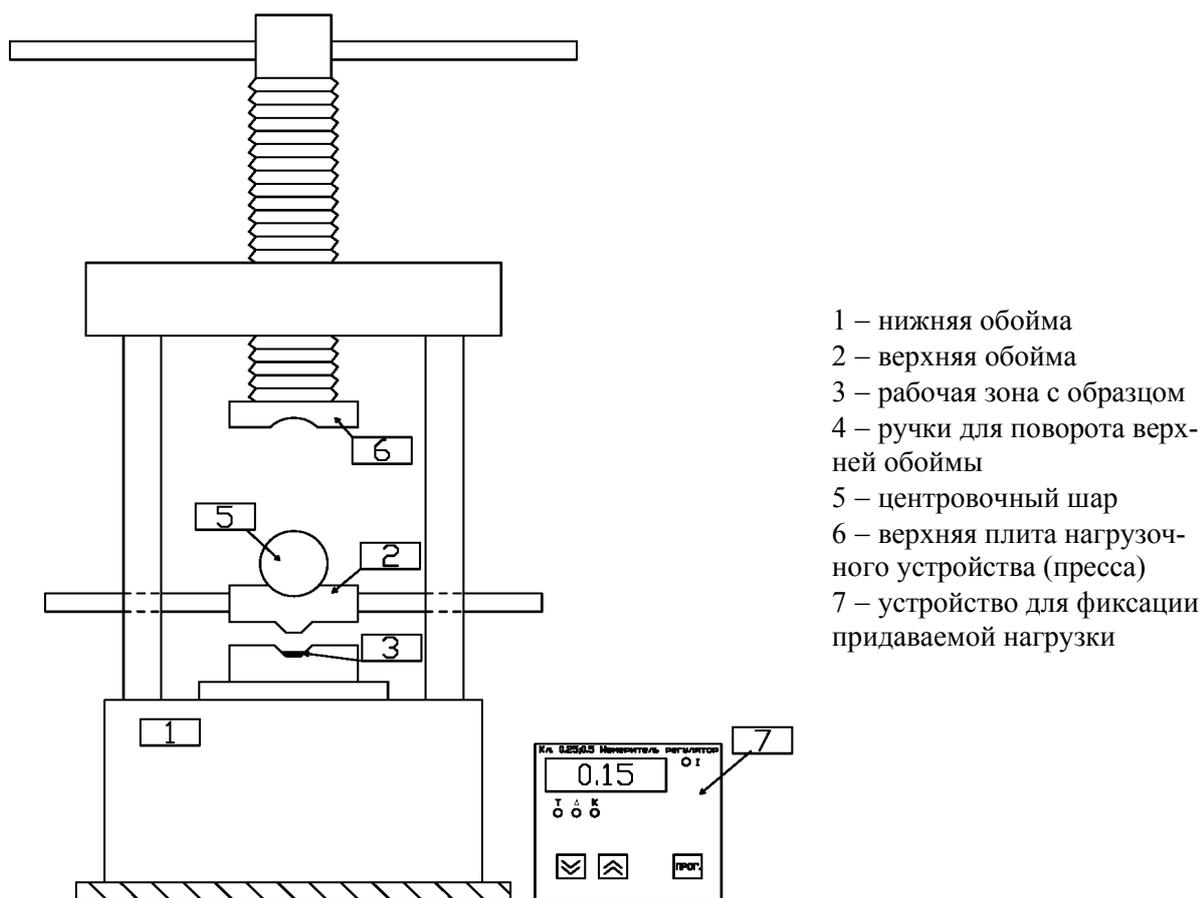
Probes NSG10. Жесткость кантилевера – 3,1–37,6 Н/м, область исследования 10х10 мкм и 2х2 мкм, с частотой 0,25 Гц.

Принцип действия атомно-силового микроскопа основан на регистрации силы притяжения или отталкивания между атомами образца и зонда.

