УДК 532.64:541.1

Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.

Физико-химические основы смачивания и растекания. М., «Химия», 1976.

В монографии систематически изложены основные термодинамические и кинетические законы смачивания твердых тел. Рассмотрено влияние реальной структуры твердой поверхности и различных физико-химических факторов на характер смачивания и скорость растекания смачивающих жидкостей. Изложены различные методы управления смачиванием и растеканием, которые могут использоваться в промышленности.

Книга рассчитана на широкий круг читателей — на инженеров и научных работников химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, металлургической, текстильной, полиграфической и ряда других отраслей промышленности. Книга представляет интерес для научных работников в области коллоидной химии, преподавателей, аспирантов и студентов химических и химико-технологических специальностей.

232 с.; 18 табл.; 83 рис.; список литературы 351 ссылок.

$\text{С}\,\frac{20503\text{-}006}{050(01)\text{-}76}\,6\text{-}76$

© Издательство «Химия», 1976 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
От авторов 6
Введение 7

Глава I. **Термодинамика смачивания** 11
§ 1. Основные понятия и определения 11
§ 2. Равновесный краевой угол 14
§ 3. Капиллярное давление 26
§ 4. Поверхностное (двухмерное) давление 31
§ 5. Теплота смачивания 38
§ 6. Экспериментальная проверка уравнения равновесного краевого угла 41

Глава II. **Смачивание реальных твердых тел** 46
§ 1. Кинетический гистерезис смачивания 46
§ 2. Влияние шероховатости 53
§ 3. Смачивание неоднородных поверхностей 64
§ 4. Смачивание пористых тел 71
§ 5. Влияние деформации твердого тела 75

Глава III. **Влияние физико-химических факторов на смачивание** 79
§ 1. Классификация основных случаев смачивания 79
§ 2. Признаки смачивания 83
§ 3. Критическое поверхностное натяжение смачивания 93
§ 4. Молекулярные теории смачивания 102
§ 5. Влияние температуры 106
§ 6. Влияние физических воздействий 112

Глава IV. **Растекание** 118
§ 1. Кинетический режим 121

§ 2. Инерционный режим 125
§ 3. Вязкий режим 128
§ 4. Влияние взаимодействий жидкости с твердым телом 134
§ 5. Растекание под окисными пленками металлов 140
§ 6. Растекание по границам зерен 144
§ 7. Влияние внешних воздействий на скорость растекания . . . 151
§ 8. Растекание полимеров и жидкостей с высокой вязкостью . . 155
§ 9. Растекание по поверхности жидкостей 158

Глава V. **Управление смачиванием с помощью поверхностно-активных веществ** 164

§ 1. Избирательное смачивание гидрофильных и гидрофобных материалов 168
§ 2. Смачивающая способность растворов ПАВ 174
§ 3. Влияние хемосорбции на смачивание 180
§ 4. Смачивание растворами мылообразных ПАВ 185
§ 5. Влияние ПАВ на гистерезис смачивания 188
§ 6. Влияние растворимых примесей на смачивание жидкими металлами 194
§ 7. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость смачивания 197

Глава VI. **Влияние смачивания на промышленные и природные процессы** . 206

Литература 218

Предметный указатель 229

Светлой памяти нашего учителя академика Петра Александровича Ребиндера посвящают авторы эту книгу

ПРЕДИСЛОВИЕ

В монографии Б. Д. Сумма и Ю. В. Горюнова «Физико-химические основы смачивания и растекания» рассмотрены с современных позиций два физико-химических явления, широко распространенных в природе и технике — смачивание твердых тел жидкостями и растекание жидкостей по поверхности твердых тел.

Несмотря на весьма давнюю (более 150 лет) историю исследований, интерес к изучению законов смачивания непрерывно растет. Важнейшим стимулом здесь, как и в других областях современной науки, являются потребности практики. Благодаря развитию новых теоретических представлений и методов экспериментальных исследований сведения о закономерностях смачивания твердых тел значительно расширились и углубились.

Результаты многочисленных исследований смачивания и растекания отражены в периодической научной литературе, в сборниках статей, посвященных различным аспектам этой проблемы, в обзорах и в нескольких монографиях. Наряду с этим представляется целесообразным и своевременным дать систематическое освещение основных физико-химических закономерностей смачивания с учетом наиболее важных результатов, полученных в последнее время. Этой цели и посвящена предлагаемая читателю книга «Физико-химические основы смачивания и растекания».

Книга рассчитана на широкий круг читателей, которым по роду работы приходится иметь дело с различными контактными взаимодействиями между жидкостями и твердыми телами.

Заведущий кафедрой коллоидной химии МГУ
им. М. В. Ломоносова профессор Е. Д. ЩУКИН

ОТ АВТОРОВ

Данная монография написана по инициативе академика П. А. Ребиндера, крупнейшего ученого в области коллоидной химии и физической химии поверхностных явлений. Петр Александрович Ребиндер принял участие в составлении плана этой книги и предполагал участвовать в ее написании, но скоропостижная кончина 12 июля 1972 г. помешала этому. В своей работе над книгой авторы стремились возможно полнее отразить выдающийся вклад П. А. Ребиндера в развитие физикохимии смачивания и раскрыть созданные им представления, относящиеся и к теории смачивания, и к практическому использованию этого явления.

Полное освещение всех современных представлений о смачивании в одной книге не представляется возможным. Поэтому в данной монографии излагаются лишь макроскопические законы смачивания твердых тел и растекания жидкостей по их поверхности. В известном смысле эту книгу можно рассматривать как введение в физико-химию смачивания твердых тел. Основная цель книги заключается в информировании широкого круга инженеров и научных работников многих отраслей промышленности и сельского хозяйства об основных законах смачивания и о принципиальных путях использования этих законов на практике.

Авторы выражают глубокую признательность профессору Е. Д. Щукину за обсуждение основных проблем, изложенных в книге, и профессору Н. А. Фуксу за ценные советы и замечания.

Авторы приносят благодарность сотрудникам кафедры коллоидной химии МГУ Г. И. Деньщиковой и Л. С. Солдатченковой за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

Б. Д. СУММ
Ю. В. ГОРЮНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Смачивание очень широко распространено в природе, технике, сельском хозяйстве, повседневном быту и играет важную, а иногда определяющую роль в протекании многих природных и технологических процессов. Для оптимального управления такими процессами необходимо выяснение законов смачивания.

Первые научные исследования и наблюдения, связанные с анализом смачивания, относятся, по-видимому, к XVII в.: в 1665 г. Гук в своей книге «Микрография» описал некоторые капиллярные явления. В частности, Гук обнаружил, что вода протекает через маленькие отверстия только под действием дополнительного давления, а расплавленный свинец образует шарообразные капли. В 1718 г. был установлен первый количественный закон в области капиллярных явлений: Жюрен экспериментально показал, что высота подъема смачивающей жидкости в капиллярной трубке обратно пропорциональна ее диаметру. Отсюда следует, что произведение высоты подъема данной жидкости на диаметр капилляра представляет постоянную величину (капиллярная постоянная). В течение долгого времени капиллярную постоянную использовали очень широко для описания различных поверхностных явлений, например, ее применял Д. И. Менделеев для определения критической температуры.

Экспериментальное изучение капиллярного подъема выявило связь между смачиванием стенок капиллярной трубки и формой поверхности жидкости в капилляре: при смачивании образуется вогнутый мениск, а в отсутствие смачивания — выпуклый мениск. Эти наблюдения стимулировали изучение формы поверхности жидкости вблизи поверхности твердого тела. В середине XVIII в. Сегнер описал форму капли несмачивающей жидкости на горизонтальной твердой поверхности.

Важнейший шаг в теоретическом изучении смачивания был сделан в 1804 г. Юнг показал, что форма капли на твердой поверхности определяется соотношением сил молекулярного притяжения между молекулами жидкости и твердого тела и взаимным притяжением молекул жидкости. Вместе с тем Юнг ввел фунда-

ментальное для явления смачивания представление о краевом угле как количественной характеристике смачивания. Юнг показал, что равновесный краевой угол представляет постоянную величину для каждой данной системы твердое тело — жидкость — среда и вывел уравнение для расчета краевого угла.

Почти одновременно с Юнгом (в 1805 г.) Лаплас развил общую теорию капиллярных явлений и вывел уравнение для расчета кривизны поверхности жидкости в капиллярах. Лаплас показал, что это искривление, которое, в свою очередь, зависит от характера смачивания твердой поверхности, и создает дополнительное давление, вызывающее подъем смачивающей жидкости в капилляре. Работы Юнга и Лапласа являются классическими в учении о смачивании и широко используются и в наши дни. В основе этих работ лежит использование принципов механики и гидростатики. Важные результаты в этом направлении получили Гаусс и Пуассон (первая половина XIX в.).

Новый этап в изучении смачивания, как и других поверхностных явлений, связан с развитием термодинамики. В 1878 г. Гиббс вывел уравнение, которое устанавливает зависимость равновесного краевого угла от поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании. Это соотношение получил ранее Юнг, но термодинамический метод дал более строгое и общее обоснование этого закона. Вместе с тем термодинамический подход выявил многие принципиальные пути управления смачиванием, и в первую очередь — использование адсорбции на поверхностях раздела фаз.

Следующий этап исследований смачивания, продолжающийся и поныне, можно охарактеризовать как физико-химический. В начале XX в. Гурвич и Лэнгмюр экспериментально показали огромное влияние адсорбции поверхностно-активных веществ на смачивание.

В 30-х годах ряд принципиально важных результатов получил акад. П. А. Ребиндер. Он выявил влияние многих факторов на проявление гистерезиса смачивания и предложил классификацию основных форм гистерезиса. П. А. Ребиндер ввел в физическую химию представления об избирательном смачивании твердых тел жидкостями различной полярности, что позволило с помощью измерения краевых углов в условиях избирательного смачивания или сравнения теплот смачивания полярной и неполярной жидкостями классифицировать поверхности твердых тел как гидрофильные и гидрофобные. Ребиндер установил правило уравнивания полярностей, на основе которого можно прогнозировать адсорбцию веществ на границах раздела фаз и ориентацию молекул в адсорбционных монослоях. Эти работы положили начало научному обоснованию использования поверхностно-активных веществ для управления смачиванием, что получило широкое промышленное применение в промышленных процессах (во флотации, в очистке материалов от загрязнений, технологии моющего действия и т. д.).

В 30-е годы акад. А. Н. Фрумкин провел полный термодинамический анализ условий фазового равновесия жидкости в контакте с твердым телом и показал, что при этом необходимо учитывать адсорбцию молекул жидкости на твердой поверхности за пределами смоченной площади. Вместе с тем Фрумкин детально изучили влияние электрокапиллярных явлений на смачивание. Эти работы, имеющие важное теоретическое значение, сыграли вместе с тем большую роль в развитии методов управления смачиванием.

В конце 30-х годов чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягин обнаружил ряд особых свойств тонких слоев жидкости, в том числе открыл расклинивающее давление. Эти фундаментальные исследования имеют важнейшее значение для развития молекулярных теорий смачивания, а также для решения ряда прикладных задач, связанных с использованием смачивания.

Примерно с 1950 г. начинается новый, современный этап исследований смачивания. Он характеризуется прежде всего резким расширением числа систем и свойств веществ, участвующих в смачивании. Ранее смачивание изучалось почти исключительно на системах со сравнительно слабым (молекулярным) взаимодействием между жидкостью и твердым телом. Теперь потребности практики стимулировали исследования смачивания в системах с сильными взаимодействиями между фазами (т. е. при одновременном протекании растворения, химических реакций и других физико-химических процессов). Весьма разнообразны и условия контакта фаз при смачивании: от очень высоких до очень низких температур, в условиях невесомости и т. д. Вместе с тем очень расширился и арсенал средств, с помощью которых можно управлять смачиванием, — как физических воздействий (например, облучение, магнитная обработка), так и химических (в связи с синтезом новых поверхностно-активных веществ). Эти обстоятельства привели к тому, что наряду с изучением общих законов смачивания возникла необходимость в выявлении специфических особенностей смачивания в различных системах при различном сочетании внешних условий.

Значительно возрос в последние годы интерес к изучению кинетических закономерностей смачивания, т. е. к изучению процесса растекания жидкостей по поверхности твердых тел. Эти исследования важны для выявления молекулярного механизма смачивания. Вместе с тем они имеют и большое прикладное значение, так как скорость многих процессов взаимодействия между жидкостью и твердым телом определяется именно скоростью смачивания. Например, при разрушении твердых тел в присутствии поверхностно-активных жидких сред (при проявлении открытого П. А. Ребиндером эффекта адсорбционного понижения прочности твердых тел) скорость распространения разрушающих трещин часто зависит от скорости растекания жидкости вдоль стенок трещины. Число работ, посвященных исследованию растекания жидкостей по поверхности твердых тел, особенно резко возросло за последние 8—10 лет, что,

по мнению американских ученых, связано с развитием космической техники.

В настоящее время исследования смачивания и растекания проводятся во многих странах. Большой вклад в изучение различных аспектов этой проблемы внесли советские ученые: В. Н. Еременко, В. П. Елютин, Н. А. Ватолин, С. Н. Задумкин, А. В. Киселев, Ю. В. Найдич, С. И. Попель, А. И. Русанов, А. Б. Таубман, Г. И. Фукс, Н. В. Чураев, Л. М. Щербаков, Е. Д. Щукин и возглавляемые ими научные коллективы, а также ряд других ученых.

Ряд важных результатов в этой области получили зарубежные ученые: У. Харкинс, У. Зисман, Дж. Бикерман, Ф. Фоукс, Р. Гуд, А. Цеттлмойер, Р. Джонсон, А. Шварц (США), Н. Адам, Д. Эверетт, Т. Блэйк, Р. Шаттлворт, Дж. Паддей, Д. Биллетт, Р. Оттевилл (Англия), К. Смолдерс (Нидерланды), Э. Вольфрам (Венгрия), А. Шелудко (Болгария), Л. Тер-Минассян-Сарага (Франция), А. Нейман (ФРГ) и другие.

Сейчас накоплена очень обширная и разнообразная информация как об общих закономерностях смачивания, так и о специфических особенностях смачивания в самых различных системах. Об этом свидетельствует, в частности, резкое увеличение числа статей в периодической научной печати, а также выход в свет нескольких монографий и тематических сборников, специально посвященных проблемам смачивания.

ГЛАВА I

ТЕРМОДИНАМИКА СМАЧИВАНИЯ

В зависимости от числа фаз, участвующих в смачивании, различают два основных случая.

1. Смачивание при полном погружении твердого тела в жидкость (иммерсионное смачивание), в котором участвуют только две фазы — жидкость и твердое тело. Иммерсионное смачивание реализуется обычно при смачивании порошков и мелких частиц.

2. Контактное смачивание, в котором наряду с жидкостью с твердым телом контактирует третья фаза — газ или другая жидкость. Возможны также случаи, когда в смачивании участвуют четыре разных фазы — твердое тело, газ, две жидкости.

Характер смачивания определяется прежде всего физико-химическими взаимодействиями на поверхности раздела фаз, которые участвуют в смачивании. Интенсивность этих взаимодействий при иммерсионном смачивании характеризуется теплотой смачивания. Контактное смачивание характеризуется чаще всего величиной краевого угла — угла между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой.

В гл. I рассмотрены условия термодинамического равновесия при смачивании, причем основное внимание уделено контактному смачиванию в трехфазной системе твердое тело—жидкость—газ. Предполагается при этом, что поверхность твердого тела представляет гладкую, однородную по химическому составу, недеформируемую (абсолютно жесткую) плоскость.

§ 1. Основные понятия и определения

Пусть капля жидкости помещена на идеально гладкую однородную твердую поверхность, расположенную горизонтально (рис I. 1, *а*). Из соображений симметрии очевидно, что капля примет форму тела вращения. Угол θ между касательной AB к поверхности жидкости и смоченной поверхностью твердого тела называется краевым углом. Краевой угол всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкости. Вершина краевого угла A находится на линии смачивания — линии, вдоль которой соприкасаются все фазы, участвующие в смачивании (в данном примере — твердое тело, жидкость и газ). Если линия смачивания замкнута, она

называется периметром смачивания (на рис. I. 1, *а* — это периметр основания капли). Аналогично определяется краевой угол и при другом взаимном расположении фаз, например при контакте пузырька газа, находящегося в жидкости, с твердой поверхностью (рис. I. 1, *б*). Таким образом, краевой угол — это угол наклона поверхности жидкости к смоченной части поверхности твердого тела.

Некоторые особенности в определении краевого угла возникают при контакте с твердым телом двух жидкостей. Здесь необходимо пояснять, в сторону какой жидкости отсчитывается краевой угол. Исключение представляет избирательное смачивание — контакт с твердым телом полярной и неполярной жидкостей (например, воды и бензола). При избирательном смачивании краевой угол отсчитывают в сторону полярной жидкости.

При смачивании жидких поверхностей нужно учитывать прогиб жидкости — подложки. Поэтому при определении краевого угла проводят две касательные: AB — к поверхности раздела капля — газ и AC — к поверхности раздела жидкостей (рис. I. 2).

Необходимо различать равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесный краевой угол θ_0 зависит только от термодинамических свойств системы, а именно, от поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании. Поэтому для каждой системы при данных внешних условиях равновесный краевой угол имеет одно определенное значение.

Краевые углы, которые измерены при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия, называются неравновесными. Иногда неравновесные краевые углы называют контактными, а термин «краевой угол» используют только для характеристики равновесного состояния при смачивании.

Во время контакта фаз, участвующих в смачивании, неравновесные краевые углы могут изменяться. Краевые углы, изменяющиеся в процессе растекания жидкости по поверхности твердого тела, называются динамическими ($\theta_д$). Для динамических краевых углов характерно, что их изменение происходит при перемещении линии (периметра) смачивания. Зависимость динамических краевых углов от времени характеризует скорость растекания жидкости (см. гл. IV).

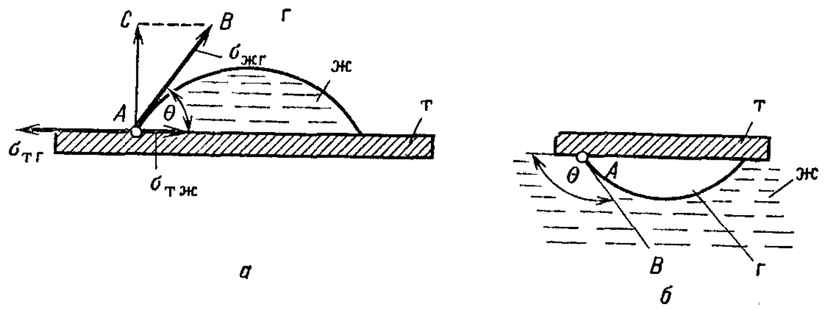


Рис. I. 1. Краевой угол θ в системе твердое тело (т) — жидкость (ж) — газ (г): *а* — капля жидкости на твердой поверхности; *б* — пузырек газа внутри жидкости.

Неравновесные краевые углы могут также изменяться при постоянной площади смачивания вследствие постепенного изменения свойств системы или объема капли за счет различных физико-химических процессов — испарения жидкости, взаимного растворения твердого тела и жидкости, адсорбции, химических реакций и т. д. В таких случаях изменение неравновесных краевых углов определяется уже не скоростью растекания жидкости, а одним из сопутствующих физико-химических процессов (например, испарением).

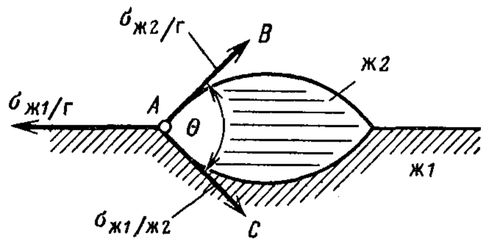


Рис. I. 2. Краевой угол θ при контакте двух несмешивающихся жидкостей (ж1 и ж2) и газа (г).

Неравновесные краевые углы, соответствующие постоянной смоченной площади, называются статическими краевыми углами ($\theta_{ст}$).

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают три основных случая.

1. Несмачивание (плохое смачивание) — краевой угол тупой: $180° > \theta_0 > 90°$. Пример: вода на парафине или тефлоне.

2. Смачивание (ограниченное смачивание) — краевой угол острый: $90° > \theta_0 > 0°$. Пример: вода на металле, покрытом окисной пленкой.

3. Полное смачивание. Равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку. Пример: ртуть на поверхности свинца, очищенной от окисной пленки.

Физический смысл этой классификации раскрывается особенно наглядно на основе представлений о работе адгезии и когезии (§ I. 2).

Величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жидкости к твердому телу (или к жидкой подложке) и сил взаимного притяжения между частицами (молекулами) самой жидкости. Эту зависимость можно продемонстрировать с помощью очень простых и наглядных опытов.

Рассмотрим случай смачивания, например, контакт воды с тщательно обезжиренным стеклом. Если стеклянную пластину погрузить в воду, а затем снова вытащить на воздух, на стекле остается тонкий слой воды. Это означает, что силы притяжения жидкости к твердому телу преобладают над взаимным притяжением молекул жидкости. Напротив, при отсутствии смачивания (например, при контакте ртути со стеклом) после аналогичного опыта на твердой поверхности не остается следов жидкости.

Связь между молекулярным взаимодействием жидкости и твердого тела и характером смачивания выявляется особенно отчетливо при избирательном смачивании, когда с твердым телом одновременно контактируют две жидкости, различные по своей молекулярной природе (полярная и неполярная). По характеру избирательного

смачивания полярной жидкостью (водой) все твердые тела разделяют на три основные группы [1]:

1) гидрофильные (или олеофобные) материалы, которые лучше смачиваются водой: $\theta_0 < 90°$ (кальцит, кварц, большинство силикатов и окисленных минералов, галогениды щелочных металлов);

2) гидрофобные (олеофильные) материалы, которые лучше смачиваются неполярной жидкостью (маслом): $\theta_0 > 90°$ (графит, уголь, сера);

3) абсолютно гидрофобные тела, для которых $\theta_0 > 90°$ не только при избирательном смачивании, но и в системе твердое тело — жидкость — газ (воздух). В эту группу входят парафин, тефлон, битумы.

Особый случай представляет безразличное смачивание ($\theta_0 = 90°$).

§ 2. Равновесный краевой угол

Равновесный краевой угол представляет одну из важнейших характеристик смачивания. Уравнение, определяющее величину равновесного краевого угла, можно вывести разными способами. Наиболее строг и последователен метод, основанный на известном положении термодинамики о том, что в состоянии равновесия свободная энергия системы минимальна (при постоянстве температуры, объема и состава). В связи с этим для определения условий равновесия при смачивании необходимо учитывать энергетические изменения, которые происходят на поверхности раздела фаз.

Основными энергетическими характеристиками поверхности твердых тел и жидкостей служат удельная свободная поверхностная энергия f и поверхностное натяжение σ.

Удельная свободная поверхностная энергия поверхности раздела двух фаз (α и β) $f_{\alpha\beta} = [F - (F_\alpha + F_\beta)]/\omega_{\alpha\beta}$. Здесь $F_\alpha = U_\alpha - T_\alpha S_\alpha$ — энергия Гельмгольца фазы α; U_α, T_α, S_α — внутренняя энергия, абсолютная температура и энтропия фазы α соответственно; F_β — энергия Гельмгольца фазы β; F — общая энергия Гельмгольца двухфазной системы, имеющей поверхность раздела фаз площадью $\omega_{\alpha\beta}$. Разность $[F - (F_\alpha + F_\beta)]$ представляет общую свободную энергию поверхностного слоя $F_{пв}$.

