

УДК 622.02 (075.8)

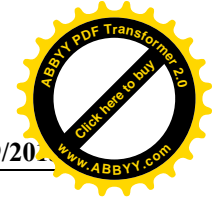
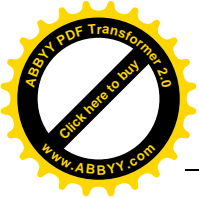
ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД**ТАЖИБАЕВ К.Т., СУЛТАНАЛИЕВА Р.М., КОНУШБАЕВА А.Т.****КГТУ им. И. Раззакова****izvestiya@ktu.aknet.kg**

Представлены результаты определения поверхностной энергии минералов различных авторов и методов. Установлено, что значения поверхностной энергии по данным различных методов различаются между собой вследствие неточных определений вновь образованной поверхности и величины энергии, затрачиваемой непосредственно на образование новой поверхности.

The results of determining the surface energy of minerals of different authors and methods. It is established that the values of the surface energy according to various methods differ among themselves by not precise definitions of the newly formed surface and the energy consumed directly in the formation of a new surface.

Введение. Поверхностная энергия – это энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз, избыточная по сравнению с энергией в объеме. При увеличении поверхности раздела фаз удельная полная поверхностная энергия (на единицу поверхности) характеризует увеличение энергии системы. Она равна сумме механической работы образования единицы площади поверхности и поглощаемой при этом теплоты [1].

Понятие поверхностной энергии твердых тел связывается с явлениями разрушения. При разрушении горных пород, сопровождающемся образованием новой поверхности, затрачиваемая энергия расходуется на упругие деформации, на образование теплоты и на поверхностную энергию. Поверхностная энергия связана с межмолекулярным взаимодействием, так как состояние частиц (атомов, молекул) на границе раздела фаз отличается от состояния в объеме фаз вследствие некомпенсированности силовых полей частиц на поверхности раздела. Состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль в тех случаях, когда поверхность сильно развита (например, в высокодисперсных системах), при получении вещества в виде тонких пленок, когда сфера действия поверхностных сил соизмерима с толщиной пленок, в капиллярных явлениях. При образовании поверхности раздела фаз затрачивается работа против некомпенсированных сил межчастичного взаимодействия на поверхности. Поверхностная энергия определяется как работа образования единицы площади поверхности или как сила, приложенная к контуру на поверхности и препятствующая увеличению поверхности.



Поверхностная энергия σ , как это определено из устойчивых опытов разрушения растяжением на различных типах горных пород, бывает в порядке 10^3 эрг/см² [1]. Основным источником противоречий данных σ приписывалось неправильному учету полноты вновь образованной поверхности при распространении трещины через зернистую среду. Одним из аспектов предположения исследований остаточной пластической деформации в горных породах является оценка содействия такой деформации процессам разрушения. Несмотря на незаконченность работы, подтверждено, что оно является причиной значительного различия этих величин и порядков в монокристаллах и горных породах [1].

В основном σ вычисляется из внешней энергии, требуемой для распространения устойчивой трещины разрыва через горную породу и из площади вновь образованной поверхности S , следующим образом:

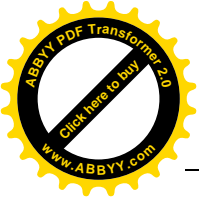
$$\sigma = \frac{U}{2S}; \left[\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} \right],$$

где U - поверхностная энергия, σ - можно рассматривать как избыток энергии на единицу площади, или как силу, которую необходимо приложить к единице длины, чтобы разорвать поверхностный слой.

Действительная поверхностная энергия σ еще называется удельной поверхностной энергоемкостью разрушения твердых материалов. Всякий кристалл обладает внутренней и поверхностной энергией. Внутренняя энергия измеряется той работой, которую нужно затратить, чтобы разделить кристалл на частицы (атомы, ионы, молекулы) и удалить их на такие расстояния друг от друга, при которых прекращается взаимодействие между ними. Эта внутренняя энергия пропорциональна объему кристалла и для двух кристаллов одного и того же вещества, имеющих одинаковые объемы, она одинакова. Кроме того, кристалл обладает поверхностной энергией, которая пропорциональна поверхности кристалла. Следовательно, полная энергия кристалла состоит из внутренней энергии и поверхностной энергии. Поверхностная энергия различных граней кристалла различна. Удельная поверхностная энергия зависит от температуры и от того, в какой среде находится кристалл.

В объемах молекулярные силы, действующие на молекулу со стороны соседних молекул, взаимно компенсируются. В поверхностном слое такой компенсации нет, и на поверхностные молекулы действуют силы, направленные внутрь наиболее полярной фазы (имеется в виду соприкосновение двух фаз, например, твердые тела и жидкость). Эти силы компенсируются тем, что происходит сжатие поверхностного слоя, и силы упругости производят компенсацию. Поверхностный слой находится в упруго напряженном состоянии, и это вызывает сгущение энергии на поверхности. Поверхностная энергия твердых тел падает с повышением температуры.

