

УДК 622.276+622.361.16:544.722.54

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2019

ИЗМЕНЕНИЕ СИЛ АДГЕЗИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ПРИ ОБРАБОТКЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева, М.Ф. Леонович, А.В. Растегаев¹

Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15)
¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

THE CHANGE OF ADHESION FORCES ON THE SURFACE OF THE MONTMORILLONITE CLAY PARTICLES DURING HIGH PRESSURE PROCESSING

Maksim V. Fedorov, Igor V. Lunegov, Natalia A. Medvedeva,
Mikhail F. Leonovich, Aleksander V. Rastegaev¹

Perm State National Research University (15, Bukireva st., Perm, 614990, Russian Federation)

¹Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy ave., Perm, 614990, Russian Federation)

Получена / Received: 17.09.2018. Принята / Accepted: 14.01.2019. Опубликовано / Published: 29.03.2019

Ключевые слова:

монтмориллонит, глина, давление, сила адгезии, глинистая частица, коллоид, шероховатость поверхности частицы, атомно-силовая микроскопия, адсорбционная вода, толщина пленки воды, энергетическая активность поверхности, поверхностный заряд, кремниевый кантилевер, микрорельеф, корреляционная матрица.

Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их обработки: тепловая, химическая, ультрафиолетовая, механическая и другие. Однако вопросы изменения свойств глин и глинистых частиц, предварительно уплотненных высоким давлением, изучены недостаточно. Поэтому целью работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии на поверхности частиц монтмориллонитовой глины, обработанной стрессовым давлением и сдвигом. Сила адгезии на поверхности глинистых частиц и в пространстве между ними была измерена методом атомно-силовой микроскопии на заранее подготовленных образцах монтмориллонитовой глины, уплотненных под различным давлением (от 25 до 800 МПа).

Результаты экспериментов показали, что с ростом давления на монтмориллонит силы адгезии изменяются. Так, при возрастании давления уплотнения от 25 до 200 МПа силы адгезии увеличиваются с 0,32 до 0,70 нН. При воздействии давлений свыше 200 МПа силы адгезии уменьшаются (до 0,40 нН при $P = 800$ МПа). Для объяснения подобной зависимости силы адгезии монтмориллонита от давления уплотнения были изучены шероховатость образцов и количество адсорбированной воды на их поверхности. Выявлено, что шероховатость и толщина водной пленки на поверхности глинистой частицы возрастают с ростом давления. Увеличение толщины водной пленки, вероятно, связано с ростом дефектов на поверхности частицы, вызванных давлением и сдвигом. Наличие дополнительных дефектов вызывает повышение плотности заряда на поверхности частиц, увеличивая количество адсорбированных молекул воды и толщину водной пленки соответственно.

Key words:

montmorillonite, clay, pressure, adhesion force, clay particle, colloid, particle surface roughness, atomic force microscopy, adsorption water, water film thickness, surface energy activity, surface charge, silicon cantilever, microrelief, correlation matrix.

For the formation of the technological properties of clays, various methods have been developed: thermal, chemical, ultraviolet, mechanical and others. However, the issues of changing the properties of clays and clay particles compacted with high pressures, are not well understood. Therefore, the aim of the work is to study the patterns of change in adhesion forces on the surface of particles of montmorillonite clay treated with stress pressure and shear. The adhesion force on the surface of clay particles and in the space between them was measured by atomic force microscopy on prepared samples of montmorillonite clay, compacted under different pressure (from 25 to 800 MPa).

Experimental results showed that with increasing pressure on montmorillonite, adhesion forces change. So, with an increase in compaction pressure from 25 to 200 MPa, adhesion forces increase from 0.32 to 0.70 nN. When exposed to pressures above 200 MPa, adhesion forces decrease (to 0.40 nN at $P = 800$ MPa).

To explain the dependence of the montmorillonite adhesion strength on the compaction pressure, the roughness of the samples and the amount of adsorbed water on their surface were studied. It is revealed that the roughness and thickness of the water film on the surface of the clay particle increases with increasing pressure. An increase in the thickness of the water film is probably due to the defects on the particle surface caused by pressure and shear. The presence of additional defects causes an increase in the charge density on the surface of the particles, increasing the number of adsorbed water molecules and the thickness of the water film, respectively.

Федоров Максим Вячеславович – магистрант кафедры инженерной геологии и охраны недр (тел.: +007 342 239 64 39, +007 965 573 36 24, e-mail: fedorovmaxim5035@gmail.com). Контактное лицо для переписки.

Лунегов Игорь Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой радиоэлектроники и защиты информации (тел.: +007 342 239 65 52, e-mail: lunegov@psu.ru).

Медведева Наталья Александровна – кандидат химических наук, доцент, преподаватель кафедры физической химии (тел.: +007 342 239 63 15, e-mail: nata-kladova@yandex.ru).

Леонович Михаил Фадеевич – кандидат технических наук, доцент, преподаватель кафедры инженерной геологии и охраны недр (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: leonovichmf@mail.ru).

Растегаев Александр Васильевич – доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геологии нефти и газа (тел.: +007 342 219 83 14, e-mail: arastegaev@mail.ru).

Maksim V. Fedorov – Master's student at the Department of Engineering Geology and subsoil protection (tel.: +007 342 239 64 39, +007 965 573 36 24, e-mail: fedorovmaxim5035@gmail.com). The contact person for correspondence.

Igor V. Lunegov (Author ID in Scopus: 56330315900) – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Radio electronics and information security (tel.: +007 342 239 65 52, e-mail: lunegov@psu.ru).

Natalia A. Medvedeva (Author ID in Scopus: 55164437300) – PhD in Chemistry, Associate Professor at the Department of Physical Chemistry (tel.: +007 342 239 63 15, e-mail: nata-kladova@yandex.ru).

Mikhail F. Leonovich – PhD, Associate Professor at the Department of Engineering Geology and subsoil protection (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: leonovichmf@mail.ru).

Aleksander V. Rastegaev (Author ID in Scopus: 55531816900) – Doctor of Geology and Mineralogy, Professor of the Department of Geology of Oil and Gas (tel.: +007 342 219 83 14, e-mail: arastegaev@mail.ru).

Введение

Известно, что на поверхности глинистых частиц существует некомпенсированный отрицательный заряд, на формирование которого наибольшее влияние оказывают изоморфные замещения катионов в тетраэдрических или октаэдрических сетках глинистых минералов [1–7].

Изменение силы адгезии зависит от поверхностного потенциала и плотности поверхностного заряда. Средний поверхностный потенциал монтмориллонита, по данным [8], составляет $-62,8 \pm 10,6$ мВ. Используя атомно-силовую микроскоп (АСМ), установили, что с увеличением плотности заряда глинистых минералов сила адгезии увеличивается.

