

ФЕДОРОВ МАКСИМ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛ АДГЕЗИИ
ГЛИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение
и грунтоведение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» и в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: **Сердин Валерий Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кутепов Юрий Иванович**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Лаборатория гидрогеологии и экологии, НЦ геомеханики и проблем горного производства, заведующий научно-исследовательской лабораторией

Савинцев Иван Андреевич, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный горный университет», кафедра гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита диссертации состоится «28» декабря 2022 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.03.22 по адресу 614990, г. Пермь, ул. Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт <http://pstu.ru>).

Автореферат диссертации разослан «15» ноября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д ПНИПУ.03.22,
кандидат геолого-минералогических наук

К.А. Алванян

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Изучению свойств глинистых пород в геологии, в частности, в грунтоведении, уделяется огромное значение. Благодаря своим специфическим свойствам, глины используются в качестве сырья в сотнях промышленных процессов, при этом оставаясь широко доступным и недорогим материалом. Несмотря на высокую естественную активность глинистых минералов, человек пытается изменить ее в лучшую или худшую сторону, то есть управлять свойствами используемого материала. Поэтому среди отечественных и зарубежных ученых широкое применение получили разработки методов и способов модифицирования глин, их активации – улучшения технологических характеристик материалов. К таким методам можно отнести методы механической (дробление, воздействие давлений), физической (воздействие температурой, ультразвуковыми и ультрафиолетовыми волнами), химической (воздействие химическими реагентами), биологической и комплексной активации. Модифицирование глин может приводить к повышению их энергетических и сорбционных характеристик глин, что позволит создать технологии удаления катионных загрязнителей из водных растворов, промышленных сточных вод и газообразных выбросов. В современных условиях данная проблема приобретает особую актуальность.

Степень разработанности темы. Модифицированием глинистых грунтов химическими, физическими и комплексными методами активации занимались М.В. Григорьев, Б.К. Кара-Сал, Т.В. Сапелкина, Ж.А. Сапронова, S. Salem, F. Kooli, P. Komadel, L. Heller-Kallai, C. R. Kaze и др. Среди методов механической активации наибольшее применение нашли дробление и измельчение природных глин и воздействие на глины высоких давлений. Однако изучению данного вопроса посвящено исключительное количество работ, описывающих в основном исследования каолиновых глин. Среди советских ученых можно выделить Э.А. Гойло, А.Г. Коссовскую, В.Д. Шутова и В.А. Франк-Коменецкого, среди зарубежных – A. La Iglesia, K.J. Range, A. Weiss. Авторами сделаны выводы, что модифицирование глин приводит к изменению и перестройке кристаллической решетки минерала, повышению дефектности решетки и частиц, изменению размера частиц, повышению пористости и увеличению площади активной поверхности и т.д., что приводит к смене поверхностного заряда частиц.

Цель работы – изучение закономерностей изменения сил адгезии глинистых грунтов, модифицированных высоким давлением со сдвигом.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач:

1. Изучить закономерности изменения сил адгезии глин, модифицированных давлением;
2. Выявить факторы, формирующие силы адгезии глинистых грунтов и закономерности их изменения, при обработке глин давлениями;
3. Изучить обособленное и совместное влияние структурных и морфологических особенностей глин на формирование силы адгезии.

Научная новизна. В работе впервые изучено формирование адгезионных свойств глин каолинового и монтмориллонитового состава, механически модифицированных давлением со сдвигом. Исследовано и доказано влияние толщины адсорбционного слоя и шероховатости поверхности частиц на формирование адгезионных свойств глин. Предложен метод оценки энергетического потенциала поверхности минералов с помощью атомно-силового микроскопа, посредством исследования шероховатости образца и вычисления фазового контраста поверхности.

Практическая и теоретическая значимость. Использование механической активации глин высоким давлением в качестве самостоятельной технологии или в комплексе с другими способами модифицирования, позволит создать материалы с определенными свойствами, то есть управлять свойствами глинистых грунтов. Выявленная закономерность повышения водоудерживающих свойств глин, при обработке их высоким давлением, может использоваться при формировании буровых и тампонажных растворов.

Методы и методология исследования. Исследования силы адгезии глинистых частиц, шероховатости и фазового контраста их поверхности проводились на атомно-силовом микроскопе MDT Ntegra Prima в контактных и полуконтактных методах сканирования. Показатели пористой структуры образцов глин, определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота -196°C . Минеральный и валовый химический состав исследуемых глин определялся рентгеноструктурным и рентгенофлуоресцентным анализами, соответственно. Анализ гранулометрического состава глин проводился на лазерном дифракционном анализаторе «Analysette 22 MicroTec plus». Статистическая обработка результатов проводилась корреляционными анализами Пирсона и Спирмена и анализом множественной регрессии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения силы адгезии глин, модифицированных высоким давлением.
2. Закономерности изменения структуры (удельная поверхность и пористость), морфологии (шероховатость поверхности) и энергетического потенциала (пленка связанной воды и фазовый контраст) глин, обработанных высоким давлением.
3. Оценка совместного влияния структурных особенностей (площадь удельной поверхности), морфологии (шероховатость) и энергетического потенциала (толщина пленки и фазовый контраст) на формирование сил адгезии.