Поверхностное натяжение σ определяется как работа обратимого изотермического процесса образования единицы площади поверхности раздела фаз, при условии, что термодинамические параметры состояния системы (температура, давление, химические потенциалы компонентов) не изменяются. Таким образом, $\sigma_{\alpha\beta} = (\partial F/\partial \omega_{\alpha\beta})_{T,\,V,\,n_i}$, где V — объем многокомпонентной системы; n_i — число молей компонента i.

Удельная свободная поверхностная энергия $f_{\alpha\beta}$ и поверхностное натяжение $\sigma_{\alpha\beta}$ связаны соотношением $f_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} + \sum_i^n \mu_i \Gamma_i$, которое

выведено на основе термодинамики поверхностных явлений [2]*. Здесь $\mu_i = (\partial F/\partial n_i)_{T,\,V,\,\omega_{\alpha\beta}}$ — химический потенциал компонента i; Γ_i — адсорбция этого компонента на поверхности раздела фаз (избыток концентрации компонента i в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме). Для однокомпонентных систем $\Gamma = 0$ и $f_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}$.

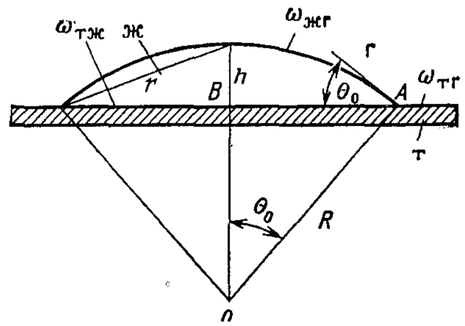


Рис. I. 3. Схема для вывода уравнения равновесного краевого угла в системе жидкость (ж) — твердое тело (т) — газ (г).

Для определения условий равновесия фаз при смачивании нужно рассчитывать работу, связанную с изменениями площадей контакта. В многокомпонентных системах адсорбция $\Gamma \neq 0$, поэтому для характеристики поверхностей раздела фаз необходимо использовать поверхностные натяжения, а не удельные свободные поверхностные энергии [3, 4]. Из-за влияния адсорбции вывод уравнения равновесного краевого угла для многокомпонентных систем (например, при смачивании растворами) сравнительно сложен. Поэтому предварительно рассмотрим более простой случай — контакт однокомпонентных фаз.

Рассмотрим каплю жидкости на гладкой, однородной, абсолютно жесткой твердой поверхности. Пренебрежем в первом приближении влиянием силы тяжести. Тогда вследствие полной симметрии капля примет форму шарового сегмента (рис. I. 3). Введем обозначения: $f_{тг}$, $f_{тж}$, $f_{жг}$ — удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела фаз твердое тело — газ (индекс тг), твердое тело — жидкость (тж), жидкость — газ (жг); $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ — поверхностные натяжения на границах раздела соответствующих фаз, $\omega_{тг}$, $\omega_{тж}$, $\omega_{жг}$ — площади поверхностей раздела фаз, участвующих в смачивании.

Общая свободная поверхностная энергия системы равна:

$$F_{пв} = f_{тг}\omega_{тг} + f_{тж}\omega_{тж} + f_{жг}\omega_{жг} \qquad (I.1)$$

В рамках рассматриваемого приближения (отсутствия адсорбции) удельные свободные поверхностные энергии равны соответствующим поверхностным натяжениям. Поэтому

$$F_{пв} = \sigma_{тг}\omega_{тг} + \sigma_{тж}\omega_{тж} + \sigma_{жг}\omega_{жг} \qquad (I.2)$$

Равновесию системы отвечает минимум свободной поверхностной энергии. В качестве переменной величины примем площадь

* Для названия параметра $f_{\alpha\beta}$ можно также использовать термин «поверхностная энергия Гельмгольца». Однако для описания закономерностей смачивания этот термин практически не используется. Поэтому в соответствии с установившейся традицией здесь и далее будет применяться термин «удельная свободная поверхностная энергия».

контакта $\omega_{тж}$ между жидкостью и твердым телом (подложкой). При увеличении площади контакта жидкости с твердым телом на величину $d\omega_{тж}$ площадь раздела фаз твердое тело — среда (газ) уменьшается на такую же величину, т. е. $d\omega_{тж} = -d\omega_{тг}$. Таким образом, условие равновесия $dF_{пв}/d\omega_{тж} = 0$ можно преобразовать к виду:

$$-\sigma_{тг} + \sigma_{тж} + \sigma_{жг}(d\omega_{жг}/d\omega_{тж}) = 0 \quad \text{или} \quad (\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг} = d\omega_{жг}/d\omega_{тж} \qquad (I.3)$$

Для упрощения расчетов в качестве независимой переменной величины вместо площади основания капли $\omega_{тж}$ будем использовать радиус основания r. Тогда $\omega_{тж} = \pi r^2$, $d\omega_{тж} = 2\pi r\,dr$, $\omega_{жг} = \pi(r^2 + h^2)$, $d\omega_{жг} = 2\pi(r\,dr + h\,dh)$. Связь между dr и dh следует из условия постоянства объема капли $V = (\pi/6)(3r^2h + h^3)$. Поскольку $dV/dr = (\pi/2)[r^2(dh/dr) + 2hr + h^2\cdot(dh/dr)] = 0$, $dh = -2\pi r\,dr/(h^2 + r^2)$. Отсюда $d\omega_{жг} = 2\pi[r - 2h^2r/(h^2 + r^2)]dr = 2\pi r[(r^2 - h^2)/(r^2 + h^2)]dr$. Поскольку $r^2 = h(2R - h)$, $d\omega_{жг}/dr = 2\pi r(R - h)/R$. Отношение $(R - h)/R = \cos\theta$ (из треугольника OAB). В итоге имеем $d\omega_{жг}/d\omega_{тж} = \cos\theta$ и условие равновесия (I.3) преобразуется к виду:

$$\cos\theta_0 = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг} \qquad (I.4)$$

Соотношение (I.4) описывает зависимость равновесного краевого угла θ_0 от поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании (в рассмотренном случае — твердого тела, жидкости и газа). В это уравнение входят только термодинамические свойства поверхностей раздела. Впервые уравнение (I.4) вывел Юнг в 1804 г.

Аналогичным образом записывается уравнение равновесного краевого угла и при избирательном смачивании, когда с твердым телом граничат две жидкости с резко различной полярностью, например вода (в) и масло (м): $\cos\theta_0 = (\sigma_{тм} - \sigma_{тв})/\sigma_{мв}$. Здесь $\sigma_{тм}$ и $\sigma_{тв}$ — поверхностные натяжения твердого тела на границе с неполярной и полярной жидкостями; $\sigma_{мв}$ — поверхностное натяжение на границе этих жидкостей.

Рассмотрим более сложный случай: наряду с изменениями свободной поверхностной энергии учтем изменения потенциальной энергии капли $F_{пт}$, вызванные тем, что при увеличении смоченной площади центр тяжести капли понижается. Тогда термодинамическому равновесию при смачивании отвечает условие: $d(F_{пв} + F_{пт})/d\omega_{тж} = 0$.

Для расчета потенциальной энергии капли примем, как и ранее, что поверхность твердого тела однородна (изотропна). Тогда капля будет иметь форму тела вращения. Соответственно, $F_{пт} = V(\rho_ж - \rho_г)gz_c$, где V — объем капли; $\rho_ж$ и $\rho_г$ — плотности жидкости и газа; g — ускорение свободного падения; z_c — высота центра тяжести капли над поверхностью твердого тела. Объем тела вращения $V = \pi\int_0^h r^2\,dz$, $z_c = \int_V z\,dV/V = \int_0^h zr^2\,dz/V$. Отсюда при

$\rho_ж > \rho_г$ $F_{пт} = \pi\rho_ж g\int_0^h zr^2\,dz$, где z — толщина жидкого слоя на расстоянии r от оси капли.

Расчет свободной поверхностной энергии системы в этом случае осложнен тем, что из-за влияния силы тяжести капля несколько сплющена и ее форма отлична от шарового сегмента. Поэтому для расчета площади раздела фаз жидкость—газ нужно применить формулу для тел вращения: $\omega_{жг} = \int_0^h 2\pi r[1 + (r')^2]^{1/2}\,dz$.

Таким образом: $F = (F_{пв} + F_{пт}) = \sigma_{тг}\omega_{тг} + \sigma_{тж}\omega_{тж} + \sigma_{жг}\int_0^h 2\pi r \times [1 + (r')^2]^{1/2}\,dz + \pi\rho_ж g\int_0^h zr^2\,dz$, где $r' = dr/dz$.

Условие равновесия (минимум свободной энергии) находят методами вариационного исчисления. Для точки, находящейся на периметре смачивания, условие равновесия имеет вид [5]: $-\sigma_{жг}r'/[1 + (r')^2]^{1/2} = \sigma_{тг} - \sigma_{тж}$. Поскольку в этой точке $r' = \operatorname{ctg}\alpha$, получаем $\cos\alpha = -(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг}$. Угол $\alpha = 180° - \theta_0$. Таким образом, и в этом случае равновесный краевой угол определяется уравнением Юнга (I.4).

Следовательно, равновесный краевой угол θ_0 не зависит от массы жидкости, а также от взаимного расположения фаз. Например, равновесные краевые углы при контакте вертикально расположенной стенки с большим объемом жидкости или при контакте пузырька газа, находящегося внутри жидкости, с твердым телом (см. рис. I.1, *б*), такие же, как при нанесении капли жидкости на твердую поверхность.

В наиболее общем случае, когда в смачивании участвуют многокомпонентные фазы, необходимо учитывать адсорбцию на поверхностях раздела фаз. Для нахождения равновесного краевого угла рассмотрим, следуя [6], поведение капли жидкости на твердой поверхности, расположенной горизонтально. Примем, наряду с ранее сделанными допущениями, что твердое тело нерастворимо в жидкости; тогда химический состав фаз во время смачивания можно считать неизменным.

Общее условие равновесия заключается в том, что вариация свободной энергии системы $(\delta F)_{T,\,V,\,n_i} = 0$ (при постоянных температуре T, объеме V и составе — числе молей n_i каждого компонента i). Общая свободная энергия системы:

$$F = \int_V dF^V + \int_\omega dF^\omega + \int_V gz\,dm^V + \int_\omega gz\,dm^\omega \qquad (I.5)$$

где g — ускорение свободного падения; z — высота центра тяжести элементарного объема dV или элементарного участка поверхностного слоя $d\omega$ над

БЕЛГОРОД. ТЕХНОЛОГИЧ. ИН-ТА СТРОЙМАТЕРИАЛОВ

поверхностью твердого тела; dm^V — масса элементарного объема dV, dm^ω — масса элементарного участка поверхностного слоя с площадью $d\omega$.

Первое слагаемое уравнения (I.5) учитывает свободную энергию объема фаз, участвующих в смачивании, второе — свободную энергию поверхностей раздела, последние два слагаемых представляют потенциальную энергию элементарных объемов dV и участков поверхностного слоя $d\omega$ в поле силы тяжести. Таким образом, условие равновесия $\delta F = 0$ принимает вид:

$$\delta F = \delta \int_V dF^V + \delta \int_\omega dF^\omega + \delta \int_V gz\, dm^V + \delta \int_\omega gz\, dm^\omega = 0 \qquad (I.6)$$

При обратимых изменениях

$$\delta F = \int_V \delta\, dF^V + \int_\omega \delta\, dF^\omega + \int_V g\, \delta z\, dm^V + \int_V gz\delta\, dm^V +$$

$$+ \int_\omega g\, \delta z\, dm^\omega + \int_\omega gz\delta\, dm^\omega = 0 \qquad (I.7)$$

Изменение свободной энергии объема фаз $dF^V = -P\,dV + \sum_i \mu_i\, dn_i^V$, а изменение свободной поверхностной энергии $dF^\omega = \sigma\, d\omega + \sum_i \mu_i\, dn_i^\omega$, где P — давление; dn_i^V и dn_i^ω — изменение числа молей компонента i в объеме и на поверхности, $n_i = m_i/M_i$, m_i и M_i — масса и молекулярная масса компонента i.

Изменения состава могут происходить независимо от изменения объема фаз и площадей их раздела. Поэтому условие равновесия (I.7) разделяется на два независимых уравнения:

$$\int_V -P\delta\, dV + \int_\omega \sigma\delta\, d\omega + \int_V g\, \delta z\, dm^V + \int_\omega g\, \delta z\, dm^\omega = 0 \qquad (I.8)$$

и

$$\sum_i \int_V \mu_i \delta\, dn_i^V + \sum_i \int_\omega \mu_i \delta\, dn_i^\omega + \int_V gz\delta\, dm^V + \int_\omega gz\, \delta m^\omega = 0 \qquad (I.9)$$

Уравнение (I.8) определяет механическое равновесие системы, а уравнение (I.9) — химическое равновесие.

Обозначим $dm^V = \rho dV$ и $dm^\omega = \lambda d\omega$, где ρ — плотность соответствующей фазы; λ — плотность поверхностного слоя (размерность масса/площадь). Пусть δN — перемещение элемента поверхности (по нормали N) в сторону газовой фазы. Тогда условие механиче-

ского равновесия (I.8) преобразуется к виду [6]:

$$\int_{\omega_{жг}} [(P_г - P_ж)\, \delta N + (1/R_1 + 1/R_2)\, \sigma_{жг}\, \delta N + g\lambda_{жг}\, \delta z - \delta\sigma_{жг}]\, d\omega_{жг} +$$

$$+ \int_{V_ж} [\delta P_ж + g\rho_ж\, \delta z]\, dV_ж + \int_L [\sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos\theta - \sigma_{тг}]\, \delta x\, dL +$$

$$+ \int_{\omega_{тж}} [g\lambda_{тж}\, \delta z - \delta\sigma_{тж}]\, d\omega_{тж} + \int_{\omega_{тг}} [g\lambda_{тг}\, \delta z - \delta\sigma_{тг}]\, d\omega_{тг} = 0 \qquad (I.10)$$

где $P_г$ и $P_ж$ — давления на элемент объема в газе и в жидкости; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности жидкость — газ (см. § I.3); dL — элемент длины линии (периметра) смачивания общей длиной L; δx — виртуальное (возможное) перемещение элемента линии смачивания dL в направлении, перпендикулярном к dL, вдоль твердой поверхности (смоченная площадь $\omega_{тж}$ должна при этом увеличиваться).

Все вариации не зависимы друг от друга. Поэтому для механического равновесия необходимо, чтобы каждое слагаемое уравнения (I.10) в отдельности было равно нулю. Последние два слагаемых при смачивании плоской недеформируемой горизонтальной твердой поверхности всегда равны нулю. Первые два слагаемых определяют равновесную форму поверхности жидкость—газ с учетом капиллярного давления и гидростатического давления жидкости в капле (см. § I.3). Третье слагаемое определяет механическое равновесие на линии (периметре) смачивания. Таким образом, при равновесии

$$\int_L (\sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos\theta_0 - \sigma_{тг})\, \delta x\, dL = 0 \qquad (I.11)$$

Отсюда $\sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos\theta_0 - \sigma_{тг} = 0$, т. е. получаем уравнение Юнга (I.4).

Проведенный вывод показывает, что уравнение (I.4) характеризует не полное равновесие фаз, а механическое равновесие на линии смачивания. В связи с этим можно определить величину равновесного краевого угла другим путем — на основе баланса сил, действующих на периметре смачивания.

На поверхности жидкости на границе с газом, а также с другой жидкой фазой тангенциально к поверхности раздела фаз действует сила γ, которая в расчете на единицу длины линии смачивания численно равна поверхностному натяжению жидкости σ на границе с той же фазой. В связи с этим тангенциальную силу γ, так же как и работу обратимого процесса образования единицы новой поверхности, обычно называют одним термином — «поверхностное натяжение». Такая терминология сложилась исторически в связи с тем, что представление о силе, направленной по касательной к поверхности жидкости, появилось еще в середине XVII в., т. е.

задолго до создания термодинамики поверхностных явлений (Гиббс, 1878 г.) и введения энергетических и термодинамических представлений. Поэтому термин «поверхностное натяжение» был впервые использован именно для обозначения силы. Необходимо иметь в виду, что физический смысл величин σ и γ — разный. Сила имеет направление и поэтому она является вектором, а в случае анизотропных твердых тел — тензорной величиной. Работа образования новой поверхности является скаляром — она не зависит от направления. Во избежание неясностей в последнее время для обозначения поверхностной силы иногда используют специальный термин — «поверхностное напряжение».

Связь между поверхностным натяжением σ и поверхностным напряжением γ можно найти следующим образом. Пусть имеется участок однородной твердой или жидкой поверхности с площадью ω. При увеличении площади на $d\omega$ поверхностное напряжение совершает работу $\gamma d\omega$, которая равна (по определению) приращению свободной поверхностной энергии. Поскольку в рассматриваемом случае $f = \sigma$, $\gamma = \sigma + \omega(d\sigma/d\omega)$ [7].

Производная $d\sigma/d\omega$ характеризует изменение поверхностного натяжения, которое вызвано изменением среднего расстояния между молекулами в процессе растяжения (деформации) исходного участка поверхности ω. В жидкости вследствие большой подвижности молекул средние расстояния между ними не меняются, поэтому $d\sigma/d\omega = 0$ и $\gamma = \sigma$. Поэтому для однокомпонентных жидкостей численные значения величин σ, γ и f совпадают. В твердых телах подвижность частиц, как правило, весьма мала (за исключением области температур, близких к точке плавления), поэтому $d\sigma/d\omega \neq 0$, соответственно $\gamma \neq \sigma$.

Из баланса поверхностных сил (поверхностных напряжений) механическое равновесие на периметре смачивания при контакте жидкости с изотропной (однородной) твердой поверхностью определяется системой двух уравнений (см. рис. I. 1):

$$\begin{aligned} &\sigma_{\text{гж}} + \sigma_{\text{жг}} \cos\theta_0 = \sigma_{\text{тг}} \\ &\sigma_{\text{жг}} \sin\theta_0 = f_{\text{т}} \end{aligned} \qquad (\text{I. 12})$$

Первое уравнение определяет равновесие сил, действующих в плоскости подложки. При смачивании жестких твердых тел вертикальная составляющая $\sigma_{\text{жг}} \sin\theta_0$ уравновешивается силой сопротивления подложки $f_{\text{т}}$. При смачивании деформируемых подложек эта сила приводит к изменению формы поверхности, находящейся в контакте с жидкостью.

Расчет равновесных краевых углов на основе баланса сил, действующих на периметре смачивания, особенно удобен при смачивании жидких поверхностей. Для определения краевого угла капли на жидкой поверхности (см. рис. I. 2) энергетическим методом пришлось бы выполнять весьма громоздкие вычисления из-за искривления поверхности подложки под каплей. Пользуясь правилом сло-

жения сил, можно сразу написать условие механического равновесия системы: $\sigma^2_{\text{ж2/г}} = \sigma^2_{\text{ж1/г}} + \sigma^2_{\text{ж1/ж2}} + 2\sigma_{\text{ж1/г}}\sigma_{\text{ж2/г}} \cos\theta_0$. Отсюда:

$$\cos\theta_0 = \left(\sigma^2_{\text{ж2/г}} - \sigma^2_{\text{ж1/г}} - \sigma^2_{\text{ж1/ж2}}\right)/2\sigma_{\text{ж1/г}}\sigma_{\text{ж2/г}} \qquad (\text{I. 13})$$

где $\sigma_{\text{ж1/г}}$ и $\sigma_{\text{ж2/г}}$ — поверхностные натяжения жидкости-подложки (ж1) и смачивающей жидкости (ж2) на границе с окружающей средой (газом); $\sigma_{\text{ж1/ж2}}$ — поверхностное натяжение на границе раздела этих жидкостей.

Рассмотрим условия равновесия линии (периметра) смачивания в четырехфазной системе. Характерный и в то же время важный в прикладном отношении пример такой системы — соприкасающиеся капли полярной жидкости (воды) и неполярной жидкости (масла) на поверхности твердого тела; четвертая фаза — газ, содержащий пары обеих жидкостей (рис. I. 4, *а*). Необходимые условия устойчивости такой системы по отношению к различным изменениям ее состояния можно найти на основе баланса поверхностных сил, действующих на периметре смачивания.

При равновесии должно выполняться соотношение: $\sigma_{\text{тм}} + \sigma_{\text{мг}} \cos\theta_{\text{м}} = \sigma_{\text{тв}} + \sigma_{\text{вг}} \cos\theta_{\text{в}}$. Здесь $\sigma_{\text{тм}}$, $\sigma_{\text{тв}}$, $\sigma_{\text{мг}}$, $\sigma_{\text{вг}}$ — поверхностные натяжения на границах твердое тело — масло, твердое тело — вода, масло — газ, вода — газ; $\theta_{\text{м}}$ и $\theta_{\text{в}}$ — краевые углы капель масла и воды в устойчивом состоянии системы на рис. I. 4, *а*. Из уравнения Юнга (I. 4) следует, что при избирательном смачивании в трехфазной системе твердое тело — вода — масло $\sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{тм}} = \sigma_{\text{мв}} \cos\theta^0_{\text{мв}}$, где $\sigma_{\text{мв}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкостей, $\theta^0_{\text{мв}}$ — равновесный краевой угол масла. Отсюда необходимое условие устойчивости линии смачивания в четырехфазной системе преобразуется к виду:

$$\sigma_{\text{мг}} \cos\theta_{\text{м}} = \sigma_{\text{мв}} \cos\theta^0_{\text{мв}} + \sigma_{\text{вг}} \cos\theta_{\text{в}} \qquad (\text{I. 14})$$

Если известны поверхностные натяжения $\sigma_{\text{мг}}$, $\sigma_{\text{мв}}$ и $\sigma_{\text{вг}}$, а также равновесный краевой угол $\theta^0_{\text{мв}}$ при избирательном смачивании в трехфазной системе, то с помощью уравнения (I. 14) можно найти такие пáры краевых углов капель масла и воды $\theta_{\text{м}}$ и $\theta_{\text{в}}$, при которых исходная четырехфазная система будет устойчива. В отличие от трехфазных систем значения краевых углов $\theta_{\text{м}}$ и $\theta_{\text{в}}$,

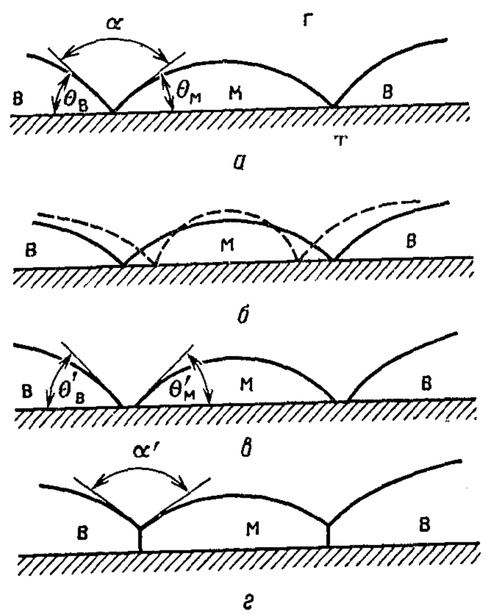


Рис. I. 4. Смачивание в четырехфазной системе твердое тело (т) — масло (м) — вода (в) — газ (г):

а — исходное состояние; *б* — изменение площадей контакта фаз без образования новых поверхностей раздела; *в* — образование поверхности твердое тело — газ; *г* — образование поверхности масло — вода.

