

03;05.3

©1995

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИЕЙ И КРАЕВЫМ УГЛОМ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ РАСПЛАВОМ

М. П. Дозов

Попытки экспериментального определения поверхностной энергии твердого тела $\sigma_{\text{тп}}$ и межфазной энергии на границе раздела твердая фаза–расплав $\sigma_{\text{тж}}$ из измеренных величин поверхностной энергии расплава и краевого угла смачивания θ до настоящего времени не привели к желаемым результатам. Это связано с тем, что уравнение Юнга, которым обычно пользуются экспериментаторы, содержит две трудно определяемые в опыте величины $\sigma_{\text{тп}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$. Поэтому, как правило, находят разность $\sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{тж}}$ или же проводят оценку одной из величин, а затем вычисляют другую. Такая процедура в принципиальном плане не вносит определенности в решение данной проблемы.

Учитывая сложность задачи, в литературе неоднократно поднимался и обсуждался этот вопрос, но существенно продвижения не достигнуто. Например, в [1] был предложен метод определения поверхностной энергии твердых тел, основанный на том, что жидкость, которая образует с твердым телом краевой угол, равный 90° , имеет такую же поверхностную энергию, что и материал подложки. Иными словами, жидкость, которая не поднимается и не опускается в капилляре, должна иметь, по мнению автора, поверхностную энергию, равную поверхностной энергии материала капилляра.

Однако, как справедливо заметил Адам [2], жидкость, которая образует с твердым телом краевой угол смачивания, равный 90° , имеет работу адгезии, равную поверхностной энергии жидкости, но последнее отнюдь не означает, что поверхностная энергия такой жидкости равна поверхностной энергии твердого тела.

Ряд работ посвящен разработке методов определения поверхностной энергии твердых тел $\sigma_{\text{тп}}$ по экспериментальным данным $\sigma_{\text{жп}}$ и θ [3–5]. Суть различных вариантов метода, предложенного авторами, состоит в том, что поверхностная энергия твердого тела отождествляется с поверхностной энергией такой жидкости, которая полностью его смачивает, полагая, что при $\theta = 0^\circ$ межфазная энергия $\sigma_{\text{тж}} = 0$.

Гуд [6-7] и его последователи [8-9], используя приближение Рэлея

$$\sigma_{тж} = (\sqrt{\sigma_{тп}} - \sqrt{\sigma_{жп}})^2, \quad (1)$$

подробно рассмотрели термодинамические аспекты вычисления $\sigma_{тп}$ и $\sigma_{тж}$ по известным значениям $\sigma_{жп}$ и θ .

Основной вывод, вытекающий из этих и подобных им работ, состоит в том, что при $\theta = 0^\circ$ $\sigma_{тж} = 0$.

Нами вновь рассмотрен вопрос о возможности вычисления $\sigma_{тп}$ и $\sigma_{тж}$ из известных значений $\sigma_{жп}$ и θ в рамках макроскопической термодинамики поверхностных явлений [11]. Показана справедливость утверждений предыдущих авторов о том, что при $\theta = 0^\circ$ $\sigma_{тж} = 0$.