В жидкостях молекулы могут легко перемещаться, и процесс образования новой поверхности можно считать практически обратимым процессом. В твердых телах образование новой поверхности



является необратимым процессом, так как частицы твердого тела могут перемещаться с большим трудом (исключение-процесс расщепления слюды в вакууме и т.п.). Для жидкостей поверхностный слой имеет одинаковые свойства по всем направлениям, а в кристаллах поверхностный слой обладает различными свойствами по разным направлениям (розетки твердости). Поверхностные энергии разных плоскостей кристалла различны. Если возьмем аморфное тело или кристалл, у которого нет плоскостей спайности и поверхностная энергия одинакова для всех плоскостей, то розетка твердости обращается в круг. Спайностью называется способность кристаллов некоторых минералов раскалываться по определенным плоскостям, параллельным плоским сеткам кристаллических решеток. Плоскость спайности совпадает с той плоскостью, для которой удельная поверхностная энергия разрушения σ имеет наименьшее значение. Наиболее вероятным значением для поверхностной энергии грани куба кристаллов каменной соли можно принять $\sigma_{(100)}=300$ эрг/см² [4].

Измерения удельной работы разрушения показывают, что большая часть энергии переходит в теплоту и лишь очень небольшая часть расходуется на диспергирование. Более правильным было бы говорить о рассеивании большей части энергии не в виде теплоты, а в виде напряженного возмещения.

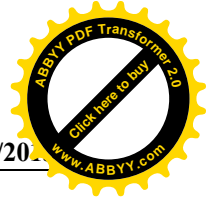
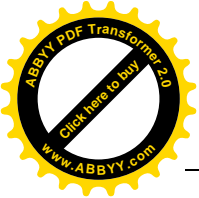
Для разрушения тела необходимо затратить некоторую энергию, довести упругие напряжения в нем до определенного значения и затем затратить энергию на самый процесс разрушения, т.е. на процесс образования новых поверхностей. Энергия, затраченная на образование в теле упругих деформаций, после разрушения тела переходит в теплоту. Часть же энергии, расходуемая на разрушение, очень мала.

Прочность кристаллов зависит от сил взаимодействия между ионами или атомами, от конструкции кристаллической решетки, от межуатомных или ионных расстояний и от валентности ионов.

Методы исследования. Экспериментальное измерение поверхностной энергии в горных породах представляет собой трудную задачу из-за медленного (по сравнению с жидкостью) протекания релаксационных процессов и большой диссипации энергии при разрушении и образовании новой поверхности, что обычно затрудняет рассмотрение этого процесса как изотермического, обратимого.

Существует несколько методов измерения поверхностной энергии, из которых наиболее достоверные результаты дает метод нулевой ползучести (Таммана-Удина), основанный на наличии у тела вязкой ползучести, то есть способности при достаточно высокой температуре медленно течь под действием приложенной силы. Графическая интерполяция величины этой силы к значению, при котором вязкая ползучесть уравнивается поверхностным натяжением, позволяет определить поверхностную энергию.

В работе [2] даются теория процесса абразивного шлифования хрупких горных пород для определения σ , а также методика и результаты лабораторных исследований поверхностной энергии.



Установлено, что энергоёмкость образования единицы новой поверхности для роговиков и диорит - порфаритов составляет $1,6 \div 1,65 \text{ Дж/м}^2 \approx 1600 \text{ эрг/см}^2$. Методы сверления и взаимного шлифования, выполненные в порядке контрольных, дают приблизительно такие же результаты.

Показатель поверхностной энергии хорошо коррелируют с энергоёмкостью разрушения горных пород взрывом. Характеристика поверхностной энергии положена в основу прогнозирования гранулометрического состава отбиваемой породы взрывом. Для гетерополярных решеток типа *NaCl* поверхностная энергия σ в эрг/см^2 для грани куба может быть вычислена согласно элементарной теории Я. И. Френкеля по формуле:

$$\sigma_{(100)} = 0,016 \frac{e^2}{r^3},$$

где e - элементарный заряд, r - расстояние между соседними ионами противоположного знака.