отвечающие равновесию системы, не являются единственными, но каждому значению краевого угла одной жидкости (например, воды) соответствует единственное значение краевого угла другой жидкости (масла) [8].

Уравнение (I. 14) определяет условие устойчивости четырехфазной системы по отношению к изменениям площадей контакта между фазами, но без образования новых поверхностей раздела фаз (рис. I. 4, *б*).

Аналогичным методом можно найти необходимые условия устойчивости линии смачивания в четырехфазных системах по отношению к другим возможным изменениям. Так, образование поверхности твердое тело — газ (рис. I. 4, *в*) термодинамически невыгодно, если $\theta'_м \geqslant \theta^0_м$ и $\theta'_в \geqslant \theta^0_в$ ($\theta^0_м$ и $\theta^0_в$ — равновесные краевые углы масла и воды в трехфазных системах твердое тело — масло — газ и твердое тело — вода — газ). Образование межфазной поверхности масло — вода и соответственно переход к линии контакта трех фаз (рис. I. 4, *г*) невыгодны при условиях $\theta_м \geqslant \theta^0_м$, $\theta_в \geqslant \theta^0_в$ и $180^\circ - (\theta_в + \theta_м) \geqslant \alpha$ [8].

Приведенные соотношения показывают, что устойчивость линии контакта четырех фаз увеличивается, когда обе жидкости хорошо смачивают твердое тело, а поверхностное натяжение на границе между жидкостями достаточно велико. Напротив, если одна из жидкостей растекается по поверхности другой, а также при сильной гидрофильности или олеофильности твердой поверхности четырехфазная система с общей линией контакта всех фаз неустойчива [8].

Уравнение равновесного краевого угла можно вывести на основе представлений о работах адгезии и когезии.

Работа адгезии $W_а$ характеризует взаимодействие двух конденсированных фаз в расчете на единицу площади контакта. Для определения работы адгезии рассмотрим изменения свободной энергии, которые происходят в трехфазной системе твердое тело — жидкость — газ при изотермическом отделении слоя жидкости от твердой поверхности. При площади контакта $\omega_{тж}$ работа W, затраченная на отделение жидкости от твердого тела, равна разности свободных поверхностных энергий в конечном и начальном состояниях системы: $W = (f_{тг} + f_{жг} - f_{тж})\,\omega_{тж}$. Если фазы однокомпонентны (адсорбция $\Gamma = 0$), удельные свободные поверхностные энергии $f_{тг}$, $f_{тж}$ и $f_{жг}$ равны соответствующим поверхностным натяжениям. Отсюда

$$W_а = W/\omega_{тж} = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж} \qquad (I.15)$$

Работа адгезии тем больше, чем сильнее взаимодействие контактирующих фаз.

Работа когезии $W_к$ характеризует взаимодействие частиц одной фазы. При изотермическом разделении объема жидкости на две части работа разделения в расчете на единицу поверхности равна $2\sigma_{жг}$ (коэффициент 2 учитывает, что образуются две новые поверхности). Отсюда $W_к = \sigma_{жг}/2$.

Подставив значения работы адгезии и когезии в уравнение равновесного краевого угла (I. 4), получим:

$$\cos\theta_0 = (2W_а - W_к)/W_к \qquad (I.16)$$

Уравнение (I. 16) наглядно показывает, что величина равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жидкости к поверхности твердого тела и сил взаимного притяжения частиц жидкости. С этой точки зрения основные случаи взаимодействия жидкости с твердым телом (см. § I. 1) реализуются при следующих соотношениях работ адгезии и когезии:

1) несмачивание — при $W_а < 1/2\ W_к$
2) смачивание — при $W_а > 1/2\ W_к$
3) полное смачивание — при $W_а > W_к$

Работа адгезии всегда положительна, поскольку между телами любой природы всегда действуют силы молекулярного притяжения. Поэтому равновесные краевые углы всегда меньше 180° (т. е. нельзя реализовать полное несмачивание). Из уравнения (I. 16) следует также, что чем меньше работа когезии $W_к$ и соответственно меньше поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{жг}$, тем легче эта жидкость смачивает различные твердые тела. Например, неполярные углеводороды (масла), у которых поверхностное натяжение мало ($\sim$20 мДж/м^2), смачивают множество твердых тел различной природы, в том числе и полярные тела. Напротив, жидкости с высоким поверхностным натяжением (например, жидкие металлы) не смачивают многие твердые тела (см. § III. 2).

Поскольку при полном смачивании равновесный краевой угол не устанавливается, в качестве термодинамической характеристики можно использовать коэффициент растекания:

$$S = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг} \qquad (I.17)$$

С учетом уравнения (I. 15) коэффициент растекания $S = W_а - 2\sigma_{жг}$. При полном смачивании $S > 0$. Таким образом, для полного смачивания необходимо, чтобы работа адгезии по крайней мере в 2 раза была больше поверхностного натяжения жидкости на границе с окружающей средой.

Отношение $Z_а = W_а/W_к$ называется относительной работой адгезии. При увеличении относительной работы адгезии смачивание улучшается. При $Z_а < 1/2\ \theta_0 > 90°$, при $Z_а = 1/2\ \theta_0 = 90°$, при $Z_а = 1\ \theta_0 = 0°$ [9].

Для определения равновесного краевого угла чаще ограничиваются использованием только работы адгезии $W_а$. Тогда уравнение (I. 4) принимает вид:

$$\cos\theta_0 = (W_а - \sigma_{жг})/\sigma_{жг} \qquad (I.18)$$

Достоинство этого уравнения заключается прежде всего в том, что входящие в него величины в ряде случаев можно измерить непосредственно, тогда как экспериментальная проверка уравнения Юнга в форме (I. 4) сопряжена с большими трудностями

(см. § I.6). Для расчета работы адгезии используют различные теоретические методы [10, 11], в том числе — молекулярные теории смачивания (в основном для систем с преобладающей долей дисперсионных взаимодействий между жидкостью и твердым телом [12—14]). Принципиально важно также, что уравнение (I.18) можно получить не только простым преобразованием уравнений (I.4) и (I.15), но и совершенно независимым путем [3].

Пусть на горизонтальной поверхности твердого тела находится капля с краевым углом θ_0, температура и объемы фаз постоянны, влияние силы тяжести пренебрежимо мало. При смещении элементарного участка периметра смачивания длиной dL на расстояние δx от исходного положения (точка A на рис. I.5) поверхность жидкости возрастает на $dL(\delta x + \delta z)$. На этот процесс нужно затратить работу $\sigma_{жг} dL(\delta x + \delta z)$. Часть вновь образованной поверхности $dL\delta x$ приходит в контакт с твердым телом, при этом высвобождается энергия $W_a dL\delta x$. Равновесию капли отвечает условие: $\sigma_{жг} dL(\delta x + \delta z) = W_a dL\delta x$. Поскольку $\delta z = \delta x \cos\theta_0$ (рис. I.5), получим $W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta_0)$ и $\cos\theta_0 = (W_a - \sigma_{жг})/\sigma_{жг}$.

Уравнение (I.15) можно применять для расчета работы адгезии при определенных ограничениях, а именно, для бесконечно протяженной плоской твердой поверхности однокомпонентного несжимаемого твердого тела, при изобарно-изотермических условиях отделения жидкости от твердого тела и отсутствии фазовых переходов [15]. Это уравнение справедливо при смачивании достаточно жестких твердых тел, мало растворимых в жидкой фазе. Вместе с тем должны сохранять постоянные значения давление, температура и химические потенциалы компонентов окружающей среды. При пропитке порошков и пористых тел растворами, при смачивании весьма тонкими жидкими пленками могут иметь место значительные отклонения от уравнения (I.15). В таких системах изменение свободной энергии системы при смачивании равно

$1/3\Delta(\sigma\omega) + \sum_j n_j \Delta\mu_j + \sum_i \Delta n_i \Delta\mu_i$, где i и j — компоненты твердого тела и окружающей среды; n_i и n_j — число молей этих компонентов; μ_i и μ_j — их химические потенциалы; символ Δ означает изменение соответствующей величины при переходе системы от начального состояния к конечному [16].

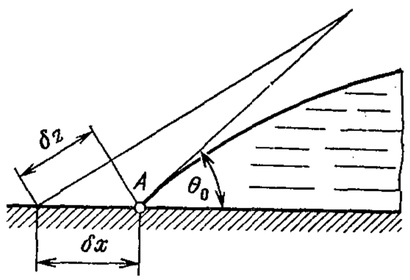


Рис. I.5. Схема для вывода уравнения равновесного краевого угла θ_0 через работу адгезии.

Наряду с рассмотренными выше методами вывода уравнения равновесного краевого угла в последние годы развиты и некоторые другие способы. Один из них [17] основан на представлениях о природе свободной поверхностной энергии, выдвинутых Рэлеем (1890 г.). Твердое тело или жидкость рассматривают как однородную среду, пренебрегая изменениями плотности

вещества в поверхностном слое. С увеличением расстояния между частицами силы притяжения ослабевают медленнее, чем силы отталкивания, поэтому на достаточно больших расстояниях действует только взаимное притяжение частиц. Твердое тело (или жидкость) мысленно разделяют двумя разрезами на четыре части (квадранта). В соответствии с теоремой Рэлея удельная свободная поверхностная энергия численно равна силе притяжения между противоположными квадрантами; эта сила направлена перпендикулярно одной из граней квадранта и отнесена к единице длины их общего ребра [17].

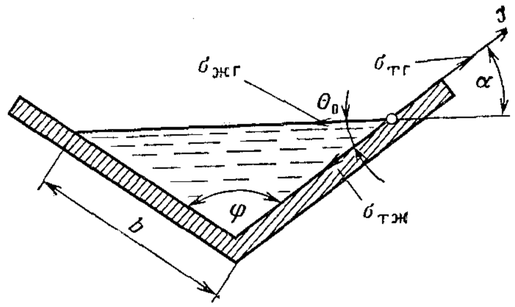


Рис. I.6. Схема для вывода уравнения равновесного краевого угла θ_0 на основе теоремы Рэлея.

Пусть жидкость находится в прямолинейном канале на поверхности твердого тела и поперечное сечение канала имеет форму равнобедренного треугольника (рис. I.6). При перемещении линии смачивания на расстояние dx свободная поверхностная энергия твердого тела изменится на $(f_{тг} - f_{тж})dx$ (на единицу длины линии смачивания). В соответствии с теоремой Рэлея это означает, что на единицу длины линии смачивания действует сила притяжения со стороны твердого тела, которая равна $(f_{тг} - f_{тж})$ и направлена вдоль стенки. Аналогично можно показать, что со стороны жидкости на единицу длины линии смачивания действует сила, равная $f_{жг}$. Проекция этой силы на направление перемещения dx равна $f_{жг}\cos\alpha$. Из условия механического равновесия сил получаем, что для однокомпонентных систем (где $f_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}$) поверхность жидкости в канале будет плоской, если $\cos\alpha = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг}$, т. е. угол наклона стенки α должен быть равен равновесному краевому углу θ_0. В противном случае поверхность жидкости возле стенок искривляется.

Особенность рассмотренного вывода (по сравнению с приведенным выше методом баланса сил) заключается в том, что величина $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})$ приобретает иной физический смысл: это не разность двух поверхностных натяжений, а одна сила, действующая со стороны твердого тела на единицу длины линии смачивания. Эту силу обозначают

$$\tau_a = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} \qquad (I.19)$$

и называют адгезионным натяжением [4]. Адгезионное натяжение можно найти непосредственно, например, измеряя силу, которая действует на вертикальную пластину при погружении в жидкость или вытаскивании из нее [4].

Уравнения равновесного краевого угла (I.4), (I.13), (I.18) применимы при смачивании достаточно толстыми слоями

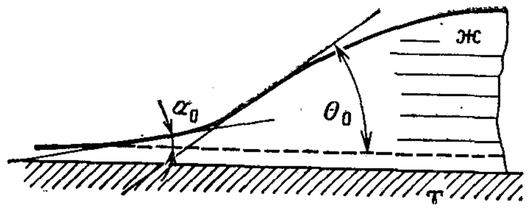


Рис. I. 7. Макроскопический θ_0 и микроскопический α_0 краевые углы при контакте капли смачивающей жидкости (ж) с твердым телом (т).

жидкости и, в частности, при смачивании достаточно крупными каплями. Если же толщина слоя жидкости или радиус капли малы (10^{-5} см и менее), то необходимо считаться с тем, что удельная свободная поверхностная энергия зависит уже не только от природы граничащих фаз, но и от размера капли (толщины жидкого слоя). Эффекты, обусловленные малыми размерами, называются капиллярными эффектами второго рода [18] в отличие от обычных макроскопических проявлений капиллярности (искривление поверхности жидкости на границе с газом и другой жидкостью, подъем жидкости в капиллярах и т. д.), называемых эффектами первого рода. С учетом капиллярных эффектов второго рода равновесный краевой угол малых капель определяется уравнением Щербакова:

$$\cos\theta_0 = \cos\theta_{0\,(\infty)} \frac{\sigma_{жг\,(\infty)}}{\sigma_{жг} - R\,(\partial\sigma_{жг}/\partial R)} \qquad (I.20)$$

где $\sigma_{жг\,(\infty)}$ и $\theta_{0\,(\infty)}$ — поверхностное натяжение и равновесный краевой угол при достаточно больших размерах капли (т. е. обычные макроскопические значения); $\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение жидкости при среднем радиусе кривизны капли R.

В первом приближении для малой капли можно принять $\cos\theta_0/\cos\theta_{0\,(\infty)} = 1/[1 - 2(R_0/R)]$, где R_0 — константа ($R_0 < R$). Роль поправки, вносимой капиллярными эффектами второго рода, быстро возрастает при уменьшении радиуса капли R. Например, при $R/R_0 = 10$ $\cos\theta_0/\cos\theta_{0\,(\infty)} = 1{,}25$, а при $R/R_0 = 4$ $\cos\theta_0/\cos\theta_{0(\infty)} = 2$ [19].

Капиллярные эффекты второго рода приводят к изменению формы поверхности смачивающей жидкости в непосредственной близости от линии смачивания. Профиль капли меняет в этой области знак кривизны и постепенно приближается к тонкой пленке жидкости, образующейся на твердой поверхности за счет адсорбции молекул жидкой фазы (см. § I. 4). Поэтому наряду с равновесным (макроскопическим краевым) углом θ_0, определяемым уравнением Юнга (I. 4), существует отличный от него микроскопический краевой угол α_0 (рис. I. 7), величина которого определяется капиллярными эффектами второго рода [20].

§ 3. Капиллярное давление

В различных процессах, связанных со смачиванием, важную роль играет капиллярное давление, которое возникает из-за искривления поверхности жидкости. Для выпуклой поверхности капиллярное

давление положительно, для вогнутой оно отрицательно. Капиллярное давление $p_к$ определяется уравнением Лапласа (1805 г.):

$$p_к = \sigma_{жг}\,(1/R_1 + 1/R_2) \quad \text{(общий случай)} \qquad (I.21)$$
$$p_к = 2\sigma_{жг}/R \quad \text{(для сферической поверхности)}$$

где $\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение жидкости; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности жидкости.

Поскольку форма поверхности жидкости возле твердого тела определяется характером смачивания, существует тесная связь между смачиванием и капиллярным давлением. Эта связь проявляется особенно отчетливо в явлении капиллярного подъема (или опускания).

Рассмотрим случай, когда жидкость смачивает материал стенок цилиндрического капилляра. Благодаря смачиванию поверхность жидкости после соприкосновения с трубкой искривляется — образуется вогнутый мениск. Поэтому жидкость поднимается вверх. Подъем прекратится, когда гидростатическое давление столба жидкости $H_0(\rho_ж - \rho_г)\,g$ уравновесит капиллярное давление (H_0 — высота подъема; $\rho_ж$ и $\rho_г$ — плотности жидкости и газа; g — ускорение свободного падения). Для расчета капиллярного давления примем, что поверхность жидкости сферическая с радиусом кривизны R, тогда $R = r/\cos\theta_0$, где r — радиус трубки. Отсюда $p_к = 2\sigma_{жг}\cos\theta_0/r$ и условие равновесия записывается в виде: $H_0(\rho_ж - \rho_г)g = 2\sigma_{жг}\cos\theta_0/r$. Окончательно имеем:

$$H_0 = 2\sigma_{жг}\cos\theta_0/(\rho_ж - \rho_г)\,gr \qquad (I.22)$$

Если система находится вдали от критической точки и имеет место полное смачивание, соотношение (I. 22) упрощается: $H_0 = 2\sigma_{жг}/\rho_ж gr$.

Величина $2\sigma_{жг}/\rho_ж g = a^2$ называется капиллярной постоянной, поскольку она зависит только от свойств жидкости и не зависит от радиуса капилляра. Единицы измерения капиллярной постоянной a^2 — м^2 в системе СИ, см^2 в системе СГС.

Если жидкость плохо смачивает стенки капилляра ($\theta_0 > 90°$), то поверхность жидкости будет выпуклой. Соответственно, капиллярное давление будет положительным и жидкость опустится ниже уровня жидкости в широкой части сосуда. Разница уровней H_0 определяется тем же соотношением (I. 22), как и при подъеме.

Связь между характером смачивания и капиллярным давлением оказывает большое влияние на возможность проникновения жидкостей в поры и на их вытеснение из пор, что в свою очередь играет важную роль в процессах пропитки, фильтрации, сушки и т. п. При этом часто нужно рассчитать капиллярное давление в каналах различной формы. Специфика расчета заключается в следующем. Если периметр сечения капилляра представляет ломаную линию с острыми углами, то смачивающая жидкость при определенных условиях может задерживаться в этих углах. В результате образуются жидкие «усы», которые идут вдоль стенки капилляра и постепенно

переходят в основной мениск. Таким образом, здесь нет такого резкого разграничения жидкой и газовой фаз, как в капилляре с круглым сечением, поэтому не удается непосредственно воспользоваться уравнением Лапласа для расчета капиллярного давления. В связи с этим применяется следующий метод [21].

Рассмотрим случай, когда жидкость смачивает стенки капилляра ($\theta_0 < 90°$). Пусть основной мениск отступил вниз на расстояние dx. Форма мениска при этом не изменилась. Тогда работа, затраченная на оттеснение мениска, равна $p_к \omega_г dx$, где $p_к$ — капиллярное давление; $\omega_г$ — площадь поперечного сечения капилляра, занятая газом (остальная часть сечения приходится на жидкие «усы»). Пусть периметр, ограничивающий площадь контакта жидкости с газом, равен $L_{жг}$; соответственно $L_{тг}$ — периметр площади контакта твердое тело — газ. Тогда изменение свободной поверхностной энергии при перемещении мениска на расстояние dx равно $[\sigma_{жг} L_{жг} + (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) L_{тг}] dx$. Если перемещение мениска происходило обратимо и изотермически, то изменение свободной поверхностной энергии равно затраченной работе, т. е. $p_к \omega_г dx = [\sigma_{жг} L_{жг} + (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) L_{тг}] dx$. Отсюда

$$p_к = (\sigma_{жг}/\omega_г)(L_{жг} + L_{тг} \cos\theta_0) \qquad (I.23)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитывать капиллярные давления в капиллярах любой формы. Например, в капилляре с поперечным сечением в форме квадрата подъем жидкости вдоль ребер возможен, если $\theta_0 < \pi/4$, а капиллярное давление $p_к = (2\sigma_{жг}/l)[\cos\theta_0 + (\pi/4 - \theta_0 + \sin\theta_0 \cos\theta_0)^{1/2}]$. Если $90° > \theta_0 > 45°$, жидкие «усы» не образуются и $p_к = 4\sigma_{жг} \cos\theta_0/l$. При полном смачивании ($\theta_0 \to 0°$) капиллярное давление в канале с квадратным поперечным сечением почти в 2 раза больше, чем в цилиндрическом канале с радиусом $r = l$ (l — сторона квадрата) [21].

Если капиллярное давление известно, можно рассчитать высоту подъема жидкости в капилляре любой формы: $H_0 = p_к/\rho_ж g$. Для пористой структуры средняя высота подъема $H_0 = \sigma_{жг}\omega_{уд} \cos\theta_0/\rho_ж g\varepsilon$, где $\omega_{уд}$ — удельная поверхность (отношение внутренней поверхности твердой фазы к общему объему структуры); ε — пористость (отношение объема пор к общему объему структуры) [21].

Большой практический интерес представляет также анализ течения под действием капиллярных сил в полуоткрытых каналах, в частности в микроканавках и царапинах. Пусть на гладкой поверхности находится капля, размеры которой значительно больше ширины и глубины прямолинейной канавки, пересекающей смоченную область. Примем, что поперечное сечение канавки имеет форму равнобедренного треугольника (как на рис. I.6). Пусть влияние силы тяжести несущественно. Для определенности рассмотрим случай смачивания: $90° > \theta_0 > 0°$. При перемещении периметра смачивания вдоль канавки на расстояние dx изменение свободной поверхностной системы равно: $dF_{пв} = [(\sigma_{тж} - \sigma_{тг}) L_{тж} + \sigma_{жг} L_{жг}] dx = \sigma_{жг}[-L_{тж} \cos\theta_0 + L_{жг}] dx$. Здесь $L_{тж}$ и $L_{жг}$ — периметры контакта соответствующих фаз (в расчете на поперечное сечение канавки). Для самопроизвольного течения жидкости, без приложения внешних сил, необходимо выполнение неравенства $dF_{пв}/dx < 0$, отсюда $\cos\theta_0 < (L_{жг}/L_{тж})$. При выбранной форме поперечного сечения $L_{тж} = 2b$, $L_{жг} = 2b(\alpha - \theta_0)\cos\alpha/\sin(\alpha - \theta_0)$. Отсюда условие капиллярного течения принимает вид: $\cos\theta_0 > (\alpha - \theta_0)\cos\alpha/\sin(\alpha - \theta_0)$. Если разность $|\alpha - \theta_0| < 45°$, то с погрешностью менее 10% $|\alpha - \theta_0| \approx \sin(\alpha - \theta_0)$. Тогда условие течения совсем простое: $\cos\theta_0 > \cos\alpha$ или $\theta_0 < \alpha$. Отсюда следует, что жидкость может течь по канавке с углом φ при вершине (см. рис. I.6), если равновесный краевой угол $\theta_0 < 90° - \varphi/2$. Это неравенство показывает, что чем острее угол у дна канавки, тем благоприятнее условия для течения жидкости. В частности, по каналу с углом $\varphi = 90°$ жидкость может течь при $\theta_0 < 45°$, а по каналу с сечением в виде равностороннего треугольника — при $\theta_0 < 60°$.