Достоверность научных результатов и выводов обеспечивается большой выборкой, проведено более 1300 опытов в лаборатории. При обработке полученных данных использовался современный математический аппарат.

Личный вклад автора. Автором сформулированы цели и задачи исследований, проведены исследования по изучению шероховатости, фазового контраста и сил адгезии на атомно-силовом микроскопе. Автор принимал непосредственное участие в обработке результатов исследования с дальнейшим построением математических и графических моделей и формулировкой научных обобщений.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях и форумах: «Наука и глобальные вызовы XXI века» («Science and Global Challenges of the 21st Century»), Пермь, 2021 г.; «Геология в развивающемся мире», Пермь, 2016–2019 г., 2021 г.; «Современные технологии в строительстве. Теория и практика», Пермь, 2016 г.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 13 печатных работ: в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в изданиях, индексируемых в Scopus/ Web of Science, 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Поддержка. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90035 «Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре («Аспиранты»)», срок реализации проекта 27.09.2020–27.09.2022.

Объем и структура работы. Полный объем диссертации составляет 112 страниц, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 93 наименования, и 5 приложений. Работа содержит 23 рисунка и 13 таблиц.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении показана актуальность темы и степень ее разработанности, сформулированы цели, задачи, объект и предмет исследования, представлена научная новизна и теоретическая практическая значимость полученных результатов.

В первой главе диссертации приведен обзор литературных источников, содержащий общие сведения о глинистых грунтах, с подробным описанием строения и свойств глин каолинового и монтмориллонитового составов. Рассмотрены методы активации глинистых грунтов и методы определения силы адгезии в глинах.

Во второй главе диссертации приведена методика оценки силы адгезии атомно-силовым микроскопом и представлены результаты исследований сил адгезии глин различного минерального состава, модифицированных давлением.

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунках 1–3 в виде диаграмм рассеяния между показателями силы адгезии и величины давления, воздействующего на исследуемый образец грунта. Для каолиновой глины при диапазоне давлений $P=0-800$ МПа наблюдается повышение силы адгезии как на поверхности частиц, так и в пространстве между ними (рис. 1). Силы адгезии на поверхности частиц повысились с 0,26 до 0,76 нН. Пространство между частиц характеризовалось меньшей энергией – силы адгезии увеличились с 0,24 до 0,60 нН. В целом, поверхность частиц характеризовалась в 1,1–1,3 раза более высокой энергией, чем пространство между ними.

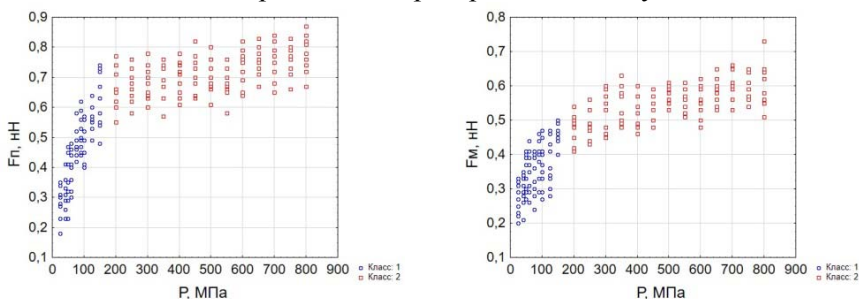


Рисунок 1 – Диаграмма рассеяния между показателями F_p и F_m от давления (P) в каолиновой глине

В монтмориллонитовой глине изменение силы адгезии с ростом давления происходит иначе (рис. 2). При воздействии на глину давлений от 0 до 150–200 МПа, происходит практически линейное повышение сил адгезии от 0,32 до 0,61 нН и от 0,28 до 0,59 нН для адгезионных сил F_p и F_m соответственно. При давлениях $P=150-800$ МПа силы адгезии начинают понижаться до $\sim 0,40$ нН. В бентонитовой глине вид

диаграммы подобен монтмориллониту вид: при давлениях $P=0-150$ МПа силы адгезии возрастают от 0,32 до 0,60 нН, но в интервале давлений $P=200-800$ МПа силы адгезии уменьшаются до 0,35–0,40 нН (рис. 3).

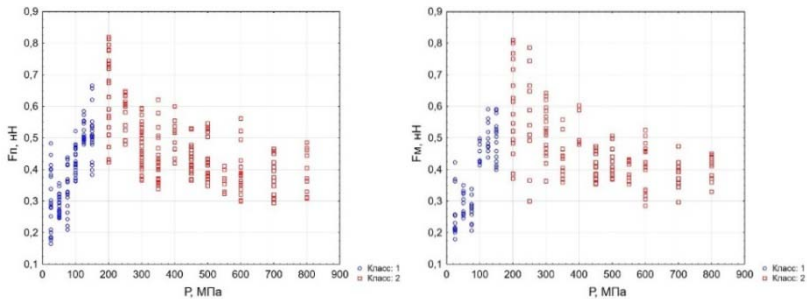


Рисунок 2 – Диаграмма рассеяния между показателями F_p и F_m от давления (P) в монтмориллонитовой гле