Попытаемся объяснить этот, казалось бы, абсурдный, на первый взгляд, результат с позиции межфазных равновесий. Равенство нулю межфазной энергии $\sigma_{тж}$ равносильно отсутствию межфазной границы между твердым телом и жидкостью. Здесь возможны два варианта объяснения этого явления. При полном смачивании $\theta = 0^\circ$ жидкая фаза на поверхности твердого тела может отсутствовать в макроскопическом масштабе. Этот тезис отпадает, так как в таком случае в системе нет термодинамического равновесия. Если жидкость полностью смачивает поверхность и находится в равновесии с твердым телом и паром, то на последней образуется не адсорбционная, а макроскопически толстая жидкая пленка. В результате пар будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностная энергия между телом и паром вообще выпадает из рассмотрения [12]. Иначе говоря, ситуация складывается так, как будто твердое тело отсутствует. Нет также и межфазной границы между жидкостью и твердым телом. Вернее, твердое тело и межфазная граница существуют, но они оказываются как бы "захороненными" под жидкостью, полностью покрывающей твердую поверхность. Не удивительно поэтому, что при всех термодинамических расчетах при $\theta = 0^\circ$ $\sigma_{тж}$ получается равной нулю. При этом из уравнения Юнга следует, что $\sigma_{тп} = \sigma_{жп}$. Последний результат свидетельствует только о полной занятости твердого тела жидкостью, а не об отсутствии твердого тела вообще. Аналогичная картина наблюдается также в системе жидкость-жидкость, когда одна из жидкостей полностью смачивается другой. Например, пленка бензина полностью растекается по поверхности воды. Имеется как бы только пленка бензина, а вода в системе присутствует в неявном виде. Граница раздела между жидкостями находится внутри системы. Межфазную энергию такой системы уместно назвать внутренней межфазной энергией. Она не равна нулю и при $\theta = 0^\circ$, если две фазы не полностью смешиваются. Таковы причины того, что при $\theta = 0^\circ$ $\sigma_{тж} = 0$ и, следовательно, $\sigma_{тп} = \sigma_{жп}$,

если не отвергать результат, считая его априори нелепым, а рассматривать эту поистине сложнейшую проблему все-сторонне.

В случае однокомпонентной системы обсуждаемые здесь вопросы имеют непосредственное отношение к процессам плавления кристаллов и кристаллизации расплавов [13]. Поскольку при $\theta = 0^\circ$ $\sigma_{тж}$ при термодинамическом расчете получается равной нулю, а в точке плавления твердое тело существует в равновесии с жидкостью и паром, то отсюда с необходимостью вытекает, что в действительности $\sigma_{тж}$ физически не должна быть равной нулю. Следовательно, для того чтобы $\sigma_{тж}$ была отличной от нуля, краевой угол смачивания твердой кристаллической фазы собственным расплавом должен быть отличным от нуля.

Экспериментальные исследования смачиваемости различных классов кристаллических тел собственными расплавами подтверждают последнее предположение [14]. Наблюдается также анизотропия краевого угла смачивания.

Как известно, поверхностная энергия кристаллической однокомпонентной системы $\sigma_{тп}$ больше, чем поверхностная энергия собственного расплава $\sigma_{жп}$, $\sigma_{тп} > \sigma_{жп}$. При подходе к точке плавления такому твердому телу термодинамически выгодно самопроизвольно уменьшать свою поверхностную энергию.

При полном смачивании $\theta = 0^\circ$ образование зародыша плавления на поверхности твердого тела не требует затраты работы на создание поверхностей раздела.

Пусть в точке плавления $\sigma_{тп}$ остается большей $\sigma_{жп}$, как это общепринято. Если при этом не возникает межфазной границы с положительной межфазной энергией $\sigma_{тж} > 0$, а получается равной нулю, $\sigma_{тж} = 0$, как это имеет место при термодинамическом расчете, то твердое тело непрерывно будет растворяться в жидкости до тех пор, пока оно полностью не превратится в жидкость. Неправдоподобно, чтобы так вела себя система, состоящая из трех фаз при равновесии. Если же поверхностная энергия твердого тела в точке плавления становится равной поверхностной энергии расплава с $\sigma_{тж} = 0$, дальнейший процесс прекращается и твердое тело-расплав-пар переходит в равновесное состояние.

Более реальным, на наш взгляд, является следующий процесс. Если в точке плавления $\sigma_{тп} > \sigma_{жп}$, то после образования границы раздела с $\sigma_{тж} > 0$ справедливо правило Антонова

$$\sigma_{тп} = \sigma_{жп} + \sigma_{тж}. \quad (2)$$

Эта положительная межфазная энергия $\sigma_{тж}$, прибавляясь к поверхностной энергии жидкости $\sigma_{жп}$, уравнивает левую и правую части уравнения (2). При этом в обычных условиях перегрев кристалла невозможен.