В работах [9, 10] показано, что на силу адгезии оказывает большое влияние морфология (шероховатость) поверхности глинистой частицы, с уменьшением шероховатости сила адгезии возрастает. В работе [11] авторы указывают, что при снижении шероховатости поверхности кремния от 13,7 до 0,67 нм сила адгезии увеличивается в 12 раз (от 90 до 1080 нН) при влажности, близкой к нулю. Leite и др. [12], исследуя субстраты слюды и оксида кремния, установили, что средние значения силы адгезии между кремниевым наконечником и гладкой поверхностью слюды составляют $26,6 \pm 0,4$ нН, а грубой поверхностью оксида кремния – $19,0 \pm 1,7$ нН. Предполагается, что дисперсия выше для более грубой подложки.

Исследования, приведенные в работах [13–15], показали, что на изменение силы адгезии большое влияние оказывают тип и свойства пленки, покрывающей поверхность частиц. Так, с увеличением толщины пленки воды (при влажности до 70 %) на гладкой поверхности кремния сила адгезии увеличивается на 40 %, а для шероховатой поверхности на – 400 % [11]. При загрязнении поверхности оксида кремния углеводородами сила адгезии снижалась по сравнению с очищенной поверхностью [12]. Механизмы формирования и свойства пленок воды на поверхности частиц приведены

в работах В.И. Осипова, В.Н. Соколова и В.Т. Трофимова [16–18].

Для формирования заданных свойств (сорбционной способности, пластичности, липкости, адгезии) глин разработаны различные способы их обработки. Так, при тепловой обработке глин высвобождают высокоэнергетические центры на поверхности минерала [19, 20]. В работе Григорьева и др. [21] установлено, что механическая обработка порошка карбида титана в шаровой мельнице приводит к уменьшению размеров области когерентного рассеяния. В.В. Болдырев в обзорной работе отмечал, что давления влияют на изменения структуры твердой частицы, прежде всего на концентрацию различного рода дефектов [22]. В работах Ж.А. Сапронова [23] и С.П. Ничипоренко и др. [24] проводилась ультрафиолетовая и ультразвуковая активация глин соответственно. Все вышеперечисленные способы воздействия вызывают повышение плотности поверхностного заряда частиц, за счет чего происходит увеличение сил адгезии.

Изучению вопросов изменения физико-химических свойств глинистых грунтов, обработанных давлением, посвящено ограниченное число работ. Так, La Iglesia [25] установил, что, когда образцы каолинита подвергаются давлению в интервале 100–2000 МПа, размер области когерентного рассеивания (D_{100}) существенно не изменяется, а при давлениях более 4000 МПа эти изменения проявляются. Исследования Galán и др. [7] показали, что при обработке каолинита давлениями до $13\,200$ кг/см² (бар) в нем формируются структурные изменения-дефекты. Влияние на формирование дефектов изостатического давления в 1,4 раза выше, чем сухого одноосного давления. Исследуя каолинит при давлениях 150–2300 бар, Э.А. Гойло [26, 27] установил, что стрессовое давление является основной причиной возникновения разупорядоченности в структуре каолинита. К подобным выводам пришли В.А. Франк-Каменецкий и др. [28, 29], В.В. Болдырев [22] и др.

При воздействии на каолинит давления меняются его физико-механические свойства [30], он трансформируется, например, в диккит, калиево-полевые шпаты и др. [27, 31–33].

Таким образом, несмотря на имеющиеся исследования, вопросы изменения сил адгезии на поверхности глинистых частиц, предварительно уплотненных высоким давлением, изучены недостаточно полно.

Поэтому целью работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии на поверхности частиц при механической обработке монтмориллонитовой глины высоким давлением и сдвигом.

Методика исследования

Подготовка образцов

Объектом исследования являлась монтмориллонитовая глина Лобановского района. Из природной глины седиментационным способом выделялась фракция менее 0,01 мм. Минеральный состав данной фракции определялся рентгеноструктурным анализом. По его результатам исходные образцы глины выявляют доминирование монтмориллонита (75,0 %) и кварца (11,4 %). В дополнение к монтмориллониту наблюдается также присутствие альбита

(6,7 %), каолинита (3,6 %) и кальцита (3,3 %). Плотность частиц глины составляет 2,73 г/см³, гигроскопическая влажность – 3,59 %.

Подготовку образцов из монтмориллонитовой глины для определения сил адгезии осуществляли следующим образом: природную высушенную при комнатной температуре глину помещали в ступку и растирали пестиком до порошка. Затем порошок массой около 0,2 г помещался в рабочую зону (позиция 3 рис. 1, б) прибора. Рабочие поверхности прибора 3 выполнены из твердосплавного материала, площадь составляла $S = 0,78 \text{ см}^2$. В качестве нагрузочного устройства использовался пресс марки ПЛГ-20. После этого прессом 6 подавались вертикальные давления на грунт по следующей схеме: первая ступень – $P = 25 \text{ МПа}$, на второй и последующих ступенях вертикальное давление увеличивалось на $P = 25\text{--}50 \text{ МПа}$. Максимальное давление составляло 800 МПа. Давление на порошок выдерживалось 1 минуту, после чего верхняя обойма 2 перемещалась относительно нижней обоймы 1 на 90° путем поворота ручек 4.

В итоге получались уплотненные образцы-«таблетки» монтмориллонитовой глины массой около 0,2 г и диаметром около 1 см (см. рис. 1, в).

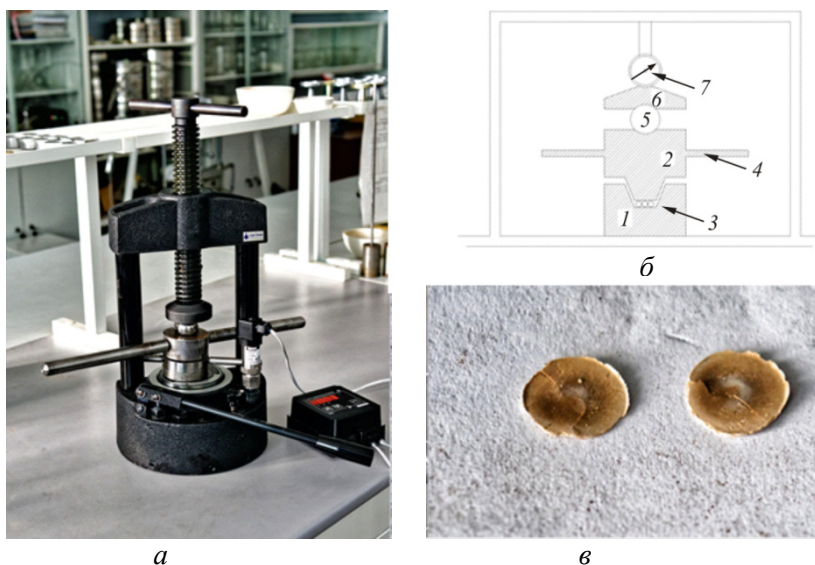


Рис. 1. Устройство для сжатия и сдвига проб глины (а) со схемой прибора (б) и готовые образцы глины, подверженные сжатию и сдвигу (в): 1 – нижняя обойма; 2 – верхняя обойма; 3 – зона сдвига грунта площадью 0,78 см²; 4 – ручки для поворота верхней обоймы (сдвига грунта); 5 – центровочный шарик; 6 – верхняя плита нагрузочного устройства (пресса); 7 – устройство для фиксации передаваемой нагрузки на грунт

Измерения шероховатости и сил адгезии на поверхности частиц

Измерения сил адгезии и шероховатости проведены на ACM NT-MDT NTEGRA Prima.