Уравнение Лапласа (I.21) широко применяется для расчета формы поверхности жидкости. Чаще всего возникают задачи, связанные с определением формы поверхности жидкости в поле силы тяжести. Рассмотрим форму капли на горизонтальной твердой подложке. В любой точке на уровне смоченной площади давление складывается из гидростатического давления $\rho_ж g z$ и положительного капиллярного давления $p_к = \sigma_{жг}(1/R_1 + 1/R_2)$, где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности жидкости в точке с координатами (z, x); z — высота над твердой поверхностью; x — расстояние от оси капли. Чтобы жидкость находилась в покое, давление в пределах смоченной площади должно быть одинаковым, т. е. должно выполняться условие

$$\rho_ж g z + \sigma_{жг}[(1/R_1) + (1/R_2)] = C, \quad \text{где } C \text{ — константа.} \qquad (I.24)$$

Радиусы кривизны можно выразить через первые и вторые производные функции $z = f(x)$, описывающей профиль капли.

Аналитическое решение уравнения (I.24) можно получить для двух предельных случаев [21]:

а) краевой угол настолько мал, что высота капли значительно меньше радиуса кривизны;

б) объем капли мал: радиус кривизны $R \ll a$ (a^2 — капиллярная постоянная), тогда капля имеет форму сферического сегмента и $\theta_0 = 2\operatorname{arctg}(h/R)$.

В остальных случаях для расчета формы капли применяют методы численного интегрирования (см., например [22]).

Определение формы капли на твердой подложке используется для измерения плотности и поверхностного натяжения различных жидкостей, и в первую очередь жидких металлов и расплавов других веществ при высоких температурах [23].

Другой важный случай определения формы поверхности жидкости имеет место при контакте большого объема жидкости с

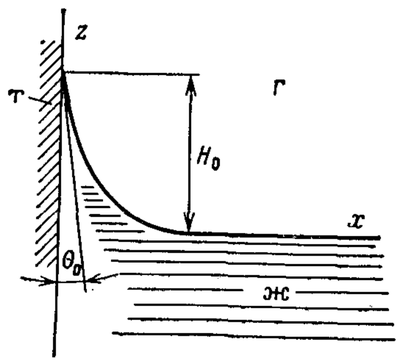


Рис. I. 8. Профиль смачивающей жидкости (ж) возле вертикальной стенки (т).

вертикально установленной стенкой (пластиной). Пусть жидкость смачивает материал пластины ($\theta_0 < 90°$), тогда возле стенки образуется вогнутый мениск (рис. I. 8). Условие равновесия заключается в том, что гидростатическое давление в пределах мениска на уровне плоской поверхности уравновешивается капиллярным давлением: $\rho_ж g z = p_к$. В данном случае $p_к = \sigma_{жг}/R$. Поскольку радиус кривизны $R = [1 + (z')^2]^{3/2}/z''$, условие равновесия преобразуется к виду: $z''/[1 + (z')^2]^{3/2} = 2z/a^2$. Граничные условия: при $x = 0$ $z' = -\mathrm{ctg}\,\theta_0$, при $x \to \infty$ $z \to 0$. Решение этого дифференциального уравнения позволяет определить профиль мениска. Высота максимального подъема смачивающей жидкости возле твердой пластины равна: $H_0 = a\sqrt{1 - \sin\theta_0}$ [21].

В связи с развитием космической техники возникла необходимость в расчете формы поверхности смачивающей и несмачивающей жидкости в условиях невесомости. В поле силы тяжести форма поверхности жидкости вблизи твердой стенки зависит от соотношения сил молекулярного взаимодействия (капиллярного давления) и силы тяжести. В общем случае следует сравнивать действие капиллярных сил $\sigma_{жг}L$ и инерционных сил $ng\rho_ж L^3$ (где L — характерный размер сосуда, g — ускорение свободного падения; n — отношение фактического ускорения u к ускорению свободного падения). Безразмерное отношение

$$Bo = \sigma_{жг}/\rho_ж n g L^2 \qquad (I.25)$$

которое характеризует влияние капиллярных сил, называется критерием Бонда [24].

Форма жидкости полностью определяется силами капиллярного давления при условии $Bo \gg 1$, или, что то же самое, при условии $u \ll \sigma_{жг}/\rho_ж L^2$ или $n \ll \sigma_{жг}/\rho_ж g L^2$.

В условиях невесомости газ, находившийся над поверхностью смачивающей жидкости, образует сферический пузырь, соприкасающийся со стенкой сосуда. При полном смачивании образуется внутренний пузырь, не соприкасающийся со стенками. Такой случай наблюдал летчик-космонавт СССР П. Р. Попович во время орбитального полета на корабле «Восток-4».

Если в сосуде находится жидкость, которая не смачивает его стенки, то в условиях невесомости или образуется выпуклый мениск возле стенки, или жидкость, собирается в шар, не касающийся стенок [24].

Таким образом, в состоянии невесомости поверхность жидкости имеет сферическую форму. Радиус сферы (радиус кривизны) зависит от равновесного краевого угла, а также от формы сосуда и количества жидкости [25].

Искривление поверхности жидкости, происходящее при смачивании, оказывает сильное влияние на такие важные процессы, как кипение и конденсация. Это связано с тем, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью $p_{кр}$ отличается от давления над плоской поверхностью $p_{пл}$: над вогнутой поверхностью давление меньше, а над выпуклой — больше, чем над плоской. Разность давлений зависит от радиуса кривизны поверхности жидкости R и от ее поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$, а именно:

$$\ln(p_{кр}/p_{пл}) = \pm 2\sigma_{жг} v / N_A k T R \qquad (I.26)$$

где v — мольный объем жидкости; N_A — число Авагадро; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; знак «плюс» относится к выпуклой поверхности (отсутствие смачивания), знак «минус» — к вогнутой поверхности жидкости (случай смачивания).

Соотношение (I. 26) называется уравнением Томсона (1870 г.).

Понижение давления насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости приводит, в частности, к тому, что в узких порах пар может конденсироваться при температуре выше точки кипения. Чем лучше смачивание (меньше краевой угол), тем легче осуществляется капиллярная конденсация. Прикладное значение капиллярной конденсации весьма велико, она используется, например, для осушки газов, в хроматографии.

Капиллярное давление может оказывать существенное влияние на сцепление частиц, разделенных тонкой прослойкой смачивающей жидкости. Пусть, например, между двумя стеклянными пластинами находится тончайший слой смачивающей жидкости (воды). Для отделения смоченных пластин друг от друга нужно приложить заметно бо́льшее усилие, чем для отрыва сухих. Различие вызвано тем, что благодаря смачиванию поверхность жидкости в зазоре между пластинами принимает на краях вогнутую форму, поэтому давление между пластинами оказывается меньше атмосферного. Различие давлений создает силу, сдавливающую пластины. Тем самым капиллярное давление способствует повышению прочности тонкодисперсных пористых структур.

§ 4. Поверхностное (двухмерное) давление

В соответствии с уравнением Юнга (I. 4) равновесный краевой угол θ_0 определяется соотношением поверхностных натяжений на границах раздела фаз, участвующих в смачивании. Поэтому введение в систему веществ, адсорбирующихся на границах раздела фаз, представляет важнейший метод управления смачиванием (см. гл. V). Адсорбция может оказывать сильное влияние на равновесные краевые углы и при контакте чистых (однокомпонентных) веществ.

Рассмотрим систему твердое тело — жидкость — газ, в которой жидкость и твердое тело взаимно не растворимы и не вступают в химическую реакцию. Тогда во время смачивания составы жидкой и твердой фаз не меняются, соответственно, остаются постоянными поверхностные натяжения жидкости на границе с твердым телом и газом. Однако на поверхности твердого тела могут адсорбироваться молекулы смачивающей жидкости, что приводит к понижению поверхностного натяжения твердого тела (по сравнению с натяжением поверхности твердое тело — газ при отсутствии в системе жидкой фазы).

Адсорбция на поверхности твердого тела влияет на смачивание особенно сильно в тех случаях, когда окружающей средой является газ. Адсорбция паров снижает поверхностное натяжение твердого тела от исходного значения $\sigma_{тг}$ (на границе с газом в отсутствие жидкости) до меньшего значения $\sigma^{а}_{тг}$. Аналогичное снижение поверхностного натяжения вследствие адсорбции молекул жидкой фазы может происходить и при смачивании жидкостей. Разность $\pi_{пв} = \sigma_{тг} - \sigma^{а}_{тг}$ называется поверхностным (двухмерным) давлением.

Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия периметр (линия) смачивания граничит не с исходной поверхностью твердой или жидкой подложки, а с поверхностью, на которой адсорбированы молекулы смачивающей жидкости. Поэтому уравнение равновесного краевого угла (I.4) с учетом адсорбции принимает вид:

$$\cos\theta_0 = (\sigma^{а}_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг} = [(\sigma_{тг} - \pi_{пв}) - \sigma_{тж}]/\sigma_{жг} \qquad (I.27)$$

Двухмерное давление $\pi_{пв}$ зависит от природы жидкости и твердого тела. В отсутствие смачивания оно очень мало по сравнению с поверхностным натяжением твердого тела и не оказывает поэтому существенного влияния на равновесные краевые углы [26]. Например, при контакте воды с гидрофобными материалами с низким поверхностным натяжением (тефлон, полиэтилен) $\pi_{пв} = 0$ [27]. Отсутствие двухмерного давления в таких системах объясняется тем, что при плохом смачивании силы молекулярного притяжения жидкости к твердому телу малы по сравнению с взаимным притяжением молекул жидкости. Поверхностным давлением можно обычно пренебрегать при избирательном смачивании, так как перенос молекул смачивающей жидкости через другую, несмешивающуюся с ней жидкость, практически не имеет места [28].

При физической адсорбции связь между уменьшением поверхностного натяжения адсорбента $\sigma_{тг}$, удельной адсорбцией Γ и давлением адсорбата p описывается термодинамическим уравнением Гиббса [2]:

$$\Gamma = (-d\sigma_{тг}/dp)(p/RT) = (-d\sigma_{тг}/d\ln p)(1/RT) \qquad (I.28)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из уравнения Гиббса следует: $\sigma^{а}_{тг} = \sigma_{тг} - RT\int_0^p \Gamma d\ln p$. Соответственно уравнение (I.27) преобразуется к виду:

$$\cos\theta_0 = \left[\left(\sigma_{тг} - RT\int_0^p \Gamma d\ln p\right) - \sigma_{тж}\right]/\sigma_{жг} \qquad (I.29)$$

Таким образом, для расчета равновесного краевого угла нужно знать изотерму адсорбции $\Gamma = f(p)$ — зависимость удельной адсорбции от давления паров смачивающей жидкости при постоянной температуре. Ход изотермы адсорбции зависит от природы адсорбата и адсорбента. Очень сильно может различаться и строение адсорбционного слоя — от разреженного (ненасыщенного) мономолекулярного слоя до полимолекулярного слоя толщиной в десятки и сотни Å. В связи с разнообразием форм изотерм адсорбции рассмотрим лишь наиболее распространенные случаи влияния адсорбции паров жидкости на смачивание.

Пусть на плоскую поверхность твердого тела на площадь $\omega_{тж}$ нанесен тонкий слой жидкости и в начальный момент контакта фаз адсорбция молекул жидкости на несмоченной части подложки еще не успела пройти ($\Gamma = 0$). Дальнейшее поведение пленки зависит от соотношения поверхностных натяжений $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$. Если $\sigma_{тг} < \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$, смоченная поверхность будет уменьшаться. При оттекании жидкости на ранее смоченном участке твердой поверхности адсорбционный слой и краевой угол определяются уравнением (I.27).

Более сложны случаи, когда $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$. Для анализа влияния адсорбции на смачивание в таких системах удобно воспользоваться коэффициентом растекания $S = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}$ [29]. При $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$ начальный коэффициент растекания $S_н > 0$, поэтому жидкость будет растекаться по твердой поверхности и смоченная площадь будет увеличиваться. Одновременно с растеканием происходит адсорбция молекул жидкости на поверхности твердого тела впереди периметра смачивания. Перенос молекул жидкости может осуществляться различными путями — через газовую фазу и по поверхности твердого тела. Адсорбция приводит к снижению поверхностного натяжения твердого тела на границе с газом до величины $\sigma^{а}_{тг}$; соответственно, коэффициент растекания S уменьшается. При этом в зависимости от особенностей адсорбции могут иметь место три случая [30]:

1. Коэффициент растекания меняет знак. С увеличением адсорбции коэффициент растекания сначала уменьшается до нуля, а потом становится отрицательным (рис. I.9, *а*). Пока $S > 0$, смоченная поверхность увеличивается. При $S < 0$ происходит оттекание — сокращение смоченной площади. В результате формируется капля с краевым углом, равновесное значение которого

определяется уравнением (I.27). Зависимость $S = f(\Gamma)$ на рис. I.9, *а*, характерная для систем, в которых предельная адсорбция Γ_m достигается при образовании насыщенного мономолекулярного слоя. В таких системах изотерму адсорбции $\Gamma = f(p)$ (рис. I.9, *б*) можно описать уравнением Лэнгмюра (1915 г.) [31].

$$\Gamma = \Gamma_m [p/(A + p)] \qquad (I.30)$$

где A — коэффициент, имеющий размерность давления и пропорциональный отношению скоростей десорбции и адсорбции [31].

При повышении температуры или при уменьшении молекулярной массы адсорбата (в пределах одного гомологического ряда) коэффициент A увеличивается из-за возрастания скорости десорбции. В области малых давлений ($p \ll A$) уравнение (I.30) преобразуется к виду: $\Gamma = \Gamma_m p/A$, т. е. удельная адсорбция линейно растет с увеличением давления (начальный участок изотермы на рис. I.9, *б*).

Используя уравнение Лэнгмюра, можно найти зависимость равновесного краевого угла от давления паров смачивающей жидкости. В этом случае $\int_0^p \Gamma d \ln p = \Gamma_m \int_0^p dp/(A + p) = \Gamma_m \ln [(A + p)/p]$. Отсюда уравнение (I.29) принимает вид: $\cos \theta_0 = \{\sigma_{тг} - RT\Gamma_m \times \times \ln [(A + p)/A] - \sigma_{тж}\}/\sigma_{жг}$. При малых давлениях, соответствующих образованию ненасыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (т. е. при $A \gg p$), это соотношение упрощается: $\cos \theta_0 = [\sigma_{тг} - RT\Gamma_m (p/A) - \sigma_{тж}]/\sigma_{жг}$.

Следовательно, в системах, в которых предельная адсорбция соответствует насыщенному монослою адсорбата, для учета влияния адсорбции на смачивание нужно знать параметры уравнения Лэнгмюра — предельную адсорбцию Γ_m и коэффициент A. Методы определения этих параметров рассмотрены, например, в [32].

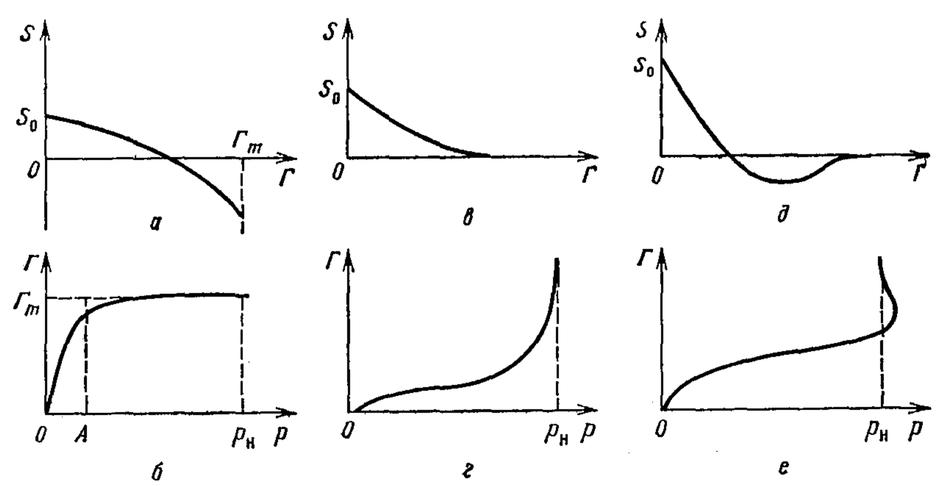


Рис. I.9. Зависимость коэффициента растекания S от адсорбции Γ и адсорбции Γ от давления паров смачивающей жидкости p:

а, *б* — при проявлении автофобности; *в*, *г* — при образовании нулевого краевого угла; *д*, *е* — при образовании полимолекулярного слоя; $p_н$ — давление насыщенного пара.

В рассматриваемых системах жидкость не может растекаться по поверхности, покрытой монослоем молекул этой же жидкости. Такое поведение жидкости называется автофобностью [33] по аналогии с терминами «гидрофобность» и «олеофобность», которые характеризуют отсутствие смачивания водой и неполярной углеводородной жидкостью (см. § I.1). Проявление автофобности зависит в значительной мере от строения адсорбционного слоя. Одно из необходимых условий автофобности заключается в том, чтобы молекулы адсорбционного слоя имели одинаковую ориентировку по отношению к поверхности твердого тела [33, 34]. Такое упорядоченное расположение молекул как раз характерно для физической адсорбции, описываемой теорией Лэнгмюра. При достижении предельной адсорбции на поверхности формируется монослой, в котором молекулы расположены перпендикулярно к твердой поверхности.

2. Коэффициент растекания монотонно уменьшается до нуля. Постепенное уменьшение коэффициента растекания от начального положительного значения до нуля (рис. I.9, *в*) характерно для систем, в которых происходит физическая адсорбция с образованием полимолекулярного слоя при достаточно больших давлениях (рис. I.9, *г*).

В случае полимолекулярной адсорбции, протекающей в соответствии с теорией Поляни, при давлениях, близких к давлению насыщенных паров, на поверхности адсорбента образуется жидкая пленка. Подобные пленки называются двухсторонними [29], если одна сторона пленки, граничащая с окружающей средой, имеет поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$, а другая сторона, граничащая с подложкой, имеет поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$. При достаточно большой толщине двухсторонней пленки ее можно охарактеризовать результирующим поверхностным натяжением $\sigma_{пл} = \sigma_{жг} + \sigma_{тж}$. Вместе с тем величина $\sigma_{пл}$ равна поверхностному натяжению твердого тела, на поверхности которого имеется полимолекулярный слой смачивающей жидкости. Отсюда следует, что при образовании двухсторонней пленки, у которой $\sigma_{пл} = \sigma_{жг} + \sigma_{тж}$, коэффициент растекания $S = 0$, поскольку в этом случае $\sigma_{тг} = \sigma_{пл}$.

Если $S = 0$, двухсторонняя пленка (адсорбционный полимолекулярный слой) и исходный слой жидкости находятся в равновесии и краевой угол $\theta_0 = 0$. Такое равновесие является безразличным; оно возможно, если свойства двухсторонней пленки и фазового жидкого слоя совершенно одинаковы. Устойчивость двухсторонней пленки и краевой угол $\theta_0 = 0$ достигаются, если при перемещении периметра смачивания не совершается и не затрачивается работа [28]. Иными словами, $\theta_0 = 0$, если $(\partial F/\partial \omega)_{T, V} = 0$. Если же перемещение сопровождается совершением работы, произойдет полное смачивание. Если для перемещения периметра смачивания нужно

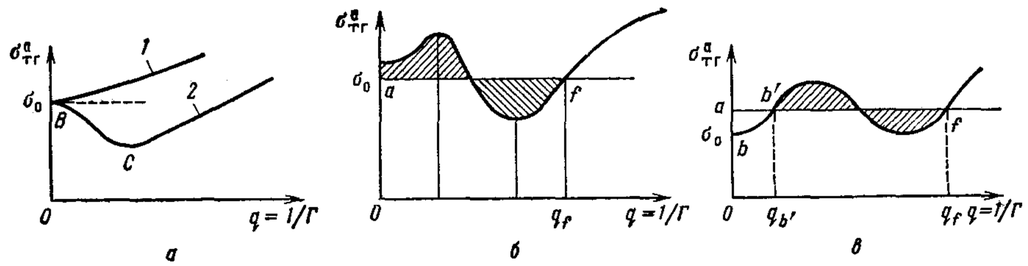


Рис. I. 10. Изотермы поверхностного натяжения подложки:

а — при полном смачивании (*1*) и при ограниченном смачивании с образованием неустойчивой пленки (*2*); *б*, *в* — при устойчивом равновесии фазового слоя жидкости и полимолекулярного слоя.

затратить работу, равновесный краевой угол $\theta_0 > 0$ и $(\partial F/\partial\omega)_{T,V} = \sigma_{жг}(1 - \cos\theta_0)$.

Соотношение $\sigma_{пл} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$, определяющее натяжение двухсторонней пленки, аналогично правилу Антонова (1909 г.), в соответствии с которым поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (взаимно насыщенных) на их границе с воздухом [31].

3. Коэффициент растекания меняет знак, но при дальнейшем увеличении адсорбции становится равным нулю (рис. I. 9, *д*). Такая зависимость $S = f(\Gamma)$ характерна для систем, в которых при давлениях пара $p > p_н$ ($p_н$ — давление насыщенных паров) возможны состояния метастабильного равновесия (рис. I. 9, *е*).

Следуя [35], рассмотрим влияние адсорбции на смачивание на основе зависимости поверхностного натяжения подложки $\sigma^a_{тг}$ от площади $q = 1/\Gamma$, которую занимает в поверхностном слое 1 моль адсорбированного вещества (рис. I. 10). Изотермы $\sigma^a_{тг} = f(q)$ и $p = f(\Gamma)$ взаимосвязаны, поскольку $dp = d\sigma/h$ ($h = \Gamma M/\rho$, где M — молекулярная масса адсорбата; ρ — плотность жидкости). Если при любых значениях удельной адсорбции Γ $\sigma^a_{тг} > \sigma_0 = \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$ (кривая *1* на рис. I. 10, *а*), то, несмотря на уменьшение поверхностного натяжения подложки вследствие адсорбции, будет происходить полное смачивание. Только при образовании весьма толстого полимолекулярного слоя, когда $\sigma^a_{тг} = \sigma_0$, краевой угол может быть равен нулю.

Для образования конечного краевого угла $\theta_0 > 0$, находящегося в равновесии с адсорбционным полислоем, необходимо выполнение неравенства $\sigma^a_{тг} < \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$. Это условие может быть удовлетворено, если на изотерме $\sigma^a_{тг} = f(q)$ есть участок, на котором $\sigma^a_{тг} < \sigma_0$ (например, кривая *2* рис. I. 10, *а*). Однако при такой форме изотермы, характерной для отсутствия смачивания (например, при контакте воды с парафином), толстый слой жидкости ($q = 0$) неустойчив, потому что при увеличении площади слоя свободная поверхностная энергия системы уменьшается (участок кривой *BC*).

Пленка устойчива при условии $d\sigma^a_{тг}/dq > 0$. Таким образом, капля жидкости, смочившая подложку, может находиться в устойчивом равновесии с полимолекулярным адсорбционным слоем этой же жидкости, если изотерма поверхностного натяжения подложки $\sigma^a_{тг} = f(q)$ имеет максимум и минимум [35]. При такой форме изотермы (рис. I. 10, *б*) в равновесии друг с другом находятся фазовый слой жидкости ($q = 0$) и адсорбционный полимолекулярный слой ($q = q_f$).