С термодинамической точки зрения вывод формул для расчетов $\sigma_{тп}$ и $\sigma_{тж}$ по значениям $\sigma_{жп}$ и θ , проведенный в [11], является безупречным. Поэтому расхождение формул с опытом в некоторых случаях указывает на неприменимость уравнения Юнга в системах с химическим взаимодействием компонентов.

В отсутствие полного смачивания имеет место неравенство

$$\sigma_{тп} < \sigma_{жп} + \sigma_{тж}. \quad (3)$$

Тогда по условиям симметрии $\sigma_{тп} = \sigma_{жп}$, а из условия предполагаемой нерастворимости (несмешиваемости) $\sigma_{тж} > 0$

$$\sigma_{тп} = \sigma_{жп} < \sigma_{жп} + \sigma_{тж}, \quad (4)$$

даже если жидкость и твердое тело близки к точке непрерывного полного растворения друг в друге (смешения в случае двух жидкостей) [15]. Естественно предположить, что при полной растворимости (смешении) $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{ж-ж}$ равны нулю.

При выполнении неравенства (3) возможен перегрев кристалла, так как для перехода в жидкость твердому телу необходимо преодолеть энергетический барьер. Величина этого барьера определяется как

$$\Delta\sigma = \sigma_{жп} + \sigma_{тж} - \sigma_{тп} = \sigma_{жп} (1 - \cos\theta). \quad (5)$$

Зная $\Delta\sigma$, можно рассчитать температуру перегрева кристалла. Что касается переохлаждения расплава, то его правильное объяснение дано нами в [13].

В заключение отметим, что поднятые в настоящей работе вопросы имеют принципиальное значение в теории и практике фазовых превращений и в дальнейшем будут уточняться и совершенствоваться исследователями поверхностных явлений в конденсированных системах.

Список литературы

- [1] Antonoff G.N. // Phil. Mag. 1926. V. 1. N 6. P. 1258-1266.
- [2] Adam N.K. // Phil. Mag. 1927. V. 3. N 16. P. 863-864.
- [3] Zisman W.A. // Advance chem. Ser. 1964. N 43. P. 1-51.
- [4] Rhee S.K. // Mater. Sci. and Eng. 1973. V. 11. N 5. P. 311-318.
- [5] Rhee S.K. // Mater. Sci. and Eng. 1974. V. 16. N 1. P. 45-51.
- [6] Good R.J., Girifalco L.A. // J. Phys. chem. 1960. V. 64. N 5. P. 561-565.
- [7] Good R.J. // J. Colloid. and interface. Sci. 1977. V. 59. N 3. P. 398-419.
- [8] Van de Ven T.G.M. // J. Colloid and interface Sci. 1984. V. 102. N 1. P. 301-302.
- [9] Neumann A.W., Spelt J. K., Smith R.P. // J. Colloid and interface Sci. 1984. V. 102. N 1. P. 298-300.
- [10] Гуменюк М., Уейлен Т. Дж. Керметы / Пер. с англ. В.Н. Вигдоро-вича. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 367 с.

- [11] *Дохов М.П.* // ЖФХ. 1981. Т. 55. № 5. С. 1324–1327.
- [12] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [13] *Дохов М.П.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 22. С. 15–17.
- [14] *Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф.* // Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наук. думка, 1983. 100 с.
- [15] *Роулинсон Дж., Уидом Б.* // Молекулярная теория капиллярности / Пер. с англ. В.Л. Кузьмина. Под ред. А.И. Русанова. М.: Мир, 1986. 376 с.

Кабардино-Балкарская
государственная
сельскохозяйственная академия,
Нальчик

Поступило в Редакцию
12 июля 1995 г.