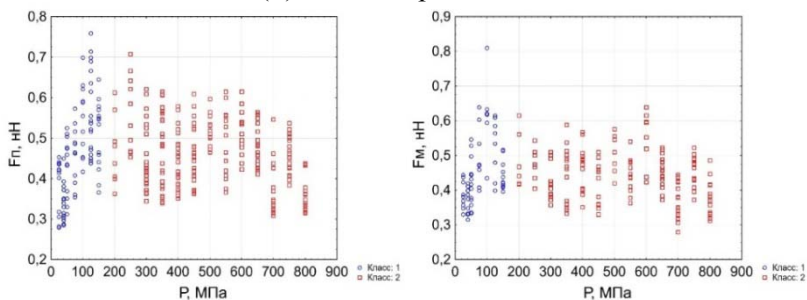


Рисунок 3 – Диаграмма рассеяния между показателями F_p и F_m от давления (P) в бентонитовой гле

При давлениях $P \sim 150$ наблюдается резкое изменение сил адгезионного взаимодействия и полученные выборки визуально подразделяются на две отдельные совокупности (классы). Для доказательства данного предположения проведен пошаговый дискриминантный анализ [Галкин, 2001], который показал, что правильность разделения на группы составляет 87, 92 и 97% для бентонитовой, монтмориллонитовой и каолиновой глин соответственно.

Результаты корреляционного анализа показали, что между исследуемыми показателями существуют статистические связи (таблица 1). Причем в первом классе связь между исследуемыми показателями сильнее (теснее), чем во втором классе.

Таким образом:

– давление $P \sim 150$ МПа является критическим, при котором замечено изменение условий формирования энергетического потенциала, которое проявляется в изменении силы адгезии;

- при активации глинистых грунтов давлением величина силы адгезии определяется минеральным составом исследуемых глин – в глинах каолинового и монтмориллонитового состава изменение силы адгезии идет разнонаправленно;
- энергетический потенциал поверхности глинистых частиц в 1,1–1,3 раза превышает энергетику пространства между частицами.

Таблица 1 – Корреляционная матрица для показателя сила адгезии*

Показатели	Класс 1			Класс 2		
	Р, МПа	Гп, нН	Гм, нН	Р, МПа	Гп, нН	Гм, нН
Каолиновая глина						
Р, МПа	1,00	0,85	0,66	1,00	0,51	0,65
Гп, нН	0,85	1,00	0,85	0,51	1,00	0,78
Гм, нН	0,66	0,85	1,00	0,65	0,78	1,00
Монтмориллонитовая глина						
Р, МПа	1,00	0,78	0,82	1,00	-0,59	-0,58
Гп, нН	0,78	1,00	0,88	-0,59	1,00	0,86
Гм, нН	0,82	0,88	1,00	-0,58	0,86	1,00
Бентонитовая глина						
Р, МПа	1,00	0,83	0,54	1,00	-0,33	-0,29
Гп, нН	0,83	1,00	0,83	-0,33	1,00	0,86
Гм, нН	0,54	0,83	1,00	-0,29	0,86	1,00

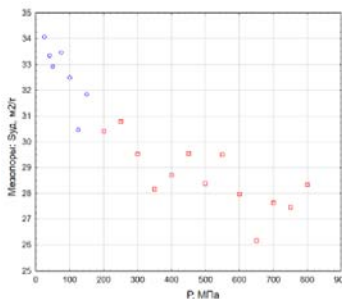
*Выделение цифры красным цветом в данной и последующих матрицах означает наличие корреляционной связи между двумя показателями

В третьей главе диссертации исследовано изменение площади удельной поверхности, шероховатости и фазового контраста образцов, толщины пленки адсорбированной жидкости в зависимости от величины активирующего давления. Произведена оценка энергетического потенциала глинистых минералов посредством оценки фазового контраста их поверхности.

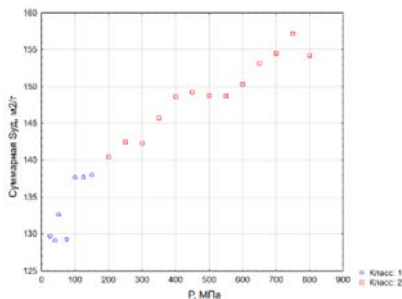
Площадь удельной поверхности. Анализ влияния давления на изменение площади удельной поверхности каолинита (рис. 4, слева) показал уменьшение площади с 34 до 28 м²/г. Кроме того, объем пор с ростом давления падает, размер пор уменьшается с 16,4 нм до 13,2 нм. Микропоры размером менее 1 нм в каолиновой глине не обнаружены.

Таким образом, с возрастанием давления в каолиновой глине преобладают процессы агрегации частиц, вследствие чего уменьшается площадь удельной поверхности.

Для бентонитовой глины (рис. 4, справа) выявлено, что общая площадь удельной поверхности возрастает со 130 до 155 м²/г. С ростом давления объем пор в глине падает, а размер уменьшается с 4,2 нм до 3,1 нм. При этом обнаружены микропоры размером менее 1 нм. Площадь удельной поверхности микропор возрастает с 31% до 46%.



каолиновая глина



бентонитовая глина

Рисунок 4 – Изменение площади удельной поверхности от величины давления в каолиновой и в бентонитовой глинах

Таким образом, с возрастанием давления в бентонитовой глине преобладают процессы диспергации частиц, заключающиеся в формировании в глине фракции $<0,1$ мкм, увеличением внутриагрегатной микропористости и общей площади удельной поверхности.