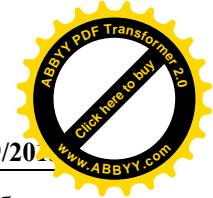
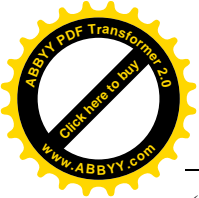
Таблица 1

Значения поверхностной энергии некоторых солей

соль	$\sigma_{(100)}$, эрг/см^2		r , А^0
	Борн и Штерн	Френкель	
<i>LiCl</i>	-	205	2,57
<i>NaCl</i>	150	164	2,81
<i>NaBr</i>	118	140	2,99
<i>KCl</i>	107	121	3,15
<i>KBr</i>	92	97	3,30
<i>KJ</i>	75	83	3,51

Из таблицы видно, что поверхностная энергия обусловлена внутренним строением вещества и пропорционально зависит от r . Следует заметить, что кристаллы, выращенные из растворов, обладают меньшей прочностью (меньшей σ) по сравнению с кристаллами, выращенными из расплавов, при вращении из растворов попадает вода и ослабляет связи.

Маятниковый склерометр дает возможность располагать хрупкие тела в ряд по возрастающей поверхностной энергии. В работе [3] регистрация площади сдвига для устойчивого разрушения является точным значением U , при условии, что некоторая энергия теряется в форме тепла и звука незначительно. Наибольший источник ошибок заключается в действительности в измерении истинной площади поверхности разрушения. Эта площадь принимается как (а) номинальная площадь, если поверхность совершенно ровная; (б) номинальная поверхность скорректирована для каждой стороны разрыва и (с) номинальная площадь скорректирована оптически определенным коэффициентом подсчета топографии. В наилучшем из вариантов площадь в несколько (10 -100) раз меньше для того, чтобы достигать реальных значений σ (таблица 2). Вычисления σ из устойчивых разрушений изгибом, сопротивление срезу балок



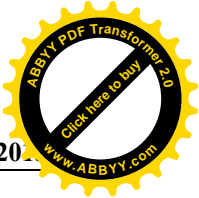
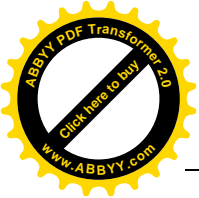
(прорез балок) несколько меньше, чем предварительно опубликованные значения для подобных горных пород. Хотя эти значения тоже по величине на один-два порядка больше, чем σ для соответствующих монокристаллов.

Таблица 2

Поверхностная энергия для избранных материалов [3]

Материал	Энергия (поверхностная энергия) разрушения, (10^4 эрг/см ²)	Источник
1) Данные из прорезанных балок	3,0	
Силикаты	0,34	—"—
Стекло	0,54	—"—
—"—	0,53	—"—
—"—	0,50	—"—
—"—	0,55	—"—
—"—		
2) Данные из метода (расслаивание) Гильмана.	0,023	Гильман
Кальцит (1011)	0,035	Сантапани-
Кальцит (1011)	0,041	Гапта
Кварц (1011)	0,050	Брейс и Валпе
Кварц (1011)	0,103	—"—
Кварц (1010)	3,8	—"—
Известняк 1	1,9	Перкинс и
Известняк 2	4,2	Бартлет
Известняк (Индиана)	12,7	—"—
Песчаник (Аризон.)	1,7 *	—"—
Известняк 3	3,5 *	—"—
Известняк 4	8,8 *	Перкинс и
Песчаник	5,0±0,5+	Креч
3) Гранит	5,0±1,5+	—"—
Мрамор	2,0 – 11,0 ++	—"—
Известняк (Индиана)		Фурутан Рад и Моуензаден

Примечания: * – Моуензаден [6] и Фурутан-Рад и Моуензаден показали, что σ изменяется нагреванием и от незащищенности поверхностей. Значения перечисленные здесь, не трактуются для образцов, разрушенных при комнатной температуре и при атмосферном давлении.



+ – Колебание значений на 50 процентов глубины прореза.
 ++ – Колебание значений для различных направлений разрушения относительно залегания индианского известняка. Данные для кальцинированного песчаника такие же как для известняка.

Известны также следующие косвенные методы определения поверхностной энергии.

Метод абразивного шлифования. При шлифовании громадная часть затраченной энергии расходуется на упругие деформации и переходит в теплоту, а очень небольшая, но определенная часть энергии расходуется на диспергирование, т.е. на увеличение поверхностной энергии системы. Если сделать предположение, что при определенном абразиве на диспергирование расходуется одна и та же часть затраченной работы при шлифовании различных кристаллов и что частицы порошков, образующихся в результате шлифования, одинаковы для различных кристаллов, то получается ряд полезных соотношений. (Методом абразивного шлифования можно определять отношения поверхностных энергий различных кристаллов).

Метод сверления. Если сверление произвести сверлом с острым кончиком, то диаметр лунки линейно возрастает с увеличением числа оборотов n при усилии подачи $P=const$ и линейно возрастает с нагрузкой P при $n=const$. Из угловых коэффициентов этих прямых определяли относительное значение поверхностных энергий.

