

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

ЗНАНИЕ

3/1972

СЕРИЯ
ХИМИЯ

Ю. В. Горюнов
Б. Д. Сумм

СМАЧИВАНИЕ



Ю. В. Горюнов,

доктор химических наук

Б. Д. Сумм,

кандидат химических наук

СМАЧИВАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1972

Горюнов Юрий Валерьянович

Сумм Борис Давидович

Г72 Смачивание. М., «Знание», 1972

54 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия», 3)

Явление смачивания твердых тел различными жидкостями очень широко распространено в природе, технике и в повседневном быту. На первый взгляд смачивание выглядит очень простым и понятным явлением, однако, на самом деле это сложный физико-химический процесс. Особенно много проблем в этой области возникло в последние 20—25 лет в связи с широким использованием в современной технике жидких металлов в качестве теплоносителей, а также — созданием новых материалов и покрытий. Об основных закономерностях смачивания твердых тел различными жидкостями (в особенности — жидкими металлами), о различных проблемах, возникающих при изучении смачивания, рассказывает эта брошюра.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Смачивание относится к числу наиболее распространенных физико-химических явлений, происходящих при контакте твердых тел с жидкостями.

Смачивание играет очень большую роль в протекании множества природных и технических процессов. Так, например, от смачивания почвы водой сильно зависит ее плодородие. Без хорошего смачивания нельзя обеспечить надежную смазку подшипников и других узлов трения в различных машинах и аппаратах. Краска должна хорошо смачивать окрашиваемую поверхность. Смачивание играет важнейшую роль в процессе разделения и обогащения руд методом флотации. Иногда смачивание нежелательно. Например, чтобы сделать ткани непромокаемыми, нужно, чтобы они плохо смачивались водой, — для этого их пропитывают специальными веществами (их часто называют водоотталкивающими). Другой пример «вредного» смачивания: в ряде случаев истощение нефтяных скважин связано с тем, что вода, хорошо смачивая почву и горные породы, препятствует тем самым проникновению нефти в скважину. Перечень примеров, иллюстрирующих важное значение явления смачивания, можно легко увеличить.

Смачивание широко распространено и в повседневном быту. Такие прозаические занятия, как мытье рук и посуды, стирка, тоже связаны со смачиванием. Чернила должны хорошо смачивать писчую бумагу, клей — склеиваемые предметы. Может быть, из-за этой «обыденности» смачивания, из-за того, что оно знакомо практически каждому человеку, смачивание на первый взгляд выглядит очень простым и понятным явлением. В действительности это совсем не так. Несмотря на свою внешнюю простоту и незатейливость, смачивание оказывается сложным по своей природе явлением. До сих пор многие вопросы, связанные с механизмом смачивающего действия жидкостей, нельзя считать решенными.

В смачивании всегда участвуют три «действующих лица» — три различные фазы (фазой называется однородная часть системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами). Одной из этих фаз всегда является жидкость, второй фазой — твердое

тело, а иногда другая жидкость, не смешивающаяся с первой. Наконец, третья фаза, о которой никогда нельзя забывать при анализе явления смачивания, — это та среда, в которой находятся первые две фазы. Очень часто третья фаза — это окружающий нас воздух, но ею может быть и какая-либо жидкость. Пусть, например, капля ртути лежит на поверхности стекла. Жидкая ртуть и твердое стекло — это первые две фазы, участвующие в смачивании, третьей является воздух. Но пластинку с ртутной каплей можно поместить в сосуд, заполненный жидкостью, например, дистиллированной водой. Тогда третьей фазой, участвующей в смачивании, будет уже не газ (воздух), а жидкость (вода).

Характер смачивания зависит от свойств всех трех контактирующих фаз. Обычно наиболее важную роль играют взаимодействия, происходящие на поверхности соприкосновения жидкости со смачиваемым телом. Поэтому по современной научной классификации смачивание входит в группу так называемых поверхностных явлений. Эта группа весьма обширна и разнообразна, потому что практически все взаимодействия любых тел — жидких и твердых — начинаются на поверхности, по которой они соприкасаются друг с другом и с окружающей средой. Во многих случаях эти процессы оказывают сильное влияние на свойства материалов и на их поведение во времени эксплуатации. Смачивание может быть своеобразным «индикатором», так как по характеру смачивания, по его зависимости от различных факторов можно получить ценную информацию о взаимодействии поверхности твердого тела с жидкостью.

Для выяснения закономерностей смачивания, разумеется, недостаточно учитывать только процессы, происходящие на поверхности контакта смачивающей жидкости со смачиваемым телом. Необходимо знать многие индивидуальные свойства и особенности каждой из трех фаз, участвующих в смачивании. Поэтому анализ явления смачивания проводят на основе нескольких научных дисциплин. К их числу относятся физическая химия поверхностных явлений, физика и химия твердого тела, гидродинамика, молекулярная физика, физика жидкого состояния, термодинамика, учение о фазовых равновесиях и некоторые другие.

Таким образом, проблема смачивания оказывается как бы на стыке нескольких научных направлений. Хорошо известно, что сейчас особенно успешно и быстро развиваются именно пограничные области знания. Тот большой прогресс, который достигнут за последнее время в понимании явления смачивания, также во многом связан с тем, что в этой работе принимали участие ученые разных специальностей. Ряд принципиально важных, фундаментальных результатов получили в этой области советские ученые — А. Н. Фрумкин, П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин, В. П. Елютин, В. Н. Еременко, В. Г. Левич, В. К. Семенченко, А. Б. Таубман, Е. Д. Щукин, Н. А. Ватолин, С. И. Попель,

Ю. В. Найдич и другие. Детальные исследования в области смачивания провели и иностранные ученые — Лэнгмюр, Харкинс, Адам, Зисман, Кингери, Райдил.

Еще недавно исследования смачивания проводились со сравнительно узким кругом жидкостей. В основном это были вода и органические жидкости, например, бензол, керосин, различные смазочные масла. Стремительное развитие современной техники потребовало изучения смачивания полимерами, сжиженными газами (азот, кислород и др.), расплавленными солями, окислами, шлаками. Одной из наиболее актуальных проблем в этой области стало исследование закономерностей смачивания различных твердых тел жидкими металлами. Действительно, достаточно только перечислить такие важнейшие производственные процессы, как пайка, сварка, литье, производство металлокерамических изделий, теплоэнергетика с использованием жидких металлов в качестве теплоносителей, чтобы представить, насколько необходимы сейчас глубокие знания о смачивании различных конструктивных материалов жидкими металлами. Понятно поэтому, что смачивание жидкими металлами изучается весьма интенсивно. Сейчас по этому вопросу накоплена довольно большая научная информация, пользуясь которой можно в ряде случаев заранее предвидеть, как будет происходить смачивание в определенных условиях. Более того, зная закономерности смачивания, удастся в известных пределах управлять этим явлением, что приносит большой эффект в совершенствовании технологии многих производственных процессов.

Смачивание жидкими металлами представляет гораздо более сложное явление, чем, например, смачивание водой или органическими жидкостями. Одна, но далеко не единственная причина заключается в том, что у большинства металлов температура плавления достигает нескольких сотен и тысяч градусов, т. е. металлы находятся в расплавленном состоянии при очень высоких температурах. Совершенно ясно, что проведение экспериментальных исследований при столь высоких температурах несравненно сложнее, чем изучение смачивания вблизи комнатной температуры.

Специфические особенности и закономерности смачивания твердых тел жидкими металлами нельзя рассматривать в отрыве от общих физико-химических закономерностей смачивания. Поэтому в данной работе прежде всего будут изложены именно общие понятия и законы смачивания. Далее, на основе этих понятий и законов будут рассмотрены основные закономерности смачивания твердых тел и особенно металлов жидкими металлами.

ЧТО НАЗЫВАЕТСЯ СМАЧИВАНИЕМ?

Вопрос, поставленный в заголовке, может вызвать некоторое недоумение. На первый взгляд кажется, что ответить на него настолько легко, что нет никакой надобности в специальном обсуждении. Надо, однако, иметь в виду, что нужен не приблизительный описательный ответ, а строгое научное определение. Оказывается, что дать сравнительно краткую и вместе с тем исчерпывающе полную характеристику смачивания как физико-химического явления совсем непросто.

Если взять наудачу десяток учебников по физике, физической и коллоидной химии или монографий, специально посвященных вопросам смачивания, мы найдем столько же разных определений смачивания. Конечно, расхождения между отдельными определениями не будут носить принципиального характера, но все же в некоторых существенных моментах разница может быть весьма ощутимой. Такой «разнобой» в определениях объясняется, разумеется, прежде всего тем, что явление смачивания сложно и многогранно.

Многие существенные черты смачивания хорошо и лаконично отражает формулировка, приведенная в «Краткой химической энциклопедии» (М., 1965, т. 4, стр. 922): «Смачивание — явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними». В этом определении прежде всего хотелось бы подчеркнуть слова «в результате взаимодействия между ними», т. е. между жидкостями и твердыми телами. Чтобы убедиться в том, насколько важно это положение о взаимодействии контактирующих фаз, рассмотрим несколько простых опытов.

Возьмем две стеклянные пластинки, тщательно очистим их от малейших следов жира и других загрязнений и установим в строго горизонтальном положении. Нанесем пипеткой на поверхность одной пластины небольшую каплю чистой воды, на другую — каплю чистой ртути. Поведение этих капель будет совершенно различным.

Капля воды, едва коснувшись поверхности стекла, быстро превратится в плоскую лужицу, площадь которой намного превысит начальную поверхность капли. Капля ртути сохранит

почти в точности свою исходную шарообразную форму. Если слегка наклонить пластинки, положение водяной лужицы почти не изменится. Даже если перевернуть стеклянную пластинку так, чтобы смоченная водой поверхность оказалась внизу, — вода все равно не оторвется от стекла. Ртутная капля при небольшом наклоне пластинки быстро скатывается с нее — примерно так же, как стальной шарик скатывается по наклонной плоскости. При этом на стекле не удастся обнаружить каких-либо следов пребывания ртути на его поверхности.

В переводе на научный язык результаты этого опыта можно записать следующим образом: «Вода смачивает чистое стекло, а ртуть — не смачивает».

Несколько изменим опыт. Возьмем вместо стекла свинцовые пластинки и поместим их в кювету с очищенным прозрачным вазелиновым маслом. Зачистим острым скальпелем или ножом поверхность пластины. При этом мы удалим слой окисла свинца. Вазелиновое масло препятствует окислению очищенной поверхности свинца кислородом воздуха, таким образом опыт проводится со свинцом, лишенным окисной пленки. Снова нанесем на образцы две капельки — чистой воды и чистой ртути. Результаты опыта оказываются противоположными по сравнению с нанесением тех же жидкостей на стеклянные пластинки. Капля воды сохранит свою шарообразную форму и при наклоне свинцовой пластинки скатывается с нее. Значит, вода не смочила свинец. Напротив, капля ртути быстро превращается в довольно большую лужицу с характерным зеркальным блеском, т. е. ртуть хорошо смачивает свинец.

Оба описанных опыта носят чисто качественный характер и предельно просты. Тем не менее внимательный анализ полученных результатов позволяет сделать некоторые важные заключения и, что не менее существенно, — поставить принципиальные вопросы, касающиеся природы смачивания, и наметить пути для того, чтобы выяснить, какие же свойства твердых тел и жидкостей играют здесь наиболее важную роль.

В обоих опытах фигурировали две жидкости — вода и ртуть, которые очень резко отличаются по большинству свойств: плотности, тепло- и электропроводности, способности вступать в химические реакции, растворять различные вещества и т. д. Было бы, однако, неправильно искать основную причину смачивания, сопоставляя свойства только жидкостей. Действительно, вода смачивает стекло, но не смачивает свинец. Ртуть, напротив, смачивает свинец, но не смачивает стекло. Точно также и свойства твердого тела сами по себе еще не могут определить, будет происходить смачивание или нет: стекло смачивается водой, но не смачивается ртутью. Следовательно, проведенные опыты показывают совершенно ясно, что смачивание зависит в первую очередь от характера взаимодействия между контактирующими веществами. Это взаимодействие должно быть достаточно интенсив-

ным, чтобы удерживать каплю жидкости возле твердой поверхности, — об этом свидетельствует опыт с наклоном и переворачиванием стеклянной пластины, смоченной каплей воды.

О значительной силе взаимодействия между жидкостью и смоченной ею поверхностью весьма наглядно говорит следующий, также очень простой эксперимент. Конец тонкой, тщательно обезжиренной стеклянной палочки опустим в пробирку с чистой водой. Вынув палочку, увидим, что на ее конце висит капля воды. Значит, силы взаимодействия между стеклом и водой оказались достаточно велики, чтобы оторвать небольшой объем воды от остальной массы жидкости, т. е. силы притяжения между молекулами воды и стекла больше, чем между молекулами воды. Напротив, если такой же стеклянной палочкой коснуться поверхности чистой ртути, возле палочки образуется небольшая вмятина, ямка — палочка как бы отталкивает ртуть.

Естественно, возникает вопрос о природе сил взаимодействия, влияющих на возможность смачивания. Вполне очевидно, что сила тяжести (вес капли) не может играть здесь определяющей роли. Удельный вес ртути в 13,6 раза больше, чем у воды, но горизонтально установленная стеклянная пластина смачивается водой, а не ртутью. Более того, хорошо известно, что смачивающая жидкость может подниматься в узких трубках (они называются капиллярами), т. е. двигаться в направлении, противоположном действию силы тяжести.

Основную роль в смачивании играют силы, происхождение которых обусловлено особым энергетическим состоянием поверхностного слоя любых тел в конденсированном состоянии.

Эти силы часто называют капиллярными, так как именно они обеспечивают подъем смачивающих жидкостей в капиллярах. Когда жидкость смачивает подложку (твердую или жидкую), эти силы заставляют нанесенную каплю растечься на некоторую площадь, превышающую площадь начального контакта. Поэтому можно предложить и такое определение смачивания. Смачиванием называется физико-химическое явление самопроизвольного увеличения площади контакта жидкости с поверхностью твердого тела под действием поверхностных (капиллярных) сил. Очевидно, что для выяснения закономерностей смачивания необходимо прежде всего рассмотреть природу этих сил.

ХАРАКТЕР СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ СМАЧИВАНИИ

Проведенное выше обсуждение простейших экспериментов, в которых наблюдается смачивание, заставило поставить естественный вопрос: какова природа сил, обеспечивающих отрыв капли от остальной жидкости, ее прочное сцепление с поверхностью твердого тела и распространение капли на сравнительно большую

площадь? Этот вопрос очень сложен, но он настолько важен для понимания явлений смачивания, что хотя бы краткое обсуждение сил взаимодействия между жидкостью и твердым телом представляется совершенно необходимым.

Силы взаимодействия, или силы связи, условно разделяют на химические и физические. Химическим связям свойственна способность к насыщению, которая характеризуется количественно валентностью. Химические связи можно рассматривать как внутримолекулярные, поскольку они стягивают друг с другом отдельные части одной молекулы. Типичные формы химической связи — ионная и ковалентная. Ионные связи характерны для молекул многих неорганических соединений, например, щелочногалогенных солей NaCl , KBr и т. д. Ковалентные связи присущи органическим соединениям, например, предельным углеводородам.

В отличие от химических связей силы межмолекулярного притяжения не насыщаются. Они действуют между молекулами с насыщенными химическими связями. Типичные примеры веществ с преобладающим влиянием межмолекулярных сил — это сжиженные газы с низкой температурой кипения (водород, азот, кислород). Из-за ненасыщаемости молекулярных сил их обычно относят к группе физических сил (характерным примером чисто физической силы взаимодействия, неспособной к насыщению, является сила всемирного тяготения).

В рассмотренном примере смачивания стекла водой химическое взаимодействие практически не проявлялось. Если сразу же после смачивания стекла стряхнуть каплю воды и провести затем химический анализ ее состава, он окажется таким же, как у воды до нанесения на стекло. Следовательно, в данном случае смачивания взаимодействие жидкости с твердой подложкой не привело к превращению жидкости в другое вещество. Можно поэтому заключить, что смачивание было обеспечено главным образом силами межмолекулярного взаимодействия — молекулярными силами.

Наряду с ненасыщаемостью другая важнейшая особенность молекулярных сил состоит в том, что они являются близкодействующими, т. е. величина силы взаимодействия между частицами быстро уменьшается при увеличении расстояния между ними. Эту особенность молекулярных сил иллюстрируют, например, следующие данные. Вернемся к опыту с погружением стеклянной палочки в воду. Если после вытаскивания палочки энергично стряхнуть с нее каплю воды, на поверхности стекла все же останется очень тонкий слой жидкости. Его присутствие можно обнаружить разными способами. Существуют чувствительные методы, которые позволяют количественно оценить толщину оставшегося слоя. Эти методы показывают, что по крайней мере мономолекулярный (толщиной в одну молекулу) слой смачивающей жидкости может сохраняться на поверхности твердого тела и после сбрасывания капли. Чтобы удалить мономолекулярный

слой, нужны более энергичные воздействия, например, нагрев в вакууме.

Случаи смачивания с преобладающим влиянием молекулярных сил очень широко распространены в природе и технике. Вот почему во многих определениях явления смачивания, в том числе и в приводившейся выше формулировке из «Краткой химической энциклопедии», часто подчеркивается действие именно молекулярных сил.

Вместе с тем такое выделение особой роли молекулярных сил вызвано в известной степени и чисто историческими причинами. Долгое время, примерно до 30-х годов нынешнего века, систематические исследования смачивания проводили почти исключительно на системах, в которых взаимодействие жидкости с твердым телом можно было рассматривать с достаточной точностью как результат действия одних лишь сил молекулярного притяжения. Интересно отметить, что само представление о наличии в природе молекулярных сил возникло в науке как раз в связи с изучением явлений смачивания, еще задолго до создания молекулярной физики. В 1743 г. французский математик Клеро, анализируя подъем смачивающих жидкостей в узких капиллярных трубках (по латыни *capillus* — волос), ввел представление об универсальных силах молекулярного притяжения, действующих между частицами жидкости и стенкой трубки. В 1806 г. знаменитый французский математик, астроном и физик Лаплас указал принципиально важное свойство сил молекулярного притяжения — резкое уменьшение с увеличением расстояния между частицами. Физические обоснования сил молекулярного притяжения и короткого радиуса их действия были получены много позже. В 1873 г. голландский физик Ван-дер-Ваальс показал, что отличия свойств реальных газов от идеальных обусловлены прежде всего межмолекулярным притяжением, которое становится заметным при увеличении давления и понижении температуры газа; в связи с этим молекулярные силы часто называют также силами Ван-дер-Ваальса. В 1930 г. немецкий физик Ф. Лондон разработал квантово-электростатическую теорию молекулярных сил и показал, что они действительно чрезвычайно резко убывают с увеличением расстояния между частицами (пропорционально седьмой степени). В 50-х годах член-корреспондент АН СССР Б. В. Дерягин провел совместно с И. И. Абрикосовой чрезвычайно тонкие эксперименты и непосредственно измерил очень малые, до 0,001 дины, силы молекулярного притяжения. С учетом этих результатов член-корреспондент АН СССР Е. М. Лифшиц построил общую и строгую теорию молекулярного притяжения двух тел, отделенных друг от друга очень узкой щелью.

