

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А.Н. ФРУМКИНА.

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Е.Д. Щукин, В.И. Савенко, А.И. Малкин

**ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКЕ**

НОБЕЛЬ
издательство научной
литературы **ПРЕСС**

**Москва
2015**

УДК 541.182

ББК 24.6

Щ

Ответственный редактор:
академик РАО Е.Д.Щукин

Е.Д. Щукин, В.И. Савенко, А.И. Малкин.

Лекции по физико-химической механике. М.: NOBEL PRESS, 2015.
– 679 с., илл.

В книге представлен материал лекций по физико-химической механике дисперсных систем и материалов, которые читались в виде спецкурса в течение многих лет студентам, аспирантам и сотрудникам химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, а также студентам других отечественных и иностранных учебных заведений.

В основе лекций - очерков лежит развитие идей о роли физико-химических факторов, которые контролируют как формирование структуры дисперсных систем и материалов, так и процессы их деформации, разрушения, диспергирования. Большое внимание уделяется анализу влияния среды и ее поверхностно-активных компонентов на совокупность механических свойств различных сплошных и пористых твердых тел и материалов. Подробно рассмотрен отвечающий этим представлениям цикл превращений: «дисперсная система → формирование контактов и сцепление частиц → материал → его разрушение и обработка → дисперсная система». Показано, что первостепенное значение в этом комплексе явлений принадлежит контактным взаимодействиям – силам, действующим между частицами, возникновению, устойчивости и разрушению контактов в основных, существенно различных, типах структуры материалов.

Благодаря своему подчеркнуто междисциплинарному характеру и новизне, книга будет интересна и полезна студентам бакалавриата, магистратуры, аспирантам, а также широкому кругу научных работников и инженеров, имеющих дело в своей учебе и (или) работе с физико-химическими основами и технологиями получения и обработки материалов, с учетом влияния на эти процессы активной среды.

ISBN 978-5-519-14797-2

© Авторы, 2015
© NOBEL PRESS, 2015

*Светлой памяти
Петра Александровича Ребиндера
посвящается*



nRedunges

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
Литература к Предисловию.....	19

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ КОАГУЛЯЦИОННЫЕ КОНТАКТЫ И СТРУКТУРЫ

Введение. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ПРЕДМЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ	23
Глава 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ И КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	35
§ 1.1. Физико-химические явления на границах раздела фаз.....	35
§ 1.2. Образование мениска при контакте частиц в несмачивающей жидкости.....	54
§ 1.3. Молекулярная динамика смачивания.....	65
§ 1.4. Термодинамические характеристики контакта между частицами.....	69
§ 1.5. Контактные взаимодействия твердых поверхностей различной природы в жидких средах.....	79
Литература к главе 1.....	92
Глава 2. АДсорбция ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	97
§ 2.1. Адсорбционные явления на границах раздела фаз.....	97
§ 2.2. Механизмы действия поверхностно-активных веществ на межфазных границах	114
§ 2.3. Контактные взаимодействия в условиях адсорбции поверхностно-активных веществ. Сцепление волокон целлюлозы в разных средах.....	122
Литература к главе 2.....	141

Глава 3. КОАГУЛЯЦИОННОЕ ТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	145
§ 3.1. Основы реологии.....	145
§ 3.2. Реологические свойства коагуляционных структур.....	156
§ 3.3. Механизм упругого последействия в структурированных суспензиях бентонита малой концентрации.....	180
§ 3.4. Реология волокнистых суспензий.....	193
Литература к главе 3.....	199
 Глава 4. КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ СВОБОДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	 205
Введение: основные определения.....	205
§ 4.1. Основные факторы устойчивости свободно-дисперсных систем.....	209
§ 4.2. Лиофильный структурно-механический барьер как фактор сильной стабилизации.....	220
§ 4.2 А. Развитие учения П.А.Ребиндера о факторах сильной стабилизации дисперсных систем.....	221
§ 4.2. Б. Устойчивость фторированных систем.....	250
§ 4.3. Условия самопроизвольное диспергирования. Формирование термодинамически устойчивой коллоидно-дисперсной системы.....	265
§ 4.3 А. Критерий самопроизвольного диспергирования.....	266
§ 4.3 Б. Получение тонкодисперсных структур в сплавах при закаливании их эмульсий.....	292
§ 4.4. Устойчивость золь в жидких фазах различной природы	298
Литература к главе 4.....	313
 Глава 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ.....	 321
§ 5.1. Силы и деформации в однородном напряженном состоянии.....	321
§ 5.2. Неоднородное напряженное состояние. Прочность.....	350
§ 5.3. Механические испытания твердых тел.....	371
§ 5.4. Методы исследования реологических характеристик дисперсных структур.....	390
Литература к главе 5.....	409