Сканирование морфология или шероховатости образца (рис. 3 а). Расчет среднеарифметической шероховатости образца осуществлялся по формуле:

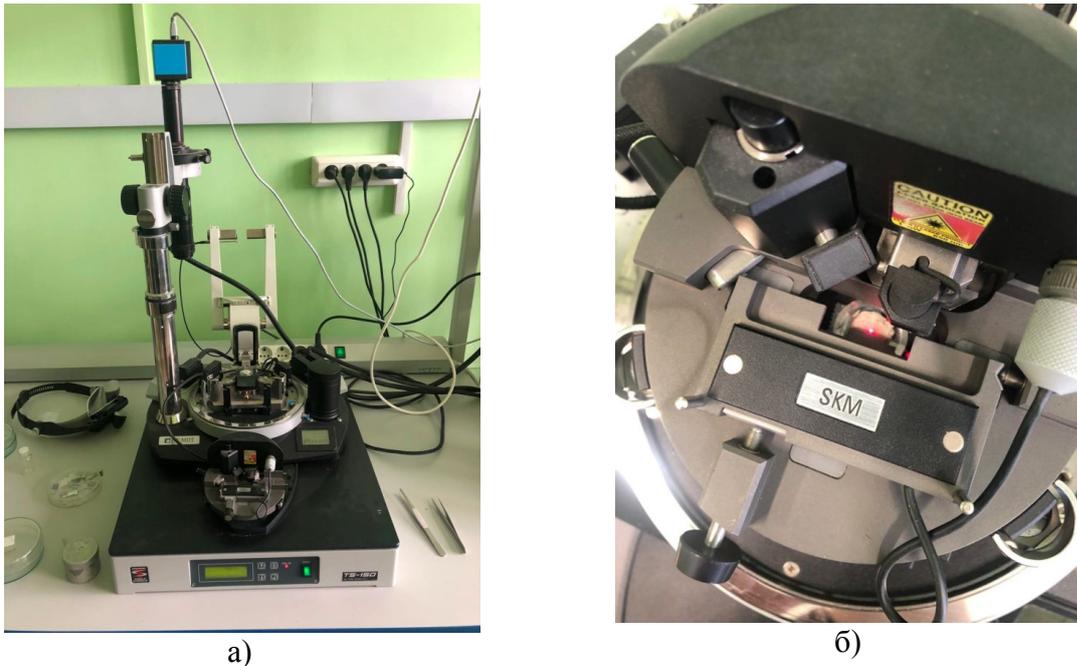
$$R_c = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|,$$

где $\sum_{j=1}^N |r_j|$ – сумма измерений неровностей поверхности образца; N – количество точек измерений. Оценка фазового контраста (рис. 3 б) путем расчета среднего арифметического значения максимального разброса по высоте (Peak-to-peak, нм) и средней шероховатости (R_c , нм).



- 1 – нижняя обойма
- 2 – верхняя обойма
- 3 – рабочая зона с образцом
- 4 – ручки для поворота верхней обоймы
- 5 – центровочный шар
- 6 – верхняя плита нагрузочного устройства (пресса)
- 7 – устройство для фиксации прикладываемой нагрузки