Молекулярные силы действительно играют очень важную роль в явлении смачивания, но было бы неправильным считать, что химическими силами взаимодействия всегда можно полностью пренебречь. Важнейшая особенность смачивания состоит в том,

что оно определяется не столько индивидуальными свойствами жидкости и твердого тела, а их взаимодействием. Это напоминает ситуацию, возникающую при описании химических свойств. Способности элемента или вещества вступать в различные реакции зависят, конечно, от его химической природы, но проявляются эти способности не изолированно, а при контакте (взаимодействии) с другими веществами. Случаев смачивания так много, они настолько разнообразны по природе контактирующих веществ, что во многих системах большую, а иногда и основную роль играет химическое взаимодействие между жидкостью и твердым телом. Особенно сильно химическое взаимодействие проявляется при высоких температурах, так как нагревание обычно резко увеличивает скорость протекания химических реакций.

Таким образом, в каждом отдельном случае необходимо тщательно разобраться в характере взаимодействий, прежде чем решить, какое из них является доминирующим. Необходимо также учитывать, что непосредственный анализ сил взаимодействия, их количественный расчет вообще сопряжены с очень большими трудностями, многие из которых до сих пор не преодолены. Здесь нельзя обойтись без методов квантовой механики и химии, а расчеты обычно можно провести до конца только с привлечением вычислительных машин. Поэтому до сих пор в теоретическом исследовании смачивания преобладает макроскопический метод, основанный на привлечении ряда положений термодинамики, молекулярной физики, гидродинамики. При этом особое внимание уделяется анализу энергетического состояния поверхностного слоя твердых тел и жидкостей.

ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Энергетические свойства поверхности жидкостей и твердых тел проще всего разбирать на примере, когда чистая однокомпонентная жидкость граничит с воздухом, в котором содержится насыщенный пар этой жидкости. Такая система находится в термодинамическом равновесии (скорость испарения с поверхности жидкости равна скорости конденсации паров).

Средние расстояния между молекулами, находящимися в воздухе, весьма велики — они намного превышают собственные размеры молекул. Поэтому взаимодействия между отдельными молекулами практически нет, оно проявляется лишь в момент столкновения отдельных молекул при их хаотическом перемещении.

Совершенно по-иному взаимодействуют молекулы в жидкой фазе. Плотность жидкости во много раз больше плотности ее

паров. Например, при комнатной температуре плотность воды в $6 \cdot 10^5$ больше плотности насыщенного водяного пара. С уменьшением расстояния между молекулами силы взаимодействия между ними резко возрастают, поэтому в жидкости силы молекулярного взаимодействия во много раз больше, чем в паре или в газе.

Рассмотрим теперь какую-либо молекулу, находящуюся в объеме жидкости, на достаточно большом расстоянии от ее поверхности (рис. 1). Эта молекула, например молекула A , окружена со всех сторон соседями — такими же молекулами. Рас-

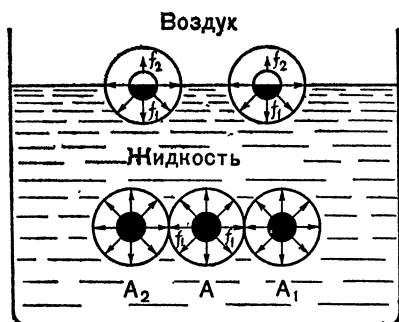


Рис. 1. Силы взаимодействия между молекулами, расположенными в объеме жидкости, в среднем взаимно компенсируют (уравновешивают) друг друга. У молекул поверхностного слоя такая компенсация отсутствует ($f_2 \ll f_1$).

стояния между отдельными молекулами в среднем одинаковы. Поэтому сила f_1 , с которой молекула A притягивается молекулой A_1 , в среднем будет полностью уравновешена силой, направленной в диаметрально противоположную сторону, — силой притяжения к молекуле A_2 . Совершенно аналогично можно показать, что будут взаимно уравновешены силы молекулярного притяжения, действующие по всем другим направлениям.

Молекулы, расположенные в поверхностном слое жидкости, оказываются в совершенно иных условиях, чем в объеме. Действительно, молекулы пара находятся от них гораздо дальше, чем соседние молекулы жидкости. Поэтому сила притяжения f_2 , направленная в сторону воздуха, во много раз меньше силы притяжения f_1 , действующей в противоположную сторону. Результирующая сила, пропорциональная разности сил молекулярного притяжения ($f_1 - f_2$), направлена таким образом внутрь жидкости. Эта сила, отнесенная к единице поверхности (например, к 1 см^2), называется внутренним давлением. Внутреннее давление жидкостей очень велико — $11\,000 \text{ атм}$ для воды, 2400 атм для спирта, 1400 атм для эфира. Наличие внутреннего давления приводит к тому, что жидкости очень трудно сжимать. Для этого приходится создавать колоссальные внешние давления, сопоставимые с величиной внутреннего давления. Например, давление в 200 атм уменьшает объем воды всего на 1% , а объем ртути — на $0,1\%$.

Таким образом, силы молекулярного притяжения, действующие на молекулы поверхностного слоя жидкости, не компенсируются. Это приводит к тому, что молекулы поверхностного слоя оказываются в особом энергетическом состоянии по сравнению с молекулами, находящимися в объеме. Действительно, для перемещения отдельной молекулы жидкости из ее объема на поверхность необходимо затрачивать работу по преодолению сил внутреннего давления. Из закона сохранения энергии известно, что затраченная работа увеличивает энергию системы. Следовательно, молекулы поверхностного слоя обладают более высокой, избыточной энергией, чем молекулы внутри жидкости.

Совершенно очевидно, что особое энергетическое состояние молекул поверхности должно оказывать чрезвычайно сильное влияние на протекание всех поверхностных явлений, в том числе и смачивания. Внутреннее давление недостаточно полно характеризует энергетические свойства поверхностного слоя. Поэтому для этой цели используют другую характеристику — удельную свободную поверхностную энергию.

УДЕЛЬНАЯ СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ (ПОВЕРХНОСТНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ) ЖИДКОСТЕЙ

Всем хорошо известно, как выдувают мыльные пузыри. На кончике трубочки (или соломинки) помещают каплю мыльной воды и осторожно дуют в трубочку. Тогда сначала появится маленький мыльный пузырек, потом он становится больше и больше и, наконец, переливаясь всеми цветами радуги, отрывается от трубки. На первый взгляд все очень просто и, вероятно, даже трудно представить, что мыльные пузыри могут скрывать какие-либо тайны. Но поставим такой вопрос: на что затрачивается работа при вдувании воздуха в мыльный пузырь? Оказывается, что на этот вопрос нельзя ответить верно без учета особых свойств поверхностного слоя жидкостей.

По мере увеличения объема пузыря поверхность мыльной пленки растет. В отличие от пузырька объем мыльной пленки при выдувании не изменяется, он все время равен объему исходной капли мыльного раствора, которую поместили в начале опыта на кончик трубки. Объем пленки $V=4\pi R^2 h$ (R — радиус пузырька, h — толщина пленки). Отсюда следует, что с увеличением радиуса мыльного пузырька толщина мыльной пленки будет уменьшаться обратно пропорционально квадрату радиуса. Увеличение поверхности пузырька при неизменном объеме мыльной пленки означает, что многие молекулы, находившиеся раньше внутри жидкости, оказались на ее поверхности. Но, чтобы молекулы могли выйти на поверхность, нужно преодолеть сопротивление сил внутреннего давления. Без затраты работы такой перенос

молекул из объема на поверхность произойти не может. Следовательно, работа, совершаемая при выдувании мыльного пузыря, расходуется по крайней мере частично на перемещение молекул жидкости из глубины пленки на ее поверхность. Необходимость затраты работы на перенос молекул из объема на поверхность и вызвана тем, что молекулы поверхностного слоя обладают избыточной энергией. Один из фундаментальных законов природы — второе начало термодинамики — утверждает, что состояние с избытком энергии сравнительно неустойчиво: система стремится самопроизвольно избавиться от этого избытка и перейти в наиболее устойчивое положение — с минимально возможной энергией. Так, теплота самопроизвольно переходит от тела с более высокой температурой к относительно холодному телу; камни скатываются с гор; сжатая или согнутая пружина стремится распрямиться, а сжатый газ — занять больший объем. Как показал в конце XIX в. крупнейший австрийский физик-теоретик Л. Больцман, смысл второго начала термодинамики заключается в том, что природа стремится от состояний менее вероятных к более вероятным. Поэтому в системе самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, могут происходить только такие процессы, которые ведут к уменьшению избытка энергии системы в целом.

В свете приведенных выше положений термодинамики и закона сохранения энергии необходимость в затрате работы на перемещение молекул из объема жидкости на ее поверхность означает, что на поверхности жидкости молекулы обладают большей энергией, чем в объеме. Поэтому весь поверхностный слой жидкости имеет избыточную свободную энергию по сравнению с объемом жидкости. (Термин «свободная» добавляется потому, что в соответствии со вторым законом термодинамики в форме работы можно реализовать не всю внутреннюю энергию тела, а только некоторую ее часть. По предложению немецкого физика Г. Гельмгольца эту часть называют свободной энергией системы.)

Очевидно, что уменьшение свободной поверхностной энергии жидкости может произойти, если уменьшится общая поверхность. Известно также, что при постоянном объеме вещества минимальную поверхность имеет шар. Именно поэтому все жидкости стремятся приобрести сферическую, шарообразную поверхность. Так, например, капли росы на листьях или на траве имеют форму шара. На этом же принципе — стремлении к минимальной поверхности — основана отливка дроби. Капли жидкого свинца, падая с достаточно большой высоты, успевают застыть; в результате получаются шаровидные дробины.

Стремление жидкости к уменьшению поверхности особенно наглядно демонстрирует ставший классическим опыт, проведенный впервые бельгийским ученым Плато (1873 г.). Каплю растительного масла помещают в смесь воды и спирта. Состав смеси

подбирается так, чтобы ее плотность была такой же, как у масла. Поэтому по закону Архимеда сила тяжести не оказывает в этих условиях никакого влияния: капля находится как бы в условиях невесомости. Опыт показывает, что капля масла приобретает строго шарообразную форму.

Наряду с опытом Плато известно и много других экспериментов, которые убедительно доказывают наличие свободной поверхностной энергии. Однако просто величиной свободной поверхностной энергии еще нельзя однозначно охарактеризовать свойства поверхности жидкости на границе с той или иной окружающей средой. Действительно, увеличив массу капли в опыте Плато, мы автоматически увеличим и свободную поверхностную энергию, поскольку поверхность капли возрастет. В то же время очевидно, что свойства границы раздела не должны при этом измениться. Чтобы избежать такой неопределенности, энергетические свойства поверхностей характеризуют удельной величиной, т. е. относят свободную поверхностную энергию к единице площади. Эта величина — удельная свободная поверхностная энергия (обычно она обозначается греческой буквой σ) представляет важнейшую физико-химическую характеристику поверхностного слоя жидкостей.

Для расчета удельной свободной поверхностной энергии пользуются уравнением $\sigma = (A/s)_T$, где A — работа обратимого изотермического процесса образования новой поверхности площадью s , индекс « T » указывает, что процесс должен совершаться при постоянной температуре (изотермически). Размерность удельной свободной поверхностной энергии — $\text{эрг}/\text{см}^2$ в системе CGS, $\text{джоуль}/\text{м}^2$ — в системе СИ.

Поясним, почему необходимо столь строго оговорить условия образования новой поверхности — изотермичность и обратимость процесса. Как известно, величина совершаемой над системой работы зависит не только от начального и конечного состояний системы, но и от того, при каких условиях (часто говорят — по какому пути) совершался процесс. Поэтому без точного указания условий, при которых определяется удельная свободная поверхностная энергия, ее нельзя было бы определить однозначно. Сравним в связи с этим два процесса образования новой поверхности — изотермический и адиабатический. Полная свободная энергия системы $F = U - TS + \sigma s$, где U — внутренняя энергия системы, пропорциональная абсолютной температуре T , S — энтропия. Очевидно, что в изотермическом обратимом процессе первые два члена в правой части этого уравнения не изменяются. Значит, вся затраченная работа A будет расходоваться только на увеличение поверхности s и можно пользоваться для расчета удельной свободной поверхностной энергии указанным выше уравнением $\sigma = (A/s)_T$. Адиабатический процесс совершается очень быстро, без теплообмена с окружающей средой, поэтому температура жидкости обязательно изменится. Очевидно, что в

этих условиях затраченная работа пойдет не только на изменение свободной поверхностной энергии, но и на изменение внутренней энергии системы. Поэтому приравнять затраченную работу изменению свободной поверхностной энергии было бы серьезной ошибкой.

Нужно также отметить, что уравнением $\sigma = (A/s)_T$ можно пользоваться еще при одном ограничении: удельная свободная поверхностная энергия не должна зависеть от величины поверхности. Согласно определению это условие выполняется, пока поверхность жидкости достаточно велика (размер капли значительно больше радиуса действия молекулярных сил). При соблюдении указанного условия удельную свободную поверхностную энергию можно также определить, как работу обратимого переноса в поверхностный слой из окружающей среды всех молекул, идущих на постройку единицы поверхности. В этом смысле удельная свободная поверхностная энергия характеризует раз-

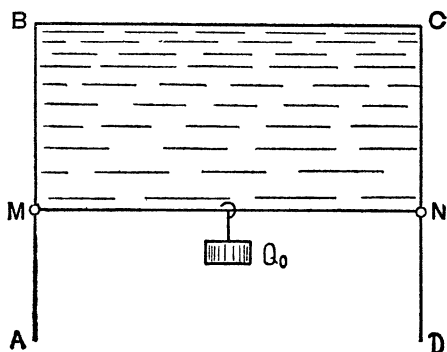


Рис. 2. Схема опыта для измерения удельной свободной поверхностной энергии пленки, помещенной на проволоочной рамке.

ницу энергий молекул данного вещества в «поверхностном» и «объемном» состояниях. Такой подход особенно оправдан и нагляден для чистых однокомпонентных жидкостей, граничащих с собственным паром, когда плотность пара пренебрежимо мала по сравнению с плотностью жидкой фазы.

Всегда, когда в рассмотрение вводится какая-либо физическая или химическая величина, необходимо указать способ, позволяющий определить эту величину экспериментально. Один из возможных способов экспериментального определения удельной свободной поверхностной энергии жидкости σ был предложен в 1878 г. знаменитым английским физиком-теоретиком Дж. К. Максвеллом.

По проволоочной рамке $ABCD$ может свободно скользить на петельках очень легкая проволоочная перекладина MN длиной x (рис. 2). Между верхней стороной рамки BC и перекладиной MN помещают пленку жидкости. Для проведения опыта удобно взять мыльную воду, тогда пленка получится достаточно устойчивой

(мыльные пузыри лопаются не сразу, а существуют довольно долгое время). Такая пленка будет стремиться уменьшить свою поверхность; она будет сокращаться и потянет перекладину MN вверх. Подвесим к перекладине груз — несколько проволочных крючков общим весом Q . При некоторой, вполне определенной нагрузке Q_0 сокращение пленки не происходит: перекладина висит неподвижно. Достаточно, однако, чуть-чуть увеличить нагрузку, и перекладина вместе с грузом вновь начнет медленно двигаться по рамке, но на этот раз вниз — увеличивая поверхность жидкой пленки. Когда перекладина опустится на высоту h , груз Q_0 совершит работу $Q_0 h$, при этом площадь пленки увеличилась на $2hx$ (коэффициент 2 введен потому, что у пленки две поверхности). Следовательно, общая свободная поверхностная энергия пленки возросла на величину $2hx\sigma$. Поскольку трение петелек о перекладину пренебрежимо мало, а опускалась перекладина очень медленно, процесс образования новой поверхности жидкости можно в данном случае с достаточной точностью считать изотермическим и обратимым. Отсюда справедливо равенство совершенной работы и приращения свободной поверхностной энергии: $Q_0 h = 2hx\sigma$. Зная величину нагрузки Q_0 , при которой было достигнуто равновесие, и измерив ширину рамки x , можно легко определить удельную свободную поверхностную энергию: $\sigma = Q_0/2x$.

Пожалуй, наиболее широкое распространение получил способ измерения, введенный в лабораторную практику академиком П. А. Ребиндером, — метод наибольшего давления образования пузырька. Сущность метода заключается в следующем (рис. 3).

В пробирку с исследуемой жидкостью вставляют стеклянную трубку, которая заканчивается капилляром с внутренним диаметром около 0,1 мм. Нижний срез капилляра погружают в жидкость на глубину около 1 мм. Далее внутри трубки создают давление, при этом на кончике капилляра выдувается пузырек воздуха. По мере повышения давления объем пузырька растет. Когда радиус пузырька сравняется с радиусом капилляра, давление скачком падает, а пузырек срывается с кончика и всплывает вверх. Измерив давление, при котором происходит срыв

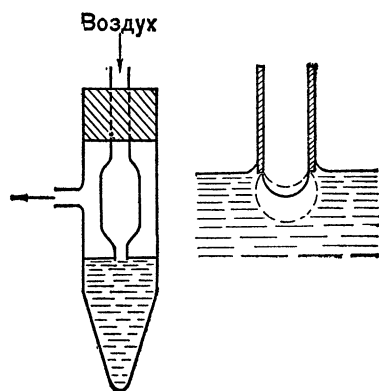


Рис. 3. Схема прибора для измерения удельной свободной поверхностной энергии жидкости методом максимального давления пузырька. Когда пузырек воздуха примет форму, очерченную сплошной линией, давление в капилляре станет максимальным.

пузырька, и зная радиус капилляра, можно легко рассчитать удельную свободную поверхностную энергию жидкости.

На основе метода наибольшего давления газа в пузырьке проф. П. П. Пугачевич сконструировал весьма точные приборы для измерения удельной свободной поверхностной энергии различных жидких металлов.