При равновесии химические потенциалы вещества *B* в жидкой фазе и в адсорбционном слое одинаковы: $\mu_f = \mu_0$. Это означает, что равны заштрихованные на рис. I. 10, *б* площади между изотермой и линией *af*. Все промежуточные состояния ($0 < q < q_f$) термодинамически неустойчивы. Пленки, толщина которых находится в этом интервале, должны разрываться на толстый фазовый слой ($q = 0$) и равновесный с этой пленкой полимолекулярный адсорбционный слой q_f. Такое самопроизвольное расщепление однородной тонкой жидкой пленки на большое число маленьких капель на твердой подложке или «линз» на жидкой поверхности неоднократно наблюдалось экспериментально.

После разрыва часть твердой поверхности α покрывается толстым слоем жидкости, а оставшаяся часть $(1 - \alpha)$ — адсорбционным слоем с параметрами σ_f и q_f. Распределение площадей можно найти из баланса массы адсорбированного вещества $\alpha\Gamma_0 + (1 - \alpha)\Gamma_f = \Gamma$ и выражения для общей свободной энергии системы $F = \alpha(\sigma_0 + \mu_0\Gamma_0) + (1 - \alpha)(\sigma_f + \mu_f\Gamma_f)$, где μ_0 и μ_f — химические потенциалы вещества *B* в фазовом слое и в адсорбционной пленке.

Приведенные соотношения относятся к плоским жидким пленкам различной толщины на твердой подложке. Задача усложняется, если адсорбционная пленка сосуществует с множеством отдельных капель (линз) жидкости, поскольку нужно учитывать искривленность поверхности капель.

В этих условиях вблизи $q \approx 0$ (когда $\sigma^a_{тг} \approx \sigma_0$), тонкая полимолекулярная пленка устойчивее капли, если толщина пленки

$$h < \{(l/3)/[(1 - \cos\theta_0^*)/\pi(2 + \cos\theta_0^*)]^{1/2}\} + [h_f/(2 + \cos\theta_0^*)]$$

где l^2 — площадь, смоченная каплей; $\cos\theta_0^* = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг}$.

Капля будет устойчивее до тех пор, пока радиус кривизны поверхности жидкости $R < l\sqrt{\pi(1 - \cos\theta_0^*)^{1/2}(2 + \cos\theta_0^*)^{1/2}}$ [35].

Наряду с изотермой на рис. I. 10, *б* возможен другой ход зависимости $\sigma^a_{тг} = f(q)$, при котором толстые (фазовые) слои устойчивы в некотором интервале толщин слоя. Такие случаи реализуются, если прямая, отсекающая равные площади под изотермой и над ней, расположена выше точки *b*, соответствующей начальному состоянию системы (рис. I. 10, *в*). На участке *bb'* толстые слои термодинамически устойчивы. В таких системах конечный краевой угол не формируется. При увеличении толщины слоя

вплоть до q_f на подложке имеется тонкий слой вещества жидкости. В интервале $q_{b'} < q < q_f$ часть поверхности покрыта слоем с параметрами q_f, σ_0, другая — слоем с параметрами $q_{b'}$, σ_0. При $q < q_{b'}$ вся подложка покрыта толстым жидким слоем постоянной толщины. Таким образом, если изотерма имеет форму кривой на рис. I. 10, *в*, реализуется полное смачивание. Характерная особенность заключается в том, что переход от сравнительно тонкого слоя q_f к толстому слою совершается не постепенно, а скачкообразно. Такие переходы наблюдались, например, при контакте пузырьков газа, находящихся в жидкости, с твердой подложкой (см. рис. I. 1, *б*) [36], при формировании адсорбционных слоев олеиновой кислоты на ртути [37].

Процессы образования конечного краевого угла при контакте капли с полимолекулярным слоем и скачкообразные переходы от тонкого слоя к толстому в условиях полного смачивания имеют важное прикладное значение, например, в технологии флотации [1], а также в ряде других отраслей.

Теоретический анализ влияния поверхностных сил на равновесие полимолекулярных слоев и на краевые углы показал, что на устойчивость тонких слоев большое влияние оказывает природа жидкости [19]. У неполярных органических жидкостей при увеличении давления паров адсорбция возрастает постепенно и при $p \to p_н$ $\Gamma \to \infty$. Другими словами, переход от адсорбционного монослоя к макроскопической жидкой пленке происходит непрерывно. При адсорбции полярных жидкостей (прежде всего — воды) полимолекулярный слой имеет даже в области больших давлений конечную толщину [38]. Такое поведение обусловлено тем, что вблизи поверхности твердого тела в тонком слое жидкости образуется особая (ориентированная) структура. Эта прослойка толщиной 10^{-6}—10^{-5} см называется граничной фазой; она отделена от обычной (объемной) жидкой фазы резкой границей. При смачивании этой границей является периметр (линия) смачивания. В случае образования таких граничных фаз изотерма адсорбции имеет форму, показанную на рис. I. 9, *е*.

§ 5. Теплота смачивания

Теплотой смачивания $Q_{см}$ называется теплота, которая выделяется при смачивании единицы поверхности твердого тела. Теплоту смачивания называют иногда теплотой погружения, поскольку она равна тепловому эффекту при погружении всего твердого тела в жидкость, когда полностью исчезает существовавшая ранее поверхность твердое тело — газ, а вместо нее образуется поверхность твердое тело — жидкость. Таким образом, теплота смачивания представляет основную характеристику иммерсионного смачивания (в том числе — смачивания порошков).

Теплота смачивания $Q_{см} = \Delta H/\omega = H_{тж} - H_{тг}$, где ΔH — теплота смачивания единицы массы твердого тела, ω — его удельная

поверхность (поверхность единицы массы); $H_{тж}$ и $H_{тг}$ — удельные энтальпии поверхностей раздела твердое тело — жидкость и твердое тело — газ. При смачивании внешняя работа практически не производится, поэтому изменение поверхностной энтальпии приближенно равно изменению поверхностной энергии, т. е. $Q_{см} = E_{тж} - E_{тг}$, где $E_{тж} = \sigma_{тж} - T(d\sigma_{тж}/dT)$ и $E_{тг} = \sigma_{тг} - T(d\sigma_{тг}/dT)$ — полные удельные поверхностные энергии поверхностей раздела фаз твердое тело — жидкость и твердое тело — газ [39].

Аналогичные соотношения применяют и для определения теплоты избирательного смачивания, только вместо параметров, относящихся к поверхности твердое тело — газ, используют характеристики поверхности раздела твердое тело — вторая жидкость [1, 40].

Теплота смачивания связана с теплотой адсорбции $Q_{адс}$ и теплотой испарения жидкости $Q_{исп}$. Чтобы найти связь между этими величинами, рассмотрим систему, которая состоит из сухого твердого тела (адсорбента), газа и жидкости. Слой жидкости на поверхности твердого тела можно создать двумя способами. Один из них заключается в том, что адсорбент помещают в газ, в котором находятся пары жидкости. При повышении давления пара на поверхности адсорбента растет адсорбционный слой и при насыщении образуется полимолекулярный жидкий слой (см. § I. 4). Общая (интегральная) теплота этого процесса равна теплоте адсорбции $Q_{адс}$ (здесь и далее все теплоты отнесены к единице поверхности адсорбента). Другой путь состоит в том, что сначала в отсутствие твердого тела осуществляют конденсацию пара в жидкость. На этот процесс нужно затратить работу, равную теплоте испарения $Q_{исп}$. Далее твердое тело погружают в образовавшуюся при конденсации жидкость, при этом выделяется теплота смачивания $Q_{см}$. Из закона Гесса о независимости теплового эффекта от пути перехода системы из начального состояния в конечное следует: $Q_{см} = Q_{адс} - Q_{исп}$ [41].

Если слой жидкости на поверхности твердого тела образуется при постепенном увеличении адсорбционного слоя, то теплота смачивания в общем случае зависит не только от природы подложки и адсорбата, но и от степени заполнения поверхности молекулами адсорбата, т. е. от удельной адсорбции. Эти зависимости, определенные при постоянной температуре, называются изотермами теплот смачивания. Форма изотерм теплот смачивания может быть весьма различной (рис. I. 11) [39]. Изотерма *а* соответствует адсорбции на однородной поверхности (пример — вода на хризолитовом асбесте). Кривая типа *б* встречается наиболее часто, она соответствует смачиванию неоднородной поверхности. Таковы изотермы теплот смачивания многих окислов водой. Изотерма типа *в* характерна для смачивания водой гидрофобных поверхностей с незначительным числом гидрофильных участков (например, некоторых сортов сажи). В системах, в которых смачивание сопровождается проникновением жидкости внутрь твердого тела и его

набуханием, изотермы теплот смачивания имеют вид кривой на рис. I. 11, *г* (например, при смачивании водой бентонитовых глин или слоистых минералов с большой внутренней поверхностью). Для пористых тел, при смачивании которых постепенно сокращается доступная для смачивания внутренняя поверхность, характерна кривая типа *д*. Таким образом, изотермы теплот смачивания полезны не только для выяснения закономерностей смачивания, но и для анализа других поверхностных явлений (например, адсорбции). В связи с этим для измерения теплот смачивания в настоящее время разработаны весьма чувствительные калориметрические методы [39]. При проведении измерений необходимо тщательно подготавливать поверхность твердых тел. Различие способов подготовки может вызывать значительные расхождения при измерении теплот смачивания. Большое значение имеет чистота жидкости. Например, незначительные примеси воды в бензоле вызывают сильное увеличение теплоты смачивания анатаза [42]:

c, (моль/кг) $\cdot 10^3$	0	2	10	17	Вода
$Q_{см}$, мДж/м^2	150	250	450	506	520

Теплоты смачивания различных порошков водой и некоторыми органическими жидкостями приведены в табл. I. 1 [41].

При использовании приведенных данных нужно проявлять известную осторожность, так как не во всех случаях соблюдались все необходимые требования подготовки образцов; вместе с тем табл. I. 1 наглядно иллюстрирует влияние природы подложки и жидкости на теплоту смачивания. Следует отметить, что измеренные значения теплот смачивания иногда оказываются завышенными, если при измерениях и расчетах не учитывается влияние процессов, которые могут происходить одновременно со смачиванием. Например, большие значения теплот смачивания меди (см.

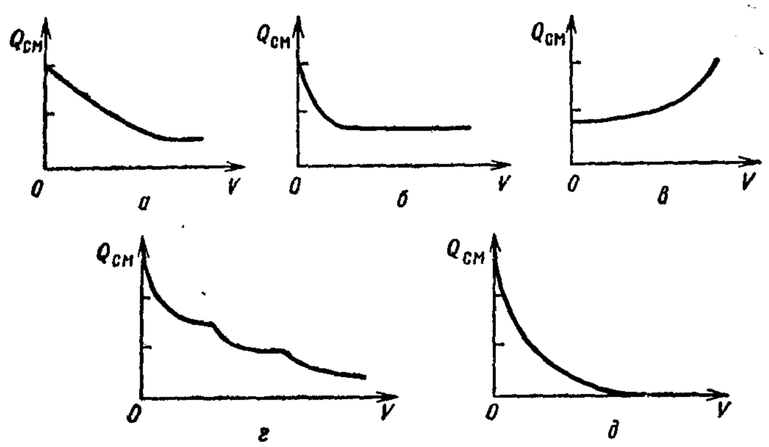


Рис. I. 11. Типичные изотермы теплот смачивания $Q_{см}$ при различном заполнении твердой поверхности адсорбатом (V — объем адсорбционного слоя в расчете на единицу площади):
а—д — случаи смачивания различных поверхностей.

Таблица I. 1 **Теплоты смачивания порошков $Q_{см}$**

Порошок	Удельная поверхность, м^2/г	$Q_{см}$, мДж/м^2				Температура, °С
		вода	метиловый спирт	октан	бензол	
Сажа	95	32	102	127	—	25
Графит	86	48	119	120	114	25
Силикагель	28	261	185	54	97	25
Сульфат бария	9,7	460	350	—	150	20
Рутил	7,3	550	426	140	—	25
Медь	0,76	725	950	660	880	25

табл. I. 1) обусловлены тем, что медный порошок предварительно восстанавливался водородом и поэтому во время смачивания происходила рекристаллизация.

Теплоты смачивания позволяют охарактеризовать количественно некоторые свойства твердых и жидких поверхностей, и прежде всего их полярность. Например, теплота смачивания некоторых твердых тел примерно пропорциональна дипольному моменту смачивающей жидкости [43]. Теплоты смачивания водой различных твердых тел могут служить мерой полярности их поверхности: уменьшению теплоты смачивания $Q_{см}$ соответствует уменьшение напряженности электростатического поля, создаваемого поверхностью твердого тела [39].

При избирательном смачивании гидрофильных поверхностей теплоты смачивания водой, как правило, заметно больше, чем теплоты смачивания органическими (неполярными) жидкостями. Напротив, для гидрофобных поверхностей больше теплоты смачивания неполярными жидкостями. В связи с этим отношение теплот смачивания водой и органической жидкостью β представляет количественную характеристику гидрофильности и гидрофобности поверхности твердых тел: для гидрофильных поверхностей $\beta > 1$, а для гидрофобных $\beta < 1$. Например, для прокаленного силикагеля (гидрофильный материал) $\beta = 1{,}8—2$, а для угля (гидрофобный материал) $\beta = 0{,}3$ (в качестве органической жидкости использовался нормальный гептан) [1].

§ 6. Экспериментальная проверка уравнения равновесного краевого угла

Термодинамические уравнения (I. 4), (I. 18) и (I. 27) имеют принципиально важное значение для изучения закономерностей смачивания и для управления этим явлением. Поэтому экспериментальная проверка этих соотношений представляет очень большой интерес, однако она сопряжена со значительными трудностями. Можно указать два основных источника этих затруднений.

Для измерения поверхностного натяжения жидкостей на границах с газами или другими жидкостями сейчас разработаны надежные и высокочувствительные методы. Благодаря этому поверхностные натяжения жидкостей известны для многих систем в широком интервале температур, причем изучены не только чистые жидкости различной природы (сжиженные газы, органические жидкости, расплавленные окислы, соли, металлы), но и многие растворы и двух- и многокомпонентные расплавы. Значительно сложнее измерить поверхностное натяжение твердых тел. Принципиальное затруднение состоит в том, что изменение поверхности твердого тела нельзя осуществить обратимо (из-за сопутствующей пластической деформации); поэтому затраченную работу нельзя, строго говоря, приравнять поверхностному натяжению. Кроме того, поверхность твердых тел в большинстве случаев весьма неоднородна. На поверхность поликристалла выходят грани с различной ориентировкой и, соответственно, с разным поверхностным натяжением. Твердая поверхность не является идеально гладкой плоскостью, а обладает более или менее сложным микрорельефом. Сравнительно надежные методы разработаны только в самые последние годы, и информация о поверхностном натяжении твердых тел на границе с газами, и в особенности с жидкостями, еще недостаточна для систематической проверки уравнения Юнга (I.4).

Другая причина затруднений в прямой проверке уравнения Юнга заключается в том, что измеряемые (статические) краевые углы по различным причинам часто отличаются от равновесных значений (см. гл. II).

Перечисленные обстоятельства привели к тому, что для систем твердое тело — жидкость — газ, а также для избирательного смачивания получено весьма мало прямых подтверждений уравнения Юнга. Как справедливо отмечается в [3], в этой области физической химии сложилось уникальное положение: основное теоретическое уравнение, которое выведено 170 лет назад, до сих пор не получило достаточно полного экспериментального обоснования. Вероятно, именно по этой причине вплоть до недавнего времени корректность уравнения Юнга ставится иногда под сомнение (см., например [41, 44]), хотя большинство физико-химиков считают это уравнение правильным и строго обоснованным [1—3, 6, 19, 28, 35, 45—47].

Затруднения, препятствующие прямой проверке уравнения Юнга при смачивании твердых тел, стимулировали изучение смачивания жидкостей (поскольку поверхностные натяжения в таких системах можно измерить весьма точно). Интерес представляет в этом отношении смачивание ртути различными органическими жидкостями и водными растворами. Благодаря большой разнице плотностей жидких фаз поверхность ртути почти не прогибается под действием веса более легкой жидкости. Поэтому с небольшой погрешностью можно считать, что поверхность ртути плоская и недеформируемая, т. е. она приближается в этом отношении к поверхности твердого тела. Вместе с тем поверхность ртути можно считать совершенно гладкой и однородной; благодаря этому гистерезис смачивания практически отсутствует (см. гл. II) и статические краевые углы весьма близки к равновесным значениям.

В системе ртуть — фенол — водный раствор Na_2SO_4 (или водный раствор H_2SO_4) теоретические (расчетные) значения краевых углов удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [48]. Теоретические выводы о влиянии поверхностного давления на равновесные краевые углы подтверждены при изучении смачивания воды и жидких фторпроизводных спиртов (фторпропанол, фторпентанол) жидкими предельными углеводородами (от пентана до гексадекана) [49].

При смачивании водой и некоторыми другими жидкостями твердых перфторированных смазок можно принять, что поверхностные натяжения $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ такие же, как у жидких смазок того же состава. Для этих систем теоретические значения краевых углов хорошо согласуются с экспериментальными данными [50]:

Жидкость	Вода	α-Метилнафталин	Бензин
θ, градусы			
расчет по (I.4)	119	73	59
эксперимент	117±3	76±2	57±2

Интересны данные, полученные при смачивании поверхности водных силикагелей с содержанием 4% SiO_2 [51]. Использование затвердевших гелей в качестве подложки удобно потому, что поверхностное натяжение малоконцентрированных водных гелей примерно такое же, как и у соответствующего раствора до начала процесса гелеобразования (если только гелеобразующее вещество не является поверхностно-активным по отношению к воде). Таким образом, можно непосредственно определить поверхностные натяжения на границе подложки со смачивающей жидкостью и с окружающей средой. Далее, поверхность геля после затвердевания оказывается достаточно гладкой, однородной по составу и практически недеформируемой, т. е. соблюдаются все допущения о строении твердой поверхности, которые делаются при выводе уравнения Юнга (см. § I.2). Эксперименты показали, что краевые углы при смачива-

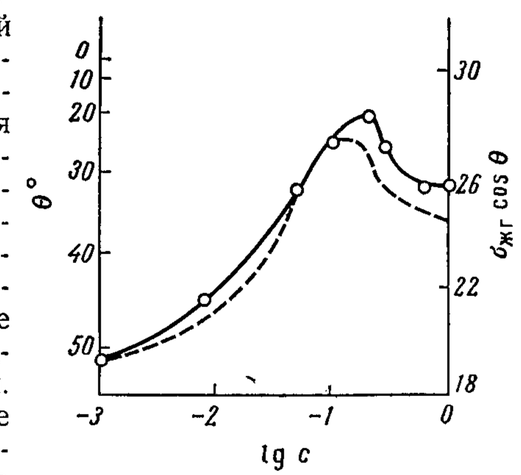


Рис. I.12. К проверке уравнения Юнга: зависимость адгезионного натяжения $\sigma_{жг}\cos\theta$ и краевых углов θ от концентрации раствора децилового спирта c [в % (масс.)] при контакте с силикагелем ($\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение раствора).

Пунктирная кривая рассчитана по уравнению (I.4).

нии геля жидким парафином и иодистым метиленом практически совпадают с углами, которые были рассчитаны по уравнению Юнга (I. 4).

Удовлетворительное согласие с уравнением Юнга получено также при смачивании поверхности силикагеля раствором децилового спирта в парафиновом масле (рис. I. 12).

Прямая проверка уравнения равновесного краевого угла (I. 18) $W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta_0)$ основана на изучении скатывания капель с наклонной плоскости. Механизм скатывания заключается в переливании (перетекании) жидкости с задней кромки капли к передней. По выражению Я. И. Френкеля, капля подстилает для себя «дорожку». Такое перетекание жидкости может происходить, если уменьшение потенциальной энергии капли при скатывании по наклонной плоскости превысит или, по крайней мере, будет равно работе, необходимой для преодоления сил прилипания заднего края капли к твердому телу. На первый взгляд это условие должно выполняться всегда, так как при перемещении капли вниз свободная поверхностная энергия системы не меняется, а потенциальная энергия капли уменьшается. Однако на самом деле изменения поверхностной энергии совершаются не одновременно. Сначала должен оторваться от твердой поверхности задний край капли, а этот процесс связан с увеличением свободной поверхностной энергии. Следовательно, скатыванию препятствуют энергетические барьеры, высота которых определяется работой отрыва жидкости от твердой поверхности, т. е. она пропорциональна работе адгезии W_a.

Для расчета высоты барьера рассмотрим слой жидкости, ограниченный цилиндрической поверхностью. Для отрыва слоя с участка длиной dx нужно затратить работу $W_a dx$ (на единицу длины линии смачивания). Уменьшение потенциальной энергии при перемещении всей капли на расстояние dx равно $m^* g \sin\alpha\, dx$ (m^* — масса жидкости, отнесенная к единице линии смачивания). Отсюда угол α^*, при котором может начаться скатывание капли, определяется соотношением: $\sin\alpha^* = W_a/m^* g$, где g — ускорение свободного падения [21, 52].

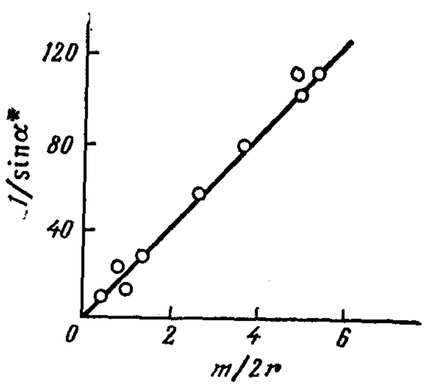


Рис. I. 13. Влияние массы капли воды m и ее радиуса r на критический угол скатывания α^* по наклонным пластинам полиэтилена.

Для капли, имеющей форму сферического сегмента, аналогичный расчет приводит к уравнению $\sin\alpha^* = 2rW_a/mg$, где r — радиус основания капли [21, 53]. Отсюда следует, что отношение $m \sin\alpha^*/2r$ должно оставаться постоянным для капель разной массы m. Действительно, при скатывании капель воды по наклонной поверхности тефлона и полиэтилена, а также глицерина по тефлону [53] $1/\sin\alpha^*$ линейно зависит от $m/2r$ (рис. I. 13) [53]. Отклонения от линейной зависимости наблюдаются при хорошем смачивании (при $\theta_0 < 50°$), когда отрыв жидкости от подложки носит уже не адгезионный, а когезионный характер [54].

Таблица I. 2. **Теоретические и экспериментальные значения углов θ**

Система	θ, градусы		Литература
	расчет по (I. 4)	эксперимент	
Глицерин — тефлон	98	100	[53]
Вода — тефлон	105	103	[53]
Вода — полиэтилен	114	96	[53]
Вода — парафин	124	109	[46]
Ртуть — стекло	131	134	[55]
Ртуть — слюда	155	146	[55]

Таким образом, измерив критический угол скатывания α^*, можно рассчитать работу адгезии W_a и равновесный краевой угол θ_0. В большинстве случаев (табл. I. 2) согласие расчета и эксперимента удовлетворительное. Следует учесть, что при наличии гистерезиса смачивания (см. § II. 1), критический угол наклона α^* может превышать расчетное значение.

Удовлетворительное согласие с уравнением Юнга (I. 4) получено также в ряде других систем: при смачивании слюды (мусковита) различными жидкостями [56], при избирательном смачивании неполярных твердых тел [57], при контакте капель водных растворов KCl с ртутью в условиях катодной поляризации [58], при смачивании полярных полимеров (полиметилметакрилат, полиамид) водой [59] и т. д. Для проверки уравнения Юнга в этих работах использовались различные прямые и косвенные методы.