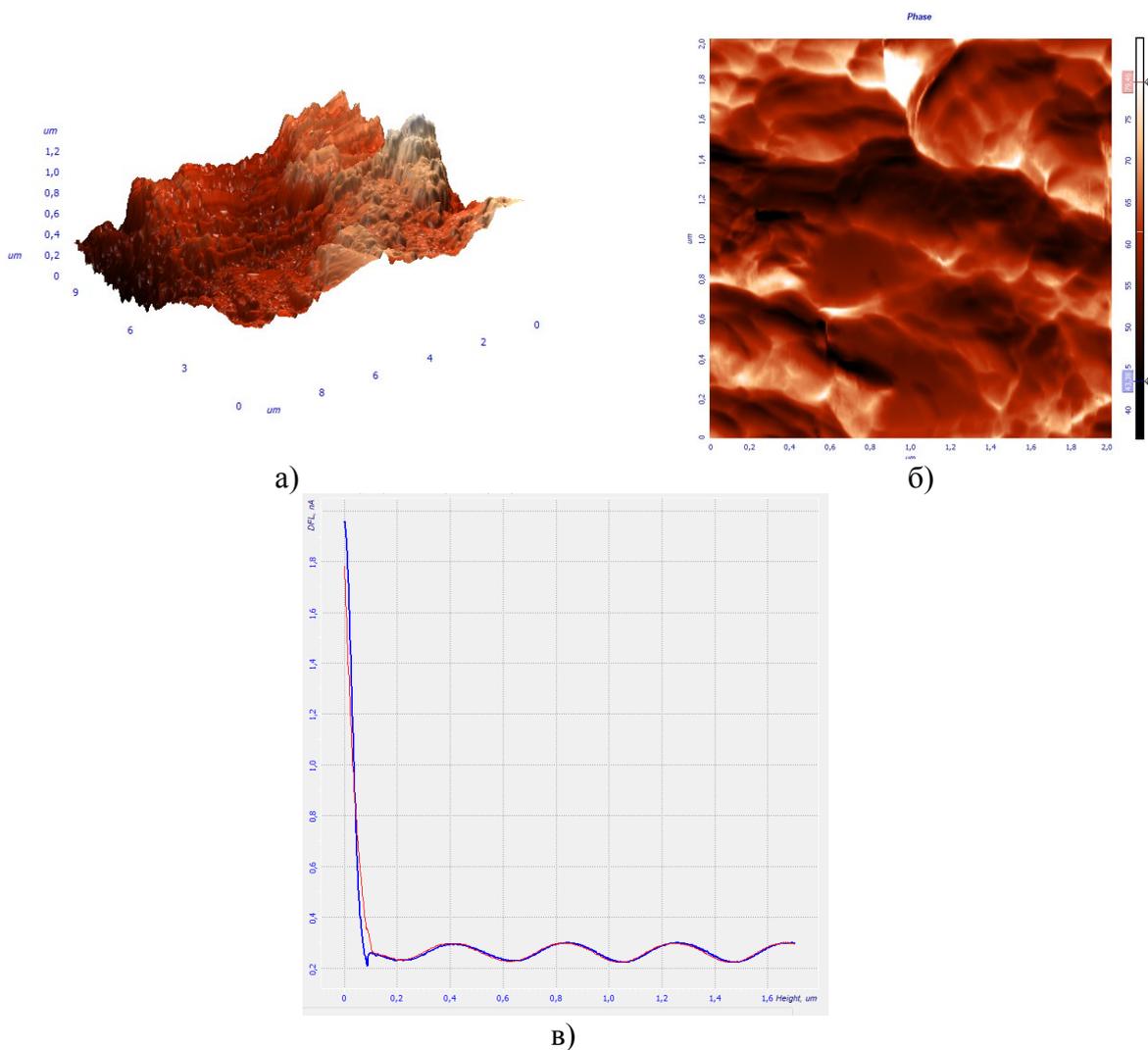
Рис. 1. Схема прибора для сжатия и сдвига грунтов при высоких давлениях



а)

б)

Рис. 2. Атомно-силовой микроскоп (а – внешний вид; б – измерительный модуль)



а)

б)

в)

Рис. 3. Пример АСМ изображений поверхности образца, активированного давлением 800МПа (а – шероховатость образца; б – фазовый контраст; в – сила адгезии между частицами зонда и поверхностью образца)

Значения сил адгезии снимались с графиков (рис. 3 в) зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними (force-distance curves) (Мионов, 2004). В соответствии с кривой силы-расстояния сила адгезии может быть рассчитана по формуле:

$$F = k \times \Delta \text{Height},$$

где k – жесткость кантилевера, в расчетах $k = 3,1$ Н/м; ΔHeight – разность между

положениями кантилевера (изгиба консоли) при скачке к поверхности и отрыве от нее, нм (Фёдоров и др., 2021). Измерение сил адгезии производилось в 10 точках на поверхности образца, по результатам которых рассчитывались средние значения силы адгезии образца. Значения определяемых характеристик поверхности образца представлены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