Результаты опыта с рамкой Максвелла можно анализировать под другим углом зрения — не с «энергетических», а с «силовых» позиций. Рассмотрим снова равновесное положение передвижной перекладины MN , достигнутое при подвешивании к ней строго определенного груза Q_0 . В соответствии с законами механики равновесие тела означает, что приложенные к нему силы взаимно уравниваются. Следовательно, на перекладину MN в момент равновесия должна действовать направленная вверх сила $Q' = Q_0$. Эта сила ориентирована параллельно поверхности пленки и как бы стремится стянуть ее. В связи с этим возникло представление о том, что поверхностный слой жидкостей находится в своеобразном натянутом состоянии, которое можно уподобить состоянию растянутой резиновой пленки. Соответственно и силу, «стягивающую» поверхность жидкости, называли силой поверхностного натяжения.

Силу поверхностного натяжения принято относить к единице длины подвижной границы жидкой пленки или капли. Такая удельная величина при «силовом» рассмотрении поверхностных явлений называется просто поверхностным натяжением жидкости. Так, например, в случае двусторонней пленки на проволоочной рамке поверхностное натяжение легко рассчитывается из баланса сил при равновесии; очевидно, оно равно $Q'/2x = \sigma$. Размерность поверхностного натяжения — (сила/длина), т. е. в системе CGS — *дина/см*. Таким образом, численное значение поверхностного натяжения в точности совпадает со значением удельной свободной поверхностной энергии жидкостей. Различие размерностей кажущееся, так как $эрг/см^2 = дина/см$.

Казалось бы, между «силовым» и «энергетическим» подходом к описанию поверхностного слоя нет никаких принципиальных различий, кроме чисто терминологических, и поэтому выбор одного или другого термина является только делом вкуса. Спор же о том, какой из них лучше и правильнее, представляется столь же бессмысленным, как знаменитая дискуссия — с острого или тупого конца следует разбивать яйца, — в знаменитом романе Дж. Свифта о приключениях Гулливера. В действительности, ситуация здесь гораздо сложнее, поскольку она связана с различиями физическими. Дело в том, что трактовка поверхностного натяжения как реальной силы, действующей по касательной к поверхности жидкости, связана с определенными затруднениями.

В самом деле нескомпенсированные молекулярные силы поверхностного слоя создают равнодействующую силу внутреннего

давления. Эта сила направлена внутрь жидкости, по перпендикуляру к ее поверхности, а отнюдь не вдоль поверхности. Далее, аналогия между состояниями натянутой резиновой пленки и поверхностным слоем жидкости, которая использовалась при формулировке понятия силы поверхностного натяжения, оказывается при ближайшем рассмотрении чисто внешней. Так, равновесное положение перекладины на рамке с мыльной пленкой (рис. 2) не зависит от размера пленки по вертикали, т. е. от размера в направлении действия внешней силы Q_0 . Напротив, при растяжении резиновой пленки, как и любого другого твердого тела, именно этот размер играет большую роль. Пусть резиновая пленка с поперечным сечением S^* и модулем упругости E нагружена силой Q , l — длина пленки в направлении силы Q . Тогда по закону Гука удлинение образца $\Delta l = \frac{Ql}{S^*E}$, т. е. чем длиннее

образец, тем больше его удлинение к моменту установления равновесия между внешней нагрузкой и внутренними напряжениями. Еще важнее следующее обстоятельство. Равновесие жидкой пленки на рамке с перекладиной неустойчивое. Достаточно едва увеличить нагрузку выше равновесного значения Q_0 , и пленка будет растягиваться до тех пор, пока не лопнет. Ничтожное уменьшение нагрузки по сравнению с Q_0 вызовет безостановочное сокращение пленки. При нагружении твердых тел равновесие может быть устойчивым по крайней мере при напряжениях ниже предела текучести испытуемого материала. Если к пружине был подвешен груз, а потом этот груз несколько увеличен, длина пружины увеличится пропорционально дополнительной нагрузке и наступит новое положение равновесия (этот пример известен каждому — так работают пружинные весы).

Перечисленные различия в свойствах поверхностного слоя жидкостей и растянутой резиновой пленки коренятся в самой природе жидкого и твердого состояния. При механическом нагружении твердых тел работа внешних сил преобразуется в упругую энергию деформированного образца. Жидкости из-за очень быстрого перемещения молекул не могут аккумулировать упругую энергию, поэтому на самом деле в них не может возникнуть сила упругого противодействия деформации, аналогичная внутренним напряжениям в твердом теле. (Упругие свойства жидкости могут проявиться только при очень быстром нагружении.)

Таким образом, сила, обеспечивающая равновесие пленки, связана не с «упругим натяжением» поверхностного слоя жидкости, а со стремлением поверхности жидкости занять минимально возможную площадь.

Тем не менее термин «поверхностное натяжение» и сейчас применяют, пожалуй, чаще, чем термин «удельная свободная поверхностная энергия», но теперь в обоих случаях понимают, как правило, одну и ту же физическую величину — работу

обратимого процесса изотермического образования единицы новой поверхности жидкости.

Такое предпочтение, оказываемое термину «поверхностное натяжение», связано, вероятно, с историей развития исследования поверхностных явлений.

Понятие поверхностного натяжения как силы, действующей по касательной к поверхности жидкости, по-видимому, впервые ввел в 1751 г. Сегнер (изобретатель колеса, вращающегося за счет реактивных сил, создаваемых струями воды). Позднее, в 1805 г., Лаплас очень широко использовал силовое представление поверхностного натяжения в своих исследованиях по математической теории капиллярных явлений и смачивания. Таким образом, понятие поверхностного натяжения появилось задолго до того, как американским теоретиком Гиббсом в 1878 г. была создана термодинамика поверхностных явлений. Поэтому в работах, посвященных различным поверхностным явлениям, долгое время преобладала силовая, а не энергетическая трактовка.

Использование силового подхода позволило установить ряд важных уравнений, но имело и свои отрицательные стороны. Максвелл, в частности, отмечал, что чисто математическая форма работ Лапласа с использованием представления о силе поверхностного натяжения отвлекла многих ученых от исследования действительной физической природы капиллярных явлений.

Сейчас представление поверхностного натяжения как силы, действующей по касательной к поверхности жидкости, обычно используется чисто формально — для облегчения различных расчетов. Дело в том, что если в расчет входят удельные свободные поверхностные энергии, для составления энергетического баланса нужно знать и площадь жидкой поверхности. Обычно эти поверхности не являются плоскими, поэтому расчет площади сопряжен с известными трудностями. Если же представлять поверхностные натяжения как силы, действующие на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкой фазы, можно сравнительно легко составлять обычные уравнения статического равновесия.

Интересно отметить, что подобный формальный прием широко применяется в механике и в сопротивлении материалов, только там делают обратную замену — вместо силовых соотношений записывают энергетические; тогда в соответствии с принципом возможных перемещений значительно упрощается расчет сил, действующих на систему, находящуюся в равновесии.

Принцип возможных перемещений применял еще Галилей, но наиболее полно его развил в 1788 г. французский математик и механик Лагранж. Возможно, что эти работы, выполненные незадолго до появления теории Лапласа (1805 г.), способствовали в известной мере столь широкому распространению представлений о силе поверхностного натяжения жидкостей.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИРОДЫ ЖИДКОСТИ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

При обсуждении простейших примеров смачивания выше было показано, что основную роль в явлении смачивания играют взаимодействия, происходящие на поверхности соприкосновения жидкости с твердым телом. Энергетическое состояние поверхности жидкости характеризуется величиной удельной свободной поверхностной энергии или, в другой терминологии, величиной поверхностного натяжения жидкости. Для выяснения закономерностей смачивания важно знать, как зависит поверхностное натяжение жидкостей от их природы и от температуры. Как и ранее, будем рассматривать поверхность чистой однокомпонентной жидкости, граничащей с собственным насыщенным паром.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры впервые исследовал великий русский химик Д. И. Менделеев в 1860 г. Менделеев провел тщательные эксперименты с несколькими жидкостями (водой, эфиром, спиртом) и установил, что у них поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры примерно по линейному закону, т. е. снижение поверхностного натяжения прямо пропорционально приросту температуры. Анализируя полученную зависимость поверхностного натяжения от температуры, Менделеев пришел к следующему важному выводу: для каждой жидкости должна существовать такая температура T_K , при которой ее поверхностное натяжение станет равным нулю. Эту температуру Менделеев назвал «абсолютной точкой кипения», позже русский физик М. П. Авенариус предложил название «температура абсолютного кипения», сейчас общепринятым стал термин — «критическая температура» (или «критическая точка»). В критической точке поверхностное натяжение равно нулю — это значит, что при этой температуре исчезают все различия между жидкостью и ее насыщенным паром, т. е. существует уже только одна фаза. По выражению Менделеева, при критической температуре «вся жидкость должна сделаться телом без сцепления — газом, т. е. превратиться в пар» Д. И. Менделеев. Соч., V, АН СССР, М., 1947, стр. 40. Введя понятие об «абсолютной точке кипения», Менделеев раскрыл глубоко принципиальное значение поверхностного натяжения во всех явлениях контакта различных фаз.

В дальнейшем зависимость поверхностного натяжения σ от температуры T была изучена для многих жидкостей и предложены различные эмпирические и теоретические соотношения для описания связи между этими величинами. Так, в 1886 г. Р. Этвеш предложил уравнение $\sigma = K(T_K - T)v^{2/3}$, где K — константа, зависящая от природы жидкости, v — мольный объем жидкости. Это уравнение удовлетворительно выполняется для многих органических жидкостей при температурах, далеких от критической (T_K). Линейное уменьшение поверхностного натяжения с ростом

температуры обнаружено и у многих жидких металлов — калия, натрия, олова, ртути, магния, алюминия и др. Например, у ртути в интервале от 24 до 353° С при повышении температуры на 1° поверхностное натяжение уменьшается на 0,19 эрг/см^2 , у жидкого олова при нагреве на 1° снижение равно 0,078 эрг/см^2 . Таким образом, уменьшение поверхностного натяжения при нагреве характерно для жидкостей разной природы. Каковы причины этой зависимости?

Было бы неправильным считать, что эти результаты объясняются уменьшением сил молекулярного взаимодействия при нагреве. Из такого предположения неизбежно следует, что при достижении критической температуры силы молекулярного взаимодействия должны стать равными нулю. Между тем, как известно из теории реальных газов (теория Ван-дер-Ваальса), молекулярное взаимодействие проявляется и в сжатых парах и газах.

Уменьшение поверхностного натяжения при нагревании жидкостей связано в основном с тем, что при повышении температуры возрастает кинетическая энергия теплового движения молекул в объеме жидкости и в ее поверхностном слое. Другими словами, нагревание способствует увеличению поверхности, т. е. оно действует противоположно стремлению молекулярных сил к уменьшению поверхности.

Нескомпенсированные молекулярные силы в поверхностном слое жидкости возникают потому, что расстояния между молекулами данного вещества в газовой (паровой) фазе обычно гораздо больше, чем в жидкости, и из-за малого радиуса действия молекулярных сил взаимодействие молекул поверхностного слоя с молекулами пара пренебрежимо мало. Такое допущение вполне оправдывается, когда пар достаточно разрежен, т. е. вдалеке от критической температуры. Если же плотности жидкости и пара соизмеримы, поверхностное натяжение на границе жидкости с паром зависит и от плотности пара. Эту зависимость отражает уравнение, установленное в 1921 г. советским физиком А. И. Бачинским на основании обработки большого экспериментального материала: $\sigma = C (\delta_{\text{ж}} - \delta_{\text{п}})^4$, где C — некоторая постоянная для данного вещества величина, $\delta_{\text{ж}}$ и $\delta_{\text{п}}$ — плотности жидкости и насыщенного пара. Из уравнения Бачинского особенно отчетливо видно: исчезновение поверхностного натяжения именно при критической температуре связано с тем, что в критической точке плотность насыщенного пара становится равной плотности жидкости.

Рассмотрим теперь, как зависит поверхностное натяжение жидкости от ее природы. Для этого снова воспользуемся приближенной схемой для анализа молекулярных сил, действующих в поверхностном слое жидкости. В рамках этой схемы удельная свободная поверхностная энергия определяется двумя величинами: числом нескомпенсированных связей на 1 см^2 поверхности

и работой, которую нужно совершить для перемещения одной молекулы из объема на поверхность. Первая величина зависит от плотности жидкости: чем больше плотность, тем большее количество молекул может разместиться на одной и той же площади.

Действительно, если вещество имеет молекулярный вес M и плотность δ , то в 1 см^3 содержится $N\delta/M$ молекул (N — число Авогадро). Тогда объем, занимаемый одной молекулой, равен $(M/N\delta) \text{ см}^3$, а занимаемая ею площадь $s_1 = (M/N\delta)^{2/3} \text{ см}^2$. Отсюда число молекул N_s на 1 см^2 равно: $N_s = 1/s_1 = (N\delta/M)^{2/3}$. Например, для воды при комнатной температуре $N_s \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ($\delta = 1 \text{ г/см}^3$, $M = 18$).

Оценим теперь вторую величину. Процесс перемещения молекулы на поверхность можно приближенно представить следующим образом. Пусть в объеме данную молекулу окружает некоторое число z ближайших соседей, т. е. эта молекула имеет z связей. При переводе молекулы на поверхность эти связи нужно разорвать. Поэтому чем прочнее каждая связь или, как говорят, чем больше энергия связи, тем больше работа, которую нужно затратить на образование единицы новой поверхности, тем выше удельная свободная поверхностная энергия. Следовательно, можно ожидать, что поверхностное натяжение будет больше у жидкостей с более прочными связями.

Силу взаимодействия между молекулами жидкости можно в известной мере охарактеризовать температурой кипения или теплотой испарения. Высокая температура кипения свидетельствует об относительной прочности связей в данной жидкости: для их разрыва и перевода молекул в паровую фазу приходится затрачивать сравнительно большую работу.

Действительно, наименьшим поверхностным натяжением обладают сжиженные газы с очень низкой температурой кипения: у жидкого азота (температура кипения — 196°С) $\sigma = 8 \text{ эрг/см}^2$, у жидкого водорода (при — 259°С) $\sigma = 3 \text{ эрг/см}^2$, у жидкого гелия при — 269°С (всего на 4° выше абсолютного нуля) поверхностное натяжение меньше 1 эрг/см^2 .

В органических жидкостях в основном преобладают слабые молекулярные взаимодействия и поверхностные натяжения также невелики. Например, при комнатной температуре у бензола $\sigma = 26 \text{ эрг/см}^2$, у этилового спирта — 22, у эфира — 16 эрг/см^2 . У воды связи более прочные, соответственно и поверхностное натяжение выше: при 20°С оно равно $72,6 \text{ эрг/см}^2$. У расплавленных солей с ионным типом связи (NaCl , KBr) при температурах 800 — 900°С поверхностное натяжение составляет около 100 эрг/см^2 . У жидких металлов поверхностное натяжение достигает нескольких сотен и тысяч эрг/см^2 . Например, у ртути при комнатной температуре $\sigma = 470 \text{ эрг/см}^2$, у жидкого никеля $\sigma = 1600$ — 1700 эрг/см^2 (никель плавится при 1452°С).

Еще нагляднее сопоставлять прочность связей не с температурой кипения, а с теплотой испарения жидкостей. При этом

открывается возможность сделать приближенную количественную оценку поверхностного натяжения в зависимости от ряда свойств жидкости. Схема расчета такова.

Термодинамическое равновесие, как известно, вовсе не означает, что молекулы жидкости неподвижно застыли на одних и тех же местах. Напротив, все время происходит интенсивное тепловое движение молекул. Отдельные молекулы, приобретая за счет столкновения со своими соседями значительную кинетическую энергию, могут «выскакивать» на поверхность, а наиболее энергичные из них отрываются от поверхности и переходят в газовую фазу — испаряются. Следовательно, работа w_s перевода молекулы из объема жидкости на поверхность составляет некоторую долю работы w_v , которую нужно затратить на испарение одной молекулы. В 1886 г. Стефан показал, что у ряда жидкостей работа перевода молекул на поверхность составляет примерно половину работы испарения, т. е. $w_s \approx \frac{1}{2} w_v$.

Выразим теперь значения работ w_s и w_v через макроскопические характеристики жидкости. Удельная свободная поверхностная энергия $\sigma = N_s w_s$, где N_s — число молекул на 1 см^2 поверхности. Как показано выше, $N_s = (N\delta/M)^{2/3}$. Поскольку $w_s = \frac{1}{2} w_v$, получим:

$$\sigma = \frac{w_v}{2} (N\delta/M)^{2/3}. \quad (1)$$

Теплоту испарения Q_v обычно выражают в калориях и относят к одному грамм-молю вещества. Чтобы найти работу испарения w_v одной молекулы в единицах CGS, теплоту испарения нужно выразить в эргах. Так как $1 \text{ кал} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, $w_v = 4,18 \cdot 10^7 Q_v/N$. Подставив выражение для работы w_v в уравнение (1), получим

$$\sigma = \frac{4,18 \cdot 10^7 \cdot Q_v}{2N} (N\delta/M)^{2/3}. \quad (2)$$

Рассчитаем с помощью этого уравнения поверхностное натяжение ртути. У ртути $\delta = 13,6 \text{ г/см}^3$, $M = 200 \text{ г/моль}$, $Q_v = 14200 \text{ кал/моль}$. Подставляя эти значения в уравнение (2), получим $\sigma = 580 \text{ эрг/см}^2$, что примерно на 25% выше экспериментального значения 470 эрг/см^2 .

Формула (2) была предложена Стефаном на основании указанных простых модельных представлений еще в 1886 г. Естественно, что за прошедшее время были предложены гораздо более точные методы расчета поверхностного натяжения жидкостей различной природы. В частности, для жидких металлов проф. С. Н. Задумкин развил в последние годы теорию, которая позволяет учесть влияние большинства существенных факторов (в том числе и квантовомеханических эффектов) и дает в ряде случаев

близкое совпадение рассчитанных величин с экспериментальными значениями.

Следует также отметить, что наряду с теоретическими уравнениями для расчета поверхностного натяжения предлагались и различные эмпирические соотношения. Например, для некоторых жидких металлов (натрия, олова, свинца, серебра, меди, калия) удовлетворительно выполняется формула, предложенная в 1951 г. проф. Л. Л. Куниным: $\sigma = 444,5 \frac{\Psi}{R^2} - 110 \text{ эрг/см}^2$,

где Ψ — работа выхода электрона, R — радиус атома металла. Недавно доктор химических наук В. Б. Лазарев экспериментально показал, что измерение работы выхода электрона позволяет с очень высокой точностью судить о поверхностном натяжении металлов, что открывает большие перспективы для исследования поверхностных свойств металлических систем.

СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В явлении смачивания наряду с жидкостью участвует и твердое тело. Поверхностные свойства твердых тел оказывают на смачивание не менее важное влияние, чем свойства жидкостей. Основной энергетической характеристикой поверхностного слоя твердых тел является удельная свободная поверхностная энергия, равная работе обратимого изотермического процесса образования единицы новой поверхности. Как и у жидкостей, наличие избытка свободной поверхностной энергии обусловлено в конечном счете одной и той же причиной — нескомпенсированностью связей молекул (ионов, атомов), находящихся на границе с другой фазой. Эта общность приводит к тому, что многие закономерности, указанные при анализе энергетического состояния поверхностного слоя жидкостей, справедливы и для твердых поверхностей. Так, удельная свободная поверхностная энергия в обоих случаях тем больше, чем прочнее силы сцепления. Поэтому у молекулярных кристаллов, которые плавятся при сравнительно невысоких температурах, удельная свободная поверхностная энергия мала (единицы и десятки эрг/см^2), а у тугоплавких металлов и алмаза — велика (тысячи эрг/см^2). Как и у жидкостей, удельная свободная поверхностная энергия твердых тел при нагревании убывает. Однако наряду с перечисленными общими чертами между свободными поверхностными энергиями жидкостей и твердых тел есть много принципиально важных различий. Большинство из них обусловлено тем, что строение поверхности твердых тел несравненно сложнее.

Прежде всего свойства жидкостей изотропны — они не зависят от места измерения. Если бы мы имели прибор, позволяющий производить локальные измерения удельной свободной по-

верхностной энергии жидкостей на очень малых участках какой-либо поверхности, полученные значения были бы одинаковыми независимо от места измерения, поскольку поверхность жидкости энергетически однородна.

В твердых кристаллических телах ситуация совершенно иная. Свойства поверхности кристаллов, в том числе и удельная свобод-

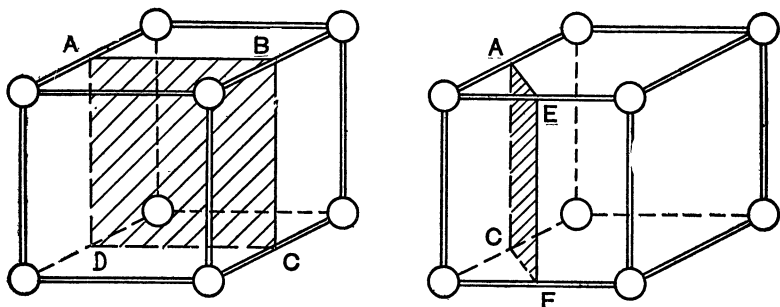


Рис. 4. Удельные свободные поверхностные энергии различных граней кристалла неодинаковы.

ная поверхностная энергия, для различных кристаллографических граней неодинаковы.

Действительно, удельная свободная поверхностная энергия приблизительно равна произведению числа связей, приходящихся на единицу поверхности, на работу, которую нужно свершить для разрыва отдельной связи. Сравним с этой точки зрения удельные свободные поверхностные энергии различных кристаллических граней.

Возьмем для примера кристалл с простой кубической решеткой (рис. 4). Сделаем разрез по плоскости $ABCD$ (точки A , B , C и D лежат посередине ребер куба). Для этого нужно разорвать четыре связи. Поскольку расстояния между узлами решетки одинаковы, прочность всех этих связей одинакова. После разреза образуется новая поверхность, площадь которой равна $2a^2$ (a — длина ребра кубической ячейки).

Возьмем такой же кристалл, но разрез сделаем по другому — по плоскости $AEFC$ (точки E и F также находятся на середине соответствующих ребер). Число разорванных связей, как и в первом случае, равно четырем. Расстояния между взаимодействующими частицами не изменились, значит, и прочность отдельных связей такая же, как и при разрезе по плоскости $ABCD$. Однако площадь новой поверхности, образующейся в результате разреза, стала меньше: легко показать, что площадь квадрата $ABCD$ в $\sqrt{2}$ раз больше, чем площадь прямоугольника $AEFC$. Соответственно, и работа, которую нужно затратить, чтобы образовать 1 см^2 новой поверхности, при разрезе кристалла по плоскости $ABCD$ будет в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем при разрезе

по плоскости $AEFC$. Значит, в итоге плоскость $ABCD$ и параллельные ей грани кристалла будут иметь удельную свободную поверхностную энергию в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем плоскость $AEFC$ и параллельные ей грани.

Вместе с тем даже в пределах одной грани удельная свободная поверхностная энергия химически чистого вещества не остается постоянной. Дело в том, что грани кристаллов представляются зеркально гладкими лишь при осмотре невооруженным глазом. Применение таких современных методов исследования, как электронная и автоионная микроскопия с разрешением до нескольких ангстрем показало, что на атомно-молекулярном уровне реальная кристаллическая поверхность вовсе не является гладкой. На самом деле на ней имеется множество разнообразных ступеней, впадин, изломов.

Еще сложнее строение поверхности в поликристаллах. Поликристаллы состоят из огромного числа хаотически ориентированных мелких монокристалликов (их часто называют в таких случаях зернами). На наружную поверхность твердого тела могут выходить самые разнообразные кристаллографические грани — и с малыми, и с большими, и с промежуточными значениями удельной свободной поверхностной энергии. Размеры зерен обычно составляют несколько десятков микрон ($1 \text{ мк} = 10^{-4} \text{ см}$), т. е. на 1 см^2 наружной поверхности выходят грани нескольких сотен тысяч зерен. Совершенно очевидно, что при этих условиях значение свободной поверхностной энергии, отнесенное к 1 см^2 , представляет заведомо некую усредненную условную характеристику.

Изучение поверхностных свойств твердых тел затрудняется не только влиянием кристаллической структуры. Не менее важную роль играет то обстоятельство, что поверхность поликристалла даже после тщательной полировки представляет сложное хаотическое чередование впадин и выступов, глубина и высота, которых составляют по крайней мере доли микрона. Таким образом, и в этом отношении поверхность твердого тела гораздо сложнее, чем поверхность жидкостей, — она обладает причудливым микрорельефом, который при соответствующем увеличении напоминал бы горный пейзаж с многочисленными вершинами, холмами, долинами, ущельями, плато.

Есть, наконец, еще одна — третья — группа факторов, осложняющих определение свободной поверхностной энергии твердых тел. Многие свойства твердой поверхности зависят не только от химической природы вещества, не только от кристаллографической ориентировки зерен, выходящих на поверхность, и микрорельефа, но и от способа получения этой поверхности. Любая механическая обработка (резание, шлифование, полировка) искажает структуру приповерхностного слоя на глубину до нескольких микрон. Материал вблизи поверхности как бы «запоминает» испытанные им механические воздействия. После окон-

чения механической обработки в поверхностном слое еще длительное время могут сохраняться остаточные напряжения, в особенности при температурах намного ниже точки плавления. В результате избыточная энергия приповерхностного слоя твердого тела определяется уже не только нескомпенсированностью связей молекул одного лишь наружного слоя, но и ряда других слоев, находящихся вблизи поверхности. Конечно, такое состояние не является термодинамически равновесным. Для обеспечения равновесия необходимо провести длительный нагрев (отжиг) при достаточно высокой температуре и снять остаточные напряжения. Однако практически не всегда удается гарантировать, что термодинамическое равновесие установилось полностью, а из-за этого могут возникнуть значительные ошибки в оценке удельной свободной поверхностной энергии.

Все перечисленные выше особенности реальной твердой поверхности по сравнению с поверхностью жидкостей обусловлены в конечном счете одной причиной. В жидкостях молекулы обладают большой подвижностью и принимают интенсивное участие в тепловом движении. В твердых телах процессы теплового (диффузионного) перемещения молекул, атомов, ионов протекают гораздо медленнее.

Это различие подвижностей сказывается также в том, что стремление к уменьшению поверхности, которое столь ярко и наглядно проявляется у жидкостей, у твердых тел практически совершенно незаметно и при температурах, достаточно далеких от точки плавления, они сохраняют приданную им форму неограниченно долгое время. Только при температурах, близких к температуре плавления, диффузионные процессы протекают в твердых телах настолько быстро, чтобы стремление к минимуму свободной поверхностной энергии было реализовано. Характерны в этом отношении следующие наблюдения.

Если на поверхности кристалла сделать царапину, а затем нагреть образец до достаточно высокой температуры, канавка постепенно исчезает, «залечивается». Другой пример. Если две крупинки кристаллического вещества, например, какой-нибудь соли, соприкоснулись друг с другом, они при нагреве срастутся в одну крупную частицу, так как при этом поверхность уменьшится и соответственно уменьшится свободная поверхностная энергия (этот процесс спекания твердых частиц имеет большое значение в порошковой металлургии).

При низких температурах влияние свободной поверхностной энергии проявляется более отчетливо в процессах, связанных не с уменьшением, а с увеличением поверхности. Очень показателен в этом отношении рост кристаллов из пересыщенного раствора. Если принять необходимые меры предосторожности, выращиваемый кристалл принимает такую огранку, чтобы его поверхностная свободная энергия была минимальна. В отличие от жидкостей наименьшая свободная поверхностная энергия кристаллов

не обязательно соответствует минимальному значению наружной поверхности. Из-за анизотропии кристаллу может оказаться выгоднее иметь большие по площади грани с малой удельной свободной поверхностной энергией, чем грани с меньшей поверхностью, но с высокой энергией. В связи с этим, как показал проф. Я. Е. Гегузин, поверхность кристалла в условиях термодинамического равновесия на границе с насыщенным паром самопроизвольно покрывается системой ребристых ступеней — это выходят грани с небольшой удельной поверхностной энергией. В результате возникает так называемая естественная шероховатость твердой поверхности — еще одна усложняющая причина для измерения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел.

Экспериментальное измерение удельной свободной поверхностной энергии кристаллов затруднено не только сложной и неоднородной структурой и геометрией твердой поверхности. Чтобы иметь право приравнять работу, затраченную на образование новой поверхности, и приращение свободной поверхностной энергии кристалла, необходимо обеспечить условия обратимости и изотермичности процесса. Между тем любое механическое воздействие сопряжено с необратимыми последствиями, так как всякому разрушению предшествует пластическая деформация тела. Развитие трещин при хрупком разрушении происходит со скоростями в сотни и тысячи м/сек , тогда как обратимый процесс по определению должен совершаться бесконечно медленно. Наконец, механические способы создания новой поверхности неизбежно связаны со значительным искажением приповерхностного слоя, поэтому работа разрушения, особенно пластичных тел, может на два-три порядка превышать истинное значение удельной свободной поверхностной энергии.

Перечисленные трудности привели к тому, что вплоть до недавнего времени в научной литературе практически не было достаточно надежных экспериментальных данных о величине удельной свободной поверхностной энергии большинства твердых тел. Различия между данными, полученными разными методами, были в ряде случаев непомерно велики. По существу, все теоретические уравнения и расчеты, в которых фигурировала удельная свободная поверхностная энергия, повисали в воздухе, так как их нельзя было подвергнуть экспериментальной проверке. Такая ситуация, разумеется, крайне затрудняла проведение исследований в области поверхностных явлений, в том числе и явления смачивания. Достаточно сказать, что одно из основных уравнений смачивания (уравнение краевого угла, которое будет рассмотрено ниже) еще в 1957 г., т. е. через полтора десятилетия после того, как оно было выведено Т. Юнгом, оспаривалось многими учеными. Трудно привести другой пример столь длительного отставания эксперимента от теории, да еще в одной из актуальнейших областей науки. Все это лишний раз подчеркивает, ка-

кие большие трудности связаны с измерением свободной поверхностной энергии твердых тел.

Только недавно были предложены и развиты достаточно надежные и точные измерительные методы. Один из них — так называемый метод «нулевой ползучести». Идея этого метода сходна с измерением поверхностной энергии жидкой пленки, находящейся на проволоочной рамке с подвижной перекладиной.

Тонкая фольга очень чистого металла помещается в тонкостенный кожух из того же металла. Кожух заполняется химически чистым инертным газом, обычно аргоном или гелием. При такой постановке опыта обеспечивается термодинамическое равновесие поверхности твердого тела с насыщенным паром. Далее кожух вместе с фольгой нагревают до достаточно высокой температуры — на несколько десятков градусов ниже точки плавления.

В «предплавильной» области металлы обладают свойством ползучести — под действием небольших нагрузок они могут постепенно удлиняться. Если же груз, привешенный к фольге, слишком мал, образец, напротив, будет стремиться сократиться в размерах, так как уменьшение свободной поверхностной энергии превышает увеличение потенциальной энергии поднимаемого грузика. Таким образом можно определить вес груза, при котором достигается равновесие, и рассчитать удельную свободную поверхностную энергию металла.

Принципиально важное достоинство метода «нулевой ползучести» заключается в том, что измерение производится в условиях равновесия, поэтому исключаются все погрешности, связанные с необратимым характером процессов образования поверхности твердого тела. С помощью этого метода были измерены удельные свободные поверхностные энергии многих твердых металлов. Эти измерения позволили проверить многие теоретические выводы. В частности, подтвердилось, что у тугоплавких металлов удельная свободная поверхностная энергия велика (например, у вольфрама она равна 2900 эрг/см^2), а у легкоплавких — сравнительно низка (685 эрг/см^2 у олова). Для многих металлов достаточно точно выполняется пропорциональная связь между свободной поверхностной энергией и теплотой сублимации.

Наряду с развитием экспериментальных методов в последние годы выполнено также много теоретических расчетов удельной свободной поверхностной энергии различных твердых тел. Так, проф. Б. Я. Пинес развил теорию, основанную на учете сил взаимодействия между ближайшими соседями в кристаллической решетке (так называемое локально-конфигурационное приближение — в нем не рассматривается взаимодействие с более далекими атомами или ионами). Проф. С. Н. Задумкин обосновал квантовомеханическую теорию расчета удельной свободной поверхностной энергии твердых металлов. Эти методы сейчас широко применяются для анализа различных поверхностных явлений.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СМАЧИВАНИЯ

При обсуждении результатов опыта с погружением стеклянной палочки в воду был сделан вывод: для смачивания необходимо, чтобы силы молекулярного притяжения жидкости к твердой поверхности были больше сил сцепления между молекулами самой смачивающей жидкости. Прямой расчет этих сил очень сложен, поэтому для определения условий смачивания сопоставляют не силы молекулярного взаимодействия, а удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела трех фаз (жидкости, твердого тела и окружающей среды).

Рассмотрим случай, когда капля жидкости нанесена на плоскую твердую поверхность. Сравним два состояния системы — начальное, когда капля только прикоснулась к поверхности пластины и смоченная площадь практически равна нулю, и конечное, когда капля приобрела характерную форму

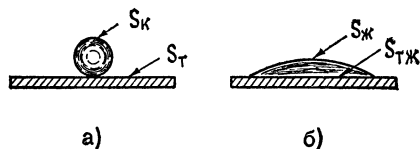


Рис. 5. Форма капли смачивающей жидкости в начальный момент контакта с твердой поверхностью (а) и после смачивания (б).

плосковыпуклой линзы (рис. 5). Изменение поверхности и формы капли произошло самопроизвольно, без затраты работы извне. В соответствии со вторым законом термодинамики это означает, что процесс совершался за счет уменьшения свободной энергии системы (в данном случае — свободной поверхностной энергии) в целом.

Пусть до соприкосновения с подложкой капля имела поверхность S_k и поверхность пластины равна S_T ; в конечном состоянии площадь соприкосновения капли со средой обозначим $S_ж$ и площадь контакта между жидкостью и твердым телом $S_{ТЖ}$. Обозначим удельную свободную поверхностную энергию на границе твердое тело — среда σ_T , на границе жидкость — среда $\sigma_ж$ и на межфазной границе твердое тело — жидкость $\sigma_{ТЖ}$. Тогда в начальный момент общая свободная поверхностная энергия $E_1 = S_k \sigma_ж + S_T \sigma_T$, а в конечном состоянии $E_2 = S_ж \sigma_ж + S_{ТЖ} \sigma_{ТЖ} + (S_T - S_{ТЖ}) \sigma_T$. Необходимое условие самопроизвольного протекания процесса состоит в выполнении неравенства $E_2 < E_1$. Подставив значения E_1 и E_2 и сделав простые алгебраические преобразования, получим следующее условие:

$$\frac{\sigma_T - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_ж} > \frac{S_ж - S_k}{S_{ТЖ}}. \quad (3)$$

Знак левой части этого неравенства зависит только от природы контактирующих фаз. Если состав этих фаз такой, что $\sigma_T > \sigma_{ТЖ}$, левая часть неравенства положительна. Это значит, что процесс

изменения поверхности и формы капли может совершаться самопроизвольно и в тех случаях, когда положительна и правая часть, лишь бы по абсолютной величине она была меньше левой. Следовательно, такой процесс может до определенного момента сопровождаться увеличением поверхности соприкосновения жидкости с средой ($S_{ж} > S_{к}$). Очевидно, что одновременно будет происходить и увеличение площади $S_{тж}$ контакта жидкости с твердой поверхностью. Таким образом, если выполняется неравенство поверхностных натяжений $\sigma_t > \sigma_{тж}$, смачивание термодинамически возможно.

Рассмотрим другой возможный случай, когда свойства граничащих фаз таковы, что $\sigma_t < \sigma_{тж}$. Тогда левая часть неравенства (3) отрицательна, и оно может быть выполнено лишь при том условии, что и правая его часть тоже отрицательна. Это возможно, если $S_{ж} < S_{к}$, и означает, что самопроизвольно протекающий процесс не может привести к увеличению площади соприкосновения жидкости с окружающей средой и соответственно — площади контакта с твердым телом. Иначе говоря, смачивание в этих условиях термодинамически невозможно.

Таким образом, необходимое термодинамическое условие смачивания состоит в том, чтобы удельная свободная поверхностная энергия твердого тела на границе со средой (σ_t) была больше, чем на границе с жидкостью ($\sigma_{тж}$). Практическое использование этого условия во многих случаях затруднено или неосуществимо из-за отсутствия достаточно надежных экспериментальных или теоретических данных о величине удельной свободной поверхностной энергии твердых тел на границе с различными жидкостями. Определенный недостаток соотношения (3) состоит также в том, что в нем не отражены в явном виде взаимодействие жидкости с твердой поверхностью и сцепление между молекулами жидкости. В связи с этим для определения условий смачивания пользуются еще одним критерием.

