

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. К. ВЕНСТРЕМ

**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ АДСОРБИРУЮЩИХСЯ
ДОБАВОК — ПОНИЗИТЕЛЕЙ ТВЕРДОСТИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ
РАЗРУШЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 VII 1952)

В основе эффекта влияния внешней среды на твердость хрупких тел, открытого и исследованного П. А. Ребиндером (1, 2), лежит адсорбция ионов или органических молекул из раствора на внутренних, образующихся при разрушении твердых тел, поверхностях микрощелей зоны предразрушения.

Это было установлено обширным экспериментальным материалом в исследовании действия этих веществ, так называемых понизителей твердости, на горных породах различного минералогического состава (3), а также характером зависимости эффекта от заряда твердой поверхности в соответствии с электрокапиллярной кривой (4).

В настоящей статье рассматриваются некоторые особенности влияния на твердость горных пород адсорбирующихся веществ в связи с их молекулярной структурой и минералогическим составом пород.

Были исследованы кварцит, известняк, пирит и ортоклаз и, в качестве понизителей твердости, водные растворы электролитов и органических поверхностно-активных веществ. Измерения диспергируемости породы производились двумя методами — методом маятника-диспергометра по В. Д. Кузнецову и методом шлифования, описанными ранее (3).

Действие понизителей твердости оценивалось по увеличению диспергируемости V — величины, обратной условной твердости тела H ($V = 1/H$), в зависимости от концентрации понизителя в растворе C при сравнении результатов измерений для чистого растворителя (воды, V_0) и для растворов (V), и выражалось зависимостью $\frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 = f(C)$ (изотерма понижения твердости).

В методе шлифования за меру эффективности действия понизителя принималась величина $\Delta \left(\frac{v}{F} \right) \%$, где, v — сошлифованные объемы порошка породы на пути $L = 1$, а F — сила трения, совершающая работу шлифования.

Результаты измерений

Как показывают наши данные по понижению твердости кварцита и известняка электролитами и поверхностно-активными молекулярно-растворимыми в воде веществами, эффект действия понизителей этих двух групп проявляется различным образом.

Для электролитов (рис. 1) изотермы понижения твердости имеют более или менее резко выраженный максимум, лежащий в области кон-

центраций $C \sim 0,01-0,25\%$, после которого эффект снижается и тем быстрее, чем более резко он выражен. Положение и величина максимума непосредственно связаны с валентностью ионов — чем выше их валентность, тем меньше концентрация понизителя, отвечающая максимуму его действия, и тем больше величина этого максимума.

На кварците эффект определяется в основном катионами, располагающимися в ряд: $\frac{1}{4} \text{Th}^{\dots} > \frac{1}{3} \text{Al}^{\dots} > \frac{1}{3} \text{Fe}^{\dots} > \text{Na}^+$, влияние же анионов в этом случае является мало заметным. Наоборот, на известняке основное действие вызывается анионами при очень слабом влиянии на эффект катионов.

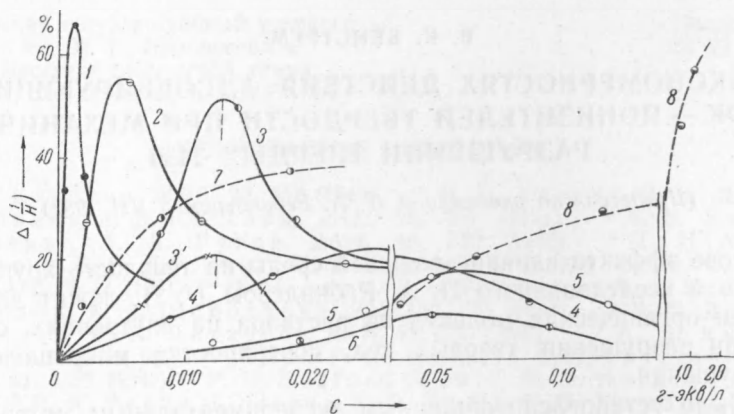


Рис. 1. Изотермы понижения твердости кварцита в водных растворах электролитов. Метод маятника (1—7) и метод шлифования (8). 1 — ThCl_4 , 2 — AlCl_3 , 3 — FeCl_3 , 4 — NaCl , 5 — LiCl , 6 — Na_2CO_3 , 7 — Na_2SiO_3 , 8 — NaOH

Особенно наглядно влияние валентности обнаруживается при сопоставлении Fe^{\dots} и Fe^{\dots} -иона (рис. 1, кривые 3, 3') на кварцитах. Это указывает на практическую важность применения понизителей твердости — электролитов с ионами переменной валентности — в таких условиях, в которых обеспечивается существование в растворе ионов более высокой валентности.

Иной характер имеют изотермы понижения твердости у понизителей иного типа — поверхностно-активных неэлектролитов. Для их действия характерны кривые без максимума, по форме соответствующие адсорбционным изотермам с достижением предельного значения при насыщении адсорбционных слоев.

Эти различия связаны, несомненно, с разным характером их взаимодействия с поверхностями твердых тел. Понизителями твердости для указанных выше горных пород является сама вода, снижающая твердость на кварците и известняке на 20—30%. Адсорбция ионов и образование на поверхностях стенок микрочастиц диффузных ионных слоев увеличивают толщину гидратных оболочек, связанных с твердой поверхностью, и, следовательно, повышают эффект.