Таблица 1. Результаты экспериментальных работ

Р, МПа	Класс	F, нН	Класс	S _γ , °	Класс	R _c , нм
10	1	0,273	1	13,86	1	42,090
25	1	0,290	1	17,60	1	60,190
40	1	0,353	1	-	1	48,603
50	1	0,410	1	15,18	1	65,533
60	1	0,403	1	17,22	1	71,138
75	1	0,467	1	-	1	76,323
90	1	0,490	1	18,47	1	85,700
100	1	0,523	1	15,11	1	116,260
125	1	0,553	1	16,43	1	121,660
150	1	0,680	1	15,97	1	128,383
200	2	0,683	2	13,39	2	128,507
250	2	0,677	2	13,90	2	129,973
300	2	0,687	2	11,06	2	133,483
350	2	0,687	2	8,85	2	143,753
400	2	0,667	2	11,04	2	144,500
450	2	0,690	2	9,87	2	134,823
500	2	0,717	2	7,69	2	117,677
550	2	0,721	2	6,23	2	115,023
600	2	0,733	2	9,44	2	129,897
650	2	0,760	2	10,32	2	118,420
700	2	0,757	2	9,28	2	115,083
750	2	0,757	2	8,03	2	120,740
800	2	0,790	2	6,30	2	119,200

Влияние давления на изменение шероховатости (дефектности) поверхности частиц. Шероховатость интерпретируется как показатель дефектности поверхности частицы, то есть как энергетический показатель: чем выше шероховатость, тем выше энергетика поверхности. Это объясняется

увеличением силы, необходимой для отрыва зонда от поверхности образца. При повышении шероховатости происходит увеличение площади взаимодействия образца с зондом.

Влияние давления на шероховатость исследуемого образца глины представлено на рис. 4.

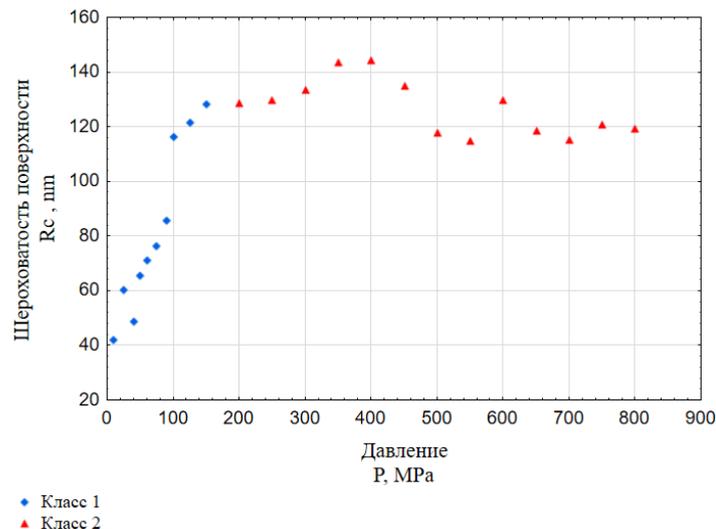


Рис. 4. Изменение средних значений шероховатости поверхности частиц глинистых грунтов, обработанных давлением

Установлено, что шероховатость (R_c) поверхности глинистых частиц возрастает с увеличением давления до 150 МПа включительно. Дальнейшее повышение давления сложным образом оказывает влияние на изменение R_c . Таким образом, полученные результаты можно разделить на две совокупности (класса): первый класс соответствует давлению до 150 МПа включительно, второй – давлению свыше 150 МПа.

Влияние давления на фазовый контраст. Оценка фазового контраста происходила путем расчета среднего арифметического значения максимального разброса по высоте (Peak-to-peak, нм) и средней шероховатости (R_c , нм).

Влияние давления на фазовый контраст исследуемого образца глины представлено на рис. 5.

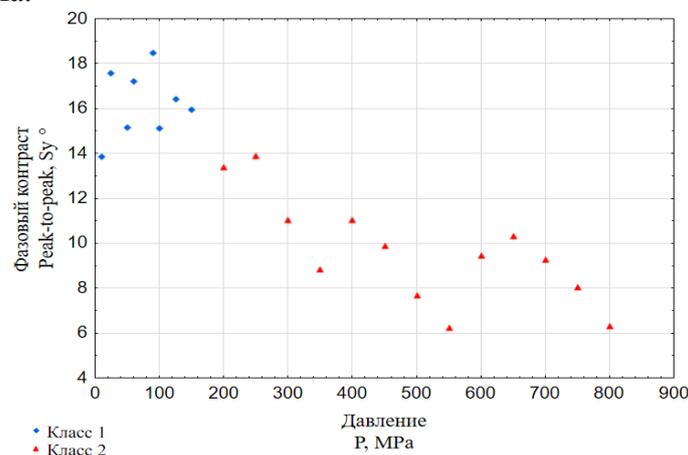


Рис. 5. Изменение средних значений фазового контраста глинистых грунтов, обработанных давлением

Фазовый контраст (S_Y) поверхности глинистых частиц более интенсивно уменьшается с увеличением давления до 150 МПа. Далее наблюдается менее интенсивное понижение значений фазового контраста. Полученные значения также можно разделить на два класса.