Для характеристики сил сцепления между двумя разными веществами французский ученый Дюпре ввел в 1869 г. понятие о работе адгезии W_a (*adhesion* означает «прилипание»). Работа адгезии по определению равна работе изотермического процесса отделения одного вещества от другого в расчете на 1 см^2 поверхности, по которой они соприкасались. Пусть $S_{тж}$ — площадь контакта жидкости с твердым телом. При отделении образуются две новые поверхности: одна из них — это поверхность твердого тела с удельной поверхностной энергией σ_t , другая — поверхность жидкости с удельной поверхностной энергией $\sigma_{ж}$. До отделения удельная свободная поверхностная энергия границы раздела составляла $\sigma_{тж}$. Работу, затраченную на отделение жидкости от твердой подложки, обозначим W . Тогда по закону сохранения энергии имеем равенство $(\sigma_t + \sigma_{ж}) S_{тж} = \sigma_{тж} S_{тж} + W$, откуда работа адгезии $W_a = W / S_{тж} = \sigma_t + \sigma_{ж} - \sigma_{тж}$. Очевидно, что работа адгезии тем больше, чем сильнее молекулярное притяже-

ние жидкости к твердой поверхности, т. е. чем лучше смачивание.

Используя выражение для работы адгезии, условие смачивания (1) можно записать в виде

$$W_a - \sigma_{ж} > 0. \quad (4)$$

По предложению американского физико-химика Харкинса работу, нужную для разрыва столба жидкости с поперечным сечением 1 см^2 , называют работой когезии (когезия — сцепление между молекулами одного вещества). Поскольку при таком разрыве образуются две новые поверхности с удельной поверхностной энергией $\sigma_{ж}$, работа когезии $W_k = 2\sigma_{ж}$, откуда $\sigma_{ж} = 1/2 W_k$. Подставив выражение для поверхностного натяжения жидкости в неравенство (4), получим условие смачивания в следующей форме:

$$W_a - \frac{1}{2} W_k > 0. \quad (5)$$

Соотношения (4) и (5) показывают особенно наглядно, какую большую роль в явлении смачивания играет взаимодействие между жидкостью и твердой поверхностью. Чрезвычайно эффективным и убедительным подтверждением определяющей роли этого взаимодействия является следующий опыт: летчик-космонавт СССР П. Р. Попович наблюдал, как ведет себя смачивающая жидкость в условиях невесомости. Сферическая стеклянная колба была до середины заполнена водой. Во время орбитального полета космического корабля вода приняла форму полой сферической оболочки, внутри которой разместился воздух. Очевидно, что при этом площадь соприкосновения воды с воздухом увеличилась, свободная поверхностная энергия раздела этих фаз возросла. Важнее, однако, что вдвое уменьшилась площадь контакта воды со стеклом. В результате общий запас свободной поверхностной энергии уменьшился. Метод расчета формы поверхности смачивающей и несмачивающей жидкости в условиях невесомости разработан академиком В. В. Шулейкиным.

КРАЕВОЙ УГОЛ — МЕРА СМАЧИВАНИЯ

Для изучения смачивания, как и всякого другого явления, необходимы количественные измерения и расчеты. Чтобы сравнивать смачивание в различных системах и исследовать влияние разнообразных физико-химических факторов, нужно выбрать такую величину, которая могла бы служить хорошей «меркой» смачивания, т. е. несли бы достаточно полную и объективную информацию о характере смачивания. Поскольку в смачивании участвуют одновременно три фазы, заведомо ясно, что смачивание в целом нельзя описать сколько-нибудь удовлетворительно, если привлекать для этой цели какое-нибудь физическое или хи-

мическое свойство только одной из этих фаз. Казалось бы, в качестве такой характерной величины можно выбрать удельную свободную поверхностную энергию на границе жидкости и твердого тела, так как она отражает в известной степени интенсивность взаимодействия между ними. Однако при обсуждении термодинамических условий смачивания было выяснено, что эта величина также недостаточна для характеристики смачивания. Действительно, при одном и том же значении $\sigma_{тж}$, но при разных значениях σ_t могут быть качественно различные случаи — смачивание при $\sigma_t > \sigma_{тж}$ и несмачивание при $\sigma_t < \sigma_{тж}$.

Параметром, зависящим от свойств всех трех фаз, является работа адгезии W_a . Однако определив экспериментально значение работы адгезии, еще нельзя однозначно ответить на вопрос — будет ли происходить смачивание в данной системе или

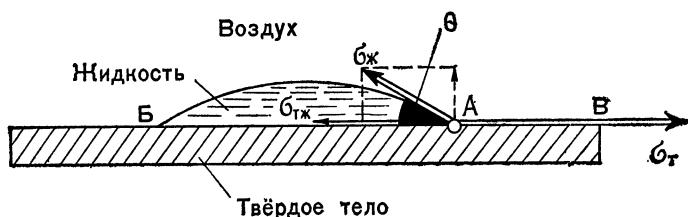


Рис. 6. Величина краевого угла определяется соотношением между удельными свободными поверхностными энергиями δ_t , $\delta_{тж}$ и $\delta_ж$ на трех границах: твердое тело — среда, твердое тело — жидкость и жидкость — среда.

нет. В самом деле, как показывает соотношение (4), при одинаковой работе адгезии, но разных поверхностных натяжениях жидкости может наблюдаться и смачивание и несмачивание.

Универсальной количественной характеристикой смачивания является так называемый краевой угол. Чтобы объяснить физический смысл краевого угла, рассмотрим следующий простой пример.

Возьмем алюминиевую пластинку, тщательно обезжирим ее поверхность и нанесем небольшую каплю воды. На воздухе алюминий покрыт пленкой окисла, который хорошо смачивается водой. Если поставить пластинку горизонтально на уровне глаз и посмотреть на нее сбоку, видно, что капля приобрела форму симметричной плоско-выпуклой линзы. Поверхность жидкости на границе с пластиной — плоская, а на границе с воздухом — выпуклая (рис. 6). Замкнутая линия, ограничивающая поверхность раздела твердого тела и капли, называется периметром смачивания. Проведем в какой-либо точке периметра смачивания, например в точке А, касательную к поверхности пластины и называется краевым углом (рис. 6). Чтобы избежать неопределенности, краевой угол всегда отсчитывают в одну сторону — от касатель-

ной в сторону жидкости. Иными словами, второй луч краевого угла проходит по границе твердого тела с жидкостью (линия AB), а не с окружающей средой (AB).

В рассмотренном примере контакта воды с поверхностью окисла алюминия краевой угол острый ($\theta=60-65^\circ$). Иная картина наблюдается при нанесении на такую же поверхность капли ртути — она приобретает форму чечевицы. В данном случае краевой угол тупой.

Определим условия, при которых форма капли на горизонтальной твердой поверхности становится равновесной. Для этой цели можно применить два способа. Первый способ — энергетический — основан на использовании общего положения термодинамики о том, что состоянию равновесия соответствует минимальное значение свободной энергии системы. В случае смачивания в энергетический баланс обычно входят только поверхностные энергии, так как изменением потенциальной энергии капли в связи с понижением центра тяжести в большинстве случаев можно пренебречь. Свободная поверхностная энергия системы складывается из энергии трех межфазных границ: твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и жидкость — газ. Для расчета формы капли, соответствующей минимуму общей свободной поверхностной энергии, необходимо знать не только удельные свободные поверхностные энергии на всех трех межфазных границах, но и площади соприкосновения фаз. Поверхность твердого тела в первом приближении можно считать плоской, поэтому расчет двух площадей соприкосновения (твердое тело — газ и твердое тело — жидкость) не представляет затруднений. Поверхность жидкости не является плоской, поэтому рассчитать ее площадь сложнее. Из-за этого составление энергетического баланса и нахождение условий минимальности свободной поверхностной энергии представляют в целом хотя и вполне разрешимую, но все же достаточно трудоемкую задачу.

Для определения условий равновесия гораздо проще второй способ расчета, основанный на том, что поверхностные натяжения на границах фаз, участвующих в смачивании, можно формально рассматривать как силы, отнесенные к единице периметра смачивания (возможность силовой трактовки поверхностного натяжения мы уже обсуждали).

В любой точке периметра смачивания, например в точке A на рис. 6, приложены три силы: поверхностное натяжение σ_t на границе твердой поверхности со средой, поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$ на границе твердого тела с жидкостью и поверхностное натяжение $\sigma_{ж}$ на границе жидкости со средой. При равновесии все три силы должны уравниваться. Разложим по правилу параллелограмма силу $\sigma_{ж}$ на две составляющих. Вертикальная составляющая равна $\sigma_{ж}\sin\theta$ и уравнивается сопротивлением твердой поверхности. Горизонтальная составляющая $\sigma_{ж}\cos\theta$

действует вдоль поверхности твердого тела. При равновесии $\sigma_{\tau} = \sigma_{\tau\kappa} + \sigma_{\kappa} \cos \theta$. Отсюда определяется величина косинуса краевого угла:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\tau} - \sigma_{\tau\kappa}}{\sigma_{\kappa}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что краевой угол зависит только от природы трех контактирующих фаз.

Выше отмечалось, что для смачивания необходимо выполнение условия $\sigma_{\tau} > \sigma_{\tau\kappa}$. Из уравнения (6) следует, что при $\sigma_{\tau} > \sigma_{\tau\kappa}$ значения косинуса краевого угла положительны, т. е. при смачивании краевые углы острые ($0^\circ < \theta < 90^\circ$). Напротив, жидкость не смачивает данную твердую поверхность, если $\sigma_{\tau} < \sigma_{\tau\kappa}$, при этом $\cos \theta < 0$ и соответствующие краевые углы тупые ($90^\circ < \theta < 180^\circ$). Таким образом, измерив краевой угол, можно установить характер взаимодействия между жидкостью и твердым телом и точно ответить на вопрос — есть ли смачивание в данной системе и при данных условиях или же смачивание отсутствует. Водоразделом между смачиванием и несмачиванием является краевой угол $\theta = 90^\circ$.

Уравнение, определяющее величину краевого угла, можно записать в несколько ином виде. Используя понятие работы адгезии $W_a = \sigma_{\tau} + \sigma_{\kappa} - \sigma_{\tau\kappa}$ и заменив разность $(\sigma_{\tau} - \sigma_{\tau\kappa})$ на $(W_a - \sigma_{\kappa})$, получим:

$$\cos \theta = \frac{W_a - \sigma_{\kappa}}{\sigma_{\kappa}}. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет сделать следующие выводы. Чем сильнее притяжение жидкости к твердой поверхности по сравнению с притяжением молекул жидкости друг к другу (т. е. чем больше работа адгезии W_a по сравнению с поверхностным натяжением жидкости σ_{κ}), тем острее краевой угол. Напротив, чем больше поверхностное натяжение жидкости по сравнению с работой адгезии, тем больше краевой угол. Таким образом, величина краевого угла прямо связана с теми силами молекулярного взаимодействия, от которых зависит в конечном итоге смачивание. Именно поэтому краевой угол и представляет количественную характеристику смачивания.

Условия равновесия капли на твердой поверхности и величину краевого угла впервые определил английский физик Т. Юнг в 1805 г. Юнг совершенно не пользовался математическими выкладками. По словам Дж. Максвелла, «методы рассуждения Юнга всегда корректны и зачастую весьма изящны, но иногда они очень затруднительны для понимания из-за педантичного игнорирования математических символов» [цит. по статье *E. Orowan. Proc. Roy. Soc. London*, A. 316, 473 (1970)].

Возможно, что именно по этой причине работы Юнга были долгое время гораздо менее известны, чем математические иссле-

дования поверхностных явлений, одновременно проведенные Лапласом.

Для многих практически важных задач необходимо знать, какая жидкость лучше смачивает тот или иной твердый материал — вода или же углеводороды (гептан, бензол и т. п.). Чтобы получить ответ на этот вопрос, изучают так называемое избирательное смачивание. Исследуемую поверхность приводят в контакт сразу с двумя жидкостями — водой и каким-либо углеводородом (рис. 7). Далее измеряют краевой угол, образованный водой с поверхностью твердого тела. Если краевой угол оказывается острым, значит данный материал лучше смачивается водой. Такие материалы называются гидрофильными. К ним относятся, например, кварц, кальцит, многие окислы металлов. Материалы, на которых краевой угол воды при избирательном смачивании тупой, называются гидрофобными. Например, на парафине $\theta = 105^\circ$.

Краевой угол представляет весьма наглядную и удобную характеристику смачивания. Однако в ряде случаев воспользоваться этой характеристикой не удастся. Очевидно, что косинус не может быть больше единицы. Поэтому, когда имеет место неравенство $(\sigma_t - \sigma_{ж})/\sigma_{ж} > 1$, капля с равновесным краевым углом не может образоваться и жидкость растекается по твердой поверхности, покрывая ее тонким слоем. Такое поведение жидкости называется полным смачиванием или растеканием. Применяются также термины «неравновесное» или «кинетическое» смачивание (в отличие от «статического» или «равновесного» смачивания в системах, где устанавливается конечный равновесный краевой угол). Растекание наблюдается, например, в ряде случаев контакта жидких металлов с твердыми. Очевидно, что для описания систем, в которых происходит растекание, понятие краевого угла оказывается неприменимым и в этих случаях используются другие критерии, в частности скорость растекания (см. ниже).

Для измерения краевого угла применяют несколько методов. При исследовании прозрачных жидкостей удобен метод наклонной пластинки, предложенный английским ученым Адамом (1925 г.) и позднее усовершенствованный американцем Харкинсом (1940 г.). Пластина длиной несколько сантиметров помещается в зажим, позволяющий регулировать угол ее наклона к горизонту (рис. 8). Угол меняется до тех пор, пока поверхность

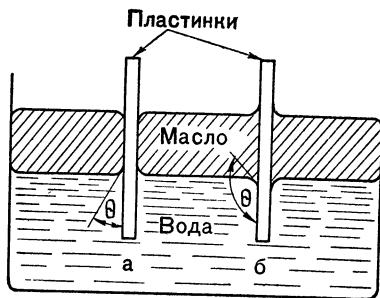


Рис. 7. Избирательное смачивание пластинки водой (а) и маслом (б).

жидкости не будет строго горизонтальной. Очевидно, это возможно лишь в тех случаях, когда угол наклона пластины к горизонту оказывается равным краевому углу.

Для непрозрачных жидкостей, в том числе жидких металлов, иногда применяют метод взвешивания пластинки. Суть метода заключается в следующем. В жидкость погружают тонкую пластинку шириной a . Вниз пластинку тянет поверхностное натяжение жидкости с результирующей силой $f = 2a\sigma \cos \theta$. Для уравнивания нужно приложить к пластинке силу f' , направленную вверх. Определив экспериментально значение f' и зная поверхностное натяжение жидкости, легко рассчитать краевой угол: $\cos \theta = f' / 2a\sigma$. Недостаток этого метода заключается в том, что далеко не всегда есть сведения о поверхностном натяжении жидкостей именно при той температуре, при которой измеряется

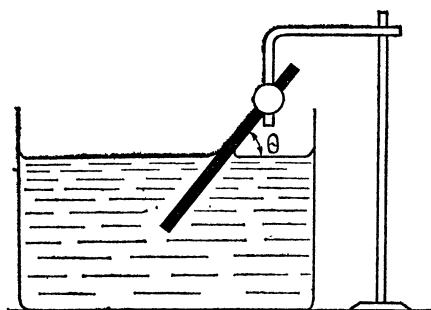


Рис. 8. Измерение краевого угла θ методом наклонной пластинки.

краевой угол, поэтому приходится проводить дополнительное измерение поверхностного натяжения.

Для измерения краевых углов жидких металлов и других веществ при высоких температурах наиболее пригоден так называемый метод покоящейся капли, позволяющий одновременно и независимо определять и поверхностное натяжение расплава. Метод состоит в том, что изучается форма капли жидкости, расположенной на горизонтальной поверхности. Капля фотографируется с увеличением в 5—6 раз, и уже на проекции проводят касательные к кривой, ограничивающей поверхность жидкости. При размере капель 5—10 мм такой способ позволяет определять краевые углы в интервале 20° — 160° с точностью $\pm 1^\circ$. Весьма совершенные установки, позволяющие с высокой точностью измерять краевые углы при контакте жидких металлов с различными материалами в глубоком вакууме или в атмосфере инертных газов, созданы под руководством академика Академии наук УССР В. Н. Еременко и доктора технических наук Ю. В. Найдича.

Теоретически величина краевого угла зависит только от природы веществ, участвующих в смачивании, т. е. от удельных свободных поверхностных энергий σ_t , $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{тж}$ на соответствующих границах раздела. Однако при экспериментальном измерении краевого угла необходимо учитывать и некоторые другие факторы. Так, величина краевого угла обычно зависит от того, как

он формируется — при натекании жидкости на твердую поверхность или же при оттекании. Напомним хорошо известный случай — стекание капли дождя по оконному стеклу. Краевой угол в нижней части капли (при натекании на стекло) заметно больше, чем вверху (при оттекании). Различие краевых углов при натекании и оттекании жидкости называется гистерезисом смачивания. Гистерезис зависит от скорости перемещения периметра смачивания, от структуры твердой поверхности и ряда других причин.

При измерении краевых углов необходимо также учитывать, что установление термодинамического равновесия происходит не мгновенно, а через некоторое время, зависящее от свойств контактирующих веществ. Период времени, в течение которого краевой угол продолжает изменяться, в ряде случаев может быть очень велик, в особенности при большой вязкости жидкости (таковы, например, многие полимеры). Поэтому преждевременное измерение краевого угла может привести к большой ошибке. Чтобы исключить эту ошибку, в ряде случаев изучают зависимость краевого угла от времени контакта. Для этой цели применяют киносъемку или фотосъемку.

При измерении краевых углов необходимо также учитывать, что реальная поверхность твердых тел — не плоская, а имеет весьма сложный микрорельеф. Даже после очень тщательной обработки, например электрохимической полировки, на поверхности все равно остаются многочисленные впадины и выступы в несколько десятых долей микрона. Эти неровности увеличивают фактическую поверхность твердого тела по сравнению с идеально гладкой поверхностью в K раз. Величина коэффициента шероховатости K определяется с помощью специальных приборов — микропрофилографов. В качестве примера на рис. 9 показана профилограмма поверхности поликристаллического цинка.

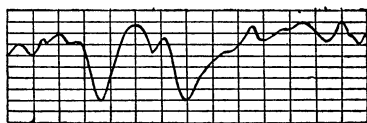


Рис. 9. Микропрофилограмма поверхности поликристаллического цинка после травления в азотной кислоте (увеличение по вертикали — 1000, по горизонтали — 100 раз).