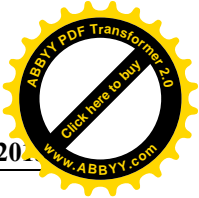
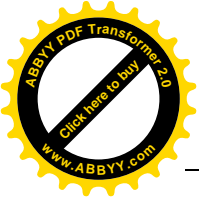
Метод взаимного шлифования. Этот метод заключается в том, что два кристалла от руки взаимно шлифуются с подсыпкой какого-либо абразивного порошка. Оказывается, что отношение отшлифованных масс не зависит от продолжительности шлифования, от степени нажатия и мало зависит от рода и зернистости абразива. У Кузнецова ряд расположений по взаимному шлифованию оказался такой же, как по шкале Мооса. При этом он полагает, что объемы отшлифованных слоев обратно пропорциональны поверхностным энергиям (удельным):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$$

Таблица 3

Значения σ в эрг/см²

	соль авторы	N	N	N	K	K	
		aCl	aBr	aJ	Cl	Br	J
Борн и Штерн		1	1	9	1	9	
Френкель		50,2	18,7	5,9	07,5	1,6	4,9
Жданов		1	1	1	1	1	
Бимюлер		64	40	07	21	18	3
Леннард-		2	1	-	-	1	
		10	74	5	9	15	13



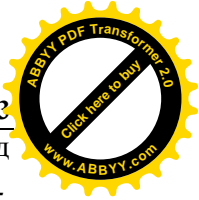
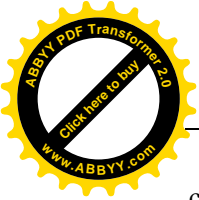
Джонс	8	6	0,7	1,4	7	
и Дент	6,7	9,5	8	7	6,6	9,4
Дент	9	9	8	5	7	
Расплавленн	3	0	7	5	3	2
ые соли при Т-плав.	7	7	9	6	5	
	7	6			4	8
			8	9		
	1	1	7	7,5	8	
	14	06			9	5

В таблице 3 приведены значения поверхностной энергии по данным различных авторов для грани (100) некоторых солей.

Поверхностная энергия и анизотропия несовместимы друг с другом. Это вытекает из того, что поверхностная энергия σ равняется этой работе, которую необходимо затратить, чтобы перевести (атомы, ионы или молекулы) из внутренних частей на единицу поверхности или чтобы образовать единицу новой поверхности. Эта работа не является вектором и не может быть анизотропной. Однако для всех кристаллов с явной плоскостью спайности почти по всем методам получается как бы анизотропия поверхностной энергии. На первый взгляд, здесь наблюдается анизотропия поверхностной энергии, в действительности же никакой анизотропии нет, а только результат скалывания зависит от расположения плоскости скола относительно плоскостей спайности. Кажущаяся анизотропия поверхностной энергии кристаллов каменной соли наблюдается при шлифовании, при царапании, при определении твердости по методу затухающих колебаний. Однако если учесть во всех этих случаях расположение сил, производящих выколы частичек, то определится только одно значение поверхностной энергии для грани куба $\sigma_{(100)}$. Все очень сложные явления при царапании, при шлифовании и т.д., в которых резко проявляется анизотропия, можно объяснить существованием двух систем плоскостей спайности неодинакового совершенства [4].

Выводы:

1. Показатель поверхностной энергии не зависит от трещиноватости и слоистости горных пород при точном определении истинной вновь образованной поверхности и количества энергии, расходуемой непосредственно на образование новой поверхности данной горной породы, является интегральной характеристикой энергоемкости разрушения.
2. Значительные расхождения значений поверхностной энергии при определении разными методами и авторами главным образом обусловлены значительной погрешностью определения вновь образованной поверхности разрушения и величины энергии разрушения за вычетом диссипативных потерь.



3. Существующие косвенные методы (метод абразивного шлифования, метод сверления, метод взаимного шлифования) дают неточные результаты определений σ вследствие неточности определения вновь образованной поверхности, так как до разрушения существуют в материале внутренние поверхности ослабления (трещины, дефекты структуры), учет которых этими методами не осуществляется.

4. Для наиболее точного определения величины поверхностной энергии горных пород и минералов необходимо разработать точные методы определения вновь образованной поверхности и учета диссипативных потерь энергии при разрушении.

Литература

1. Трубецкой К.И., Викторов С.Д. Современные проблемы разрушения массивов горных пород. – М.: 1987.
2. Березин В. К. Исследование поверхностной энергии горных пород методом абразивного шлифования. - М.: Недра, 1894.
3. Моувензаден А. Н. Способ определения энергии поверхности при-разрушении горных пород. Авт. св. СССР № 1123118, кл. H05B 6/64, 1977.
4. Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. М., 1964.