Морфология – шероховатость поверхности. Исследования шероховатости проводилось на всех образцах глин, обработанных высоким давлением. На рисунке 5 представлены отсканированные на АСМ поверхности каолиновой глины, уплотненные под различными нагрузками. Так, на образец, уплотненный под нагрузкой 50 МПа, средняя шероховатость поверхности R_a составила 86,7 нм, а при 750 МПа – 147,33 нм. Увеличение давления на глины вызывает рост величины шероховатости и амплитуды высоты (H_{max}).

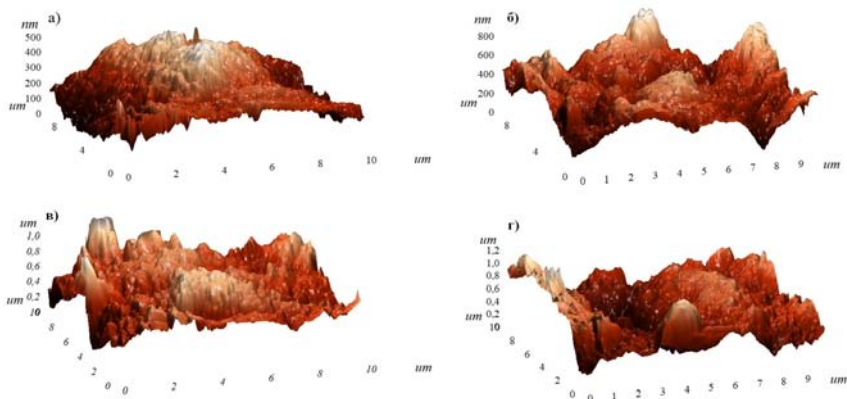


Рисунок 5 – Шероховатость образцов каолиновой глины при давлениях: а) 50 МПа ($H_{max}=589,6$ нм; $R_a=86,7$ нм); б) 125 МПа ($H_{max}=937,9$ нм; $R_a=106,58$ нм); в) 300 МПа ($H_{max}=1151,5$ нм; $R_a=124,6$ нм); д) 750 МПа ($H_{max}=1225,6$ нм; $R_a=147,33$ нм)

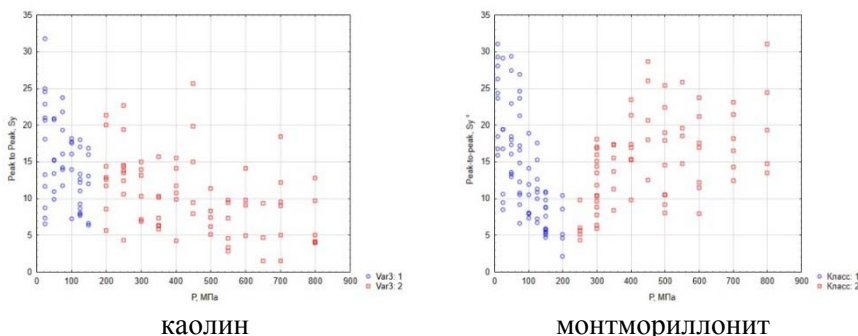
По результатам исследований выяснилось, что шероховатость образцов глин, модифицированных давлением, изменяется единообразно в глинах различного минерального состава, причем при увеличении давления уплотнения дисперсия результатов возрастает.

Толщина пленки связанной воды. Наличие связанной воды на поверхности глинистых частиц оказывает влияние на физические, химические и технические свойства глин.

Расчет толщины пленки связанной воды на поверхности образцов основывался на данных о количестве воды, адсорбированной на единице площади образцов. Результаты расчетов показали, что толщина пленки связанной воды увеличивается с ростом давления. Для каолиновой глины она изменяется от 2,5 нм при отсутствии предварительного уплотнения до 8,6 нм при давлении 800 МПа. В бентонитовой глине – от 3,8 до 8,5 нм при давлениях от 0 и 800 МПа соответственно.

Фазовый контраст поверхности глин как показатель энергетического потенциала поверхности. Энергетическая неоднородность поверхности образца, характеризующаяся перепадами энергетического потенциала поверхности, в процессе сканирования фиксируется атомно-силовым микроскопом в виде фазового контраста, возникающем в колебательном контуре зонда АСМ. Величина фазового контраста позволяет косвенно оценить энергетический потенциал поверхности в каждой точке образца.

Влияние стрессового давления со сдвигом на изменение фазового контраста поверхности представлено на рисунке 6. Для каолиновой глины наблюдается уменьшение величины сдвига фазы с ростом давления в среднем от 20° до 8°. В монтмориллонитовой и бентонитовой глинах при давлениях $P < 150$ МПа угол фазового сдвига падает, а при давлениях свыше 150 МПа – возрастает.