На первом этапе изучалась шероховатость образцов (рис. 2, *a*). Для этого образцы каолинитовой глины сканировались в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера GOLDEN Silicon Probes NSG10 с постоянной жесткостью 3,1–37,6 Н/м и радиусом наконечника около 25 нм. Исследования микрорельефа поверхности образца проводились в поле зрения 10×10 и 2×2 мкм. Сканирование поверхности образцов позволило рассчитать их среднеарифметическую шероховатость по формуле ISO 4287/1-1997 [34]:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|, \quad (1)$$

где $\sum_{j=1}^N |r_j|$ – сумма измерений неровностей поверхности образца; N – количество точек измерений.

На втором этапе изучались силы адгезии (см. рис. 2, *a*) на поверхности частиц (F_n) и в пространстве между частицами (F_m). Значения сил адгезии снимались с графиков зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними (force-distance curves) [35]. В соответствии с кривой силы-расстояния сила адгезии может быть рассчитана по следующей формуле:

$$F = k \cdot \Delta Height, \quad (2)$$

где k – жесткость кантилевера, в расчетах $k = 3,1$ Н/м; $\Delta Height$ – разность между положениями кантилевера (изгиба консоли) при скачке к поверхности и отрыве от нее, нм [12, 35].

Измерение сил адгезии производилось в 10 точках как на поверхности частицы, так и в пространстве между частицами (см. рис. 2, *a*). Всего исследовано 54 образца.

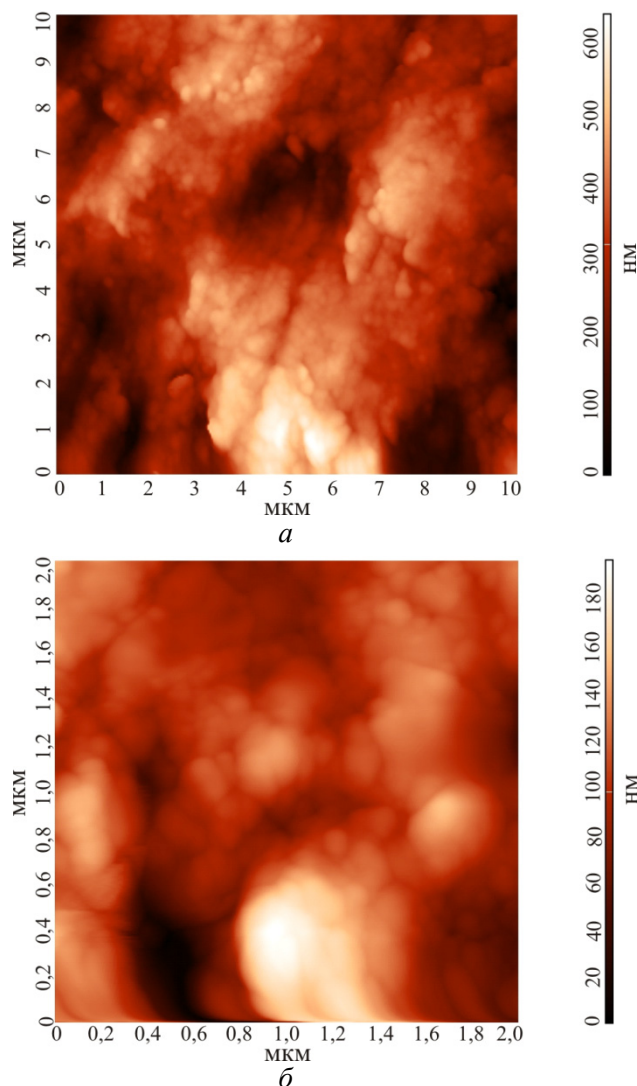


Рис. 2. Морфология поверхности монтмориллонита, уплотненного под давлением: *a* – 100 МПа в поле зрения 10×10 мкм; *b* – 125 МПа в поле зрения 2×2 мкм

Расчет толщины пленки связанной воды на поверхности образцов

После техногенной обработки (сжатием и сдвигом) монтмориллонитовой глины были получены образцы. Сканирование образцов на АСМ производилось на воздухе при относительной влажности около 30 % (RH), следовательно, на поверхности глинистых частиц происходила активная адсорбция воды из воздуха, вследствие чего образовывалась тонкая пленка связанной воды.

Для расчета толщины данной пленки использовалась информация по потере массы образцов уплотненной монтмориллонитовой глины при высушивании [36] и по

изменению площади активной поверхности монтмориллонита, подверженного сжатию со сдвигом [37]. Согласно данной работе, пленка адсорбированной воды на поверхности монтмориллонита полностью испаряется при температуре $t = 150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Зная исходную массу образца и его массу после высушивания, определяли массу связанной воды. Отношение массы связанной воды к площади активной поверхности показывает количество связанной воды в единице площади. Зная массу одной молекулы воды ($2,99 \cdot 10^{-23}$ г) и ее эффективный диаметр (0,27 нм), можно вычислить толщины пленки. Данные расчеты проводились для каждого значения давления на образец. Подробное описание методики расчета представлено в работе [38].

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние давления на величину силы адгезии

Результаты экспериментальных исследований изменения сил адгезии на поверхности образцов монтмориллонита, подверженных сжатию со сдвигом, приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что с увеличением P от 25 до 200 МПа силы адгезии на поверхности частиц и между ними возрастают. Последующее увеличение давления ($P > 20$ МПа) приводит к уменьшению сил адгезии. Таким образом, визуально данную выборку можно разделить на два класса: в первом классе при давлениях $P = 25\text{--}200$ МПа происходит возрастание сил адгезии; во втором ($P = 200\text{--}800$) – силы адгезии уменьшаются.