Влияние давления на силу адгезии. Результаты экспериментальных исследований изменения сил адгезионного взаимодействия между различными поверхностями образцов (кантилевер/глинистая частица – F_n ; кантилевер/пространство между глинистыми частицами – F_m), подверженных сжатию со сдвигом, приведены на рис. 6.

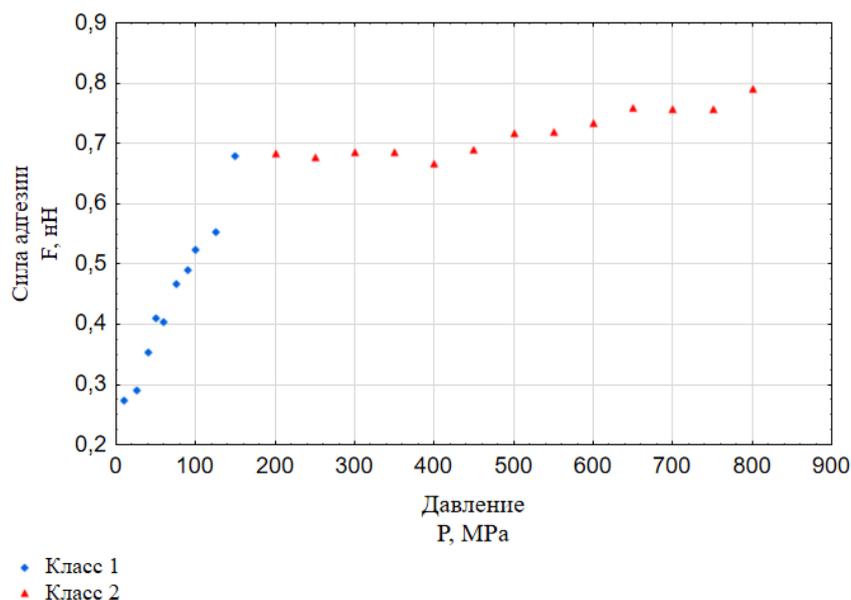


Рис. 6. Изменение средних значений сил адгезии на поверхности частиц глинистых грунтов, обработанных давлением

Видно, что для каолиновой глины во всем исследованном диапазоне давлений силы адгезии возрастают. В диапазоне до 150 МПа влияние давления на силу адгезии выше, чем в интервале давлений после. Полученные значения также можно разделить на два класса.

Для установления влияния давления (P) на формирование сил адгезии (F) и сдвига фазы (S_Y) использован корреляционный анализ. Суть анализа сводится к тому, что если давление оказывает влияние на образование сил адгезии и фазового контраста, то между этими показателями (F и P), (S_Y и P) должны наблюдаться статистические связи. Оценка статистических связей производилась посредством коэффициента корреляции: если расчетного коэффициента корреляции r_p больше критического значения r_t , то между исследуемыми показателями существует статистическая связь. Результаты расчета коэффициентов парной корреляции между давлением (P),

силой адгезии (F) и фазовым контрастом (S_Y) приведены в табл. 2.

Видно, что расчетные значения коэффициентов корреляции (r_p) больше критического значения коэффициента корреляции (табл. 3): для каолина (r_t от 0,3 до 0,48), рассчитанного при n в интервале от 15 до 40, $\alpha=0,05$. Следовательно, можно утверждать, что давление оказывает влияние на шероховатость, фазовый контраст и адгезию на поверхности глинистого образца.

Из приведенной информации следует, что давление оказывает более сильное влияние на шероховатость, фазовый контраст и силу адгезии в классе 1, чем в классе 2. Об этом свидетельствуют более высокие значения коэффициентов корреляции: для каолина в классе 1 между P и R_c составляет $r_p = 0,96$, а в классе 2 – $r_p = -0,63$; между P и S_Y в 1 классе составляет $r_p = -0,64$, а в классе 2 – $r_p = -0,58$; между P и F_n в 1 классе $r_p = 0,98$, а в классе 2 – $r_p = 0,92$.