Наличие на изотермах максимума указывает на то, что существенным для эффекта является влияние изменения электрокинетического потенциала поверхности, связанное с диффузной частью двойных слоев. Очевидно, максимум эффекта отвечает той концентрации электролита в растворе, при которой сжатие диффузных слоев и утоньшение гидратных оболочек начинает преобладать над влиянием адсорбции первого слоя ионов, вызывающей при концентрациях меньших концентрации максимума, возрастание плотности заряда поверхности тела и утолщение на ней диффузной части двойных слоев.

Однако наши опыты обнаружили и другие случаи влияния электролитов на твердость, не укладывающиеся в эту общую картину закономерностей их действия. Эти отклонения относятся к системам: кварцит — силикат натрия и гидроокись натрия (рис. 1, 7 и 8), ортоклаз — силикат натрия (рис. 2, 4) и пирит — хлорид железа (рис. 2, 2). В этих случаях изотермы приобретают иной ход без максимума с постепенным возрастанием эффекта до некоторого постоянного значения.

Такое соответствие природы понизителя и минералогического состава твердой поверхности оказывается для проявления указанной закономерности решающим, так как действие силиката натрия и гидроокиси натрия на известняке, а хлорида железа — на кварците, на известняке и ортоклазе характеризуется обычными кривыми максимумами.

Объяснение этих явлений заключается, очевидно, в том, что здесь имеют место взаимодействия иного характера, которые накладываются на чисто адсорбционное действие ионов.

В системе кварцит — едкий натр последний действует не только адсорбционно, но и химически, вызывая поверхностную реакцию — химическое растворение двуокиси кремния.

Действие силиката натрия на кварцсодержащие горные породы и хлорида железа на железосодержащий минерал следует рассматривать с точки зрения закономерностей полярной адсорбции электролитов на гетерополярных адсорбентах, содержащих в решетке общий с ними ион. В этих случаях возникает повышенное адсорбционное взаимодействие характера изоморфного замещения и обменной адсорбции, которое можно рассматривать как своеобразный пример «активированной» адсорбции, существенно отличающейся от рассмотренной выше адсорбции ионов с образованием двойных электрических слоев.

Аналогичные особые случаи взаимодействия понизителей твердости с поверхностью горных пород мы обнаруживаем и для другой группы их — поверхностно-активных органических веществ. Механизм их влияния сводится к образованию ориентированных (углеводородными цепями в раствор) гидрофобизирующих поверхность адсорбционных монослоев. Этому отвечает и форма их изотерм, не имеющих максимума.

Таким образом, форма кривых зависимости эффекта понижения твердости от концентрации понизителя в растворе позволяет судить о характере взаимодействия между адсорбирующимися молекулами (ионами) понизителя и поверхностью твердых тел.

Обширный материал о влиянии поверхностно-активных веществ на процессы деформаций хрупких твердых тел и металлов (1-5) позволяет утверждать, что попытки некоторых авторов (6) свести все эти обратимые адсорбционные эффекты к химическому взаимодействию этих веществ с твердыми поверхностями необоснованы, так как, понятно, нельзя представить себе такое взаимодействие между ионами электролитов и кварцитом или известняком или между спиртами в углеводородном растворе и монокристаллом олова или свинца. Неправильными приходится признать также и взгляды Андраде (7) о решающей роли в этих явлениях окисных пленок на металле. Это с очевидностью следует из электрокапиллярного эффекта облегчения деформаций (4), подтвержденного недавно работой Мазинга (8).

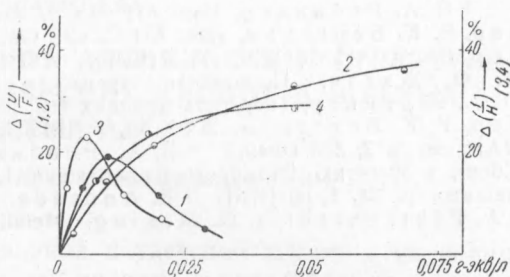


Рис. 2. Изотермы понижения твердости пирита (метод шлифования) и ортоклаза (метод маятника). 1 — пирит, $AlCl_3$; 2 — пирит, $FeCl_3$; 3 — ортоклаз, $AlCl_3$; 4 — ортоклаз, Na_2SiO_3

Адсорбционный характер эффекта облегчения деформаций показывает также, что этот эффект не связан со «смазочным действием» в противоположность мнению, высказываемым в некоторых работах (6), и что использование маятника-диспергометра по В. Кузнецову для оценки твердости вполне обосновано. Хотя метод маятника дает только относительную оценку твердости, тем не менее его применение вполне оправдывается важностью его для практических целей.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОМОН, хим., 639 (1936); П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Изв. АН СССР, ОМОН, физ. 531 (1937). ² П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР, 8—9, 5 (1940). ³ П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понижители твердости в бурении, изд. АН СССР, 1944; Л. А. Шрейнер, Твердость хрупких тел, изд. АН СССР, 1949. ⁴ П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ЖФХ, 19, 1 (1945); Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер, ДАН, 68, № 2, 329 (1949). ⁵ П. А. Ребиндер, Тр. сессии АН СССР, 7 (1946); Сборн. к 30-летию Октябрьской революции, 1, 1947. ⁶ Д. Б. Гогоберидзе, Вестн. машиностр., 31, 1, 80 (1951). ⁷ E. Andrade, F. Randall, Nature, 164, 1127 (1949). ⁸ A. Pfützenreuter, G. Masing, Metallkunde, 42, 361 (1951).