каолин

монтмориллонит

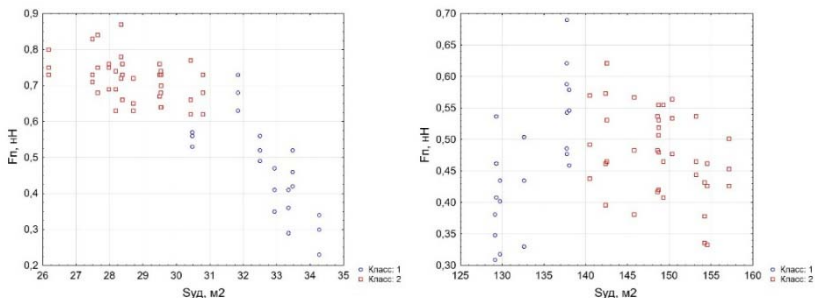
Рисунок 6 – Изменение амплитуды колебания угла сдвига фазы (Φ , °) от величины давления на глины

Для глин монтмориллонитового состава, при величине давления $P=150\text{--}200$ МПа, поверхность образцов характеризуется наибольшей энергетической активностью. Об этом свидетельствуют минимальные значения величины сдвига фазы Φ° . В каолиновой глине минимальные значения сдвига фазы достигаются при давлениях $P=500\text{--}800$ МПа. Данные выводы дополняют сведения о формировании на поверхности частиц пленки связанной воды и формировании сил адгезии.

Таким образом, доказано влияние давления на изменение микроструктуры, шероховатости и энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц.

В четвертой главе диссертации изучено частное и совместное влияние структурных особенностей глин и толщины пленки адсорбированной жидкости на формирование силы адгезии глин каолинового и монтмориллонитового составов. Предложена схема формирования силы адгезии в модифицированных давлением глинах.

Влияние структурных особенностей на формирование силы адгезии. Зависимость между исследуемыми переменными определялась посредством применения корреляционного анализа по средним арифметическим значениям каждого исследуемого показателя. В качестве показателя, характеризующего структурные особенности глин, была выбрана площадь удельной поверхности глин, так как ее можно назвать комплексной характеристикой, учитывающей размер и форму частиц, и их пространственное соотношение. Диаграммы рассеяния приведены на рисунке 7. В каолиновой глине повышение площади удельной поверхности приводит к уменьшению сил адгезии. В бентонитовой глине, наоборот, силы адгезии повышаются при увеличении площади активной поверхности при давлениях $P=0\text{--}150$ МПа. При дальнейшем увеличении давления подобная зависимость не выявляется, наблюдается лишь тенденция к обратной связи между исследуемыми показателями.

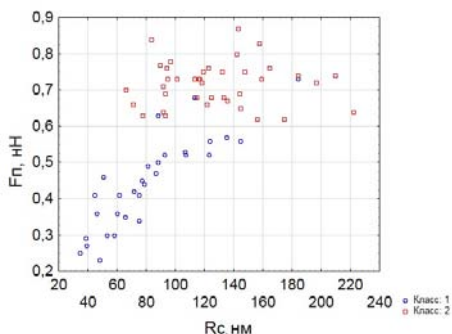


Каолиновая глина

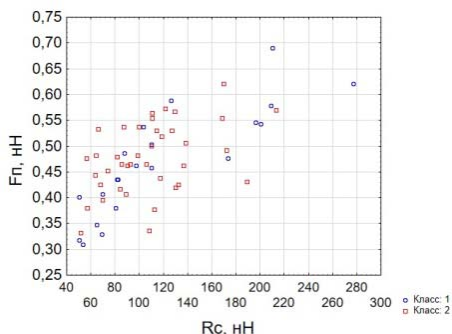
Бентонитовая глина

Рисунок 7 – Изменение сил адгезии (F) от площади удельной поверхности (S) на поверхности глинистых частиц

Влияние дефектности (шероховатости) поверхности частицы (R_c) на силу адгезии. Диаграммы рассеяния приведены на рисунке 8. По результатам корреляционного анализа для всех исследуемых глин при воздействии давлений от 0 до 150 МПа наблюдаются значимые коэффициенты корреляции. При давлениях свыше 150 МПа статистические связи между исследуемыми показателями пропадают. Вероятно, при больших давлениях уменьшается интенсивность процессов диспергации и агрегации частиц, при этом повышение электрического заряда в энергетических центрах затухает. Это приводит к формированию выдержанных значений силы адгезии при высоких давлениях, хотя и с большой дисперсией результатов.



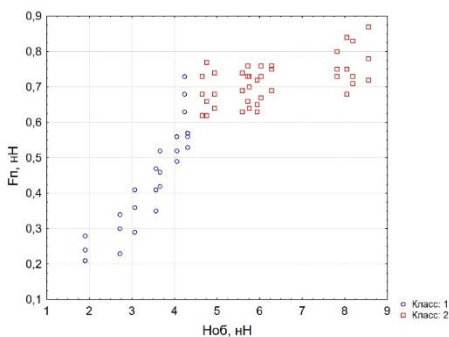
Каолиновая глина



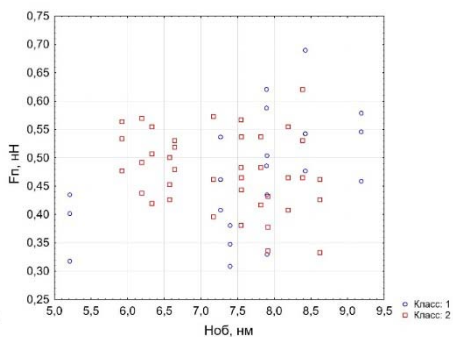
Бентонитовая глина

Рисунок 8 – Изменение сил адгезии от шероховатости поверхности глинистых частиц

Влияние толщины пленки связанной воды на силы адгезии. Диаграммы рассеяния между исследуемыми показателями представлены на рисунке 9.