Таблица 2. Корреляционная матрица

Показатели	Класс 1				Класс 2			
	P, МПа	F, нН	$S_Y, ^\circ$	R_c , нм	P, МПа	F, нН	$S_Y, ^\circ$	R_c , нм
P, МПа	1,00				1,00			
F_n , нН	0,98	1,00			0,92	1,00		
$S_Y, ^\circ$	-0,64	-0,52	1,00		-0,58	-0,61	1,00	
R_c , нм	0,96	0,93	-0,54	1,00	-0,63	-0,35	0,5	1,00

Таблица 3. Критические значения коэффициентов корреляции в зависимости от количества наблюдений

Объект исследования	Показатели	Класс	Число наблюдений	Критические значения коэффициента корреляции
Каолиновая глина	F _п , нН	1 класс	30	0,35
		2 класс	26	0,38
	S _γ , °	1 класс	15	0,48
		2 класс	40	0,3
	R _c , нм	1 класс	30	0,35
		2 класс	26	0,38

Заключение

1. Результаты экспериментальных исследований показали, что активация давлением до 150 МПа наиболее существенно влияет на изменения энергетического потенциала поверхности глинистого образца.

Так, с ростом давления до 150 МПа сила адгезии и шероховатость поверхности увеличиваются, дальнейшее повышение давления оказывает меньшее влияние. Фазовый контраст уменьшается с увеличением давления до 150 МПа, далее наблюдается менее интенсивное понижение.

2. Полученные результаты объясняются особенностями строения элементарных слоёв частиц каолинита и их поведением под нагрузками, которые и обуславливают изменение физико-химических свойств поверхности.

3. Использован корреляционный анализ, с помощью которого было доказано, что давление оказывает влияние на шероховатость, фазовый контраст и силу адгезии на поверхности глинистых частиц.

Библиографический список

Александр А.Дж., Зайни М.А.А., Абдулсалам С., Эль-Нафати У.А., Ароке У.О. Физико-химические характеристики поверхностно-модифицированного бентонита // Наука и техника о твердых частицах. 2018. № 38 (3). С. 287–297.

Бельчинская Л.И., Козлов К.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А., Губкина М.Л. Изучение структурно-адсорбционных характеристик при активации и модифицировании природных силикатов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, № 4. С. 571–576.

Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Химическое достижение. 2006. № 75 (3). С. 203–216.

Галан Э., Апарисио П., Ла Иглесиа А., Гонсалес И. Влияние давления на порядок/беспорядок в каолините во влажных и сухих условиях // Глины и глинистые минералы. 2006. № 54 (2). С. 230–239.

Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллическую структуру каолина, иллита и монтмориллонита // Физические методы исследования осадочных пород. М., 1966. С. 123–129.

Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Улучшение адсорбционных свойств тувинских глинистых минералов в зависимости от метода активации // Актуальные проблемы современной науки. 2012. № 5. С. 158–162.

Ла Иглесиа А. Нарушение давления в каолините // Глинистые минералы. 1993. № 28 С. 311–319.

Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии // Институт физики микроструктур РАН. Нижний Новгород, 2004. С. 114.

Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. Физико-химическая механика дисперсных минералов // Наукова думка. Киев, 1974. С. 243.

Полева Е.А., Чичварин А.В., Крахт Л.Н. Модификация клеевых композиций наносоединениями углерода фуллеренового ряда // Технические науки в России и за рубежом: материалы II Международ. науч. конф. М.: Буки-Веди, 2012.

Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его адсорбционные свойства // Физико-технические вопросы обогащения полезных ископаемых. 2000. № 6. С. 90–93.

Сапронова Ж.А., Лесовик В.С., Гомес М.Ж., Шайхиева К.И. Сорбционные свойства УФ-

активированных глин месторождений Анголы // Известия высших учебных заведений. 2015. С. 34–42.

Середин В.В., Хрулев А.С., Пушкарева М.В. Оценка напряженного состояния горных пород и геоматериалов // Журнал горного дела. 2017. № 53 (1). С. 49–52.