Увеличение истинной поверхности твердого тела приводит к пропорциональному увеличению свободной поверхностной энергии. Поэтому при расчете краевого угла вместо поверхностных энергий σ_t и $\sigma_{тж}$, отнесенных к 1 см^2 , нужно подставлять увеличенные значения $K\sigma_t$ и $K\sigma_{тж}$. С учетом этой поправки краевой угол θ' на реальной твердой поверхности определяется соотношением

$$\cos \theta' = \frac{K\sigma_t - K\sigma_{тж}}{\sigma_{ж}} = K \frac{\sigma_t - \sigma_{тж}}{\sigma_{ж}} = K \cos \theta, \quad (8)$$

где θ — краевой угол на идеально гладкой твердой поверхности.

Уравнение (8), учитывающее шероховатость поверхности твердых тел, предложено Р. Венцелем в 1936 г. Строгий термодинамический вывод этого соотношения проведен членом-корреспондентом АН СССР Б. В. Дерягиным (1946 г.).

В некоторых случаях экспериментальные значения краевых углов не согласуются с теоретическим уравнением (8). Например, краевой угол ртути на полированной поверхности сапфира меньше, чем на шлифованной (т. е. более шероховатой). По-видимому, эти отклонения связаны с тем, что микровыступы могут при определенных условиях замедлять перемещение периметра смачивания, поэтому для установления равновесного значения краевого угла нужно более длительное время, чем на сравнительно гладкой поверхности. Иными словами, гистерезисные явления на шероховатой поверхности могут быть заметнее, чем на гладкой.

Большое практическое значение, например, в производстве металлокерамических изделий методом спекания в присутствии жидких металлов имеет смачивание пористых тел. В тех случаях, когда жидкость полностью смачивает стенки пор, для расчета краевого угла θ_n пользуются соотношением

$$\cos \theta_n = \alpha_1 \cos \theta_T + \alpha_2, \quad (9)$$

где α_1 — доля поверхности, приходящаяся на твердый материал, α_2 — доля поверхности, занятая порами, ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1$), θ_T — краевой угол жидкости на сплошном участке твердой поверхности.

Аналогичное уравнение применяется в тех случаях, когда поверхность твердого тела состоит из чередующихся небольших участков различной природы:

$$\cos \theta = \alpha_1 \cos \theta_1 + \alpha_2 \cos \theta_2, \quad (10)$$

где α_1 и α_2 — доли поверхности, приходящиеся на первый и второй материал, θ_1 и θ_2 — соответствующие краевые углы.

УПРАВЛЕНИЕ СМАЧИВАНИЕМ

Контакт жидкостей с твердыми телами происходит во многих природных и технических процессах. В одних случаях смачивание твердой поверхности необходимо для нормального протекания процесса, в других случаях смачивание играет вредную роль. Поэтому часто возникает необходимость в регулировании смачивания. Для этой цели применяют несколько способов.

Большое распространение получил способ, основанный на том, что поверхностные натяжения жидкостей и твердых тел могут сильно уменьшаться при добавлении определенных примесей — так называемых поверхностно-активных веществ (сокращенно — ПАВ). Например, при комнатной температуре повер-

хностное натяжение на границе чистой воды с воздухом составляет около 73 эрг/см^2 . Если растворить в воде немного гексилового спирта $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (несколько граммов на литр), поверхностное натяжение снизится примерно вдвое. Другой пример: при растворении в 1 л чистой ртути 2,5 г калия поверхностное натяжение на границе с воздухом снижается почти на 50 %.

Влияние ПАВ на поверхностное натяжение проще всего объяснить на примере водных растворов. Рассмотрим поведение молекул гексилового спирта в воде. Молекула спирта состоит из двух частей, которые резко различны по своим химическим свойствам. Одна часть — это неполярная углеводородная цепочка $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, другая — гидроксильная (полярная) группа — OH (подобные неоднородные молекулы называются дифильными).

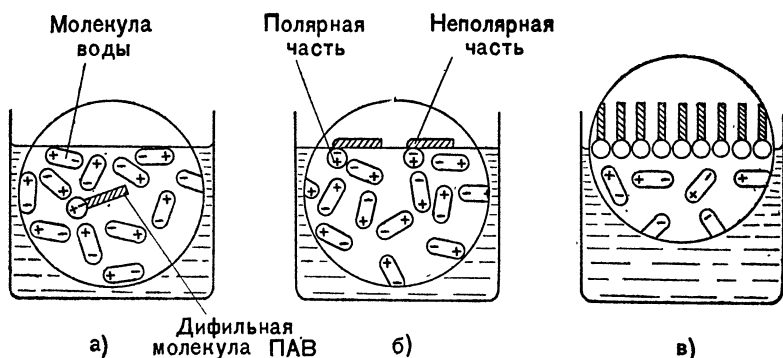


Рис. 10. Дифильные молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) в объеме воды (а) и на ее поверхности при малой концентрации ПАВ (б) и при достижении предельной адсорбции (в).

Чтобы такая молекула могла проникнуть в объем воды, необходимо разорвать связи между несколькими молекулами воды и раздвинуть их на некоторое расстояние (рис. 10, а). Ранее, до проникновения молекулы спирта, силы взаимодействия между молекулами воды в среднем были полностью компенсированы. Появление молекулы гексилового спирта меняет энергетический баланс. Часть молекулярных сил уже не будет компенсироваться полностью, так как углеводородная часть дифильной молекулы спирта взаимодействует с полярными молекулами воды гораздо слабее, чем молекулы воды друг с другом. Неполная компенсация сил взаимодействия приводит к тому, что молекулы воды стремятся как бы вытолкнуть «непрощеных гостей» — молекулы спирта — из своей среды на поверхность воды.

Попад на поверхность воды, молекула гексилового спирта может расположиться там «со всеми удобствами» (рис. 10, б). Гидроксильная группа — OH будет опущена в воду, а длинный

углеводородный «хвост» расположится вдоль поверхности раздела вода—воздух. Гидроксильная группа достаточно сильно взаимодействует с молекулами воды, хотя и несколько слабее, чем молекулы воды друг с другом. Углеводородная цепь, будучи ориентирована параллельно поверхности воды, также будет, хотя и в небольшой степени, компенсировать часть избыточных молекулярных сил, так как небольшое взаимодействие между водой и углеводородной цепью все же имеется. Таким образом, для размещения молекул спирта на поверхности уже не приходится преодолевать силы сцепления между молекулами воды. Поэтому для системы в целом энергетически выгоднее расположение дифильных молекул на поверхности жидкости, и переход молекул ПАВ из объема на поверхность может происходить самопроизвольно. В соответствии со вторым началом термодинамики такой процесс может происходить, если он сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии системы. В данном случае площадь поверхности контакта жидкости с воздухом остается неизменной. Следовательно, снижение общего запаса свободной поверхностной энергии может быть достигнуто только за счет уменьшения поверхностного натяжения воды на границе с воздухом в результате концентрирования на ней дифильных молекул ПАВ.

Избыток поверхностно-активного вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом называется адсорбцией и обычно измеряется в единицах моль/см^2 или г/см^2 . Адсорбцией называется также и сам процесс самопроизвольного концентрирования вещества на поверхности раздела фаз. Гиббс показал теоретически, что величина адсорбции возрастает с увеличением концентрации ПАВ в растворе. Когда все свободные участки поверхности раздела будут заняты молекулами ПАВ, достигается предельная адсорбция и формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой (рис. 10, в).

По предложению академика П. А. Ребиндера способность веществ снижать поверхностную энергию характеризуют величиной поверхностной активности G . При небольших концентрациях $G \approx (\sigma_0 - \sigma)/c$, где σ_0 и σ — поверхностные натяжения чистой жидкости и раствора с концентрацией c . Поверхностная активность зависит от природы растворяемого вещества. В пределах одного гомологического ряда (например, спиртов или органических кислот) поверхностная активность по отношению к воде закономерно возрастает с удлинением углеводородной части дифильной молекулы, так как при этом приходится рвать больше связей между молекулами воды для перевода молекулы ПАВ в объем. Соответственно увеличивается энергетический выигрыш при переходе молекулы из объема на поверхность. Согласно правилу Траубе (1891 г.), добавление каждой новой группы $-\text{CH}_2-$ увеличивает поверхностную активность членов гомологического ряда примерно в 3 раза. Поверхностная активность в гомологическом ря-

ду может возрастать лишь до определенных пределов. Дело в том, что, когда число углеводородных групп— CH_2 — станет слишком велико, вещество практически не может растворяться в достаточных концентрациях в воде и в других полярных растворах.

Для расчета поверхностного натяжения водных растворов ПАВ пользуются уравнением, которое на основании обширных экспериментальных исследований установил русский химик Б. Шишковский (1908 г.): $\sigma_0 - \sigma = B \ln \left(1 + \frac{c}{A} \right)$. Величина B является константой гомологического ряда ПАВ, величина A зависит от поверхностной активности вещества. Уравнение Шишковского применимо для гомологов, содержащих не более шести атомов углерода в молекуле ПАВ.

Поверхностное натяжение жидких металлов наиболее сильно могут снизить определенные металлические примеси. Для выбора поверхностно-активных металлов проф. В. К. Семенченко предложил использовать в качестве критерия величину обобщенного момента $m = eZ/r$, где e — заряд электрона, Z — валентность металла, r — эффективный радиус иона. По теории Семенченко поверхностно-активными являются такие вещества, у которых обобщенный момент меньше, чем у растворителя. Теория обобщенных моментов хорошо согласуется со многими экспериментальными данными, в частности, с измерениями поверхностных натяжений ртутных и оловянных растворов.

Другой путь определения поверхностной активности двухкомпонентных металлических системах развит в работах профессоров Б. Я. Пинеса, Я. Е. Гегузина, Е. Д. Щукина. В этих исследованиях показано, что адсорбция примеси и снижение поверхностного натяжения происходят обычно в таких системах, в которых теплота смещения положительна.

Правильный выбор металлических примесей, снижающих поверхностное натяжение жидких металлов, имеет важное значение для ряда отраслей техники. Например, в современных энергетических установках, в том числе использующих ядерное топливо, в качестве теплоносителей часто применяют не воду, а жидкие металлы. По многим теплофизическим свойствам удобным теплоносителем является жидкая ртуть. Однако при испытании первых экспериментальных установок, работавших на ртути, обнаружился серьезный недостаток. Ртуть плохо смачивала стальные стенки теплообменных аппаратов. Из-за этого пузырьки ртутного пара скользили вдоль стенок труб, скапливались и образовывали паровые «мешки», т. е. значительная часть труб была заполнена не жидкостью, а паром. В результате резко ухудшалась теплопередача от стенок к ртути и соответственно резко снижался коэффициент полезного действия всей установки. А. Н. Ложкин и А. А. Канаев предложили в 1946 г. для улучшения смачивания снижать поверхностное натяжение ртути, растворяя в

ней натрия, калий или магний. Действительно, применяя этот способ, удалось значительно улучшить условия теплопередачи.

Рассмотрим теперь некоторые способы управления смачиванием, связанные с изменением работы адгезии.

Большое распространение получили методы, основанные на том, что поверхность твердого тела заранее, еще до контакта с жидкостью, покрывается тонким слоем или пленкой специально подобранного вещества. По существу, при этом в соприкосновение с жидкостью приводится уже другое вещество, которое по своей природе может резко отличаться от материала подложки. Такая замена может привести к качественному изменению характера взаимодействия между жидкостью и твердым телом. Соответственно и величина краевого угла может изменяться в очень широких пределах. Например, чистое стекло очень хорошо смачивается водой, оно относится к числу гидрофильных материалов. Однако стеклянная пластинка, покрытая тончайшим слоем стеариновой кислоты, смачивается водой также плохо, как парафин, — краевой угол оказывается тупым. Подобная обработка твердой поверхности, в результате которой она перестает смачиваться водой, называется гидрофобизацией. Этот прием имеет важное практическое значение. Например, чтобы обеспечить водонепроницаемость текстильных тканей, их пропитывают специальными органическими веществами, которые плохо смачиваются водой.

При использовании метода нанесения покрытий необходимо выполнять два обязательных условия: пленка должна прочно сцепляться с твердым материалом и плохо растворяться в жидкости.

Другой способ изменения работы адгезии в известной мере диаметрально противоположен только что рассмотренному и состоит в обработке поверхностного слоя для удаления с нее различных поверхностных пленок и примесей. Влияние таких пленок особенно сильно ощущается при смачивании металлов. Свободная поверхностная энергия металлов очень велика — сотни и тысячи эрг/см^2 . Поэтому металлы жадно адсорбируют из окружающей среды те вещества, которые могут понизить их поверхностную энергию. По отношению ко многим металлам большой поверхностной активностью обладает кислород. Высокая адсорбционная способность металлов используется, например, для создания глубокого вакуума. В откачиваемой камере распыляют кусочек металла (так называемый геттер), который почти полностью поглощает оставшийся в камере газ.

Таким образом, поверхность твердых металлов очень часто загрязнена различными примесями, покрыта следами жира; в особенности большое влияние на смачивание оказывают окисные пленки.

Окисные пленки металлов — соединения с полярной или ионной связью. Поэтому они хорошо смачиваются водой или

органическими жидкостями с дифильными молекулами. Однако жидкие металлы, имеющие совершенно иной (металлический) характер связи, смачивают окисные пленки сравнительно плохо. Поэтому в таких важнейших процессах, как сварка и пайка, для обеспечения хорошего смачивания и надежного контакта соединяемых деталей необходимо избавиться от окисных пленок и получить чистую металлическую поверхность. Для этой цели применяют травление различными кислотами, используют определенные флюсы. Когда применение травителей и флюсов по каким-либо технологическим причинам невозможно, для удаления окисной пленки при пайке применяют инструменты, использующие ультразвуковые колебания.

Третий способ изменения работы адгезии основан на растворении в жидкости веществ, поверхностно-активных на границе жидкости с твердым телом. Очень часто одновременно происходит и снижение поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом. Рассмотрим, например, случай контакта воды с парафином. Парафин относится к гидрофобным материалам, и вода образует на нем тупой краевой угол. Отсутствие смачивания обусловлено тем, что полярные молекулы воды очень слабо взаимодействуют с углеводородными молекулами парафина, т.е. мала работа адгезии. Растворим в воде немного бутилового спирта C_4H_9OH . Дифильные молекулы спирта адсорбируются на границе воды с воздухом. В результате снижается поверхностное натяжение воды. Если бы больше никаких изменений в системе не произошло, уменьшение поверхностного натяжения жидкости в соответствии с уравнением краевого угла (6) привело бы к ухудшению смачивания: косинус краевого угла возрастает по абсолютному значению, но поскольку в данном случае он отрицателен, это соответствует еще большему «затуплению» краевого угла. В действительности растворение бутилового спирта в воде приводит к улучшению смачивания парафина. Происходит это потому, что молекулы спирта адсорбируются также на границе вода — парафин. Ориентировка молекул спирта на этой границе определяется правилом, предложенным академиком П. А. Ребиндером: молекулы третьего вещества на межфазной границе располагаются так, чтобы уменьшить разность полярностей между контактирующими фазами. Это означает, что полярные группы молекул спирта повернутся в сторону воды, а неполярные углеводородные цепочки — в сторону парафина. Появление таких ориентированных молекул резко меняет условия взаимодействия на межфазной границе. Когда доля поверхности раздела, занятая молекулами бутилового спирта, станет достаточно велика, взаимодействие между водой и полярными группами спирта будет преобладающим. В результате произойдет так называемая гидрофилизация — парафин будет смачиваться водой.

Подобное изменение межфазного поверхностного натяжения применяется, например, при опрыскивании растений дезинфи-

цирующими жидкостями. Поверхности листьев обычно бывают покрыты тончайшим слоем жира, который препятствует смачиванию их водой. Поэтому капли водного раствора будут плохо удерживаться листьями. Чтобы обеспечить хорошее смачивание, к дезинфицирующему раствору добавляют гидрофилизующие вещества.

Еще один способ изменения краевого угла основан на рассмотренном выше влиянии шероховатости. Напомним, что если жидкость смачивает твердую поверхность, краевой угол с увеличением шероховатости должен уменьшаться. Поэтому в тех случаях, когда желательно по возможности уменьшить краевой угол, например, при пайке, твердую поверхность предварительно подвергают какой-либо абразивной обработке — зачищают ее напильником или грубым наждаком.

Сравнительно недавно начали применять еще два способа улучшения смачивания. Один из них предложен академиком АН БССР Е. Г. Коноваловым и заключается в том, что течение смачивающей жидкости по капиллярам может быть значительно (в десятки раз) ускорено под действием ультразвуковых колебаний.

Другой способ основан на том, что поверхностное натяжение жидкостей зависит от величины электрического потенциала поверхности (так называемый электрокапиллярный эффект). Особенно сильно эта зависимость проявляется у жидких металлов, находящихся в среде электролита. Например, соответствующим изменением потенциала можно снизить поверхностное натяжение ртути примерно на 25%. В соответствии с уравнением краевого угла (6) такое снижение поверхностного натяжения жидкости может вызвать значительное улучшение смачивания. На основе этого метода А. И. Быховский существенно усовершенствовал технологию нескольких промышленных процессов, в которых важно обеспечить хорошее смачивание материала жидким металлом.

ОСОБЕННОСТИ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Необходимое термодинамическое условие смачивания поверхности твердых тел жидкостями, независимое от химической природы соприкасающихся фаз, определяет неравенство (4). Важнейшая специфическая особенность жидких металлов по сравнению с такими жидкостями, как вода, бензол, керосин и т. д., состоит в том, что поверхностное натяжение металлов $\sigma_{ж}$ обычно весьма велико. У легкоплавких металлов оно составляет несколько сот эрг/см^2 , у тугоплавких — несколько тысяч. Поэтому смачивание жидкими металлами термодинамически возможно только

в таких системах, в которых и работа адгезии W_a достаточно велика.

Работа адгезии определяется в конечном счете прочностью связи между молекулами (ионами, атомами) жидкости и твердого тела. Для оценки прочности этих связей целесообразно рассматривать два предельных случая взаимодействия: физическое и химическое. Физическое взаимодействие осуществляется сравнительно слабыми молекулярными силами. Энергия молекулярных связей невелика — она составляет от нескольких десятых до нескольких *ккал/моль*. Поэтому невелика и работа адгезии: в системах с преобладающим физическим взаимодействием она не превышает примерно 100 эрг/см^2 . Очевидно, что при столь небольших значениях работы адгезии смачивание возможно лишь в контакте с жидкостями, поверхностное натяжение которых мало — не более нескольких десятков эрг/см^2 . Таковы вещества с низкой температурой плавления.