Для объяснения данной закономерности следует изучить факторы, которые влияют на величину сил адгезии. К таким факторам, согласно [9, 10, 13–15], можно отнести:

- наличие дефектов, сколов глинистых минералов и нарушений строения кристаллической решетки, которые напрямую влияют на величину энергетического потенциала поверхности;

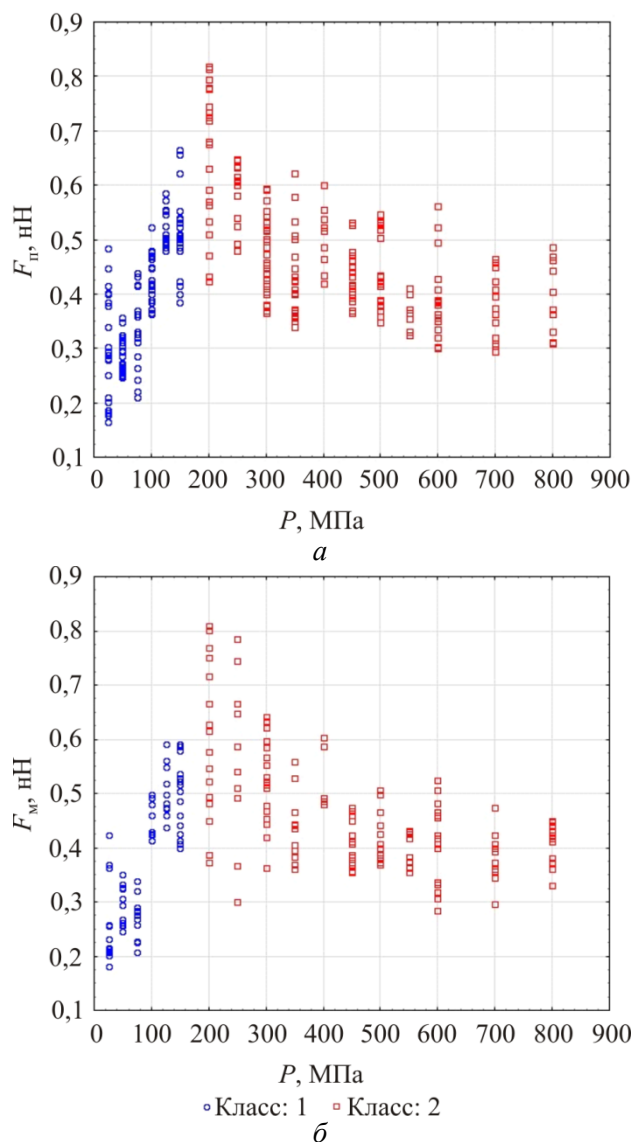


Рис. 3. Изменение сил адгезии на поверхности частиц ($F_{п}$) (а) и между частицами $F_{м}$ (б) в зависимости от давления P

- шероховатость поверхности глинистых частиц;
- наличие слоев адсорбированной воды на поверхности, которые повышают силу адгезии за счет капиллярных сил.

Изучив изменение данных показателей от давления уплотнения, можно будет судить об их роли в формировании силы адгезии.

Влияние давления на формирование шероховатости поверхности частиц

Концентрация различного рода дефектов и сколов минерала, нарушения строения кристаллической решетки, изменения межатомного расстояния и углов связей можно

использовать в качестве критериев оценки энергетического потенциала поверхности глинистой частицы [22].

В то же время различные типы кристаллических плоскостей, этапы роста, края кристаллов и углы, неровности в кристаллографической структуре поверхности, такие как трещины и дефекты, а также функциональные группы и примеси являются основной причиной гетерогенности поверхности глинистых минералов [1]. Следовательно, энергетический потенциал поверхности глинистой частицы зависит от ее гетерогенности (неровности).

Гетерогенность поверхности можно оценить через показатель средней шероховатости (R_c), который будем трактовать в дальнейшем как показатель энергетической активности поверхности минерала: чем выше шероховатость, тем выше энергетический потенциал исследуемой поверхности. Изменение средней шероховатости поверхности монтмориллонита от давления уплотнения представлено на рис. 4.

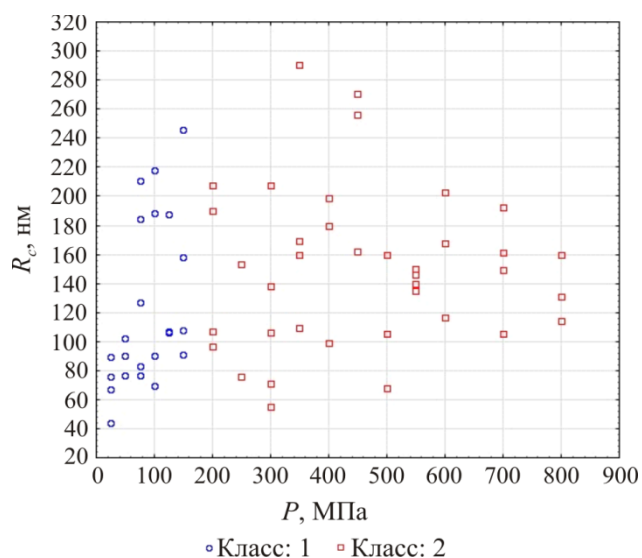


Рис. 4. Изменение средней шероховатости R_c поверхности глинистой частицы в зависимости от давления P

Видно, что шероховатость поверхности глинистой частицы возрастает с увеличением давления до $P = 200$ МПа. При дальнейшем увеличении давления до $P = 800$ МПа наблюдается значительная изменчивость показателя R_c .

Следовательно, при давлении до 200 МПа энергетическая активность поверхности глинистых минералов возрастает. В этой области давлений (от 25 до 200 МПа) сдвиг существенно изменяет структуру минералов, активируются дополнительные энергетические центры, которые повышают плотность заряда поверхности. При давлении 200 МПа и выше изменения в структуре минералов незначительны, так как нарушения их поверхности происходят при меньших давлениях.

Таким образом, энергетический потенциал глинистых минералов возрастает при давлениях до 200 МПа, активируя дополнительные энергетические центры в местах дефектов и трещин. Последующий рост давлений существенно не изменяет энергетику поверхности глинистых частиц.

Данный вывод противоречит результатам измерения силы адгезии. Если при нагрузках до 200 МПа с ростом энергетического потенциала увеличивается сила адгезии, то при давлениях свыше 200 МПа сила адгезии уменьшается, в отличие от поверхностного заряда, который остается прежним. Поэтому следует рассмотреть другие факторы, препятствующие взаимодействию поверхности частиц и кантилевера АСМ.

Изменение толщины пленки связанной воды в зависимости от давления

Исследования, проведенные Ata и др., [13]; Biggs и др. [14]; Jones и др. [15], показали, что на изменение силы адгезии большое влияние оказывают тип и свойства пленки, покрывающей поверхность частиц. При наличии на поверхности частиц тонкой пленки связанной воды отрыв зонда АСМ происходит именно от нее, что повышает значение силы адгезии за счет капиллярных сил. Поэтому необходимо учитывать толщину данной пленки.

