

Член-корреспондент АН СССР В. П. ЕЛЮТИН, В. И. КОСТИКОВ,
А. В. ХАРИТОНОВ

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ СРЕД НА СВОБОДНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ПИРОГРАФИТА

Исследование межфазной энергии на границе жидкость — твердое тело имеет большое значение в связи с эффектом адсорбционного понижения прочности твердого тела под действием поверхностноактивных сред. Сущность этого эффекта заключается в том, что под действием поверхностно-активной среды происходит снижение свободной поверхностной энергии твердого тела, это, в свою очередь, приводит к уменьшению его прочности. Однако это положение до настоящего времени подтверждено малым количеством прямых экспериментов, так как измерение свободной поверхностной энергии твердых тел, особенно в контакте с поверхностноактивными средами, сопряжено с большими экспериментальными трудностями. В данной работе была поставлена задача экспериментально показать адсорбционную природу эффекта понижения прочности и подтвердить, что поверхностная энергия и прочность твердого тела однозначно связаны между собой.

Объектом исследования служил пирографит, полученный при температуре 2400° С и озоженный при 3000° в течение 1 часа. Пирографит хорошо расщепляется по плоскостям, перпендикулярным оси *C*; поэтому его свободную поверхностную энергию можно определить методом Обреимова. Методика определения σ_T пирографита описана в работе (1). В качестве поверхностноактивной среды использовали растворы системы вода — этиловый спирт. Расщепление проводили в сосуде, наполненном изучаемым раствором. Оптическая прозрачность жидкости позволила проводить измерение геометрических параметров трещины на измерительном микроскопе УИМ-24. Предварительно были проведены опыты по расщеплению в дистиллированной воде. Оказалось, что вода не оказывает влияния на σ_T пирографита. Отсутствие влияния воды на σ_T пирографита можно, по-видимому, объяснить несмачиванием ею поверхности пирографита, так как в работе (2) показано, что на σ_T твердого тела могут оказывать влияние только те жидкости, которые хорошо смачивают или содержат вещества, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности твердого тела.

Данные о влиянии растворов вода — этиловый спирт на σ_T пирографита приведены на рис. 1. Как и следовало ожидать, добавление к неактивной жидкости (вода) поверхностноактивного компонента (этилового спирта) приводит к снижению свободной поверхностной энергии пирографита. Знание зависимости σ_T пирографита от концентрации этанола в водном растворе, а также то обстоятельство, что поверхностноактивным веществом является один компонент раствора, позволили рассчитать изотерму адсорбции Γ по упрощенному уравнению Гиббса

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{T, P = \text{const}} \quad (1)$$

Зависимость Γ от концентрации спирта приведена на рис. 2. Поскольку в нашем случае $\partial \sigma / \partial C < 0$, то $\Gamma > 0$, т. е. концентрация спирта в приповерхностном слое (на границе пирографит — раствор) больше, чем в

объеме. Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации спирта избыток адсорбированного вещества растет, достигая максимума при концентрации 4,2 мол/л.

Полное содержание молекул спирта в адсорбционном слое α может быть подсчитано по уравнению

$$\alpha = \Gamma + \tau C. \quad (2)$$

Объем адсорбционного слоя или его толщина τ (так как площадь равна единице) находится из самой изотермы в области насыщения, когда α до-

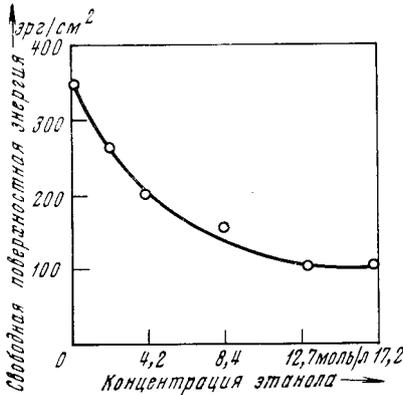


Рис. 1. Зависимость свободной поверхностной энергии пирографита от концентрации этанола в водном растворе

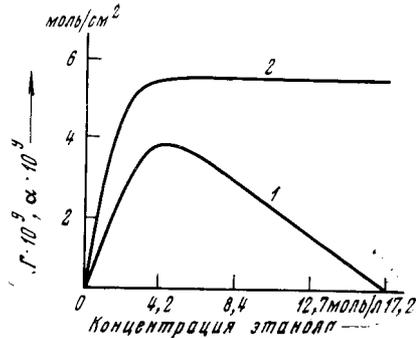


Рис. 2. Адсорбция (1) и полное содержание молекул этанола в адсорбционном слое (2) на пирографите

стигает постоянного предельного значения α_{∞} , а Γ линейно падает с ростом концентрации:

$$\tau = -(\partial \Gamma / \partial C)_{\alpha = \alpha_{\infty}}. \quad (3)$$

Расчет по уравнению (3) дал значение толщины адсорбционного слоя равное 30 Å. Полученное значение τ позволило рассчитать по уравнению (2) полное содержание молекул спирта в адсорбционном слое. Предельное значение оказалось равным $5 \cdot 10^{-9}$ мол/см².

Представляет интерес сопоставить полученные значения по адсорбции Γ и количеству спирта в адсорбционном слое α с экспериментальными данными А. В. Киселева и сотрудников (3). Характер адсорбции Γ по нашим данным и данным работы (3) полностью совпадает, максимум кривой лежит в той же области концентраций (~4,2 мол/л). Следует отметить, однако, что толщина адсорбционного слоя в нашем случае несколько больше, т. е., в противоположность данным работы (3), имеет место не моно-, а полимолекулярная адсорбция. Это обстоятельство объясняется тем, что при нашей схеме эксперимента имеет место «капиллярная» адсорбция. На основании этих результатов можно сделать вывод об адсорбционной природе снижения свободной поверхностной энергии пирографита под действием раствора этиловый спирт — дистиллированная вода.

Для установления связи между свободной поверхностной энергией и прочностью была поставлена специальная серия экспериментов. Образец пирографита расщепляли на воздухе и в трещину вводили клин толщиной 0,1 мм. Величину трещины измеряли на микроскопе и затем эту систему, находящуюся в напряженном состоянии, опускали в водный раствор этилового спирта определенной концентрации. Результаты опытов приведены на рис. 3. В дистиллированной воде развития трещины не наблюдали.

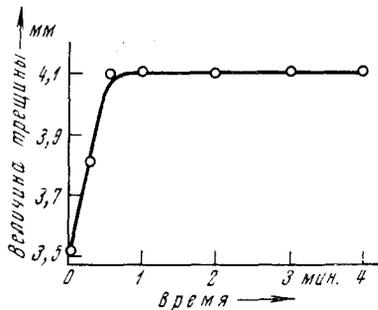


Рис. 3. Кинетика развития трещины при погружении пирографита в этиловый спирт

описанные эксперименты показывают снижение прочности пирографита под действием той же поверхностноактивной среды. Следовательно, прямыми экспериментами доказано существование эффекта Ребиндера для пирографита и подтверждена его адсорбционная природа.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
26 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Елютин, В. И. Костиков, А. В. Харитонов, ДАН, 182, № 2 (1968).
² В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел, М., 1954. ³ А. В. Киселев, И. В. Шикалова, ЖФХ, 30, в. 1 (1956).