Энергия химических связей, к которым условно можно отнести и металлические связи, составляет десятки, а в некоторых случаях — сотни *ккал/моль*. Соответственно значения работы адгезии в системах с химическим взаимодействием значительно больше, чем при физическом взаимодействии: они достигают нескольких сотен и тысяч эрг/см^2 . При таких высоких значениях работы адгезии жидкие металлы в принципе могут смачивать твердые поверхности.

Таким образом, принципиальная особенность смачивания жидкими металлами заключается прежде всего в том, что здесь большую роль приобретают различные химические и физико-химические процессы, происходящие на границе раздела фаз, — образование новых химических соединений, взаимное растворение. Это приводит к тому, что в ряде случаев условия контакта могут постепенно меняться. Поэтому иногда краевой угол в момент нанесения жидкого металла тупой, а через некоторое время он становится острым. Например, при нанесении жидкой меди, содержащей 2% хрома, на графит начальный краевой угол в вакууме при температуре 1250°C равен примерно 140° , а через час он становится меньше 40° .

Другая характерная особенность смачивания жидкими металлами (помимо влияния времени контакта) состоит в сильном влиянии температуры. Известно много случаев, когда при температуре ниже некоторого критического значения смачивания вообще нет, но при более высоких температурах достигается очень хорошее смачивание. Наличие такого своеобразного температурного «порога» смачивания связано с тем, что при низких температурах химические реакции на межфазной границе протекают слишком медленно.

Поскольку смачивание жидкими металлами так сильно зависит от протекания физико-химических и химических процессов, закономерности смачивания в значительной мере определяются

химической природой твердого тела. В связи с этим целесообразно рассмотреть несколько основных случаев.

Тугоплавкие окислы обычно плохо смачиваются такими жидкими металлами, как ртуть, свинец, железо. В то же время некоторые жидкие металлы — цирконий, титан, алюминий — смачивают окисленные поверхности очень хорошо. Академик АН УССР В. Н. Еременко и доктор технических наук Ю. В. Найдич установили на большом экспериментальном материале, что в системах жидкий металл — окисел важнейшую роль играет процесс взаимодействия расплава с кислородом окисла. Для смачивания необходимо, чтобы жидкий металл был более активен по отношению к кислороду, чем тот металл, который образует данный окисел. Тогда может пройти реакция восстановления окисла и произойти смачивание.

Другая важная группа — это взаимодействие жидких металлов с графитом и алмазом. Эти системы имеют важное прикладное значение. Алмазы, в том числе синтетические, применяются для изготовления различных инструментов — шлифовальных кругов, резцов, буров для бурения скважин и т. д. Для закрепления алмаза в инструменте часто применяют жидкометаллические припои. Контакт жидких металлов с графитом происходит в ядерных реакторах. Соответствующие жидкие металлы широко применяются и для пайки графита.

Графит и алмаз представляют, как известно, аллотропные модификации углерода. Интенсивное химическое взаимодействие с углеродом обнаруживают жидкие металлы, относящиеся к числу так называемых переходных металлов. Характерная особенность переходных металлов заключается в том, что внутренние *d*- или *f*-уровни в атомах этих металлов не полностью заполнены электронами. Поэтому переходные металлы обладают сравнительно более высокой химической активностью, чем непереходные металлы с полностью заполненными внутренними электронными уровнями. При взаимодействии переходных металлов с углеродом образуются химические соединения — карбиды, поэтому такие металлы называют также карбидообразующими.

Экспериментальные исследования показали, что многие переходные металлы — цирконий, титан, вольфрам, ванадий — действительно очень хорошо смачивают графит. Напротив, непереходные металлы (серебро, медь, олово, индий, галлий, свинец и др.) не смачивают поверхность графита и алмаза, образуя на них тупые краевые углы. Для обеспечения смачивания графита и алмаза непереходными жидкими металлами в них растворяют карбидообразующие элементы. Например, краевой угол жидкой меди на алмазе в вакууме при 1100°C равен 145° , а на графите в тех же условиях $\theta = 140^{\circ}$, т. е. в обоих случаях краевые углы тупые и смачивание отсутствует. Растворение в меди примерно

10% титана настолько улучшает смачивание, что происходит растекание расплава по поверхности графита и алмаза.

Следующий класс, весьма важный в научном и прикладном отношениях, представляют системы, в которых контактируют между собой жидкие и твердые металлы. Для этих систем также в целом подтверждается общее положение о необходимости химического взаимодействия для смачивания. Так, например, систематические исследования взаимодействия нескольких твердых металлов (железа, никеля, меди, золота, серебра) со многими жидкими металлами (серебром, сурьмой, теллуром, цинком, свинцом, кадмием, оловом, висмутом, алюминием) в атмосфере водорода показали, что смачивание происходило в тех системах, где при температуре опыта образуются или химические соединения (интерметаллиды) или же твердые растворы (т. е. атомы жидкого металла могут или внедряться в кристаллическую решетку твердого металла, образуя так называемые твердые растворы внедрения, или же могут замещать атомы твердого металла в узлах решетки, образуя при этом твердые растворы замещения). В системах, где отсутствовало и химическое взаимодействие (образование интерметаллидов) и физико-химическое (образование твердых растворов), смачивание не наблюдалось.

Аналогичные закономерности обнаружены и в некоторых других системах. При изучении контакта меди, серебра, золота, платины, палладия и цинка с жидкими щелочными металлами в атмосфере аргона хорошее смачивание наблюдалось в системах с образованием интерметаллидов или твердых растворов. Одновременно было установлено, что определенное влияние оказывает соотношение атомных радиусов жидкого и твердого металлов. Смачивание происходило именно в тех случаях, когда указанное соотношение не превышало некоторого критического значения: 1,40 — для жидкого натрия, 1,56 — для жидкого калия. Влияние соотношения атомных размеров может быть связано со следующими обстоятельствами. Вблизи твердой поверхности происходит некоторая перестройка в расположении атомов жидкости. Чем больше различие атомных размеров твердого тела и жидкости, тем сильнее искажения прежнего расположения атомов жидкости, тем больше свободная поверхностная энергия на межфазной границе и соответственно тем хуже смачивание.

Рассмотренные выше признаки смачивания твердых металлов жидкими следует применять с известной осторожностью. Дело в том, что металлы, как уже отмечалось ранее, обладают чрезвычайно высокой способностью к адсорбции различных веществ. Поэтому на поверхности металлов могут прочно удерживаться тончайшие слои загрязнений и окисных пленок, которые обычно оказывают очень сильное влияние на характер смачивания. Показательны в этом отношении многочисленные экспериментальные данные, полученные при исследовании взаимодействия твердых металлов с ртутью.

В атмосферных условиях ртуть хорошо смачивает металлы, с которыми она образует химические соединения: щелочные, щелочно-земельные, актиниды, лантаниды, селен, теллур, палладий. Хорошо также смачиваются металлы, с которыми ртуть образует твердые растворы, — медь, серебро, золото, цинк, кадмий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, платина. Металлы, не взаимодействующие со ртутью химически и не образующие твердых растворов, не смачиваются ею. Таковы цирконий, гафний, ванадий, тантал, хром, молибден, вольфрам, рений, железо, кобальт, никель, титан. Казалось бы, эти данные полностью подтверждают общие правила о смачивании жидкими металлами. Оказалось, однако, что очень тщательная обработка твердой поверхности, гарантирующая действительно полное удаление окисной пленки (например, ионная бомбардировка в вакууме при повышенной температуре), приводила к тому, что ртуть смачивала такие металлы, как никель и его сплавы, титан, некоторые марки стали. Поэтому при решении практических задач необходимо очень большое внимание уделять чистоте металлической поверхности.

В соответствии с современными теоретическими представлениями можно с достаточной достоверностью утверждать, что твердый металл будет смачиваться любым металлическим расплавом, если обеспечена надежная очистка его поверхности от окислов и предотвращена возможность окисления поверхности кислородом воздуха или кислородом, растворенным в расплаве. Например, алюминий и его сплавы, а также нержавеющие стали, на которых получение прочных спаев особенно осложняется вследствие трудности полного удаления с их поверхности следов окислов, хорошо смачиваются легкоплавкими металлическими припоями при зачищении их поверхности с помощью абразива под слоем припоя без доступа кислорода. Полученные в таких условиях спаи имеют высокую прочность, и при механических испытаниях разрушение обычно происходит по слою самого припоя, а не по границе затвердевшего припоя с металлом.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РАСТЕКАНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

В природе и технике часто встречаются такие случаи взаимодействия жидкостей и твердых тел, когда капля, едва коснувшись твердой поверхности, растекается по ней на сравнительно большую площадь в виде плоской «лужицы», а конечный краевой угол не образуется. Такое взаимодействие называется растеканием или полным смачиванием (в отличие от ограниченного смачивания, характеризующегося острым краевым углом).

До недавнего времени о растекании жидкостей было известно гораздо меньше, чем о смачивании. Это было связано с несколь-

кими причинами. Одна из них заключалась в том, что во многих случаях процесс растекания капли завершается очень быстро, через считанные доли секунды. Поэтому экспериментальное изучение закономерностей смачивания в таких системах стало возможно лишь после того, как были созданы скоростные кинокамеры.

Наряду с подобными осложнениями в проведении экспериментов исследование растекания тормозилось и значительными теоретическими трудностями. Достаточно сказать, что при растекании равновесие поверхностных натяжений обычно не достигается. Поэтому для описания процесса нельзя пользоваться уравнениями равновесия (статики), а приходится решать гораздо более сложные динамические задачи.

Несмотря на указанные трудности, число исследований, посвященных проблеме растекания, в последние 10—15 лет значительно возросло. Это связано, с одной стороны, с развитием более совершенных методов проведения эксперимента — киносъемки, автордиографии и некоторых других. Вместе с тем растекание, в особенности растекание жидких металлов, играет очень большую роль во многих технологических процессах — пайке, сварке, нанесении покрытий.

Важным стимулом для исследования растекания послужил открытый академиком П. А. Ребиндером эффект адсорбционного понижения прочности. Этот эффект заключается в том, что при растяжении твердых тел в присутствии поверхностно-активных жидкостей прочность и пластичность могут резко снизиться и уже при небольших напряжениях в образцах возникают трещины, которые постепенно развиваются на все поперечное сечение и приводят к разрушению твердого тела. Исследования, проведенные под руководством проф. Ю. В. Горюнова и проф. Е. Д. Щукина, показали, что при проявлении эффекта Ребиндера рост трещин разрушения определяется процессом растекания жидкости по стенкам трещины. Для выяснения закономерностей разрушения различных твердых тел при проявлении эффекта Ребиндера оказалось необходимым исследование процесса растекания жидкостей по поверхности твердых тел.

Термодинамическое условие растекания на гладкой поверхности заключается в том, чтобы удельная свободная поверхностная энергия твердого тела σ_t была больше суммы удельных свободных поверхностных энергий на двух других межфазных границах — твердого тела с жидкостью ($\sigma_{тж}$) и жидкости с окружающей средой ($\sigma_{ж}$). Таким образом, необходимое условие растекания определяет неравенство $\sigma_t > \sigma_{ж} + \sigma_{тж}$.

Наряду с величиной удельных свободных поверхностных энергий σ_t , $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{тж}$ большое влияние на возможность растекания оказывает микрорельеф твердой поверхности. В особенности ярко влияние микрорельефа обнаруживается при контакте жидких и твердых металлов. Так, ртуть на гладкой поверхности цинка

и золота образует каплю с острым краевым углом, а на шероховатой поверхности тех же металлов наблюдается растекание ртути. Аналогичные результаты получены при исследовании контакта ртути, жидкого галлия, сплава Вуда, расплавленных припоев со многими твердыми металлами — серебром, магнием, свинцом, медью, оловом, кадмием, цинком, висмутом, алюминием, сурьмой, хромом, железом, никелем. В тех случаях, когда наблюдалось растекание жидкого металла, оно происходило на достаточно шероховатой металлической поверхности, а на гладкой поверхности растекание отсутствовало. Подобные случаи обнаружены не только в металлических системах. Например, жидкий углеводород гексадекан растекается по шероховатой поверхности парафина, а на гладкой образует каплю с конечным краевым углом.

Влияние микрорельефа на растекание связано со следующими причинами. Ранее было показано, что краевой угол на шероховатой поверхности θ' отличается от краевого угла на идеально

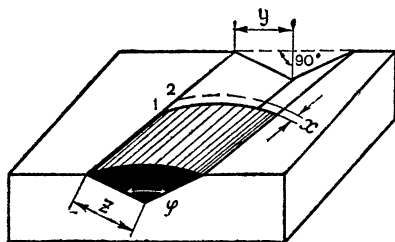


Рис. 11. Возможность растекания жидкости по канавке зависит от величины угла в ее вершине.

гладкой поверхности θ и соотношение между этими углами определяет уравнение Венцеля — Дерягина $\cos \theta' = K \cos \theta$, где K — коэффициент шероховатости (отношение истинной поверхности твердого тела к идеально гладкой). Из этого уравнения следует, что при достаточно большом коэффициенте шероховатости $K > 1/\cos \theta$ капля с конечным краевым углом сформироваться уже не может, а должно происходить растекание.

Роль микрорельефа становится особенно ясной, если учесть, что на шероховатой поверхности имеются многочисленные канавки и впадины. Пусть на поверхности горизонтальной пластинки сделана длинная канавка с поперечным сечением в форме равнобедренного треугольника с углом φ при вершине (рис. 11). Чтобы жидкость растекалась вдоль такой канавки, требуется выполнение основного термодинамического условия: общий запас свободной поверхностной энергии должен уменьшаться. Выясним, при каком угле в вершине канавки это условие будет выполняться.

Пусть в какой-то момент времени граница жидкости переместилась вдоль канавки из положения 1 в положение 2 на расстояние x . Поверхность твердого тела на границе с воздухом уменьшится при этом продвижении на площадь $2xz$, зато площадь контакта твердого тела с жидкостью возрастет на такую же величину. Существенно, что изменение площади контакта жидкости

и воздуха будет другим: как видно из рис. 11, оно составит $2yx$. Таким образом, условие течения жидкости по канавке запишется в виде неравенства $\sigma_{\text{т}} \cdot 2zx > \sigma_{\text{тж}} \cdot 2zx + \sigma_{\text{ж}} \cdot 2yx$. Размеры y и z связаны друг с другом простым соотношением $y/z = \sin(\varphi/2)$. Поэтому условие растекания можно упростить:

$$\sigma_{\text{т}} > \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{ж}} \sin \frac{\varphi}{2}. \quad (11)$$

Если на гладкой поверхности капля данной жидкости не растекается, а образует краевой угол θ , разность $(\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}})$ можно заменить на $\sigma_{\text{ж}} \cos \theta$ (см. уравнение 6). Сделав эту подстановку, получим окончательно, что течение жидкости по канавке треугольного профиля возможно, если выполнено условие $\sin^2 \frac{\varphi}{2} < \cos \theta$. Для этого, в свою очередь, нужно, чтобы угол при вершине канавки был меньше разности $(180^\circ - 2\theta)$.

Роль подобных канавок убедительно демонстрируют следующие опыты. Расплавленное серебро в атмосфере водорода не растекается по полированной поверхности железа, но растекается по шлифованной поверхности вдоль царапин, оставленных наждаком. Ртуть не растекается по полированному цинку, а образует острый краевой угол $\theta = 7^\circ$. Если же на поверхности цинковой пластины прорезать канавки треугольного профиля, то при углах $\varphi = 160^\circ$ и менее ртуть растекается вдоль канавок, что хорошо согласуется с приведенным выше условием $\varphi < 180^\circ - 2\theta$. Интересно в связи с этим отметить, что у многих металлов и сплавов (магния, алюминия, бронзы, чугуна, некоторых марок стали) угол при вершине микроуглублений на шлифованной поверхности составляет в среднем 168° . Если краевой угол жидкого металла на гладкой поверхности достаточно острый, то такие шероховатости способны обеспечить растекание.

Одна из важнейших задач, которая возникает при исследовании растекания, заключается в выяснении кинетических закономерностей этого процесса, т. е. в определении взаимосвязи между площадью смоченной поверхности твердого тела и временем после начала контакта между жидкостью и образцом. Во многих случаях капля, нанесенная на горизонтальную твердую поверхность, растекается по ней симметрично, образуя более или менее правильный круг, радиус которого постепенно увеличивается. В таких системах удобнее изучать зависимость радиуса смоченного круга r от времени процесса t , поскольку радиус сравнительно легко определяется экспериментально по положению периметра смачивания. Однако довольно часто растекание изучается на металлических пластинах, на поверхности которых после прокатывания остается так называемый текстурированный слой, где зерна ориентированы в направлении усилий, приложенных при прокатке. В литом или очень хорошо отожженном металле такой преимущественной ориентировки нет. На поверхности пластин с текстурированным слоем скорость растекания вдоль направле-

ния текстуры больше, чем в поперечном. Поэтому периметр смачивания представляет не окружность, а эллипс, большая ось которого ориентирована в направлении прокатывания пластин. В таких случаях кинетику растекания приходится характеризовать с помощью двух взаимно перпендикулярных радиусов (точнее, полуосей эллипса).

Очень удобным объектом для исследования многих закономерностей растекания жидких металлов по поверхности твердых металлов является ртуть. Опыты со ртутью можно проводить при невысоких (комнатных) температурах. Это не только значительно облегчает чисто экспериментальную сторону дела, но и ослабляет осложняющее влияние различных химических реакций, скорость которых, как известно, резко возрастает по мере повышения температуры. Далее, при комнатной температуре сравнительно легко обеспечить полное удаление окисной пленки и гарантировать тем самым контакт ртути с чистой металлической поверхностью. Для этого достаточно поместить образец в такую среду, которая может растворять окисную пленку, а с самим металлом взаимодействует слабо. Например, хорошо изученный процесс растекания ртути по поверхности поликристаллического цинка осуществляли в слабом щелочном растворе — водном растворе аммиака. Наконец, ртуть является поверхностно-активным расплавом по отношению ко многим твердым металлам. В ее присутствии ярко проявляется эффект Ребиндера на таких металлах, как цинк, латунь, олово. Поэтому знание закономерностей растекания ртути оказывается необходимым для выяснения механизма роста трещин разрушения при проявлении эффекта адсорбционного понижения прочности твердых тел.