На рис. 5 приведена диаграмма рассеивания между толщиной пленки связанной воды на поверхности частиц $H_{об}$, нм, и давлением уплотнения монтмориллонита P , МПа. Видно, что при $P = 200-300$ МПа толщина пленки связанной воды возрастает

более чем в 2 раза. С последующим ростом давления толщина пленки практически не изменяется и равняется примерно 31 нм.

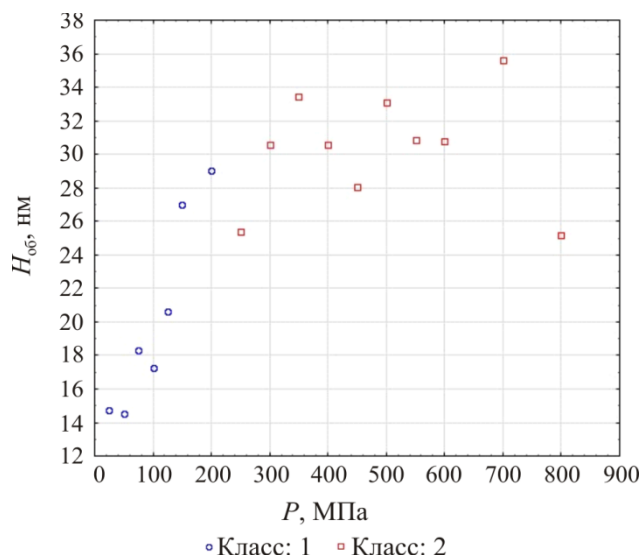


Рис. 5. Изменение толщины пленки $H_{об}$ связанной воды в зависимости от давления P

Данная зависимость согласуется с изменением энергетического потенциала поверхности частиц, оцененным через параметр шероховатости поверхности (см. выше). Однако это не объясняет уменьшение силы адгезии при давлении свыше 200 МПа, поэтому ниже рассмотрим непосредственное влияние шероховатости поверхности и толщины пленки связанной воды на силы адгезии.

Анализ влияния шероховатости и толщины пленки связанной воды на силу адгезии монтмориллоновой глины

Все рассмотренные выше зависимости имеют схожее строение: данные выборки визуально можно разделить на два класса: 1-й класс при $P \leq 200$ МПа; 2-й класс – при $P > 200$ МПа (рис. 6). Давление 200 МПа следует принять за критическое, при котором меняются условия формирования силы адгезии.

Рис. 6 показывает, как давление уплотнения, шероховатость поверхности и толщина пленок связанной воды влияют на силу адгезии. Конечно, говорить о линейной зависимости силы адгезии и шероховатости с таким разбросом точек исследования не

приходится. Однако сделано это для сравнения изменения адгезии от шероховатости в классах. Видно, что в первом классе с ростом шероховатости и толщины пленки связанной воды силы адгезии возрастают. Таким образом, подтверждается вывод о том, что энергетический потенциал глинистых минералов, оцененный через параметр шероховатости, возрастает при давлениях до 200 МПа благодаря активации дополнительных энергетических центров в местах дефектов и трещин минералов. Последующий рост давлений существенно не изменяет энергетику поверхности глинистых частиц, так как давлений около 200 МПа достаточно для разрушения минералов.

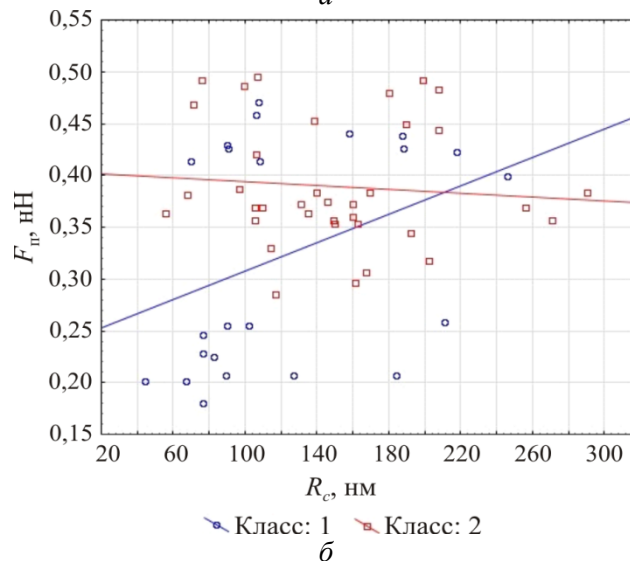
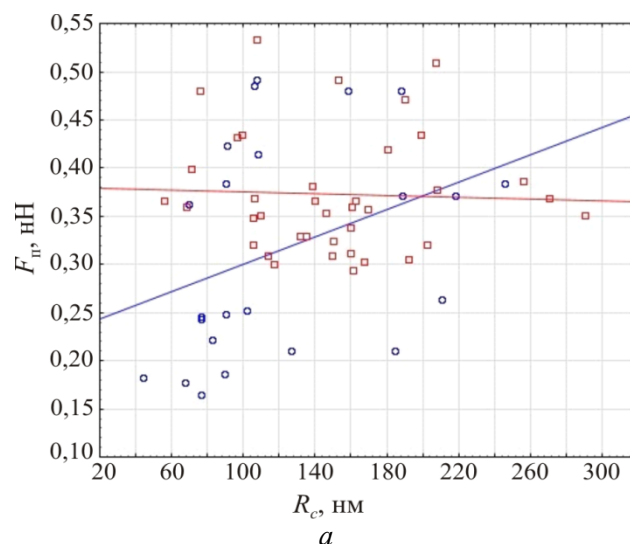


Рис. 6. Влияние шероховатости R_c на силы адгезии на поверхности частиц F_p (а) и между ними F_m (б)

Рис. 7 показывает закономерность изменения силы адгезии F в зависимости от толщины пленки адсорбированной воды $H_{об}$. Видно, что в первом классе, при возрастании $H_{об}$, силы адгезии $F_{п}$ и $F_{м}$ увеличиваются. Во втором классе силы адгезии уменьшаются при дальнейшем увеличении толщины пленки. Возможно, это связано с переизбытком влаги на поверхности частиц. Вся поверхностная энергия расходуется на адсорбцию воды, за счет чего увеличивается толщина пленки связанной воды. Зонд АСМ «застревает» в слое этой пленки и с ростом толщины пленки воды все дальше находится от поверхности, тем самым фиксируя меньшую силу притяжения.