Каолиновая глина



Бентонитовая глина

Рис. 9 – Изменение сил адгезии (F) от толщины пленки адсорбированной ($H_{об}$) воды на поверхности глинистых частиц

В каолиновой глине увеличение толщины адсорбционного слоя приводит к повышению силы адгезии. Это подтверждают значимые коэффициенты корреляции (0,93 и 0,87 для F_p и F_m , соответственно, при диапазоне давлений $P=0-150$ МПа; 0,95 и 0,89 – при давлениях от 150 до 800 МПа). В бентонитовой глине статистической связи между исследуемыми показателями не выявлено. Вероятно, в данном интервале исследований формирование силы адгезии происходит при совокупном влиянии энергетического потенциала глинистых частиц, их размера и дефектности.

Влияние фазового контраста на формирование силы адгезии. Результаты исследований показали, что с уменьшением величины фазового контраста поверхности сила адгезии возрастает, что подтверждается наличием статистических связей между F и Φ . Причем в интервале давлений $P=0-150$ МПа роль фазового контраста более существенна, чем при более высоких нагрузках.

Выделение ведущих показателей в формировании силы адгезии. Оценка статистической значимости влияния каждого фактора с последующим выделением наиболее существенного показателя производилась посредством проведения ранговой корреляции Спирмена. Результаты ранговой корреляции приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета ранговой корреляции

Каолиновая глина $P=25-150$ МПа						
	F_p , нН	F_m , нН	R_c , нм	Ноб, нН	S_a , м ² /г	Φ , °
F_p , нН	1,00	0,93	0,97	0,96	-0,86	-0,86
F_m , нН	0,93	1,00	0,88	0,93	-0,93	-0,93
Каолиновая глина $P=200-800$ МПа						
F_p , нН	1,00	0,86	-0,39	0,93	-0,74	-0,55
F_m , нН	0,86	1,00	-0,63	0,90	-0,80	-0,80
Бентонитовая глина $P=25-150$ МПа						
	F_p , нН	F_m , нН	R_c , нм	Ноб, нН	S_a , м ² /г	Φ , °
F_p , нН	1,00	0,82	0,75	0,54	0,75	-0,46
F_m , нН	0,82	1,00	0,32	0,14	0,32	-0,14
Бентонитовая глина $P=200-800$ МПа						
F_p , нН	1,00	0,86	-0,39	0,93	-0,74	-0,55
F_m , нН	0,86	1,00	-0,63	0,90	-0,80	-0,80
Монтмориллонитовая глина $P=25-150$ МПа						
	F_p , нН	F_m , нН	R_c , нм	Ноб, нН	S_a , м ² /г	Φ , °
F_p , нН	1,00	0,77	0,66	-	-	-0,89
F_m , нН	0,77	1,00	0,77	-	-	-0,80
Монтмориллонитовая глина $P=200-800$ МПа						
F_p , нН	1,00	0,94	-0,11	-	-	-0,62
F_m , нН	0,94	1,00	-0,21	-	-	-0,79

Полученные коэффициенты ранговой корреляции характеризуют значимость отдельных факторов в формировании сил адгезии глин. Так, при давлениях $P=25-150$ МПа в каолиновой глине каждый исследуемый показатель является значимым, а при возрастании давлений до $P=200-800$ МПа ввиду увеличения дисперсии в результате шероховатости данный показатель утрачивает свою значимость в формировании адгезионных свойств. При этом ведущим фактором в формировании сил адгезии, в соответствии с анализом ранговой корреляции, можно назвать толщину пленки адсорбированной воды.

Выявлено, что влияние каждого фактора проявляется разнонаправленно, при этом ведущие показатели состава и структуры глин изменяются в зависимости от минерального состава исследуемых глин и давления активации. Для более детального анализа необходимо оценить совместное влияние данных показателей на формирование силы адгезии.

Анализ **совместного влияния** структурных и морфологических параметров глин, на формирование их адгезионных свойств проводился с помощью множественной линейной регрессии. При оценке совокупного влияния структурных и морфологических параметров на формирование силы адгезии глин, последняя являлась моделируемым показателем (y), а регрессорами (x_1, x_2, x_3, x_4) служили площадь удельной поверхности (S), шероховатость поверхности (R_c), толщина пленки связанной воды ($H_{об}$) и фазовый контраст поверхности (Φ°). Доверительный интервал p при проведении анализа составлял 0,95. Результаты множественной линейной регрессии представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты множественной линейной регрессии