Характерные особенности растекания ртути выявляются очень наглядно при контакте с поликристаллическим цинком. Опыт можно поставить очень просто. Цинковую пластину с достаточно шероховатой поверхностью устанавливают горизонтально в растворе аммиака (для растворения окиси цинка). Далее наносят на поверхность пластины маленькую капельку ртути. За доли секунды капля превращается в плоскую лужицу с характерным зеркальным блеском. В течение длительного времени (порядка трех часов при массе капли несколько миллиграммов) радиус лужицы постепенно увеличивается пропорционально времени t в степени $1/4$. По истечении этого времени рост пятна, смоченного ртутью, резко замедляется и полностью прекращается. Конечный радиус площади, смоченной ртутной каплей в 1 мг, составляет 18—20 мм. Скорость растекания ртути в интервале 0—90° С почти не зависит от температуры. Увеличение массы ртутной капли приводит к тому, что растекание происходит быстрее.

Значительно сложнее исследовать процесс растекания при высоких температурах. Весьма совершенные установки, предназначенные для этой цели, созданы под руководством члена-корреспондента АН СССР В. П. Елютина и докторов технических

наук М. А. Маураха и В. И. Костикова (1964 г.). В этих установках осуществляется электроннолучевой нагрев, что позволяет повышать температуру до 3000°C . При такой высокой температуре можно изучать растекание даже такого тугоплавкого металла, как вольфрам. Опыты при высоких температурах проводятся в условиях вакуума. Процесс растекания снимается на киноплёнку сразу в двух проекциях — сверху, в плоскости твердой подложки, и сбоку.

Проведенные экспериментальные исследования стимулировали и развитие теории растекания жидкостей по поверхности твердых тел. Первая схема расчета, предложенная в 1963 г. Е. Д. Шукиным, Ю. В. Горюновым и Б. Д. Суммом, основана на следующих соображениях.

При растекании, как и при смачивании, распространение жидкости по твердой поверхности происходит потому, что при этом уменьшается свободная поверхностная энергия системы в целом. Возникает вопрос: на что расходуется убыль свободной поверхностной энергии? Ведь смачивание каждого квадратного сантиметра твердой поверхности «высвобождает» энергию $\Delta\sigma = \sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{ж}}$ с учетом шероховатости $\Delta\sigma = K(\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}) - \sigma_{\text{ж}}$. По закону сохранения энергии эта доля энергии должна или преобразоваться в другую форму энергии, или затратиться на совершение какой-либо работы. Логично предположить, что энергия, высвобождаемая при смачивании, расходуется на преодоление сил вязкого сопротивления в слое растекающегося жидкого металла.

Силу вязкого сопротивления $f_{\text{в}}$ во многих случаях можно достаточно точно рассчитать с помощью уравнения, которое предложил еще Ньютон: $f_{\text{в}} = \eta S_{\text{ж}} \frac{v'}{h}$. В этом уравнении $S_{\text{ж}}$ — поверхность жидкого слоя, h — ее толщина, v' — скорость течения (в случае растекания — скорость перемещения периметра смачивания), η — вязкость жидкости. Вязкость зависит от природы жидкости и измеряется в системе CGS в пуазах (в честь французского врача Пуазейля, который в 1841 г. исследовал течение жидкостей в узких капиллярных трубках, чтобы объяснить ряд вопросов, связанных с кровообращением): $1 \text{ пуаз} = 1 \text{ г/см} \cdot \text{сек}$. У большинства расплавленных чистых металлов вязкость составляет сотые доли пуаза (сантипуазы). Примерно такая же вязкость у воды.

Уравнение Ньютона показывает, что сила вязкого сопротивления тем больше, чем тоньше слой. При растекании слой жидкости обычно очень тонок. Например, капля ртути массой 10 мг уже через 15 сек после контакта с пластиной поликристаллического цинка растекается в виде круга радиусом 5 мм , при этом толщина слоя составляет около 10 мк . В процессе растекания поверхность жидкости $S_{\text{ж}}$ растет, а толщина слоя h , напротив, уменьшается. Оба эти обстоятельства приводят к увеличению

силы вязкого сопротивления и как следствие — к уменьшению скорости растекания.

Приравнявая убыль свободной поверхностной энергии работе, затрачиваемой на преодоление силы вязкого сопротивления в постепенно утоньшающемся слое жидкого металла, можно установить количественную связь между радиусом смоченного круга r и временем растекания t . Расчет показывает, что кинетический закон растекания описывается уравнением

$$r = (m\Delta\sigma/\eta\delta)^{1/4} t^{1/4}, \quad (12)$$

где δ — плотность жидкого металла.

Непосредственный расчет величины $\Delta\sigma$ затруднителен, так как в большинстве случаев значения удельных свободных поверхностных энергий твердого тела на границе со средой и с жидким металлом либо совсем неизвестны, либо оцениваются с такой погрешностью, которая при расчете $\Delta\sigma$ неприемлема. Поэтому для определения величины $\Delta\sigma$ используют несколько косвенных приемов. Один из них заключается в следующем.

Если жидкий металл на гладкой твердой поверхности образует каплю с острым краевым углом θ , разность $(\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}})$ можно заменить на $\sigma_{\text{ж}} \cos\theta$. Тогда $\Delta\sigma = \sigma_{\text{ж}} (K \cos\theta - 1)$. Все величины, входящие в правую часть этого уравнения, можно измерить достаточно точно.

Другой способ состоит в изучении подъема жидкого металла вверх по поверхности вертикально расположенной металлической пластины. Образец помещается в сосуд с жидкостью, растворяющей окисную пленку. Нижний край металлической пластины шириной a приводят в контакт с жидким металлом, налитым на дно сосуда. Если термодинамическое условие растекания выполняется, тонкая жидкая пленка будет постепенно подниматься вверх по пластине. Такой подъем будет происходить до тех пор, пока увеличение потенциальной энергии пленки не станет равным уменьшению свободной поверхностной энергии системы. Пусть λ — средняя толщина пленки, H_0 — конечная высота ее подъема, δ — плотность жидкого металла, g — ускорение силы тяжести. Тогда уменьшение свободной поверхностной энергии при подъеме пленки на высоту H_0 равно $\Delta\sigma H_0 a$. Соответствующее увеличение потенциальной энергии составляет $\delta \lambda H_0 a g \frac{H_0}{2}$ ($\frac{H_0}{2}$ — координата центра тяжести пленки). Отсюда

находится величина $\Delta\sigma = \frac{1}{2} \sigma \lambda g H_0$

Вторая принципиальная задача, возникающая при исследовании растекания жидких металлов, заключается в определении площади, которую может смочить капля с известной массой m . Можно было бы предположить, что распространение жидкого металла будет происходить до тех пор, пока слой не уменьшается до моноатомной толщины, т. е. поверхность твердого металла

будет покрыта атомами жидкого металла в один слой. Проанализируем в связи с этим имеющиеся экспериментальные данные. Например, капля ртути с массой 1 мг, растекаясь на цинке, образует к концу процесса круг радиусом 1,8—2,0 см (площадь смачивания примерно 10 см²). Рассчитаем теперь, какую площадь покрыв бы монокристаллический слой ртути. Атомный вес ртути 200. Значит, в капле с массой 1 мг содержится $3 \cdot 10^{18}$ атомов. Один атом ртути занимает площадь около 10 Å². Значит, общая площадь монокристаллического покрытия составила бы $3 \cdot 10^{18} \cdot 10^{-18}$ см² = 3000 см² — в 300 раз больше экспериментального значения. Такое большое расхождение между экспериментом и расчетом показывает, что предположение об уменьшении толщины слоя жидкости до монокристаллического слоя неверно, а на самом деле растекание прекращается еще тогда, когда слой жидкого металла имеет сравнительно большую толщину. В связи с этим возникает вопрос: какие же причины обуславливают остановку растекания?

Таких причин, вообще говоря, может быть несколько. Одна из них указана академиком А. Н. Фрумкиным (1938 г.) и членом-корреспондентом АН СССР Я. И. Френкелем (1943 г.). В тонких слоях жидкости толщиной от 0,1 мк и менее поверхностное натяжение может быть больше, чем в толстых. Тогда при некоторой достаточно малой толщине слоя термодинамическое условие растекания $\sigma_t > \sigma_{ж} + \sigma_{тж}$ уже перестанет выполняться; соответственно дальнейшее растекание будет невозможно.

Другая причина, которая может сказаться одновременно с первой, заключается в том, что вязкое сопротивление тонких слоев жидкости (также порядка 0,1 мк и менее) может быть аномально велико. Например, вязкость слоя ртути толщиной 100 Å примерно в 100 раз больше, чем в толстых слоях (данные проф. А. Р. Регеля). Эти свойства достаточно тонких слоев жидкости впервые обнаружены членом-корреспондентом АН СССР Б. В. Дерягиным.

В системах, где растекание обеспечивается благодаря достаточно развитой шероховатости твердой поверхности, оно может прекратиться в тот момент, когда толщина слоя сравняется с высотой микрогребешков. Дальнейшее растекание жидкости неизбежно приводило бы к уходу жидкости с вершин гребешков, а они обладают большим избытком свободной поверхностной энергии. Очевидно, что такое перемещение жидкости энергетически невыгодно, оно привело бы к возрастанию общей свободной поверхностной энергии системы.

Рассмотренные три причины не связаны с индивидуальной природой жидкости и твердого тела, а обусловлены специфическими свойствами тонких слоев жидкости и микрорельефом твердой поверхности. При растекании жидких металлов большую роль в остановке процесса могут играть и некоторые другие фак-

торы, специфичные именно для металлических систем. Напомним, что смачивание жидкими металлами происходит в большинстве случаев тогда, когда контактирующие вещества образуют химические соединения или твердые растворы.

Образование химических соединений приводит часто к тому, что свойства системы быстро изменяются. В особенности это заметно при высоких температурах. Например, при контакте многих тугоплавких жидких металлов с графитом уже через несколько секунд после начала растекания происходит образование карбидов и вязкость расплава возрастает настолько сильно, что дальнейшее растекание становится невозможным.

В системах с образованием твердых растворов большую роль играет процесс диффузии жидкого металла в твердую подложку. В результате по мере растекания происходит постепенное уменьшение количества жидкого металла и утоньшение растекающегося слоя, что, естественно, способствует остановке процесса. Для таких систем часто наблюдается следующая зависимость: чем выше растворимость жидкого металла в твердом, тем меньше площадь смачивания от одинаковой по массе капли. Например, ртуть значительно лучше растворяется в кадмии, чем в цинке. Соответственно и площадь, смоченная в результате растекания одинаковых капель ртути, на цинке значительно больше, чем на кадмии.

Для металлических систем, в которых основная причина прекращения растекания связана именно с диффузией жидкого металла в твердый, проф. Е. Д. Щукин совместно с Ю. В. Горюновым и Б. Д. Суммом развил количественную теорию, которая позволяет предсказывать влияние ряда факторов, например температуры растворимости на величину смоченной поверхности. В основе теории лежит сравнение скорости двух процессов — растекания жидкого металла по твердой поверхности и диффузионного проникновения расплава в объем твердого металла. Между этими двумя процессами происходит своеобразная конкуренция, а именно, чем быстрее идет растекание и чем медленнее происходит диффузия в объем, тем больше будут размеры смоченной поверхности.

Рассмотрим весьма распространенный и практически важный случай — небольшая капля жидкого металла растеклась по поверхности горизонтально установленной металлической пластины. Обычно смоченная поверхность имеет форму почти правильного круга. Из теории следует, что площадь этого круга прямо пропорциональна массе жидкого металла в степени $\frac{3}{4}$ и обратно пропорциональна корню четвертой степени из произведения ($C_0^2 D$). Здесь C_0 — растворимость жидкого металла в твердом ($г/см^3$), D — коэффициент объемной диффузии ($см^2/сек$). Таким образом из теории следует, что увеличение растворимости в твердом металле должно приводить к уменьшению смоченной поверхности (при одной и той же массе жидкого металла). Этот вывод

теории объясняет указанную выше экспериментальную зависимость: уменьшение площади смачивания ртутью при переходе от цинка к кадмию (соответствующие значения растворимостей — примерно 0,1 и 25 %).

В подобных системах повышение температуры также приводит к уменьшению смоченной поверхности. Нагревание влияет на несколько физико-химических факторов, от которых зависят скорость растекания и диффузионное поглощение. В частности, при повышении температуры должна несколько уменьшиться вязкость жидкого металла, а это, в свою очередь, может ускорить растекание и, казалось бы, — размеры смоченной площади. Однако на самом деле при повышении температуры смоченная площадь, как правило, уменьшается. Например, площадь круга, смоченного каплей ртути на поверхности цинка при 60°C , примерно на 40 % меньше, чем при комнатной температуре. Причина такой зависимости заключается в том, что обычно изменение температуры сильнее всего влияет на величину коэффициента объемной диффузии. Поэтому при нагревании скорость диффузионного поглощения увеличивается значительно больше, чем скорость растекания.

Теоретическое описание кинетики растекания жидких металлов (а также других жидкостей) по поверхности твердых тел представляет интерес не только в плане скоростей движения смачивающей жидкости, но и для оценки некоторых других важных характеристик взаимодействия между жидкостью и твердым телом, например, работы адгезии W_a . При ограниченном смачивании работу адгезии можно рассчитать, измерив краевой угол (стр. 36). Для систем, в которых жидкость растекается, такой способ, очевидно, непригоден, поэтому используют следующий прием. По определению $W_a = \sigma_t - \sigma_{ж} - \sigma_{тж}$ (стр. 32). С другой стороны, при растекании на гладкой поверхности имеет место следующее соотношение между величинами свободных поверхностных энергий: $\Delta\sigma = \sigma_t - \sigma_{тж} - \sigma_{ж}$ (стр. 55). Сделав замену $\sigma_t - \sigma_{тж} = \Delta\sigma + \sigma_{ж}$, получим $W_a = 2\sigma_{ж} + \Delta\sigma$. Таким образом, если экспериментально найти зависимость радиуса смоченной поверхности от времени, можно с помощью уравнения (12) рассчитать величину $\Delta\sigma$ и далее — работу адгезии.

Другое практически важное приложение рассмотренные соотношения могут иметь для пайки, поскольку смачивающую способность различных металлических припоев иногда характеризуют величиной поверхности, которую смачивают капли одинаковой массы.

Рассмотренные количественные закономерности относятся к сравнительно простым случаям растекания жидких металлов. На практике довольно часто возникают гораздо более сложные ситуации. Например, если капля жидкого металла велика по своему объему, при составлении энергетического баланса необходимо принимать во внимание еще один важный фактор, а именно, уменьшение потенциальной энергии капли вследствие

постепенного понижения ее центра тяжести. Влияние этого фактора может при определенных условиях существенно изменить кинетический закон растекания по сравнению с системами, в которых достаточно учитывать только изменение свободной поверхностной энергии.

В некоторых системах растекание жидкого металла может происходить под слоем окисной пленки. Такова, например, система ртуть — свинец. Достаточно хотя бы в одном месте удалить окисную пленку свинца и обеспечить непосредственный контакт ртути со свинцом, как ртуть начинает распространяться вокруг капли под окисной пленкой и может смочить довольно большую площадь по сравнению с площадью начального контакта.

Особенно сложны для теоретического описания системы, в которых происходит интенсивное химическое взаимодействие между жидким металлом и твердым телом.

Исследование и решение этих задач, а также ряда других представляет большой интерес в прикладном и научном отношении.

* *
*

Мы рассказали лишь об основных, общих физико-химических закономерностях смачивания твердых тел. На основе этих закономерностей можно в ряде случаев достаточно точно предвидеть, будет ли иметь место смачивание в той или иной системе, проанализировать, какое влияние могут оказать на смачивание различные физико-химические факторы. Таким образом сейчас можно прогнозировать наличие (или отсутствие) смачивания в ряде систем, а также управлять процессом смачивания в желаемом направлении. И все же нужно подчеркнуть, что, несмотря на большой объем знаний, который сейчас накоплен в этой области, многие интересные и важные вопросы еще не решены. Дело в том, что знание только общих закономерностей смачивания не всегда оказывается достаточным: для решения ряда конкретных задач нужны подробные экспериментальные сведения об особенностях той или иной системы. Рассмотрим, например, практически важный случай — смачивание различных твердых тел растворами высокомолекулярных соединений (полимеров). Вязкость таких растворов во много раз больше, чем у воды и жидких металлов, а главное, — вязкость в довольно широком интервале скоростей течения не является постоянной величиной. Понятно, что для управления смачиванием и растеканием в таких системах нужны подробные экспериментальные исследования. Перечень теоретических и экспериментальных проблем, решение которых необходимо для углубления и расширения знаний о механизме смачивания и растекания, довольно обширен. Однако большое число нерешенных проблем и их сложность

всегда были хорошим стимулом для проведения научных исследований. Мы уже отмечали, что в последние несколько лет число работ, направленных на изучение смачивания, заметно возросло. Можно поэтому надеяться, что уже в ближайшие годы в этой области физической химии будут получены новые интересные результаты, которые позволят ответить хотя бы на некоторые, пока еще не выясненные вопросы.

ЛИТЕРАТУРА

Б. В. Д е р я г и н. Природа молекулярных сил и их значение в науке и практике. М., «Знание», 1956.

Н. К. А д а м. Физика и химия поверхностей. М. — Л. Гостехиздат, 1947.

Ю. В. Н а й д и ч, Г. А. К о л е с н и ч е н к о. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев, «Наукова думка», 1967.

В. К. С е м е н ч е н к о. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957.

М. Н. Г а в з е. Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. М., «Наука», 1969.

Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Изд. АН УССР, 1963.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Что называется смачиванием?	6
Характер сил взаимодействия при смачивании.	8
Внутреннее давление жидкостей	11
Удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) жидкостей	13
Влияние температуры и природы жидкости на поверхностное натяжение	21
Свободная поверхностная энергия твердых тел.	25
Термодинамические условия смачивания	31
Краевой угол — мера смачивания	33
Управление смачиванием	40
Особенности смачивания твердых тел жидкими металлами	46
Закономерности процесса растекания жидких металлов.	50

ГОРЮНОВ Юрий Валерьянович
СУММ Борис Давидович

СМАЧИВАНИЕ

Редактор *В. Поздышев*
Обложка худ. *И. Сайко*
Худож. редактор *В. Конюхов*
Техн. редактор *Т. Пичугина*
Корректор *Л. Васильева*

А02123 Сдано в набор 6/І 1972 г. Подписано к печати 24/ІІ 1972 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 3 Бум. л. 2. Печ. л. 4
Уч.-изд. л. 3,69 Тираж 57 400 экз. Заказ 2583 Цена 12 коп.
Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Чеховский полиграфкомбинат Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Чехов, Московской области

12 коп.

Индекс 70074