Середин В.В., Хрулев А.С., Растегаев А.В., Галкин В.И. Методика оценки напряженного состояния горных пород // Горный журнал. 2020. № 2. С. 30–34.

Середин В.В., Хрулев А.С., Пушкарева М.В. Оценка напряженного состояния горных пород и геоматериалов // Журнал горного дела. 2017. № 53 (1). С. 49–52.

Федоров М.В. Исследование адгезионной силы в каолиновой глине методом атомно-силовой микроскопии // Научный журнал. ГВРМ ПГНИУ. 2018. С. 7.

Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Изменения глинистых минералов меняются при различных термодинамических условиях // Рентгенологическое исследование минерального сырья. 1970. № 7. С. 166–174.

Фёдоров М.В., Середин В.В., Лунегов И.В. Формирование энергетических свойств поверхности глинистых частиц, модифицированных высоким давлением // Вестник пермского университета. 2021. С. 34–35.

Эренберг С.Н., Аагард П., Уилсон М.Дж., Фрейзер А.Р., Дати Д.М.Л. Зависимое от глубины преобразование каолинита в дикит в песчаниках норвежского континентального шельфа // Глинистые минералы. 1993. № 28. С. 325–352.

Яковлева А.А., Мальцева Г.Д. Кристаллохимические аспекты оценки энергии взаимодействия частиц глинистого минерала // Известия Сибирского отделения. Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. № 41. С. 99–114.

Королев В.А., Нестеров В.С. Физико-химические закономерности изменения электрических зарядов частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. 2017. № 4. С. 50–60.

Fil B., Özmetin C., Korkmaz M. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite // Bulgarian Chemical Communications. 2014. Vol. 46, No. 2. P. 258–263.

Changing the Energy Properties of the Clay Surface under Pressure

D.A. Balakhnin, I.V. Lunegov, V.V. Seredin, M.V. Fedorov

Perm State University,

15 Bukireva Str., Perm 614068, Russia

E-mail: dbalaxnin@mail.ru; lunegov@psu.ru; seredin@nedra.perm.ru;

fedorovmaxim5035@gmail.com

The article presents the results of study of the surface energy properties of the clays activated by high pressure using atomic force microscopy. Graphs of changes in the average values of the determined characteristics are constructed. Correlation relationship was determined.

Key words: *clay; kaolinite; atomic force microscopy; surface roughness; adhesion strength; phase contrast*

References

Aleksandr A. Dzh., Zayni M.A.A., Abdulsalam S., El'-Nafati U.A., Aroke U.O. 2018. Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki poverkhnostno-modifitsirovanogo bentonite [Physical-chemical characteristics of the surface-modified bentonite]. Nauka i tekhnika o tverdykh chastitsakh, 38(3):287-297. (in Russian)

Belchinskaya L.I., Kozlov K.A., Bondarenko A.V., Petukhova G.A., Gubkina M.L. 2007. Izucheniye strukturno-adsorbtsionnykh kharakteristik pri aktivatsii i modifitsirovanii prirodnykh silikatov [Study of structural-absorption characteristics caused by activation and modification of natural silicates]. Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy. 7(4):571-576. (in Russian)

Boldyrev V.V. 2006. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv [Mechanico-chemistry and mechanical activation of solid materials]. Khimicheskoye dostizheniye. 75 (3):203-216. (in Russian)

Galan E., Aparisio P., La Iglesia A., Gonsales I. 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. Clay and clay minerals. 54(2):230-239. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540208

Goylo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetskiy V.A. 1966. Eksperimentalnoye issledovaniye vliyaniya davleniya i temperatury na kristallicheskuyu strukturu kaolina, illita i montmorillonita [Experimental study of pressure and temperature impact on the crystal structure of kaolinite, illite, and

montmorillonite]. Fizicheskiye metody issledovaniya osadochnykh porod. Moskva, pp. 123-129. (in Russian)

Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V. 2012. Uluchsheniye adsorbtsionnykh svoystv tuvinskiykh glinistykh mineralov v zavisimosti ot metoda aktivatsii [Enhancement of absorption properties of Tuva clay minerals in relation of activation method]. Aktualnye problemy sovremennoy nauki. 5:158-162. (in Russian)

La Iglesia A. 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. Clay minerals. 28:311-319.