Влияние размеров малых капель на краевые углы изучали с помощью электронного микроскопа при контакте волокон асбеста и нитей из окиси ванадия с гидрооксихлоридом титана и с очищенным маслом для высоковакуумных насосов [60]. В соответствии с теорией (см. § I. 2) при постоянном диаметре нити краевой угол постепенно возрастал по мере увеличения размера капли.

ГЛАВА II

СМАЧИВАНИЕ РЕАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Уравнения равновесного краевого угла (см. гл. I) применимы для гладких, однородных, недеформируемых поверхностей. Поверхность реальных твердых тел в подавляющем большинстве случаев не соответствует этой идеализированной модели. Разнообразные шероховатости, поры, микротрещины, неоднородности химического состава, локальные деформации твердой поверхности оказывают сильное влияние на смачивание. Прежде всего изменяется равновесное значение краевого угла (по сравнению с идеализированной твердой поверхностью). Вместе с тем неоднородности твердой поверхности вызывают отклонение статических краевых углов от равновесного значения, рассчитанного уже с учетом неоднородностей. Тем самым неоднородности твердой поверхности играют важную роль в проявлении гистерезиса смачивания.

Гистерезисом смачивания называется способность жидкости иметь при контакте с твердым телом несколько устойчивых (метастабильных) статических краевых углов, отличных от равновесного (термодинамического) значения. Гистерезис представляет чрезвычайно важную, фундаментальную особенность смачивания реальных твердых тел. В большинстве случаев без учета гистерезиса нельзя правильно интерпретировать экспериментальные данные и осуществлять управление смачиванием в желаемом направлении.

В гл. II рассматривается влияние различных особенностей реальной твердой поверхности (микрорельеф, неоднородность химического состава, пористость, деформируемость) на равновесные краевые углы и на гистерезис смачивания.

§ 1. Кинетический гистерезис смачивания

При смачивании реальных твердых тел краевые углы по различным причинам отличаются в той или иной степени от равновесного краевого угла, определяемого уравнением Юнга (I.4) или (с учетом адсорбции вещества жидкости на подложке) уравнением (I.29). Более того, при смачивании одной и той же твердой поверхности при одних и тех же значениях термодинамических параметров системы (температура, давление и т. д.) статические краевые углы могут иметь множество различных значений в зависимости от условий их формирования.

При анализе гистерезиса смачивания различают краевые углы натекания и оттекания (применяют также термины — «наступающие» и «отступающие» краевые углы).

Краевые углы натекания $\theta_{нт}$ могут формироваться разными способами, чаще всего — при натекании жидкости на твердую поверхность (т. е. при увеличении смоченной площади) (рис. II.1, *а*) или при увеличении объема капли при неизменной площади контакта жидкости с твердым телом (рис. II.1, *б*). Краевые углы натекания образуются также у передней кромки капли, находящейся на наклонной плоскости (рис. II.1, *в*). Краевые углы оттекания $\theta_{от}$ образуются при оттекании жидкости с ранее смоченного участка твердой поверхности (рис. II.1, *г*), при уменьшении объема капли и постоянной смоченной площади, например при испарении или отсасывании части объема капли (рис. II.1, *б*), на наклонной твердой поверхности у задней кромки капли (рис. II.1, *в*).

Различают следующие формы гистерезиса смачивания [1].

1. Статический (или порядковый) гистерезис, который проявляется в различии статических краевых углов при разной последовательности соприкосновения твердого тела с другими фазами, участвующими в смачивании: жидкостью и газом или полярной и неполярной жидкостями при избирательном смачивании (см. § V.6). Статический гистерезис не зависит от времени контакта жидкости с твердым телом.

2. Кинетический гистерезис, который обусловлен наличием на твердой поверхности различных препятствий (энергетических

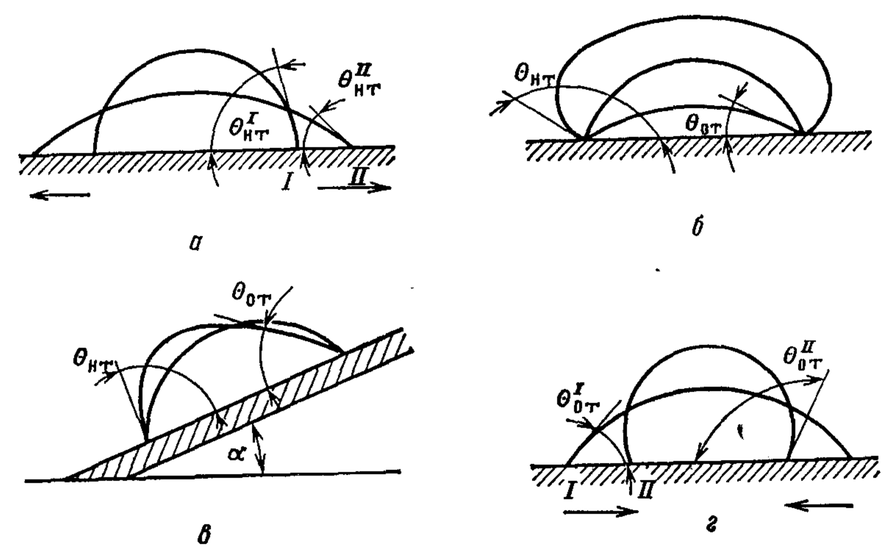


Рис. II.1. Краевые углы натекания $\theta_{нт}$ и оттекания $\theta_{от}$:

а, г при изменении смоченной площади (*I* и *II* — последовательные положения периметра смачивания); *б* — при изменении объема капли; *в* — возле передней и задней кромки капли на наклонной плоскости.

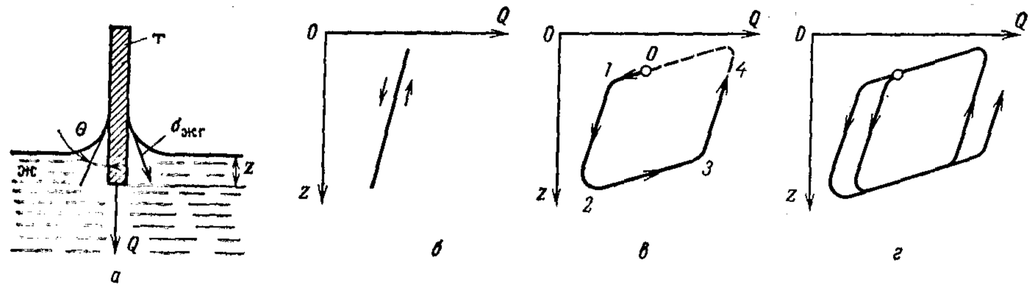


Рис. II.2. Схема опыта для изучения гистерезиса смачивания (*а*); характерные зависимости силы Q от погружения пластины (т) в жидкость (ж) в отсутствие гистерезиса (*б*), при чисто кинетическом гистерезисе (*в*) и при наличии физико-химического гистерезиса (*г*).

барьеров), затрудняющих растекание жидкости (перемещение линии смачивания). При кинетическом гистерезисе краевые углы зависят от времени контакта фаз.

3. Физико-химический гистерезис. Различие краевых углов натекания и оттекания вызывается тем, что при смачивании могут одновременно идти и другие физико-химические процессы (например, адсорбция, испарение, растворение, химические реакции). К этой же группе физико-химических причин гистерезиса смачивания относятся переориентация молекул жидкости возле поверхности твердого тела при натекании и оттекании, впитывание жидкости в поверхностный слой твердого тела, движение жидкости по «сухой» твердой поверхности при натекании и по смоченной подложке — при оттекании [46]. Физико-химические процессы изменяют объем фаз, участвующих в смачивании, и их свойства, в том числе поверхностные натяжения на границах раздела. Поэтому свойства системы при натекании и оттекании могут различаться, что, естественно, отражается на значениях краевых углов. При проявлении физико-химического гистерезиса краевые углы зависят от времени контакта фаз. Влияние физико-химических факторов на гистерезис сказывается особенно сильно, когда время, в течение которого происходит тот или иной физико-химический процесс, сопоставимо по порядку величины с временем измерения краевых углов. Поэтому влияние физико-химических факторов можно свести к минимуму, варьируя время измерения краевых углов [4].

Для выяснения формы гистерезиса смачивания можно применять следующую методику [4]. В жидкость постепенно погружают вертикально установленную пластину (рис. II.2, *а*). Для определенности рассмотрим случай смачивания ($\theta_0 < 90°$). Когда нижнее ребро пластины коснется поверхности жидкости, формируется вогнутый мениск (см. § I.3) и вес пластины возрастет на вес жидкости, заключенной в объеме мениска, а именно на величину $L\sigma_{жг}\cos\theta$ (L — длина периметра смачивания; $\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ). При дальнейшем погружении пластины в жидкость начнет действовать выталкивающая сила $\rho_ж g\omega z$, где $\rho_ж$ — плотность жидкости; ω — поперечное сечение

пластины; z — глубина погружения. Результирующая сила $Q = Q_0 + L\sigma_{жг}\cos\theta - \rho_ж g\omega z$, где Q_0 — вес пластины на воздухе. В отсутствие гистерезиса краевой угол θ является постоянной величиной и зависимость $Q = f(z)$ характеризуется одной и той же прямой линией — как при погружении пластины, так и при ее вытаскивании на воздух (рис. II.2, *б*). При наличии гистерезиса краевой угол сначала уменьшается от начального значения 90° до краевого угла натекания $\theta_{нт}$. Поэтому при небольшом погружении нужно учитывать возрастание веса жидкости в мениске (этому соответствует участок 0—*1* на рис. II.2, *в*). После сформирования угла натекания дальнейшее погружение пластины вызывает только возрастание выталкивающей силы (участок *1*—*2*). При перемене направления движения пластины начинает формироваться краевой угол оттекания (участок *2*—*3*). При дальнейшем вытаскивании уменьшается выталкивающая сила (участок *3*—*4*). При повторном погружении можно получить характерную петлю гистерезиса *1*—*2*—*3*—*4*.

Для анализа причин гистерезиса оценивают расположение ветвей петли и ее форму. Для этого используют критерий повторяемости [61], при выполнении которого гистерезисная петля воспроизводится при неограниченном числе циклов погружения и вытаскивания пластины. Выполнение критерия повторяемости показывает, что силы, вызывающие гистерезис смачивания, не изменяются. Если же существенную роль играют физико-химические процессы (например, вес мениска изменяется от одного цикла к другому из-за испарения жидкости), критерий повторяемости не выполняется и петля получается разомкнутой (рис. II.2, *г*).

В данной главе в основном рассматриваются закономерности кинетического гистерезиса смачивания и влияние различных особенностей реальной твердой поверхности на краевые углы натекания и оттекания. Как правило, кинетический гистерезис вызывается сопротивлением («трением») возле линии смачивания [1]. Пусть сила сопротивления, действующая на единицу длины линии смачивания, равна Ψ. Тогда при натекании равнодействующая поверхностных сил, действующих на линии смачивания, равна

$$f_{нт} = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) - \sigma_{жг}\cos\theta_д - \Psi \qquad (II.1)$$

а при оттекании

$$f_{от} = \sigma_{жг}\cos\theta_д - (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) - \Psi \qquad (II.2)$$

Здесь, как и в гл. I, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ — поверхностные натяжения на границах фаз, участвующих в смачивании; $\theta_д$ — динамический краевой угол, который изменяется от некоторого исходного значения (в начальный момент контакта жидкости с твердым телом) до статического краевого угла $\theta_{ст}$.

Растекание жидкости приводит к постепенному изменению динамического краевого угла — уменьшению при натекании и возрастанию при оттекании. Растекание происходит до тех пор, пока движущая сила $f > 0$. При $f = 0$ статический краевой угол $\theta_{ст}$

определяется уравнением: $\cos\theta_{ст} = [(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг}] \pm \Psi/\sigma_{жг}$ или

$$\cos\theta_{сг} = \cos\theta_0 \pm (\Psi/\sigma_{жг}) \qquad (II.3)$$

где θ_0 — равновесный краевой угол [1]; знак «плюс» соответствует оттеканию, «минус» — натеканию.

В отличие от уравнения Юнга (I.4), соотношение (II.3) определяет не истинное равновесие на периметре капли (минимум свободной энергии), а метастабильное равновесие. Уравнение Юнга получается из (II.3), если отсутствует сила, препятствующая свободному перемещению линии смачивания. В частности, $\Psi = 0$ при смачивании жидкостей (Н. А. Фукс, 1930 г.).

Уравнение (II.3) показывает, что при натекании $\theta_{ст} > \theta_0$, т. е. $\theta_{нт} > \theta_0$. Напротив, при оттекании $\theta_{от} < \theta_0$. Краевые углы натекания и оттекания определяются соотношениями: $\cos\theta_{нт} = \cos\theta_0 - (\Psi_{нт}/\sigma_{жг})$ и $\cos\theta_{от} = \cos\theta_0 + (\Psi_{от}/\sigma_{жг})$, где $\Psi_{нт}$ и $\Psi_{от}$ — сопротивление при натекании и оттекании. В общем случае $\Psi_{нт} \neq \Psi_{от}$, однако для приближенной оценки равновесного краевого угла по измерениям статических краевых углов иногда принимают, что $\Psi_{нт} = \Psi_{от}$. Тогда $\cos\theta_{нт} + \cos\theta_{от} = 2\cos\theta_0$. Для приближенной оценки равновесного краевого угла используют также соотношение: $\theta_0 \approx (\theta_{нт} + \theta_{от})/2$ [46].

Краевые углы натекания $\theta_{нт}$ могут изменяться в одной и той же системе в пределах от равновесного угла θ_0 до некоторого максимального значения $\theta^*_{нт}$. Соответственно краевые углы оттекания могут находиться в пределах $\theta^*_{от} < \theta_{от} < \theta_0$. Изменение краевых углов натекания и оттекания проявляется весьма отчетливо при постепенном увеличении угла наклона α твердой поверхности, на которой находится капля жидкости (см. рис. II.1, *в*). В этих условиях краевой угол натекания (при передней кромке капли) $\theta_{нт}$ постепенно растет, а краевой угол оттекания $\theta_{от}$ — уменьшается [41, 62, 63]. Из-за различия краевых углов возникает направленная вверх сила $\sigma_{жг} b(\cos\theta_{от} - \cos\theta_{нт})$, где b — ширина капли в направлении, перпендикулярном к направлению скатывания [21]. Эта сила уравновешивает направленную вниз составляющую силу тяжести $mg\sin\alpha$ (m — масса капли, g — ускорение свободного падения). Отсюда следует, что капля может стечь вниз при условии $\sin\alpha > (\sigma_{жг} b/mg)(\cos\theta^*_{от} - \cos\theta^*_{нт})$. Соответственно чем сильнее проявляется в данной системе гистерезис смачивания, тем больше критический угол наклона твердой поверхности. При использовании этого метода для определения предельных углов натекания и оттекания следует иметь в виду, что ширина капли b на наклонной плоскости несколько меньше диаметра ее основания d на горизонтальной твердой поверхности: например, при смачивании водой пластин нержавеющей стали найдено, что $b \approx (0{,}75 \div 0{,}85)d$ [41].

Таким образом, при анализе смачивания целесообразно разделять силы, которые действуют со стороны твердого тела на жидкость, на активные и пассивные [1, 4, 61]. К активным относятся

силы, под действием которых происходит растекание жидкости и перемещение периметра смачивания. В условиях натекания активной силой является адгезионное натяжение $\tau_а = \sigma_{тг} - \sigma_{тж}$; при оттекании — $\sigma_{жг}\cos\theta_д$. Пассивная сила — это сила, препятствующая перемещению периметра смачивания.

Для измерения силы сопротивления, действующей на линии смачивания, может применяться следующий метод. Между маятником *А*, подвешенным на стеклянной нити *Е*, и исследуемой поверхностью *D* помещается пузырек газа *П*, а весь объем кюветы *Б* и трубки *В* заполняется жидкостью (рис. II.3). При горизонтальном перемещении кюветы *Б* маятник отклоняется; общая сила сопротивления $f_с = lMg(1 - \rho_ж/\rho_т)/s$, где s и l — длина маятника и отклонение маятника от равновесия; M — его масса; g — ускорение свободного падения; $\rho_ж$ и $\rho_т$ — плотности жидкости и материала маятника. Удельная сила сопротивления, препятствующая перемещению линии смачивания, $\Psi = f_с/4r$, где r — радиус основания пузырька. При смещении пузырька удается различать статическое сопротивление, которое необходимо преодолеть для начала движения пузырька, и динамическое сопротивление, которое действует во время скольжения пузырька между поверхностью твердого тела и маятником. Например, в системе вода — воздух — стекло динамическое сопротивление на 25—30% меньше статического. По описанной методике установлено, что сила сопротивления возникает при перемещении линии смачивания в направлении, перпендикулярном к этой линии, а перемещение вдоль линии смачивания совершается без сопротивления. Этот вывод основан на следующем опыте. Парафинированная фольга, до середины погруженная в воду, перемещалась в горизонтальном направлении вдоль линии смачивания; при таком перемещении сопротивление не обнаруживалось. При вертикальном перемещении фольги (т. е. перпендикулярно линии смачивания) возникало сопротивление 7,6 мН/м [64].

Рассмотрим еще один метод определения силы сопротивления на периметре смачивания. В горизонтально расположенную капиллярную трубку радиусом r помещается несколько капель жидкости, разделенных пузырьками газа. На концах трубки создается перепад давлений ΔP, при увеличении которого сначала приходит в движение капля, ближайшая к стороне высокого давления; далее начинают двигаться другие капли. Задержки в движении вызваны сопротивлением на периметре смачивания. Измерив минимальную разность давлений ΔP^*, при которой начинает двигаться последняя капля, можно рассчитать силу $\Psi = \Delta P^* \pi r^2/4\pi r n = \Delta P^* r/4n$, где

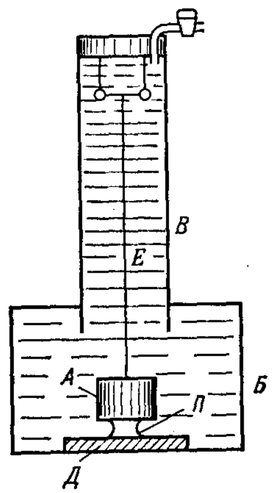


Рис. II.3. Схема прибора для измерения силы сопротивления на периметре смачивания.

Таблица II.1. **Силы сопротивления Ψ на линии смачивания**

Жидкость	$\cos\theta_0$		Ψ, мН/м	
	тефлон	полиэтилен	тефлон	полиэтилен
Вода	−0,32	−0,07	13,6—14,0	9,72—10,6
Формамид	−0,04	0,22	11,8—11,9	5,66—6,33
Этиленгликоль	—	0,48	—	2,27—3,37
Полиэтиленгликоль	0,22	0,51	9,4—9,8	2,94—3,38
Трикрезилфосфат	—	0,84	—	1,50—1,64
м-Крезол	—	0,88	—	1,00—1,11
Гексахлорбутадиен	0,52	0,97	6,2—6,6	—
Гептаноидная кислота	0,63	Полное смачивание	3,4—3,6	—
Дибутиловый эфир	0,86	То же	2,37—2,48	—

n — общее число капель, $4\pi rn$ — общая длина линии смачивания. Для названия силы Ψ используется при этом еще один термин — «критическая сила линии смачивания», т. е. минимальная сила, необходимая для сдвига линии смачивания из неподвижного (фиксированного) положения [65].

В качестве примеров в табл. II.1 приведены значения силы Ψ, найденные с помощью описанной выше методики при контакте различных жидкостей с трубками из полимерных материалов при 25 °C и относительной влажности воздуха 60%. В этих опытах изучалась зависимость скорости перемещения передней капли от перепада давлений. Эта зависимость нелинейна. Поэтому в качестве ΔP^* принимался перепад давлений, при котором в течение 30 мин не наблюдалось движение передней капли. Экспериментальные данные показывают, что

$$\Psi = k(1 - \cos\theta_0) \qquad (II.4)$$

где k — экспериментально определяемый коэффициент.

Из уравнения (II.4) следует, что чем хуже смачивание (больше равновесный краевой угол), тем больше сила Ψ, тем соответственно больше гистерезис смачивания.

Используя уравнение Лапласа (I.21), можно показать, что

$$\Psi = {}^1/_2\sigma_{жг}(\cos\theta_{от} - \cos\theta_{нт}) \qquad (II.5)$$

Из уравнений (II.4) и (II.5) следует, что максимальный гистерезис смачивания $(\theta_{нт} - \theta_{от})_{макс}$ соответствует равновесному краевому углу $\theta_0 = 90°$. Из соотношений (II.4) и (II.5) следует также, что уравнение $\theta_0 = (\theta_{нт} + \theta_{от})/2$, которым иногда пользуются для приближенной оценки равновесного краевого угла, выполняется строго только при $\theta_0 = 90°$; в остальных случаях $(\cos\theta_{от} - \cos\theta_0) \neq (\cos\theta_0 - \cos\theta_{нт})$ [65].

Рассмотренные выше данные, как и опыты с наклоном твердой поверхности, показывают, что среди статических краевых углов

особое значение имеют их предельные значения — максимальный угол натекания $\theta^*_{нт}$ и минимальный угол оттекания $\theta^*_{от}$. Именно при достижении этих углов активные силы смачивания преодолевают сопротивление пассивных сил и линия смачивания начинает двигаться. Поэтому в ряде работ термины «краевые углы натекания и оттекания» применяют только по отношению к предельным краевым углам $\theta^*_{нт}$ и $\theta^*_{от}$ и характеризуют гистерезис смачивания разностью именно этих углов: $(\theta^*_{нт} - \theta^*_{от})$ или соответствующих косинусов: $(\cos\theta^*_{от} - \cos\theta^*_{нт})$. В следующих разделах книги в основном используются именно эти краевые углы, но для краткости индекс «*» будем обычно опускать.

§ 2. Влияние шероховатости

Поверхность реальных твердых тел никогда не бывает идеально гладкой плоскостью, а покрыта многочисленными неровностями различной формы. Размеры неровностей изменяются в очень широких пределах — от нескольких межатомных расстояний до десятков микрон, а в отдельных случаях — до нескольких миллиметров. Влияние шероховатости на смачивание изучено наиболее подробно для поверхностей с неровностями (выступами, впадинами), средняя глубина или высота которых составляет от десятых долей до нескольких десятков микрон.

Шероховатость твердой поверхности характеризуется ее микрорельефом, который обычно представляет сложное хаотическое чередование разнообразных выступов и впадин. Измеряют микрорельеф с помощью профилографов, которые могут выявлять неровности примерно до 1 мкм. Более тонкие детали выявляются другими методами, в частности с помощью интерференционных и электронных микроскопов.

Для характеристики микрорельефа обычно используют коэффициент шероховатости K — отношение фактической площади поверхности (с учетом площади впадин и выступов) к проекции на горизонтальную плоскость. Площадь участка, выбираемого для расчета коэффициента шероховатости, должна быть достаточно велика по сравнению с размерами отдельных неровностей, иначе коэффициент шероховатости не будет усредненной характеристикой поверхности.

