

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ДЕФОРМАЦИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

М.ЛОРКИПАНИДЗЕ

*В работе исследованы особенности кинетики развития деформаций конструкционных материалов (в первую очередь, бетона и стали), помещенных в среду вещества, являющегося поверхностно-активным (ПАВ) по отношению к данному материалу (веществу). Нами обнаружено новое явление этого класса, заключающееся в том, что большинство твердых тел, помещенных во внешнюю среду, имеющую поверхностно-активные свойства (ПАВ) по отношению к его веществу, имеют характерную особенность в развитии деформаций под действием внешних напряжений: стадию нелинейной обратимой деформации (НОД). Такое исследование необходимо для последующих подробных разработок предложений (на стадии будущих прикладных исследований), направленных на повышение эксплуатационных характеристик этих материалов.*

**Ключевые слова:** физико-химическая механика, поверхностно-активное вещество, ползучесть, бетон, твердые тела.

В физико-химической механике известно много форм проявления эффекта Ребиндера, т.е. явления влияния окружающей среды на механические свойства твердых тел, обусловленного снижением свободной поверхностной энергии твердого тела на его межфазной границе с окружающей средой.

Нами обнаружено новое явление этого класса, заключающееся в том, что большинство твердых тел, помещенных во внешнюю среду, имеющую поверхностно-активные свойства (ПАВ) по отношению к его веществу, имеют характерную особенность в развитии деформаций под действием внешних напряжений: стадию нелинейной обратимой деформации (НОД). При достижении этой стадии размеры деформируемого объекта продолжают изменяться со временем при неизменном приложенном внешнем напряжении. Эта нелинейная деформация останавливается при достижении некоторого предельного значения. Если удалить ПАВ, сохранив действие внешнего напряжения, то деформация возвратится к значению, ожидаемому при упругой стадии деформации в отсутствие ПАВ. При снятии напряжения размеры объекта возвращаются к исходным значениям, как и при классической (линейной) упругой деформации. Тело в среде ПАВ может подвергаться такой НОД многократно, каждый раз возвращаясь к исходным размерам.

Нами был предложен механизм описанного явления. Мы объясняем его новой формой проявления эффекта Ребиндера, инициируемой ПАВ в существующих на поверхности и в объеме тела микротрещинах. Именно они обратимо изменяют свои размеры под действием внешнего напряжения. Нами была исследована зависимость хода НОД со временем и обнаружено наличие в этой зависимости отдельных компонент, связываемых с микротрещинами на поверхности и в объеме материала.

Предлагается провести тщательное исследование указанного явления специально для конструкционных материалов с точки зрения предложенного описания его. Такое исследование позволит выявить для каждого материала предполагаемую зависимость параметров функции, описывающей временной ход НОД, от внешних характеристик деформируемых тел (например, их размеров,

состояния поверхности и т.п.) и физико-химических параметров их взаимодействия со средой. Знание этих зависимостей позволит заранее предсказывать временной ход НОД конкретных объектов. Это, в свою очередь, может в будущем быть использовано в прикладных исследованиях, направленных на уточнение процедуры проектных расчетов, связанных с работой конструкций в среде ПАВ при напряжениях, достаточных для развития НОД. (Например, для расчетов трубопроводов, котлов, сосудов высокого давления и др.)

**Эффект Ребиндера.** Среди многообразия видов взаимодействия твердых тел с жидкими или газообразными окружающими средами эффект Ребиндера занимает особое положение. В некоторых случаях трудно точно определить границу, отделяющую эту группу явлений от других, а также выделить его в чистом виде из суммарного действия среды. Под эффектом Ребиндера мы будем понимать группу явлений влияния окружающей среды на механические свойства твердых тел, обусловленную *снижением свободной поверхностной энергии твердого тела на его межфазной границе с окружающей средой.*

Начиная с 1928 года, - времени первой публикации П.А. Ребиндера [1] об открытии им нового явления физико-химического влияния окружающей поверхностно-активной среды на механические свойства твердых тел [2], во многих лабораториях России, Украины, США, Германии, Франции и других стран был накоплен обширный материал о закономерностях, механизмах и природе этого явления. Эти работы показали широкое распространение эффекта Ребиндера в природе и технике. Ряд его специфических особенностей позволил осуществить промышленное использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) при механической обработке материалов [3-5], бурении горных пород [6], тонком измельчении [7], защите деталей механизмов от преждевременного разрушения [8]. Была выявлена важная роль эффекта при усталостном разрушении металлов [9], при трении и износе [10-11] и в протекании геологических процессов [12]. Удалось получить разнообразные и многочисленные сведения о поведении различных твердых тел при контакте с поверхностно-активными расплавами, растворами и газами. Установлены общая термодинамическая природа и кинетические особенности эффекта Ребиндера, который может проявляться при определенных условиях в твердых телах любого состава и структуры – в металлах и сплавах, в веществах с ковалентной, ионной или молекулярной связью, в телах сплошных и пористых, поли- и моно-кристаллических, в полимерах и стеклах.