Глина	Класс	Уравнение регрессии	Остатки	Погрешность, %	R^2
Каолиновая	1	$F_{п}=-0.151+0.00135R_c+0.1367H_{об}$	0.001540	0.332613	0.858
		$F_{м}=0.1234+0.001R_c+0.041H_{об}$	-0.001523	-0.42542	0.735
	2	$F_{п}=0.393+0.0056H_{об}+0.0018\Phi$	0.005268	0.734728	0.587
		$F_{м}=0.221+0.0393H_{об}+0.0083\Phi$	0.008666	1.575636	0.540
Бенгонитовая	1	$F_{п}=0.3096+0.00134R_c$	0.002024	0.431557	0.703
		$F_{м}=0.3284+0.0011R_c$	-0.003175	-0.69022	0.633
	2	$F_{п}=0.5311+0.000748R_c-0.0184H_{об}$	0.005445	1.139121	0.746
		$F_{м}=0.6023+0.00049R_c-0.0267H_{об}$	0.008885	1.931522	0.758
Монтмориллонитовая	1	$F_{п}=0.386+0.001379R_c-0.01016\Phi$	0.000580	0.1491	0.765
		$F_{м}=0.381+0.00145R_c-0.0126\Phi$	0.010712	3.00056	0.733
	2	$F_{п}=0.44725+0.0012R_c-0.01165\Phi$	0.000000	0.00	0.648
		$F_{м}=0.46775+0.0009R_c-0.00925\Phi$	0.000001	0.000214	0.597

Таким образом, в результате анализа множественной регрессии получены прогнозные уравнения, учитывающие только ведущие показатели в формировании адгезионных свойств глин при определенных условиях. Все уравнения являются значимыми, погрешность прогноза силы адгезии от факторов не превышает 3%.

При модифицировании давлением каолиновой глины ведущим фактором в формировании адгезионных свойств является толщина пленки связанной воды. При давлениях от 25 до 150 МПа на формирование адгезии также влияет шероховатость поверхности глинистых частиц, а при давлениях 200–800 МПа значимым становится фазовый контраст поверхности. В глинах монтмориллонитового состава (бентонитовая и монтмориллонитовая глины) ведущими факторами в формировании сил адгезии являются шероховатость и фазовый контраст поверхности.

Заключение

В работе изучалось формирование адгезионных свойств глин каолинового и монтмориллонитового состава, механически модифицированных давлением со сдвигом. Изучено изменение силы адгезии глин каолинового и монтмориллонитового составов, в зависимости от величины активирующего давления. Исследовано влияние толщины адсорбционного слоя, площади удельной поверхности, шероховатости и фазового контраста на формирование адгезионных свойств глин с выделением ведущих факторов в формировании силы адгезии глин, различного минерального состава. Предложен метод оценки энергетического потенциала поверхности минералов с помощью атомно-силового микроскопа, посредством исследования шероховатости образца и вычисления фазового контраста поверхности.

На основании представленных результатов исследования можно сделать следующие выводы:

1. Активирующее давление $P \sim 150$ МПа является критическим, при котором происходит смена условий формирования силы адгезии глинистых частиц;
2. Активирующее давление $P = 800$ МПа повышает силы адгезии каолиновой глины практически в 3 раза: с 0,29 нН до 0,78 нН;
3. Максимальная величина сил адгезии в глинах монтмориллонитового состава достигается при $P = 150$ МПа, причем увеличение силы адгезии по сравнению с не активированными образцами происходит более чем в 2 раза (с 0,32 до 0,65 нН и с 0,3 до 0,61 нН в монтмориллонитовой и бентонитовой глинах, соответственно);
4. С возрастанием давления в каолиновой глине преобладают процессы агрегации частиц, вследствие чего уменьшается площадь удельной

поверхности с 34 до 28 м²/г. В бентонитовой глине преобладают процессы диспергации частиц, заключающиеся в формировании в глине фракции <0,1 мкм, а также увеличением общей площади удельной поверхности с 130 до 155 м²/г;

5. шероховатость образцов глин, обработанных давлением, изменяется однообразно в глинах различного минерального состава, причем при увеличении давления уплотнения, дисперсия результатов возрастает;

6. Активация глин давлением до 800 МПа вызывает рост толщины пленки связанной воды в каолиновой глине с 2,8 до 8,7 нм, а в бентонитовой глине с 3,6 до 9,2 нм.

7. При воздействии давлений изменяется энергетический потенциал поверхности, который можно косвенно оценить, изучив фазовый контраст поверхности, причем, чем меньше фазовый контраст, тем большей энергией обладает поверхность;

8. Ведущую роль на формирование силы адгезии глинистых грунтов при их активации высокими давлениями оказывают шероховатости и толщины пленки адсорбированной воды

Полученные в ходе работы результаты изменения силы адгезии в глинах, изменения структурных и морфологических особенностей глин позволяют разработать схему формирования адгезионных свойств глин, при их модифицировании высокими давлениями:

1) воздействие сжимающих обжим вызывает уплотнение структуры за счет уменьшения пор. При невозможности дальнейшего уплотнения за счет сил трения, возникающих между частицами, в структуре глин происходит формирование различного вида дефектов;

2) формируются дефекты на уровне коллоидов и крупных частиц: в каолиновой глине происходит агрегация частиц – объединение частиц в более крупные агрегаты; в глине монтмориллонитового состава (бентонит) происходит диспергация – измельчение частиц. Данные процессы формируют площадь активной поверхности и шероховатость частиц, от которых, зависит формирование активных энергетических центров;