Из определения коэффициента шероховатости очевидно, что всегда $K > 1$. После шлифовки металлов (алюминия, бронзы, некоторых марок стали и чугуна) $K = 1{,}005$ [66]. Для грубодисперсных структур, волокнистых и пористых материалов коэффициент шероховатости может быть значительно больше.

Обычные методы не позволяют измерить истинный краевой угол θ, т. е. угол наклона поверхности жидкости к поверхности твердого тела в точке на линии смачивания (угол ECF на рис. II.4). Фактически измеряют углы наклона поверхности жидкости к плоскости, на которую проецируется профиль твердой

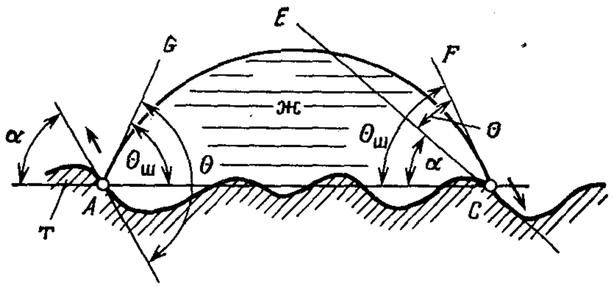


Рис. II. 4. Капля (ж) на шероховатой твердой поверхности (т).
Стрелки показывают направление движения периметра смачивания.

поверхности (угол GAC). Измеряемый статический краевой угол $\theta_ш$ называют макроскопическим краевым углом (или макрокраевым углом) [67].

При анализе смачивания необходимо прежде всего найти зависимость равновесного макрокраевого угла $\theta_ш$ на шероховатой поверхности от коэффициента шероховатости K. Рассмотрим условия равновесия в трехфазной системе твердое тело — жидкость — газ с учетом шероховатости подложки. Примем, как и при выводе уравнения равновесного краевого угла на идеально гладкой поверхности (см. § I. 2), что при смачивании изменяется только свободная поверхностная энергия системы, а влиянием потенциальной энергии жидкости можно пренебречь. Примем также, что размеры капли значительно больше среднего размера неоднородностей λ; тогда можно считать, что поверхность жидкости на границе с газом сферическая. Это условие выполняется достаточно точно, если $\lambda \ll a$, где a^2 — капиллярная постоянная жидкости (см. § I. 3). Тогда при увеличении смоченной поверхности на бесконечно малую площадь $d\omega_{тж}$ изменение свободной поверхностной энергии $dF_{пв} = (\sigma_{тж} - \sigma_{тг})\,d\omega_{тж} + \sigma_{жг}d\omega_{жг}$ $(d\omega_{тж} = -d\omega_{тг})$. Здесь, как и ранее, $\omega_{тг}$, $\omega_{тж}$, $\omega_{жг}$ — площади контакта соответствующих фаз (твердое тело, жидкость, газ). Из условия минимума свободной энергии $dF_{пв}/d\omega_{тж} = 0$ находим, что равновесие достигается при $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг} = d\omega_{жг}/d\omega_{тж}$. Для шероховатой поверхности $\omega_{тж} = K\omega^*_{тж}$, где $\omega^*_{тж}$ — площадь проекции реальной поверхности на идеально гладкую плоскость. Отсюда $d\omega_{тж} = K\,d\omega^*_{тж}$. Выше показано (см. § I. 2), что $d\omega_{жг}/d\omega^*_{тж} = \cos\theta$, где θ — угол наклона поверхности жидкости к поверхности плоской подложки, в данном случае — это макрокраевой угол $\theta_ш$. Из уравнения Юнга (I. 4) $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг} = \cos\theta_0$. Таким образом, условие равновесия при смачивании шероховатой поверхности преобразуется к виду:

$$\cos\theta_ш = K\cos\theta_0 \qquad (II.6)$$

Соотношение (II. 6) называется уравнением Венцеля — Дерягина [67, 68].

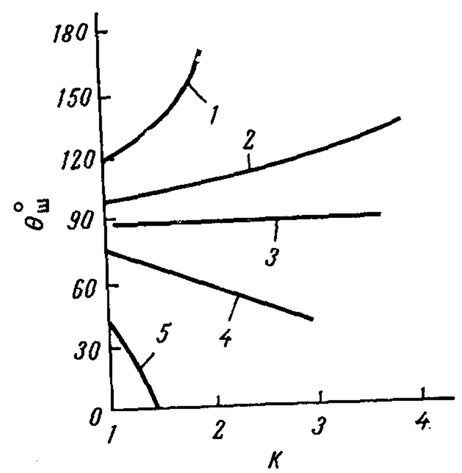
Уравнение (II. 6) можно также вывести на основе теоремы Рэлея (см. § I. 2). Наличие неровностей увеличивает фактическую

площадь твердой поверхности в K раз по сравнению с идеально гладкой плоскостью. Соответственно в K раз возрастает адгезионное притяжение жидкости к твердой поверхности: $\tau_а = K(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})$. Поверхность жидкости остается сферической. Поэтому сила, препятствующая увеличению смоченной поверхности, равна $\sigma_{жг}\cos\theta_ш$. Отсюда следует условие механического равновесия сил на периметре смачивания: $K(\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) = \sigma_{жг}\cos\theta_ш$ и $\cos\theta_ш = K\cos\theta_0$.

Уравнение (II. 6) позволяет сделать следующие выводы. В отсутствие смачивания $(\theta_0 > 90°)$ увеличение шероховатости приводит к увеличению макрокраевого угла. Если жидкость смачивает данный материал $(90° > \theta_0 > 0°)$, увеличение коэффициента шероховатости вызывает уменьшение макрокраевого угла $\theta_ш$ (рис. II. 5). При достаточно большом коэффициенте шероховатости $K > 1/\cos\theta_0$ и $\theta_0 < 90°$ выполняется термодинамическое условие полного смачивания [67].

При экспериментальном исследовании влияния шероховатости на смачивание в ряде случаев получено удовлетворительное согласие с приведенными выше теоретическими выводами.

Рассмотрим сначала данные, относящиеся к отсутствию смачивания. При контакте воды с подложками, покрытыми сажей, триоксидом мышьяка или порошком ликоподия, наблюдалось заметное возрастание макрокраевых углов в соответствии с уравнением (II. 6) [41]. При контакте капель ртути со стеклянными пластинами обнаружено, что значительную роль играют не только размеры микровыступов и микровпадин, но также их форма [69]. На образцах, которые сначала шлифовались корундовым порош-



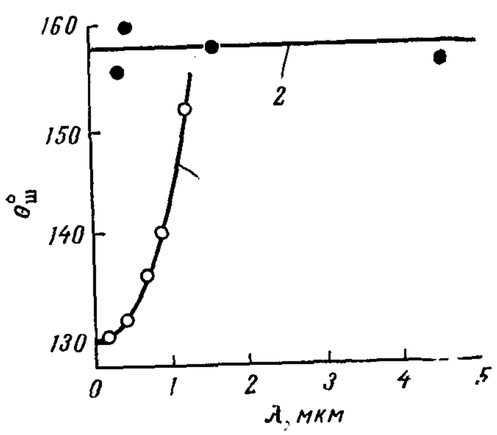


Рис. II. 5. Теоретические зависимости [по уравнению (II. 6)] краевых углов $\theta_ш$ от коэффициента шероховатости K для равновесных краевых углов θ_0:
1 — 120; *2* — 100; *3* — 90; *4* — 75; *5* — 45°.

Рис. II. 6. Краевые углы капель ртути на стекле после шлифовки и полировки (*1*) и шлифовки разными абразивами (*2*) в зависимости от средней высоты микровыступов λ.

ком, а потом полировались алмазной пастой, макрокраевые углы росли с увеличением средней высоты микровыступов, но после обработки абразивным порошком разной зернистости макрокраевой угол оставался практически постоянным (рис. II.6). На микропрофилограммах, снятых с шлифованных поверхностей, обнаруживалось несколько глубоких впадин, но зато вблизи от вершин микровыступов имелось много мелких углублений. Поэтому можно принять, что крупные и мелкие выступы имеют форму трехгранных пирамид. Такая модель учитывает долю плоских участков поверхности. При шлифовке абразивами разных размеров меняется средняя высота микровыступов, но характер микрорельефа и коэффициент шероховатости не меняются. Поэтому в рассмотренном примере (прямая *2* на рис. II.6) макрокраевые углы не зависели от размера выступов. Напротив, у образцов первой группы при полировке постепенно срезались верхние выступы, в результате менялись и коэффициент шероховатости и макрокраевые углы (кривая *1*).

Для краевых углов $0 < \theta < 90°$ уменьшение макрокраевого угла $\theta_ш$ при увеличении коэффициента шероховатости наблюдалось в ряде случаев. Например, раствор этилксантата калия образует на шлифованной поверхности пирита макрокраевой угол 18°, а на полированной — 59°; на тех же поверхностях раствор бутилксантата калия образует макрокраевые углы 20° и 79° [70]. Полированный графит смачивается расплавами солей и окислов (NaF, ZrF_2, ZrO_2) гораздо хуже, чем грубо обработанный [71]. Аналогичная закономерность наблюдалась при избирательном смачивании стекла и базальта водой и ароматическим гудроном [41]:

Материал	Стекло		Базальт	
Обработка	Полировка	Шлифовка	Полировка	Шлифовка
$\cos\theta_ш$	0,29	0,65	0,33	0,41

При контакте воды с нержавеющей сталью макрокраевой угол при значительном изменении коэффициента шероховатости оставался постоянным —90° [41]; в соответствии с уравнением (II.6) это единственный случай, когда шероховатость не должна влиять на макрокраевой угол.

Переход от ограниченного смачивания на гладкой поверхности к полному растеканию на достаточно шероховатой поверхности также наблюдался экспериментально. Например, смазочные масла и жирные кислоты на полированной стали образуют конечный краевой угол, а на шероховатой поверхности эти жидкости неограниченно растекаются [46]. Жидкое серебро при 1200 °C в атмосфере водорода не растекается по полированному железу, но растекается при достаточно большой шероховатости подложки [72]. Ртуть на гладкой поверхности поликристаллического цинка (10 класс чистоты) образует острый краевой угол $\sim 10°$, а на шероховатой поверхности (6—7 класс) происходит полное смачивание [73].

Приведенные данные в целом согласуются с выводами, полученными на основе термодинамического анализа влияния шероховатости. Вместе с тем экспериментальные значения макрокраевых углов не всегда удовлетворительно согласуются с уравнением (II.6). Одна из причин этих расхождений заключается в следующем. На реальной твердой поверхности может быть сеть сообщающихся друг с другом микроканавок. Поместим на такую поверхность каплю, объем которой соизмерим с общим объемом канавок, пересекающих периметр смачивания. Если жидкость смачивает материал подложки ($\theta_0 < 90°$), то жидкость под действием капиллярных сил будет вытекать из капли вдоль канавок (см. § I.3). При неизменной площади основания капли ее объем уменьшится; в результате уменьшится и макрокраевой угол $\theta_ш$, который в данном случае является краевым углом оттекания $\theta_{от}$ (см. рис. II.1, *б*). Напротив, при $\theta > 90°$ капиллярные силы втягивают жидкость вдоль канавок в направлении от периметра смачивания к центру основания капли, что приводит к увеличению макрокраевого угла натекания $\theta_{нт}$.

Таким образом, при течении жидкости по параллельно расположенным канавкам получаем те же выводы, что и на основе термодинамического анализа влияния шероховатости на смачивание. Однако расчет макрокраевых углов с помощью термодинамического уравнения (II.6) в этих условиях уже невозможен по следующим причинам. Под действием капиллярных сил течение жидкости по канавкам происходит значительно быстрее, чем при растекании по гладкой поверхности (см. также гл. IV). Поэтому растекание уже не представляет равновесный обратимый процесс, происходящий с бесконечно малой скоростью, т. е. не выполняется одно из основных допущений, которые делаются при выводе уравнения равновесного краевого угла (см. § I.2). В соответствии со вторым началом термодинамики затрата работы на осуществление необратимого процесса больше убыли свободной энергии системы в этом же процессе. Поэтому для оценки равновесного макрокраевого угла вместо уравнения (II.6) приходится применять неравенства. Знак неравенства зависит от направления течения жидкости при формировании краевого угла. При натекании движущая сила пропорциональна адгезионному натяжению $K(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})$, а сила сопротивления пропорциональна поверхностному натяжению жидкости $\sigma_{жг}$. Соответственно макрокраевой угол натекания $\theta_{нт}$ должен удовлетворять неравенству $\cos\theta_{нт} < K\cos\theta_0$. Напротив, при оттекании движущая сила процесса пропорциональна поверхностному натяжению жидкости, а сила сопротивления — адгезионному натяжению. Поэтому макрокраевой угол оттекания оценивается неравенством $\cos\theta_{от} > K\cos\theta_0$ [67]. В рамках рассмотренной схемы можно ожидать, что отклонение краевых углов от равновесного значения должно возрастать с увеличением средней скорости движения периметра смачивания. Действительно, такая связь наблюдалась, например, при вращении цилиндра, покры-

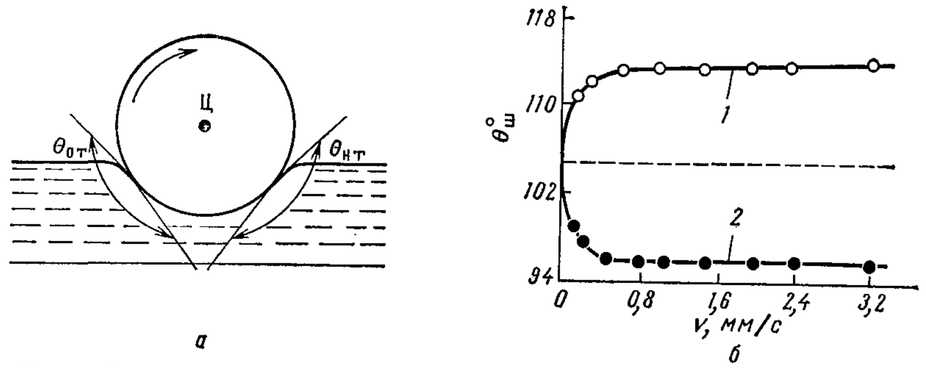


Рис. II.7. Схема опыта для изучения гистерезиса смачивания (*а*) и зависимость краевых углов натекания $\theta_{нт}$ (*1*) и оттекания $\theta_{от}$ (*2*) от линейной скорости вращения *v* цилиндра Ц (*б*).

Пунктир соответствует статическому краевому углу.

того парафином; верхняя часть цилиндра находилась на воздухе, нижняя — в воде. С увеличением скорости вращения разность краевых углов натекания и оттекания возрастала вплоть до некоторого предельного значения (рис. II.7) [41].

Количественные расхождения между экспериментальными и расчетными значениями краевых углов не исчерпывают ограничений в использовании термодинамического метода. Часто встречаются такие случаи, когда изменение шероховатости влияет на краевые углы в диаметрально противоположном направлении, чем это следует из уравнения (II.6) или из указанных выше неравенств. Например, жидкий сплав олова с титаном на полированной поверхности кварца образует краевой угол 50,5°, а на шлифованной поверхности краевой угол оказывается больше (69°) [3]. При увеличении высоты микровыступов заметно ухудшается смачивание меди ртутью (в несколько раз сокращается смоченная площадь при одинаковом объеме капли) [74]. Подобные расхождения, обусловленные гистерезисом смачивания (ряд примеров приведен ниже), стимулировали развитие теорий, в которых наряду с коэффициентом шероховатости учитываются также форма и расположение отдельных микронеровностей.

Форму неровностей обычно характеризуют углом наклона α различных участков твердой поверхности к горизонтальной плоскости, точнее — к той плоскости, на которую проецируется реальная поверхность при расчете коэффициента шероховатости (см. рис. II.4). Угол наклона (крутизна микрорельефа) представляет локальную характеристику рельефа твердой поверхности. Крутизна может сильно меняться при переходе от одного участка поверхности к другому. В общем случае нет прямой зависимости между коэффициентом шероховатости и крутизной. В частном случае, когда микрорельеф представляет периодическое чередование параллельных гребней и канавок с поперечным сечением в виде одинаковых равнобедренных треугольников, $K = 1/\cos\alpha$.

Наряду с крутизной микрорельефа α большую роль играет также расположение микроканавок и микровыступов. Течение жидкости вдоль канавок происходит беспрепятственно и быстрее, чем по гладкой твердой поверхности. Рассмотрим более сложный случай [75]: параллельные канавки и выступы расположены перпендикулярно к направлению течения жидкости. Примем для простоты, что на границе с окружающей средой (воздухом) слой жидкости ограничен цилиндрической поверхностью, причем образующая цилиндра параллельна направлению выступов и канавок. В начальный момент динамический краевой угол $\theta_д$ близок к 180°; далее в процессе натекания он постепенно уменьшается, но поперечное сечение слоя все время сохраняет форму кругового сегмента. Влияние силы тяжести в данном приближении не учитывается. Примем также, что макрорельеф не имеет изломов (см. рис. II.4). При движении линии смачивания по такому рельефу угол наклона поверхности жидкости к поверхности твердого тела, т. е. динамический краевой угол $\theta_д$, периодически изменяется. На тех участках канавки, где поверхности жидкости и твердого тела наклонены в одну сторону (например, в точке *C*), $\theta_д = \theta_ш - \alpha_C$ ($\theta_ш$ — макрокраевой угол, α_C — крутизна наклона микрорельефа в точке *C*). Если поверхности жидкости и подложки наклонены в разные стороны (в точке *A*), то $\theta_д = \theta_ш + \alpha_A$.

В отсутствие посторонних сил перемещение линии смачивания при натекании может происходить только в том случае, если при этом происходит непрерывное уменьшение динамического краевого угла. Перемещение прекратится, если в каких-либо двух положениях линии смачивания краевые углы больше, чем в промежуточном положении. Для каждой данной канавки имеется такое положение линии смачивания, при котором динамический краевой угол принимает минимальное значение $(\theta_д)_{мин}$. Именно, минимальный краевой угол достигается в тот момент, когда линия смачивания проходит через точку, в которой крутизна микрорельефа максимальна ($\alpha_{макс}$). При этом $(\theta_д)_{мин} = \theta_ш - \alpha_{макс}$. Дальнейшее перемещение линии смачивания в пределах этой же канавки привело бы к увеличению динамического краевого угла. Такой процесс сопровождался бы увеличением свободной энергии системы, поэтому самопроизвольно (без дополнительных воздействий) он протекать не может.

Таким образом, в случае, когда линия смачивания проходит через точку максимальной крутизны микрорельефа, форма поверхности жидкости соответствует равновесию системы. Следует подчеркнуть, что это равновесие является не истинным (термодинамическим), а метастабильным. Действительно, если под действием каких-либо внешних сил или колебаний жидкости линия смачивания переместится в соседнюю канавку, в ней в свою очередь установится минимальный для этой канавки макрокраевой угол. Однако этот угол будет меньше, чем в предыдущей канавке (при постоянном объеме жидкости). Соответственно минимальные для

каждой канавки макрокраевые углы будут больше равновесного угла, определяемого термодинамическим уравнением (II.6). Вместе с тем промежуточные краевые углы могут быть меньше краевого угла натекания на гладкой поверхности, поскольку на ней отсутствуют микрогребешки, затрудняющие перемещение линии смачивания [75, 76].

Аналогично можно показать, что в условиях оттекания, т. е. при уменьшении смоченной площади, метастабильным положениям равновесия соответствуют максимальные значения динамических краевых углов $(\theta_д)_{макс} = \theta_ш + \alpha_{макс}$ (при оттекании самопроизвольное перемещение линии смачивания сопровождается увеличением краевого угла).

Следует далее учитывать расстояние между неровностями. Так, если макрокраевой угол натекания $\theta_ш > 90°$, касательная к поверхности жидкости в канавке может пересечь следующий гребень. При таком расположении метастабильное равновесие жидкости в данной канавке не достигается и линия смачивания может переместиться в соседнюю канавку без участия внешних воздействий.

Таким образом, при растекании жидкости перпендикулярно направлению микронеровностей макрокраевой угол зависит от крутизны наклона различных участков твердой поверхности. В результате возникают принципиальные отличия смачивания шероховатых твердых поверхностей по сравнению с идеально гладкими. Прежде всего, наличие шероховатостей приводит к появлению состояний метастабильного равновесия системы. Соответственно статические краевые углы могут существенно отличаться от равновесного краевого угла. Вместе с тем макрокраевые углы на шероховатой поверхности зависят от направления течения жидкости, поскольку положение линии смачивания в состояниях метастабильного равновесия различно при натекании и оттекании. Следовательно, шероховатость представляет одну из основных причин гистерезиса смачивания [75, 76]. Характерно в связи с этим, что при смачивании жидкостей (например, ртути) гистерезис краевых углов практически отсутствует.

Для расчета краевых углов на шероховатой поверхности при течении жидкости поперек микроканавок необходимо оценить высоту потенциальных барьеров, которые разделяют соседние положения метастабильного равновесия жидкости. В одной из расчетных схем [77] поверхность твердого тела рассматривается как совокупность концентрически расположенных микроканавок и микровыступов. Предполагается, что микрорельеф можно аппроксимировать синусоидой. Точка начального контакта капли с твердым телом находится в общем центре кольцевых канавок и выступов.

Изменение свободной поверхностной энергии системы $\Delta F_{пв}$ при переходе линии смачивания из одного положения (I) метастабильного равновесия в ближайшее соседнее положение (II) равно:

$\Delta F_{пв} = \sigma_{жг}(\omega''_{жг} - \omega'_{жг}) + \sigma_{тж}(\omega''_{тж} - \omega'_{тж}) + \sigma_{тг}(\omega''_{тг} - \omega'_{тг})$. Поскольку $(\omega''_{тж} - \omega'_{тж}) = (\omega'_{тг} - \omega''_{тг})$ и $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг}\cos\theta_0$, $\Delta F_{пв} = \sigma_{жг} \times [(\omega''_{жг} - \omega''_{тж}\cos\theta_0) - (\omega'_{жг} - \omega'_{тж}\cos\theta_0)]$. Обозначим $\omega_{жг} - \omega_{тж} \times \cos\theta_0 = \omega_a$. Тогда $\Delta F_{пв} = \sigma_{жг}(\Delta\omega_a)$, где символ „Δ" означает разность соответствующих значений ω_a. Для капли, ограниченной сферической поверхностью, $\omega_{жг} = 2\pi r^2/(1 + \cos\theta_ш)$, $\omega_{тж} = K\pi r^2$, отсюда $\omega_a = \pi r^2 [2/(1 + \cos\theta_ш) - K\cos\theta_0]$. На основании приведенных соотношений можно рассчитать изменение свободной поверхностной энергии системы $\Delta F_{пв}$ в зависимости от расстояния между соседними микровыступами. Расчеты, проводившиеся на вычислительных машинах, подтверждают, что для перехода периметра смачивания из одного состояния метастабильного равновесия капли в другое необходимо преодолеть энергетический барьер, разделяющий соседние метастабильные состояния. В первом приближении высота барьера пропорциональна высоте микровыступа [77]. Предполагается, что переход через барьер совершается за счет колебаний жидкости. Характерно в связи с этим, что создание внешних вибраций приводит обычно к уменьшению различия краевых углов натекания и оттекания, т. е. к уменьшению гистерезиса смачивания.