Mironov V.L. 2004. Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii [Fundamentals of scanning probe microscopy]. Institut fiziki mikrostruktur RAN, Nizhniy Novgorod, p. 114. (in Russian)

Nichiporenko S.P., Kruglitskiy N.N., Panasevich A.A., Khilko V.V. 1974. Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh mineralov [Physical-chemical mechanics of the dispersed minerals]. Naukova dumk, Kiyev. p. 243. (in Russian)

Poleva Ye.A., Chichvarin A.V., Krakht L.N. 2012. Modifikatsiya kleyevykh kompozitsiy nanoso-yedineniyami ugleroda fulleyernovogo ryada [Modification of the glued compositions by the nano-compound of carbon of fullerene class]. Tekhnicheskiye nauki v Rossii i za rubezhom: materialy II Mezhdunar. nauch. konf. Moskva, Buki-Vedi. (in Russian)

Pushkareva G.I. 2000. Vliyaniye temperaturnoy obrabotki brusita na yego adsorbtsionnyye svoystva [Influence of the temperature processing on brucite absorption properties]. Fiziko-tekhnicheskiye voprosy obogashcheniya poleznykh iskopayemykh. 6:90-93. (in Russian)

Sapronova ZH.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaykhiyeva K.I. 2015. Sorbtsionnyye svoystva UF-aktivirovannykh glin mestorozhdeniy Angoly [Sorption properties of UF-activated clays of the Angola deposits]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy, pp. 34-42. (in Russian)

Seredin V.V., Khrulev A.S., Pushkareva M.V. 2017. Otsenka napryazhennogo sostoyaniya gornykh porod i geomaterialov [Evaluation of stress state of rocks and geomaterials]. Zhurnal gornogo dela. 53(1):49-52. (in Russian)

Seredin V.V., Khrulev A.S., Rastegayev A.V., Galkin V.I. 2020. Metodika otsenki napryazhennogo sostoyaniya gornykh porod [Methodology of evaluation of rock stress state]. Gornyy zhurnal. 2:30-34. (in Russian)

Fedorov M.V. 2018. Issledovaniye adgezionnoy sily v kaolinitovoy gline metodom atomno-silovoy mikroskopii [Study of adhesion force in kaolinite clay by atomic force microscopy]. Nauchnyy zhurnal. GVRM PGNIU, p. 7. (in Russian)

Frank-Kamenetskiy V.A., Kotov N.V., Goylo E.A. 1970. Izmeneniya glinistykh mineralov menyayutsya pri razlichnykh termodinamicheskikh usloviyakh [Clay minerals alteration changes under different thermo-dynamic conditions]. Rentgenologicheskoye issledovaniye mineralnogo syr'ya. 7:166-174. (in Russian)

Fedorov M. V., Seredin V.V., Lunegov I.V. 2021. Formirovaniye energeticheskikh svoystv poverkhnosti glinistykh chastits, modifitsirovannykh vysokim davleniyem [Formation of the Energy Properties of the Surface of Clay Particles Modified by High Pressure]. Vestnik Permskogo Universiteta. Geologiya. 20(1):33-48. (in Russian) doi: /10.17072/psu.geol.20.1.33

Erenberg S.N., Aagard P., Uilson M.Dzh., Freyzer A.R., Dati D.M.L. 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. Clay minerals. 28:325-352.

Yakovleva A.A., Maltseva G.D. 2018. Kristal-lokhimicheskiye aspekty otsenki energii vzaimodeystviya chastits glinistogo minerala [Crystallochemical aspects in the evaluation of clay mineral particle interaction energy]. Izvestiya Sibirskogo otdeleniya. Seksii nauk o Zemle Rossiyskoy akademii yestestvennykh nauk. 41(1):99-114. (in Russian)

Korolev V.A., Nesterov V.S. 2017. Fizikokhimicheskiye zakonomernosti izmeneniya elektricheskikh zaryadov chastits glinistykh gruntov [Physico-chemical regularities of changes of the clay soil particles electrical charge]. Inzhenernaya geologiya. 4:50-60. (in Russian)

Fil B., Özmetin C., Korkmaz M. 2014. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. Bulgarian Chemical Communications. 46(2):258-263.