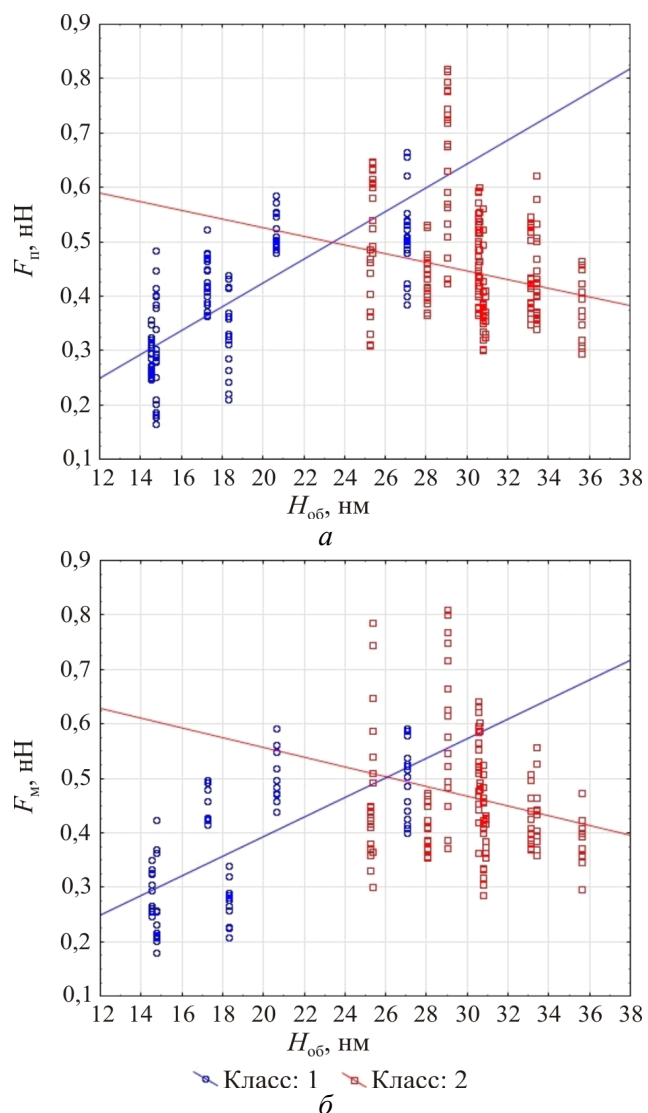


Рис. 7. Влияние толщины пленки связанной воды $H_{об}$ на силы адгезии на поверхности частиц $F_{п}$ (а) и между ними $F_{м}$ (б)

Для изучения взаимосвязей между данными показателями использован корреляционный анализ. Оценка связей производилась посредством коэффициента корреляции. Методика расчета приведена в работах [39, 40]. Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции между показателями представлены в таблице.

Корреляционная матрица

Показатель	Класс 1					Класс 2				
	P , МПа	$F_{п}$, нН	$F_{м}$, нН	R_c , нМ	$H_{об}$, нМ	P , МПа	$F_{п}$, нН	$F_{м}$, нН	R_c , нМ	$H_{об}$, нМ
P , МПа	1	0,78	0,82	0,47	0,90	1	-0,59	-0,58	0,02	0,12
$F_{п}$, нН		1	0,97	0,35	0,69		1	0,67	0,04	-0,31
$F_{м}$, нН			1	0,36	0,68			1	-0,06	-0,25
R_c , нМ				1	0,39				1	0,02

Примечание: красным цветом выделены незначимые коэффициенты корреляции.

Видно, что в классе 1 наблюдается более тесная статистическая связь между показателями, чем в классе 2. Об этом свидетельствуют более высокие значения коэффициентов корреляции. Так, в классе 1 между P и $F_{п}$ расчетный коэффициент корреляции составляет $r_p = 0,83$, а в классе 2 – $r_p = -0,49$.

Следует отметить, что все полученные расчетные значения коэффициентов корреляции (r_p) больше критического значения коэффициента корреляции ($r_T = 0,24$), рассчитанного при $n = 54$, $\alpha = 0,05$. Поэтому можно сделать вывод, что давление оказывает влияние на формирование сил адгезии на поверхности глинистых частиц и в пространстве между ними. Шероховатость и толщина пленки связанной воды, в свою очередь, влияют на формирование сил адгезии в первом классе. Во втором классе шероховатость не влияет на силы адгезии, в отличие от толщины пленки воды.

Для оценки влияния давления (P) на формирование сил адгезии использован регрессионный анализ, суть которого сводится к тому, что чем выше значения углового коэффициента при независимой переменной (P), тем большее влияние оказывает давление на формирование сил адгезии [39]. Рассчитаны математические модели, которые имеют вид:

– для класса 1: $F_{\pi} = 0,2001 + 0,0022 P$,
 $F_M = 0,1856 + 0,0021 P$;

– для класса 2: $F_{\pi} = 0,5571 - 0,0002 P$,
 $F_M = 0,5815 - 0,0003 P$.

Анализ полученных уравнений показывает, что в классе 1 коэффициенты при P в 7–10 раз выше, чем в классе 2. Поэтому можно предположить, что $P \leq 200$ МПа оказывает большее влияние на формирование сил адгезии, чем $P > 200$ МПа.

Таким образом, в первом классе при увеличении давления сила адгезии на поверхности частиц и в пространстве между ними увеличивается за счет повышения энергетического потенциала поверхности, оцененного через параметр шероховатости. Во втором классе силы адгезии уменьшаются за счет увеличения толщины пленки связанной воды, которая препятствует проникновению зонда АСМ к поверхности.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали, что при механической обработке каолиновой глины давлением и сдвигом шероховатость поверхности глинистой частицы возрастает. Рост шероховатости вызывается ростом дефектов на поверхности частицы. Наличие дополнительных дефектов вызывает повышение плотности заряда на поверхности частиц. Увеличение плотности заряда приводит к повышению толщины пленки воды вокруг частицы. В совокупности повышенная плотность заряда и повышенная толщина пленки воды на поверхности частицы повышают силы адгезии. Такая закономерность проявляется при $P \leq 200$ МПа. При давлении свыше 200 МПа силы адгезии уменьшаются за счет повышения толщины пленки связанной воды, которая препятствует проникновению зонда АСМ к поверхности.

Библиографический список

1. Rossman F.G., Oss van C.J. Colloid and surface properties of clays and related minerals / University at Buffalo and State University of New York. – Buffalo, New York, 2002. – 312 p.

2. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite / X. Zhu, Z. Zhu, X. Lei, C. Yan // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 124–125. – P. 127–136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033

3. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. – М.: ГЕОС, 2006. – 176 с.

4. Zhou Z., Gunter W. D. The nature of the surface charge of kaolinite // *Clay and Clay Minerals.* – 1992. – Vol. 40. – P. 365–368.

5. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy / N. Kumar, C. Zhao, A. Klaassen, D. van den Ende, F. Mugele, I. Siretanu // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2016. – Vol. 175. – P. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003

6. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 34. – P. 105–124. DOI: 10.1016/j.clay.2006.05.009

7. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions / E. Galán, P. Aparicio, Á. La Iglesia, I. Gonzalez // *Clays and Clay Minerals* – 2006. – Vol. 54, no. 2. – P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208

8. Guo Y., Xiong (Bill) Yu. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM) // *AIMS Materials Science.* – 2017. – Vol. 4, № 3. – P. 582–593. DOI: 10.3934/matricsci.2017.3.582

9. Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids // *Journal of Chemical Physics.* – 2001. – Vol. 115, iss. 12. – P. 5597–5610. DOI: 10.1063/1.1398300

10. Peng Zh. Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bio-inspired nanofilm // *Bio-inspired Studies on Adhesion of a Thin Film on a Rigid Substrate.* – 2015. – P. 55–70. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.051915

11. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip / A. Çolak, H. Wormeester,

H.J.W. Zandvliet, B. Poelsema // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 6938–6942. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.138

12. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS) / F.L. Leite, E.C. Ziemath, O.N. Oliveira Jr., P.S.P. Herrmann // *Microscopy and Microanalysis*. – 2005. – Vol. 11, № 3. – P. 130–133. DOI: 10.1017/S1431927605051068

13. Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K. Role of surface roughness in capillary adhesion // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 16(4). – P. 337–346. DOI: 10.1163/156856102760067145

14. Direct measurements of the adhesion between a glass particle and a glass surface in a humid atmosphere / S. Biggs, R.G. Cain, R.R. Dagastine, N.W. Page // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 16(7). – P. 869–885. DOI: 10.1163/156856102760136445

15. Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment / R. Jones, H.M. Pollock, J.A.S. Cleaver, C.S. Hodges // *Langmuir*. – 2002. – 18(21). – P. 8045–8055. DOI: 10.1021/la0259196

16. Осипов В.И. Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства // *Геоэкология*. – 2011. – № 4. – С. 291–305.

17. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.

18. Грунтоведение / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, Е.А. Вознесенский, Г.А. Голодковская, Ю.А. Васильчук, В.С. Зиангиров. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2005. – 1024 с.

19. Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2000. – № 6. – С. 90–93.

20. Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // *Актуальные проблемы современной науки*. – 2012. – № 5. – С. 158–162.

21. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана / М.В. Григорьев, Л.М. Молчунова, С.П. Буякова, С.Н. Кульков // *Изв. высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56, № 7/2. – С. 206–210.

22. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216.

23. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений / Ж.А. Сапронова, В.С. Лесовик, М.Ж. Гомес, К.И. Шайхиева // *Вестник КазНУ*. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 91–93.

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

25. La Iglesia A. Pressure induced disorderer in kaolinite // *Clay Minerals* – 1993. – Vol. 28. – P. 311–319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11

26. Гойло Э.А. Кристаллохимия трансформации слоистых силикатов: дис. д-ра геол.-мин. наук. – СПб., 1997. – 70 с.

27. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита // *Физические методы исследования осадочных пород*. – 1966. – С. 123–129.

28. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях // *Рентгенография минерального сырья*. – 1970. – № 7. – С. 166–174.

29. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов пород-образующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). – М.: Недра, 1983. – 359 с.

30. Changes in physical-chemical properties of clay under compression / V.V. Seredin, A.V. Rastegayev, E.G. Panova, N.A. Medvedeva // *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*. – 2017. – Vol. 4. iss 3. – P. 22–29.

31. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis // *International Geology Review*. – 1963. – Vol. 7. – P. 1157–1167. DOI: 10.1080/00206816509474768

32. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf / S.N. Ehrenberg, P. Aagaard, M.J. Wilson, A.R. Fraser, D.M.L. Duthie // *Clay Minerals*. – 1993. – Vol. 28. – P. 325–352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01

33. Ruiz Cruz M.D., Andreo B. Genesis and transformation of dickite in Permian-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain) // *Clay Minerals*. – 1996. – Vol. 31. – P. 133–152.

34. ISO 4287/1-1997 Geometrical Product Specifications (GSP) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters [Электронный ресурс]. – URL: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293766/4293766658.pdf> (дата обращения: 1.08.2018).

35. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / РАН Институт физики микроструктур. – Н. Новгород, 2004. – 114 с.

36. Середин В.В., Паршина Т.Ю. Изменение масс связанной воды в глинах при сжатии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т. 16, № 1. – С. 23–32. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.3

37. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов / В.В. Середин, А.В. Растегаев, Н.А. Медведева, Т.Ю. Паршина // *Инженерная геология*. – 2017. – № 3. – С. 18–27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27

38. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева // *Инженерная геология*. – 2018. – Т. 13, № 3. – С. 8–18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18

39. Галкин В.И., Растегаев А.В., Галкин С.В. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур. – Екатеринбург: Уро РАН, 2001. – 277 с.

40. Разработка многомерных статистических моделей для инженерно-геологического районирования / В.И. Галкин, В.В. Середин, П.А. Красильников, А.В. Растегаев // *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. – 2017. – № 3. – С. 58–66.

References

1. Rossman F.G., van Oss C.J. Colloid and surface properties of clays and related minerals. Buffalo, New York, University at Buffalo and State University of New York, 2002, 312 p.

2. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 2016, vol.124-125, pp.127-136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033

3. Shlykov V.G. Rentgenovskii analiz mineralnogo sostava dispersnykh gruntov [X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils]. Moscow, GEOS, 2006, 176 p.

4. Zhou Z., Gunter W.D. The nature of the surface charge of kaolinite. *Clay and Clay Minerals*, 1992, vol.40, pp.365-368.

5. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., van den Ende D., Mugele F., Siretanu I. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol.175, pp.100-112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003

6. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 2006, vol.34, pp.105-124. DOI: 10.1016/j.clay.2006.05.009

7. Galán E., Aparicio P., La Iglesia Â., Gonzalez I. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, 2006, vol.54, no.2, pp.230-239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208

8. Guo Y., Xiong (Bill) Yu. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, 2017, vol.4, no.3, pp. 582-593. DOI: 10.3934/matricsci.2017.3.582

9. Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of

elastic solids. *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol.115, iss.12, pp.5597-5610. DOI: 10.1063/1.1398300

10. Peng Zh. Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bio-inspired nanofilm. *Bio-inspired Studies on Adhesion of a Thin Film on a Rigid Substrate*, 2015, pp.55-70. DOI: 10.1103/PhysRevE.83.051915

11. Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*, 2012, vol.258, pp.6938-6942. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.138

12. Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Jr. O.N., Herrmann P.S.P. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). *Microscopy and Microanalysis*, 2005, vol.11, no.3, pp.130-133. DOI: 10.1017/S1431927605051068

13. Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K. Role of surface roughness in capillary adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(4), pp.337-346. DOI: 10.1163/156856102760067145

14. Biggs S., Cain R.G., Dagastine R.R., Page N.W. Direct measurements of the adhesion between a glass particle and a glass surface in a humid atmosphere *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16:7, pp.869-885. DOI: 10.1163/156856102760136445

15. Jones R., Pollock H.M., Cleaver J.A.S., Hodges C.S. Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: Effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment. *Langmuir*, 2002, 18(21), pp.8045-8055. DOI: 10.1021/la0259196

16. Osipov V.I. Nanoplenki adsorbiruvannoi adsorbiruvannoi vody v glinakh, mekhanizm ikh obrazovaniia i svoistva [Nanofilms of adsorbed water in clays, the mechanism of formation and properties]. *Geoekologiya*, 2011, no.4, pp.291-305.