3) формируются дефекты на уровне кристаллитов: сколы, разломы и микротрещины на боковых гранях тетраэдрических и октаэдрических листов, их прокатка и сдвиги друг относительно друга;

4) на уровне кристаллической решетки дефекты проявляются в виде разрывов химических связей между атомами Al–O–Al и Si–O–Si, наличия вакансий одного или нескольких атомов, наличия межузельных атомов, нарушении межатомных расстояний и углов, выноса атомов алюминия и кремния из октаэдрических и тетраэдрических слоев и последующих изоморфных замещений в кристаллической решетке и т.д;

5) совокупность структурных дефектов формирует суммарный электрический заряд, который высвобождается на поверхности частиц и коллоидов. С учетом параллельных процессов диспергации и агрегации частиц, данный заряд распределяется по поверхности частиц с формированием активных энергетических центров;

6) компенсация отрицательного заряда глинистых частиц и коллоидов происходит благодаря адсорбции паров воды из воздуха на их поверхности и дальнейшего формирования сплошного адсорбционного слоя воды – прочносвязанной воды. Остаточный заряд поверхности реализуется в виде формирования рыхлосвязанной воды;

7) силы адгезии, оцененные посредством измерения силы взаимодействия кремниевого зонда АСМ с поверхностью глинистых частиц, определяются совокупным влиянием шероховатости поверхности, фазового контраста поверхности, толщины пленки адсорбированной воды и площади удельной поверхности. При этом, ведущим фактором в формировании адгезионных свойств в каолиновой глине является толщина пленки связанной воды; в монтмориллонитовой глине – шероховатость и фазовый контраст поверхности; в бентонитовой глине при давлениях до 150 МПа – шероховатость поверхности, а при давлениях свыше 150 МПа – шероховатость поверхности совместно с толщиной пленки связанной воды.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи, опубликованные в изданиях ВАК РФ:

1. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию / Середин В.В., **Федоров М.В.**, Лунегов И.В., Медведева Н.А.// Инженерная геология. – 2018. – Т. 13. – № 3. – С. 8–18.
2. Изменение сил адгезии на поверхности частиц при обработке монтмориллонитовой глины высоким давлением / **Федоров М.В.**, Лунегов И.В., Медведева Н.А., Леонович М.Ф., Растегаев А.В.// Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 26–38.
3. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением / Середин В.В., Лунегов И.В., **Федоров М.В.**, Медведева Н.А.// Инженерная геология. – 2019. – Т. 14. – № 2. – С.
4. Формирование энергетических свойств поверхности глинистых частиц, модифицированных высоким давлением / **Федоров М.В.**, Середин В.В., Лунегов И.В.// Вестник Пермского университета.

Геология. – 2021. – Т. 20. – № 1. – С. 33–48. – DOI 10.17072/psu.geol.20.1.33.

Статьи, опубликованные в изданиях, индексируемых в базе Scopus/ Web of Science:

5. Changes in adhesion force on kaolin under pressures / V. Seredin, **M. Fyodorov**, I. Lunegov, V. Galkin // AIP Conference Proceedings: 28th Russian Conference on Mathematical Modelling in Natural Sciences. – 2020. – Vol. 2216. – doi:10.1063/5.0003673.

6. Change in the adhesion force of clay soils modified by hydrochloric acid and pressure / **M.V. Fyodorov**, V.V. Seredin, I.V. Lunegov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2022. – Vol. 342. – pp. 236–244. – doi: 10.1007/978-3-030-89477-1_23.

Статьи, опубликованные в других изданиях:

7. Оценка ван-дер-ваальсовских сил на поверхности глинистой частицы. / **Федоров М.В.**, Анюхина А.В., Середин В.В., Лунегов И.В. Современные технологии в строительстве. Теория и практика. 2017. Т. 1. С. 297-301.

8. Влияние гранулометрического состава глин на изменение сил адгезии. / **Федоров М.В.**, Анюхина А.В. // Сборник: Геология в развивающемся мире. – Пермь: ПГНИУ, 2018. – С. 131-134.

9. Изменения содержания воды в глинах при высоких давлениях / Анюхина А.В., **Федоров М.В.** // Сборник: Геология в развивающемся мире – Пермь: ПГНИУ, 2017. С. 76-77.

10. Фазовый контраст при исследовании глин методами атомно-силовой микроскопии / И. В. Лунегов, А. А. Маматова, В. В. Середин, **М. В. Федоров** // Физика для Пермского края. – Пермь: ПГНИУ, 2020. – С. 260-264.

11. Влияние дефектности структуры каолина на формирование сил адгезии / **М. В. Федоров**, А. В. Анюхина // Сборник: Геология в развивающемся мире. – Пермь: ПГНИУ, 2019. – С. 376-378.

12. **Федоров, М. В.** Исследование силы адгезии частиц монтмориллонитовой глины, активированных кислотой и давлением // Сборник: Геология в развивающемся мире. – Пермь: ПГНИУ, 2021. – С. 267-270. – EDN NOSWBM.

13. **Федоров М. В.** Исследование адгезионной силы в каолиновой глине методом атомно-силовой микроскопии // Сборник: Геоэкология, инженерная геодинамика, геологическая безопасность. – Пермь, ПГНИУ, 2018. – С. 281-287.