Понижение прочности и увеличение хрупкости твердых тел изучено на многих системах: металлических моно- и поликристаллах, находящихся в контакте или покрытых с поверхности тонкой пленкой более легкоплавкого жидкого металла [1,14,15], в ковалентных кристаллах – германия, покрытых пленкой золота или других металлов [16]; ионных моно- и поликристаллах – солей, оксидов, гидроксидов; горных пород, находящихся в контакте с водой, водными растворами ПАВ и электролитов, ионными расплавами [17-19]; в графите [20]; в молекулярных моно- и поликристаллах органических соединений (нафталина, антрацена и др.) в контакте с органическими жидкостями различной полярности и их водными растворами [21]; в термопластичных полимерах [13,22].

При этом наблюдается общая картина: для хрупких тел, разрушающихся до достижения предела текучести, действие поверхностно-активной среды приводит к хрупкому разрушению при меньших напряжениях и деформации. При этом модуль упругости, т.е. наклон прямой в координатах “напряжение-деформация”, практически не изменяется (рис.1). Это дало возможность сопоставить значения

прочности на разрыв и измеренной или вычисленной межфазной энергии на границе твердое тело – окружающая среда (жидкая или газообразная) [16,23,24]. Во всех изученных случаях соблюдалось соотношение Гриффитса, т.е. прочность  $\Phi$  оказывалась пропорциональной квадратному корню из величины межфазной энергии  $\gamma$ :

$$\sigma = \alpha \sqrt{G\gamma/c} , \quad (1)$$

где  $G$  модуль упругости;  $c$  – размер зародышевой трещины разрушения;  $\alpha$  – безразмерный множитель, близкий к единице.

Разрушение упруго-пластических материалов наступает при меньших напряжениях и деформациях. При значительном снижении поверхностной энергии в результате контакта с активной средой они становятся хрупкими и малопрочными (рис.2). В области пластического разрушения уравнение (1) заменяется на аналогичное:

$$\sigma^* = \alpha^* \sqrt{G\gamma^*/c} , \quad (2)$$

где теперь  $\gamma^*$  работа образования новой поверхности и сопутствующей ей пластической деформации, или эффективная поверхностная энергия, которая обычно бывает на один-два порядка больше истинной.

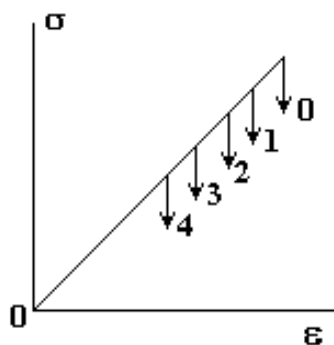


Рис.1. Типичная диаграмма деформации упруго-хрупкого тела при отсутствии (0) и в присутствии поверхностно-активной среды (1-4).

Активность ПАВ возрастает от 1 к 4

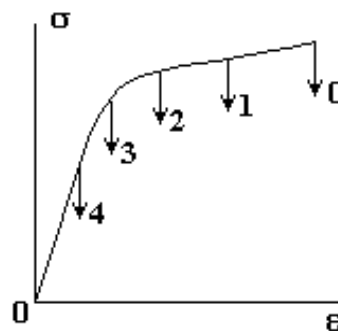


Рис.2. Типичная диаграмма деформации упруго-пластического тела при отсутствии (0) и в присутствии поверхностно-активной среды (1-4).

Активность ПАВ возрастает от 1 к 4

*Стрелками обозначено разрушение*

Первая молекулярно-кинетическая модель, реализующая это распространенное и многоплановое природное явление была предложена самим П.А.Ребиндером в 1947 г. [28].

В дальнейшем таким объяснением молекулярного механизма проявления эффекта Ребиндера ни в его школе, ни в других учреждениях не пользовались, за исключением нашей лаборатории, в которой полученные данные интерпретировались именно в этой терминологии.