17. Osipov V.I., Sokolov V.N. Gliny i ikh svoistva. Sostav, stroenie i formirovanie svoistv [Clay and their properties. Composition, structure and formation of properties]. Moscow, GEOS, 2013, 576 p.

18. Trofimov V.T., Korolev V.A., Voznesenskii E.A., Golodkovskaia G.A., Vasilchuk Iu.A., Ziangirov V.S. Gruntovedenie [Soil science]. Moscow, Izdatelstvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 2005, 1024 p.

19. Pushkareva G.I. Vliianie temperaturnoi obrabotki brusita na ego sorbtionnye svoistva [Effect of temperature treatment of brucite on its sorption properties]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2000, no.6, pp.90-93.

20. Kara-sal B.K., Sapelkina T.V. Povyshenie adsorbtsionnykh svoistv glinistykh porod tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Improving the adsorption properties of clay rocks of Tuva, depending on the activation methods]. *Aktualnye problemy sovremennoi nauki*, 2012, no.5, pp.158-162.

21. Grigorev M.V., Molchunova L.M., Buiakova S.P., Kulkov S.N. Vliianie mekhanicheskoi obrabotki na strukturu i svoistva poroshka nestekhiometricheskogo karbida titana [The effect of machining on the structure and properties of non-stoichiometric titanium carbide powder]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*, 2013, vol.56, no.7/2, pp.206-210.

22. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiia i mekhanicheskaiia aktivatsiia tverdykh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solids]. *Uspekhi khimii*, 2006, vol.75, no.3, pp.203-216.

23. Sapronova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaikhieva K.I. Sorbtionnye svoistva UF-aktivirovannykh glin Angolskikh mestorozhdenii [Sorption properties of UV-activated clays of the Angolan deposits]. *Vestnik KazNITU*, 2015, vol.18, no.1, pp.91-93.

24. Nichiporenko S.P., Kruglitskii N.N., Panasevich A.A., Khilko V.V. Fiziko-khimicheskaiia mekhanika dispersnykh mineralov [Physico-chemical mechanics of dispersed minerals]. Kiev, Naukova dumka, 1974, 243 p.

25. La Iglesia A. Pressure induced disorderer in kaolinite. *Clay Minerals*, 1993, vol.28, pp.311-319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11

26. Goilo E.A. Kristallokhimiia transformatsii sloistykh silikatov [Crystal chemistry of

transformation of layered silicates]. Doctor's degree dissertation. Saint Petersburg, 1997, 70 p.

27. Goilo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetskii V.A. Eksperimentalnoe issledovanie vliianiia davleniia i temperatury na kristallicheskie struktury kaolinita, illita i montmorillonita [Experimental study of the effect of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite and montmorillonite]. *Fizicheskie metody issledovaniia osadochnykh porod*, 1966, pp.123-129.

28. Frank-Kamenetskii V.A., Kotov N.V., Goilo E.A. Izmenenie struktury glinistykh mineralov v razlichnykh termodinamicheskikh usloviakh [Changes in the structure of clay minerals in different thermodynamic conditions]. *Rentgenografiya mineralnogo syrya*, 1970, no.7, pp.166-174.

29. Frank-Kamenetskii V.A. Rentgenografiia osnovnykh tipov porodoobrazuiushchikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty) [Radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates)]. Moscow, Nedra, 1983, 359 p.

30. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A. Changes in physical-chemical properties of clay under compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*, 2017, vol.4, iss.3, pp.22-29.

31. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis. *International Geology Review*, 1963, vol.7, pp.1157-1167. DOI: 10.1080/00206816509474768

32. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, 1993, vol.28, pp.325-352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01

33. Ruiz Cruz M.D., Andreo B. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain). *Clay Minerals*, 1996, vol.31, pp.133-152.

34. ISO 4287/1-1997. Geometrical Product Specifications (GSP) – Surface texture: Profile

method – Terms, definitions and surface texture parameters, available at: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293766/4293766658.pdf> (accessed 1 August 2018).

35. Mironov V.L. Osnovy skaniruiushchei zondovoi mikroskopii [Basics of scanning probe microscopy]. Nizhnii Novgorod, RAN Institut fiziki mikrostruktur, 2004, 114 p.

36. Seredin V.V., Parshina T.Iu. Mass change of bound water in clays under compression. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2017, vol.16, no.1, pp.23-32. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.3

37. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Iu. Vliianie davleniia na ploshchad aktivnoi poverkhnosti chastits glinistykh gruntov [Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles]. *Inzhenernaia geologiya*, 2017, no.3, pp.18-27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27

38. Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. Zakonomernosti izmeneniia sil adgezii na poverkhnosti chastits kaolinitovoi gliny, podverzhennoi szhatiui [Regularities of adhesion forces changes on the surface of kaolinite clay particles subjected to compression]. *Inzhenernaia geologiya*, 2018, vol.13, no.3, pp.8-18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18

39. Galkin V.I., Rastegaev A.V., Galkin S.V. Veroiatnostno-statisticheskaiia otsenka neftegazonostnosti lokalnykh struktur [Probabilistic-statistical evaluation of the petroleum potential of local structures]. Ekaterinburg, URO RAN, 2001, 277 p.

40. Galkin V.I., Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Rastegaev A.V. Razrabotka mnogomernykh statisticheskikh modelei dlia inzhenerno-geologicheskogo raionirovaniia [Development of the multivariate statistic models for engineering geological zoning of territories]. *Geoekologiya, inzhenernaia geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*, 2017, no.3, pp.58-66.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Изменение сил адгезии на поверхности частиц при обработке монтмориллонитовой глины высоким давлением / М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева, М.Ф. Леонович, А.В. Растегаев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т.19, №1. – С.26–38. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.1.3

Please cite this article in English as:

Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A., Leonovich M.F., Rastegaev A.V. The change of adhesion forces on the surface of the montmorillonite clay particles during high pressure processing. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2019, vol.19, no.1, pp.26-38. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.1.3