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СТРУКТУРАХ С ФАЗОВЫМИ КОНТАКТАМИ И СПЛОШНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Глава 6. СТРУКТУРЫ С ФАЗОВЫМИ КОНТАКТАМИ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ.....	415
§ 6.1. Фазовые контакты между частицами в дисперсных структурах.....	415
§ 6.1 А. Влияние продолжительности и температуры старения на размер глобул в алюмосиликатном гидрогеле.....	432
§ 6.2. Механизмы формирования фазовых контактов в дисперсных структурах.....	439
§ 6.2 А. Формирование контактов между частицами и развитие внутренних напряжений в процессах гидратации минеральных вяжущих.....	441
Литература к главе 6.....	482
 Глава 7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛОВ.....	 487
Введение.....	487
§ 7.1. Влияние поверхностно-активных сред на механические свойства твердых тел. Эффект Ребиндера.....	489
§ 7.1 А. Универсальность и химическая избирательность влияния среды на прочность и пластичность твердых тел с межатомными взаимодействиями разного типа... Металлы..... Твердые тела с ковалентной связью..... Твердые тела с ионной связью..... Молекулярные кристаллы органических соединений... Полимерные материалы.....	492 502 519 522 533 537
§ 7.1 Б. Роль реальной структуры твердого тела и внешних условий в проявлении эффектов адсорбционного влия- ния среды на прочность и пластичность твердых тел... Влияние реальной (дефектной) структуры..... Влияние условий деформирования и разрушения..... Самопроизвольное диспергирование твердых тел..... Облегчение пластического деформирования твердых тел под влиянием адсорбционно-активной среды.....	539 542 552 580 582

§ 7.1 В. Численное моделирование эффекта Ребиндера.....	588
§ 7.2 Влияние поверхностно-активной среды на механическую устойчивость поверхности твердого тела.....	594
§ 7.2 А Влияние поверхностно-активной среды на механическую повреждаемость поверхности твердого тела.....	594
§ 7.2 Б. Понижение прочности стекла под действием микроскопических приповерхностных дефектов.....	603
§ 7.3 Эффект Ребиндера в природных и технологических процессах и системах.....	613
Литература к главе 7.....	622
Дополнение.	
§ 7.4 Физико-химическая механика катализаторов: прочность и долговечность тонкодисперсных материалов в активных средах.....	638
Литература к § 7.4	668

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге представлен материал лекционного курса по физико-химической механике дисперсных систем и материалов, в котором обобщаются и систематизируются исследования в этой молодой научной области. Эти исследования проводились на протяжении многих лет в лаборатории физико-химической механики Института физической химии АН СССР (ныне – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) и на кафедре коллоидной химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, в сотрудничестве с рядом других научных центров [1-27] (см. далее литературу к Предисловию).

Чтение этих лекций профессором Е.Д. Щукиным в виде спецкурса на кафедре коллоидной химии МГУ началось по инициативе Петра Александровича Ребиндера осенью 1964 года и продолжалось почти 40 лет, по осень 2003 года. С 1991 года этот курс читается также в Университете Джонса Гопкинса в Балтиморе, США. На протяжении всего этого времени материал курса расширялся, перестраивался, обновлялся. Он был прочитан также в Софийском университете в Болгарии, Гаванском университете на Кубе, Королевском технологическом университете и Институте химии поверхностей в Стокгольме, в Швеции, Технологическом университете в г. Эспо, в Финляндии и в других европейских научных и учебных центрах. В форме лекционных циклов, отдельных лекций или семинаров по этой тематике с материалом курса были ознакомлены преподаватели, студенты и научные работники ряда университетов и научных институтов СССР и России, Англии, Бразилии, Венгрии, Германии, Голландии, Китая, Испании, Италии, Польши, США, Франции, Швеции, Японии.

В основе курса лежит развитие идей о роли поверхностных физико-химических факторов в формировании структуры дисперсных систем и материалов (А), и в процессах их деформации,

разрушения, диспергирования (Б). Рассматривается определяющее влияние среды и ее поверхностно-активных компонентов на совокупность механических свойств различных типов сплошных и пористых твердых тел и материалов.

Отвечающий этим представлениям цикл превращений: «дисперсная система → формирование контактов и сцепление частиц → материал → разрушение и обработка → дисперсная система» представлен далее во Введении. Первостепенное значение в этом комплексе явлений принадлежит контактным взаимодействиям – силам взаимодействия между частицами, возникновению, устойчивости, разрушению контактов в *трех* основных, существенно различных, типах структуры материалов.

Это, во-первых, структуры с механически обратимыми, относительно малопрочными контактами между частицами в коагулятах, пастах, осадках. Они образуются благодаря действию поверхностных и, прежде всего, молекулярных, ван-дер-ваальсовых сил.

Во-вторых, это структуры с более прочными и механически необратимыми контактами, сцепление в которых обусловлено межатомными, валентными силами. Такие структуры образуются в результате различных процессов спекания, взаимной пластической деформации частиц, гидратационного твердения, золь-гель переходов и других операций, используемых в технологиях получения и обработки материалов. По общепринятой терминологии такие контакты именуются фазовыми; это означает, что область перехода между соседними частицами лежит в пределах одной и той же фазы.

И, в-третьих, это структуры, характеризующиеся полным (или «почти полным») срастанием частиц в металлических, ионных, ковалентных поликристаллических твердых телах, в керамике и других сплошных материалах. Однако и здесь в структуре материала сохраняется «память» об исходной дисперсной системе: это границы зерен, блоков и другие дефекты, а также вся высокоразвитая внутренняя поверхность материала с характерным избытком свободной энергии и чувствительностью к адсорбции и внешней среде.

В любом конкретном случае все процессы образования структуры материала и ее разрушения сопровождаются изменениями в строении и свойствах межфазных (в том числе – свободных) поверхностей, возникновением новых поверхностей, их исчезновением, модифицированием. Тем самым, эти процессы оказываются