Другой возможный механизм был предложен Чарльзом и Хиллигом в 1962 г. [26] для объяснения причин влияния воды на прочность стекла. Они выдвинули представление о коррозионном характере действия среды – проявлении «коррозии»

под напряжением». В основу этого механизма положена возможность растворения вершины трещины, обладающей (из-за большого перенапряжения вследствие концентрации напряжений) избытком химического потенциала и поэтому большей растворимостью. Эта гипотеза долгое время была широко распространена и даже предпринимались попытки использовать ее для описания хрупкости металлов при действии металлических расплавов [29]. Однако впоследствии сами авторы отказались от этих представлений. В обстоятельной работе Берштейна [27] с большой убедительностью показано, что речь идет о снижении энергии активации разрушения в стекле за счет гидролитического расщепления связей. По существу можно говорить о полной эквивалентности понятий ускорения химической реакции под действием механического напряжения и облегчения механического разрыва химической связи под действием химической реакции (физико-химического взаимодействия).

Тем не менее, одним из предпочтительных механизмов облегчения развития трещин под действием поверхностно-активной среды продолжает считаться облегчение разрыва связи в вершине трещины в присутствии активного компонента, который «перетягивает» на себя энергию сцепления атомов в вершине трещины. Такая концепция достаточно хорошо подтверждается компьютерным экспериментом на плоской модели методом молекулярной динамики. Эти исследования, проведенные Щукиным и Ющенко [25], прямо показали, что присутствие постороннего (поверхностно-активного) атома снижает энергию связи атомов в вершине трещины и тем самым облегчает ее развитие.

При исследовании несущей способности некоторых материалов нами было обнаружено, что после их нагружения, наряду с упругой деформацией, постепенно развивается замедленная нелинейная обратимая деформация (НОД), затухающая во времени. Особенно подробно это явление было изучено на бетоне, деформируемом в обычных тепло-влажностных условиях [32,33,34]. Согласно проведенным совместно с В.К.Балавадзе экспериментам [30,31,35], эта НОД обусловлена исключительно действием поверхностно-активных сред и носит обратимый характер, заключающийся в полном исчезновении дополнительной деформации при удалении поверхностно-активного вещества (ПАВ) среды. Исследования материалов разного состава и структуры показали, что такая обратимая ползучесть носит самый общий характер и может рассматриваться как *новая форма* проявления эффекта Ребиндера [1,36-38].

Многолетние исследования природы затухающей НОД твердых тел и материалов [30,31,35,39] позволили выявить фундаментальный характер этого явления, а именно:

1. возникновение и развитие этого явления только в условиях контакта твердого тела с поверхностно-активной средой (жидкой или газообразной, обеспечивающей снижение свободной поверхностной энергии твердого тела в результате адсорбции, хемосорбции или смачивания);
2. обратимость процесса, заключающегося в постепенном исчезновении НОД под нагрузкой по мере удаления поверхностно-активной среды.

Согласно выдвинутому нами представлению обнаруженное явление затухающей НОД представляет собой новую форму проявления эффекта Ребиндера. Характерный вид кривой развития и последующего исчезновения деформации при удалении ПАВ – «нелинейной обратимой деформации» - представлен на рис. 3.

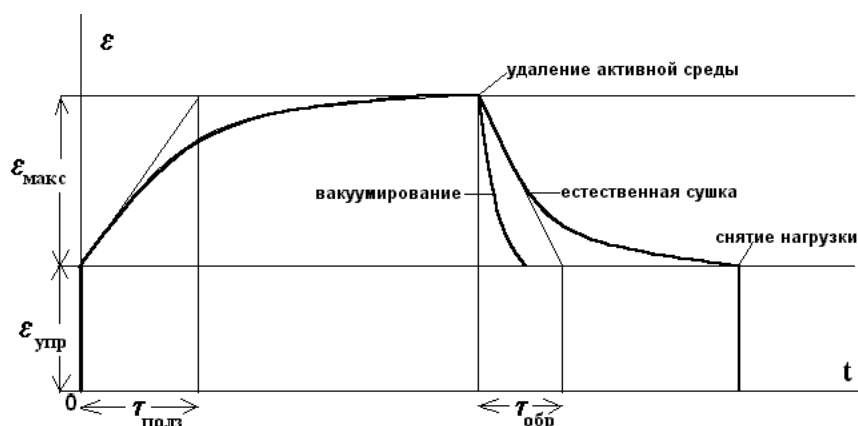


Рис 3. Характерный вид кривых НОД твердых тел:

- $\epsilon_{упр}$  - упругая деформация в отсутствие ПАВ, не изменяющаяся во времени;
- $\epsilon_{макс}$  - максимальная деформация НОД в поверхностно-активной среде;
- $\tau_{полз}$  - период релаксации НОД в поверхностно-активной среде;
- $\tau_{обр}$  - период релаксации возврата НОД при удалении ПАВ.

Для объяснения результатов исследований эффекта НОД материалов в поверхностно-активных средах оказалось необходимым учитывать следующие основные исходные характеристики процессов, общие для всех исследованных случаев:

1. При нагружении образца в отсутствие поверхностно-активной среды напряжением (0,5-0,8) предела прочности мгновенно происходит истинно упругая, полностью обратимая и не развивающаяся во времени деформация.
2. После введения поверхностно-активной среды начинает развиваться НОД, затухающая во времени и полностью обратимая при удалении среды.
3. Кинетика развития НОД со временем в простейшем приближении описывается экспоненциальной функцией с показателем экспоненты, равным отношению текущего времени проведения опыта к некому характеристическому временному параметру – «периоду релаксации». В некоторых случаях в начале процесса ползучесть развивается несколько быстрее, чем в конце. Эта особенность может быть описана суммой двух экспонент, вторая из которых имеет больший период релаксации.
4. Кинетика развития обратного процесса (обращение НОД) во времени при удалении поверхностно-активной среды также приближенно описывается экспоненциальной зависимостью. В этом случае скорость восстановления свойств исследуемого материала зависит от скорости удаления поверхностно-активной среды (естественная сушка, вакуумирование и т.п.).
5. При больших нагрузках, приближающихся к пределу прочности, наряду с НОД, наблюдается также обычная необратимая ползучесть, не исчезающая при удалении среды. Она оказывается тем больше, чем выше приложенное напряжение.

При построении физической модели процесса можно считать, что вся накапливаемая деформация НОД обеспечивается образованием и развитием докритических (по Гриффитсу) зародышевых трещин, к которым могут быть применены представления термодинамической теории зародышеобразования. При напряжениях (избытке свободной энергии) меньших, чем те, которые приводят к лавинному росту трещины (т.е. развитию новой фазы), происходит флюктуационное образование и самопроизвольное захлопывание докритических зародышевых трещин (зародышей новой фазы). Однако если на стенках трещины происходит адсорбция вещества, поверхностно-активного по отношению к данному материалу, то обратное схлопывание трещины затрудняется, она стабилизируется при некотором размере, меньше критического, и в дальнейшем постепенно растет.

Скорость роста такой докритической трещины может определяться скоростью поступления поверхностно-активного вещества в вершину трещины или кинетикой термофлюктуационного разрыва связей в ее вершине.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А. Избранные труды. Физико-химическая механика. М.: Наука. 1979.
2. Ребиндер П.А., Лихтман В.И., Горюнов Ю.В., Щукин Е.Д., Перцов Н.В., Кочанова Л.А., Брюханова Л.С. Явление понижения сопротивления пластическому деформированию и самопроизвольного диспергирования. Диплом на открытие №28. Открытия в СССР. 1964.
3. Перцов Н.В. Эффект Ребиндера в земной коре (Физико-химическая геомеханика)// Колл. ж. Т.60. №5.
4. Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Перцов Н.В., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Адсорбционное понижение прочности кристаллов щелочных галогенидов//ДАН СССР. 1970. Т.191.
5. Савенко В.И., Харитонов А.В., Кошелев Ю.В., Костиков В.И., Перцов Н.В., Щукин Е.Д. Влияние жидких металлов на прочность графита//ДАН СССР. 1969. Т.187.
6. Траскин В.Ю., Перцов Н.В., Коган Б.С. Влияние воды на механические свойства и дисперсную структуру горных пород/В кн.: Вода в дисперсных системах. М.: Наука. 1989.
7. Charles R.I., Hillig W.B. Symposium Proceedings/ Union Scientifique Continentale du Verre. Charcroi. Belgium. 1962.
8. Берштейн В.А., Никитин В.В., Степанов А.В., Шамрей Л.//Физика твердого тела. 1973. Т.15. №11.
9. Щукин Е.Д., Ющенко В.С. Физ-хим. мех. мат. 1966. Т.2.
10. Лордкипанидзе М.М. Прочностные и деформативные характеристики бетона с позиций адсорбционной теории о природе его ползучести//Бетон и железобетон. 1992. №12.
11. Цилосани З.Н. Усадка и ползучесть бетона. Тбилиси: Мецниереба. 1979.
12. Балавадзе В.К. Новое о прочности и деформативности бетона и железобетона. Тбилиси: Мецниереба. 1986.
13. Лордкипанидзе М.М. Замедленная обратимая деформация бетона и твердых тел в поверхностно-активных средах - новая форма эффекта Ребиндера. Тбилиси: Технический университет. 2009.

Мераб ЛОРДКИПАНИДЗЕ, доктор технических наук, профессор  
Грузинский технический университет  
E-mail: [tami@dsl.ge](mailto:tami@dsl.ge); [lordkipanidze@dsl.ge](mailto:lordkipanidze@dsl.ge)