Колебания жидкости возникают также в момент контакта жидкости с твердой поверхностью, поэтому микрокраевые углы могут зависеть от условий нанесения капли на подложку. Например, при нанесении небольших капель воды на пластины из нержавеющей стали с различной высотой микронеровностей микробюреткой (*а*) и медицинским шприцем (*б*) соответствующие макрокраевые углы натекания различаются весьма заметно [78]:

Средняя высота микронеровностей, мкм	3,1	0,8—1,0	0,25—0,40	0,08—0,1	0,02—0,03
Макрокраевые углы, градусы:					
а	89	68	71	81	86
б	109	78	81	89	91

Высота потенциального барьера между состояниями метастабильного равновесия растет с увеличением высоты микронеровностей. Поэтому в соответствии с теорией [77] при увеличении коэффициента шероховатости гистерезис краевых углов должен возрастать как при $\theta_0 > 90°$, так и при $\theta_0 < 90°$: в обоих случаях увеличиваются краевые углы натекания и уменьшаются краевые углы оттекания (рис. II.8). Аналогичные зависимости получены экспериментально — при контакте глицерина, этиленгликоля, метилцеллюлозы с парафином [79], воды и водных растворов этилового спирта с полимерными фторуглеродными пленками [80], воды, иодистого метилена, гексадекана с тефлоном и парафином [81].

Для приближенной оценки макрокраевых углов при контакте жидкости с шероховатой твердой поверхностью может использоваться следующая схема [3]. Поверхность твердого тела рассматривается как набор одинаковых концентрично расположенных

кольцевых канавок и выступов, а капля, значительно превышающая размер микронеровностей, помещается в центр. Предполагается далее, что поперечное сечение канавок и выступов имеет форму равнобедренного треугольника. Таким образом, крутизна микрорельефа α в данных условиях постоянна в пределах всей поверхности.

Пусть краевой угол формируется в условиях натекания. Тогда периметр смачивания должен периодически подниматься по одной стороне очередного выступа, а затем спускаться по противоположной. Периметр смачивания сможет «перевалить» через вершину, если угол $\theta_ш$ между поверхностью жидкости и внешним склоном выступа больше равновесного краевого угла θ_0 (на гладкой поверхности). При $\theta_ш < \theta_0$ дальнейшее перемещение периметра смачивания задержится. Тогда макрокраевой угол натекания на шероховатой поверхности будет больше, чем на гладкой, как при смачивании ($\theta_0 < 90°$), так и при несмачивании ($\theta_0 > 90°$). При постоянном значении средней крутизны микрорельефа $\alpha_{ср}$ макрокраевой угол

$$\theta_ш = \theta_0 + \alpha_{ср} \qquad (II.7)$$

Это соотношение подтверждают, например, измерения краевых углов при контакте жидких металлов с кварцевым стеклом с различно обработанной поверхностью — от шлифовки грубыми абразивами до весьма тщательной полировки [3]:

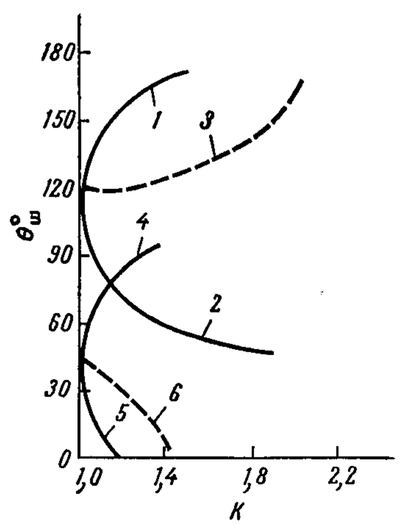
Жидкий металл	Медь	Олово	Медь + титан
$\alpha_{ср}$, градусы	17	17	17
θ_0, градусы	134	127	50,5
$\theta_ш$, градусы:			
расчет	151	144	67,5
опыт	150	150	69

При смачивании шероховатых поверхностей большую роль играет также следующее обстоятельство: если жидкость растекается поперек канавок, она не проникает до их дна при $\theta_0 > 180° - 2\alpha$ (см. § I.3 и II.4). В этих условиях внутри канавки, под поверхностью жидкости, остается газ (воздух). Например, для канавок с V-образным поперечным сечением при $\theta_0 > 90°$ такой захват газа происходит при $\alpha > 45°$ [82]. При полном смачивании захват газа в микроканавках отсутствует. Защемление пузырьков газа между жидкостью и твердой поверхностью имеет большое практическое значение при кипении, кавитации и в ряде других процессов. В рассматриваемых условиях поверхность контакта жидкости с подложкой становится гетерофазной: часть поверхности соприкасается с твердым телом, а другая часть — с воздухом. Такая поверхность называется сложной (композитной), и для оценки макрокраевых углов можно применять методы, используемые применительно к пористым твердым телам (см. § II.4).

Если жидкость не проникает до дна канавок, ее уровень оказывается гораздо ближе к вершине гребня, чем при заполнении канавок жидкостью. В результате существенно снижается энергетический барьер, разделяющий соседние положения метастабильного равновесия капли. Поэтому при образовании композитной поверхности на границе жидкость — твердое тело макрокраевой угол гораздо слабее зависит от коэффициента шероховатости. Этот вывод подтверждает, например, следующий эксперимент.

На стеклянные пластины напылялись частицы метанолового теломера тетрафторэтилена, диспергированные в трихлортрифторэтилене. Далее наносился тонкий слой раствора этого же теломера в гексане. После испарения растворителя получалась шероховатая поверхность, на которой измеряли краевые углы натекания и оттекания воды и иодистого метилена при 24 °С. В соответствии с приведенным выше выводом при увеличении коэффициента шероховатости до некоторого критического значения $K_{кр}$ поверхность контакта твердого тела с жидкостью становилась композитной (под каплей появлялись пузырьки воздуха) и макрокраевой угол $\theta_ш$ скачкообразно увеличивался; при дальнейшем увеличении шероховатости он почти не изменялся и одновременно резко уменьшался гистерезис краевых углов (рис. II.9) [81].

Сравнительно недавно для изучения влияния шероховатости на смачивание начали применять приборы с высокой разрешающей способностью. Например, с помощью сканирующего электронного микроскопа исследовалось смачивание алюминия, покрытого естественной окисной пленкой, силиконовым маслом.



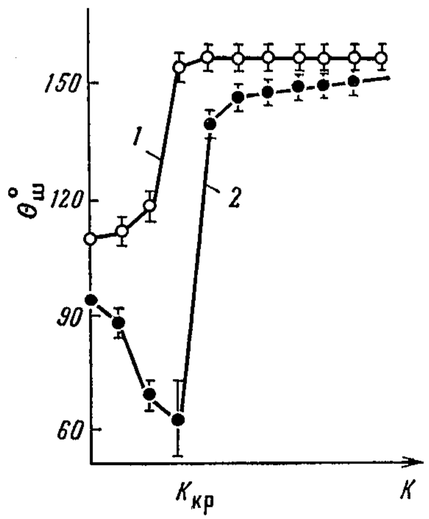


Рис. II.8. Теоретические (по [77]) зависимости краевых углов натекания (*1* и *4*) и оттекания (*2* и *5*) от коэффициента шероховатости K при равновесных краевых углах θ_0, равных 45° и 120°. Пунктирные кривые (*3* и *6*) рассчитаны по уравнению (II.6).

Рис. II.9. Изменение краевых углов натекания (*1*) и оттекания (*2*) воды на тетрафторэтилене при увеличении коэффициента шероховатости K.

Поверхность образцов была тщательно отполирована — размеры микронеровностей были менее 1 мкм. Оказалось, что вблизи периметра смачивания имеются отдельные микроканавки, заполненные жидкостью; на других участках формируется конечный краевой угол [83]. В другой работе измерялись краевые углы воды на тонких слоях фталоцианида меди, нанесенных на стеклянные пластинки. Шероховатость поверхности определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа. С увеличением шероховатости краевые углы натекания несколько увеличивались, а краевые углы оттекания весьма сильно уменьшались [84]. Задержка периметра смачивания возле микровыступов наблюдалась при электронно-микроскопическом исследовании растекания ртути по меди [74].

Анализ экспериментальных данных показывает, что шероховатость влияет на макрокраевые углы при высоте микронеровностей не менее 0,5 мкм. Максимальный гистерезис краевых углов, обусловленный влиянием шероховатости, не может превышать $2\alpha_{макс}$ ($\alpha_{макс}$ — максимальная крутизна) [4]. Поэтому основная причина гистерезиса при смачивании полированных недеформируемых твердых тел связана уже не с шероховатостью, а с влиянием других факторов, прежде всего — с неоднородностью твердой поверхности (см. § II. 3).

§ 3. Смачивание неоднородных поверхностей

Поверхность реальных твердых тел редко бывает однородной. На смачивание особенно сильное влияние оказывает наличие на твердой поверхности участков с различным поверхностным натяжением. В этом плане реальные поверхности можно классифицировать на две группы — поверхности, неоднородные по химическому составу отдельных участков, и поверхности с участками разной структуры. К первой группе можно, например, отнести поверхности композитных материалов, многофазных сплавов, пористых тел. Неоднородности поверхности второй группы обусловлены зависимостью поверхностного натяжения различных кристаллических граней от их ориентировки. Эти различия могут быть весьма велики, в особенности для веществ, у которых кристаллическая решетка имеет сравнительно малую степень симметрии и поэтому анизотропия свойств кристалла проявляется особенно резко. Неоднородности структуры присущи поверхностям всех поликристаллов.

Влияние ориентировки кристаллических граней на смачивание обнаруживается, например, при контакте насыщенного раствора додециламина в четыреххлористом углероде (с добавкой октанола) с калиевыми квасцами: на грани (100) краевой угол острый, на грани (111) он близок к 90°, а на грани (110) — тупой [84]. Другой пример: при смачивании расплавами свинца и серебра граней (110) и (100) монокристалла кремнистого железа различие

краевых углов на этих гранях составляло 8 и 13° [85]. При контакте капель циклогексана с полированными гранями монокристалла LiF краевой угол натекания на грани (100) был равен 15°, на грани (111) — 26° [86].

Влияние неоднородности твердой поверхности на смачивание сильно зависит от размера (масштаба) участков с различными поверхностными натяжениями. Если размеры неоднородных участков очень малы, примерно на порядок меньше предела чувствительности измерительного прибора (например, оптического микроскопа), то локальные искажения периметра смачивания не будут заметны. Периметр капли, сидящей на горизонтальной плоскости, будет практически правильной окружностью. Если же неоднородности велики (на 1—2 порядка больше предела разрешения прибора), то периметр смачивания будет представлять ломаную линию. Если размеры неоднородных участков малы по сравнению с пределом чувствительности прибора, то можно не учитывать локальные изменения краевого угла при переходе периметра (линии) смачивания от одного участка поверхности к соседнему с другим поверхностным натяжением. В этих условиях можно принять, что эффективное (среднее) значение поверхностного натяжения аддитивно складывается из натяжений участков различной природы с учетом занимаемой ими площади. Тогда можно рассчитать равновесный краевой угол $\theta_г$ при смачивании гетерогенной твердой поверхности, используя те же предположения, которые вводятся при выводе уравнения Юнга для однородной поверхности (см. § I. 2).

Рассмотрим самый простой случай: пусть поверхность состоит из участков только двух типов (I и II). Поверхностные натяжения на границе с газом и жидкостью для поверхности типа I пусть будут $\sigma'_{тг}$ и $\sigma'_{тж}$, а для типа II — $\sigma''_{тг}$ и $\sigma''_{тж}$; φ_I и φ_{II} — доли общей площади, занимаемые участками I и II ($\varphi_I + \varphi_{II} = 1$). В соответствии со сделанным допущением об аддитивности найдем эффективные значения поверхностных натяжений: на границах твердое тело — жидкость ($\bar{\sigma}_{тж}$) и твердое тело — газ ($\bar{\sigma}_{тг}$); $\bar{\sigma}_{тж} = \varphi_I\sigma'_{тж} + \varphi_{II}\sigma''_{тж}$; $\bar{\sigma}_{тг} = \varphi_I\sigma'_{тг} + \varphi_{II}\sigma''_{тг}$. Подставив значения $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ в уравнение Юнга (I. 4), получим:

$$\cos\bar{\theta}_г = (\bar{\sigma}_{тг} - \bar{\sigma}_{тж})/\sigma_{жг} = [\varphi_I(\sigma'_{тг} - \sigma'_{тж}) + \varphi_{II}(\sigma''_{тг} - \sigma''_{тж})]/\sigma_{жг}$$

Из уравнения Юнга (I. 4) $(\sigma'_{тг} - \sigma'_{тж})/\sigma_{жг} = \cos\theta'_0$ и $(\sigma''_{тг} - \sigma''_{тж})/\sigma_{жг} = \cos\theta''_0$, где θ'_0 и θ''_0 — равновесные краевые углы при смачивании однородных поверхностей типа I и II. Отсюда следует уравнение для расчета равновесных краевых углов на неоднородной (гетерогенной) твердой поверхности, которая состоит из участков двух типов, причем размеры этих участков достаточно малы [87]:

$$\cos\theta_г = \varphi_I\cos\theta'_0 + \varphi_{II}\cos\theta''_0 \qquad (II. 8)$$

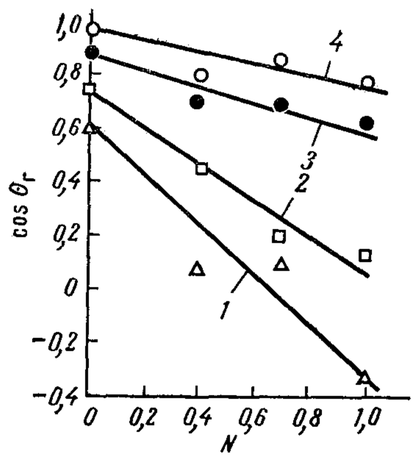


Рис. II. 10. Влияние состава твердого полимера на смачивание: зависимость краевых углов $\theta_г$ воды (*1*) и растворов метанола в воде 0,25; 0,5 и 0,75% (об.) (*2—4*) от объемной доли (*N*) линейного полиэтилена в смеси с полиметилметакрилатом.

В общем случае, когда поверхность состоит из m участков различных типов ($m>2$), уравнение (II. 8) записывается в виде: $\cos\theta_г = \sum_{i=1}^{m} \varphi_i \cos\theta_0^i$, причем $\sum_{i=1}^{m} \varphi_i = 1$.

Хорошее соответствие уравнения (II. 8) с экспериментальными данными получено, например, при смачивании пластин из смеси линейного полиэтилена и полиметилметакрилата растворами метанола в воде и чистой водой (рис. II. 10) [88].

Удобный метод изучения смачивания неоднородных поверхностей заключается в том, что в жидкости растворяется вещество, способное адсорбироваться на поверхности подложки; далее изучается зависимость краевого угла от концентрации вещества в растворе. Пусть $\varphi = \Gamma/\Gamma_m$ — доля поверхности раздела фаз твердое тело — жидкость, которая занята адсорбированными молекулами, тогда $(1-\varphi)$ — доля исходной поверхности (Γ — адсорбция, соответствующая концентрации раствора c; Γ_m — предельная адсорбция); θ_0' — краевой угол при смачивании поверхности, на которой имеется насыщенный монослой растворенного вещества ($\Gamma = \Gamma_m$); θ_0'' — краевой угол при смачивании поверхности чистым растворителем ($\Gamma = 0$). Из уравнения Ленгмюра (I. 30) $\varphi = c/(A+c)$. Примем, как и выше, что поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$ складывается аддитивно из натяжений участков φ и $(1-\varphi)$. Тогда получим [1]:

$$\cos\theta_г = \cos\theta_0'' - (\cos\theta_0'' - \cos\theta_0')\,[c/(A+c)] \qquad (II.9)$$

Это уравнение доступно для прямой проверки. В ряде случаев оно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, например при избирательном смачивании в системе кальцит — вода — растворы карбоновых кислот в бензоле [1]. Отклонения от соотношения (II. 9) имеют место в системах, в которых адсорбция на поверхности раздела фаз происходит не равномерно, а с образованием мозаичной структуры. Такое поведение наблюдалось, например, при смачивании стекла, платины, алюминия растворами перфтороктановой кислоты в гексадекане; методом меченых атомов было показано, что адсорбция кислоты идет с образованием сравнительно больших «островков» [89].

Рассмотренный способ расчета равновесных краевых углов на неоднородной (гетерогенной) твердой поверхности формально аналогичен термодинамическому методу расчета равновесных макрокраевых углов при смачивании шероховатых поверхностей (см. § II. 2). Однако этот метод можно использовать только при весьма малых размерах неоднородных участков, когда оправдана замена истинных поверхностных натяжений отдельных участков усредненным (эффективным) поверхностным натяжением. Если же размеры неоднородных участков становятся порядка нескольких мкм и более, условия смачивания резко изменяются. Основное отличие заключается в следующем.

Пусть твердая поверхность состоит из участков двух типов I и II и участок I смачивается лучше: $\theta_0' < \theta_0''$. Пусть в некоторый момент времени линия смачивания проходит через участок I и динамический краевой угол равен $\theta_д$. Рассмотрим случай натекания. Переход линии смачивания на участок типа II приведет к увеличению свободной поверхностной энергии. Следовательно, граница участков I и II с разным поверхностным натяжением представляет энергетический барьер для перемещения линии смачивания по твердой поверхности. Напротив, переход линии смачивания на тот участок, который смачивается лучше, происходит самопроизвольно, без затраты внешней работы. Аналогично можно показать, что при оттекании энергетический барьер возникает при переходе линии смачивания с участка, на котором равновесный краевой угол больше.

Таким образом, наличие достаточно больших неоднородных участков вызывает появление энергетических барьеров на границе между ними и как следствие появление состояний метастабильного равновесия. В результате статические краевые углы могут существенно отличаться от равновесного значения, определяемого уравнением (II. 8). Поскольку положения метастабильного равновесия при натекании и оттекании не совпадают, неоднородность твердой поверхности вызывает различие краевых углов натекания и оттекания, т. е. она вызывает гистерезис смачивания.

Для расчета высоты энергетических (потенциальных) барьеров при переходе линией смачивания границы неоднородных участков развита схема [90], которая во многих отношениях аналогична схеме [77], применяемой для расчета краевых углов натекания и оттекания на шероховатой поверхности (см. § II. 2). Именно предполагается, что горизонтально расположенная плоская поверхность состоит из участков двух типов. Эти участки расположены в виде узких концентричных колец равной ширины. Ширина колец достаточно велика, чтобы на границах участков возникали энергетические барьеры для перехода периметра смачивания. Капля, размеры которой значительно больше ширины колец, помещается в общий центр колец. Поскольку эта модель аналогична схеме, рассмотренной выше (см. § II. 2), здесь подробный расчет не излагается, а приводятся лишь основные выводы.

Из расчетов высоты энергетических барьеров следует, что при натекании состояния метастабильного равновесия возникают,

когда периметр смачивания доходит до наружного края кольца из того материала, который смачивается лучше (меньше равновесный краевой угол). При оттекании периметр смачивания задерживается у внутренних сторон колец, которые смачиваются лучше. Наличие метастабильных состояний обусловливает гистерезис смачивания. Потенциальные барьеры преодолеваются за счет колебаний жидкости, поэтому чем больше энергия капли в момент ее соприкосновения с подложкой, тем меньше гистерезис краевых углов [90].

Из рассмотренной модели следует также, что краевые углы натекания и оттекания неодинаково зависят от соотношения площадей участков твердой поверхности с различным поверхностным натяжением. При натекании торможение вызывают участки, которые смачиваются сравнительно плохо. Поэтому краевые углы натекания изменяются особенно резко при небольшой доле площади участков, которые смачиваются хуже. Напротив, краевые углы оттекания сильнее всего зависят от состава подложки в тех случаях, когда плохо смачиваемые участки занимают преобладающую часть твердой поверхности (рис. II. 11).

Соответственно краевой угол натекания может быть достаточной характеристикой смачивания участков с малым поверхностным натяжением, а краевой угол оттекания — участков с большим поверхностным натяжением. В общем случае, т. е. в широком интервале изменения доли площади, занимаемой участками разной природы, краевые углы натекания и оттекания в отдельности уже не могут в полной мере характеризовать смачивание неоднородной твердой поверхности, поэтому необходимо измерять и углы натекания, и углы оттекания [90].

Приведенные выводы проверялись в ряде экспериментальных исследований. Например, для создания неоднородной поверхности с различным соотношением участков с разной смачиваемостью применялся следующий метод [91]. Стеклянные пластинки погружались в раствор полидибутилтитаната в четыреххлористом углероде. После испарения растворителя образцы подвергались термообработке. В результате на поверхности возникали отдельные участки анатаза (TiO_2). Далее образцы помещались в раствор хлорида триметилоктадодециламмония. В итоге поверхность состояла из участков двух типов, которые смачиваются водой весьма различно. Аналогичные эксперименты проводились и на других системах, в частности, с нанесением в качестве второго компонента стеарата натрия. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с выводами теории [90] в отношении краевых углов оттекания.

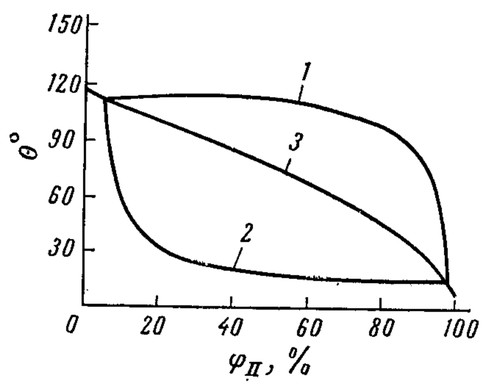


Рис. II. 11. Теоретические зависимости (по [90]) краевых углов натекания (*1*) и оттекания (*2*) от доли φ_{II} хорошо смачиваемых участков. Кривая *3* рассчитана по уравнению (II.8). $\theta_0' = 120°$, $\theta_0'' = 0°$.

При смачивании поверхностей с преобладанием участков с низким поверхностным натяжением краевые углы натекания воспроизводятся лучше, чем углы оттекания, например при контакте воды с производными целлюлозы [92], при смачивании различными жидкостями крахмала и некоторых его производных [93]. Напротив, при смачивании α-бромнафталином и ацетилентетрабромидом поверхности стекла и кварца с преобладанием участков с высоким поверхностным натяжением лучше воспроизводятся краевые углы оттекания [94].

Таким образом, рассмотренная выше теория удовлетворительно описывает влияние неоднородности твердой поверхности на смачивание. Вместе с тем эта теория имеет ограничения, связанные с тем, что на реальной поверхности расположение неоднородных участков обычно бывает мозаичным, а не в виде колец; кроме того, схема [90] не учитывает влияния силы тяжести, которое может сказаться особенно заметно при натекании. С учетом перечисленных обстоятельств предложен метод расчета смачивания неоднородных твердых тел, основанный на анализе капиллярного подъема жидкости возле вертикально установленной стенки с гладкой поверхностью (см. рис. I. 8) [95].

Рассмотрим сначала случай, когда стенка состоит из чередующихся параллельных полос двух типов, причем полосы расположены горизонтально. Если полосы очень узкие, равновесный краевой угол определяется уравнением (II. 8) для поверхностей с малым размером неоднородных участков. Если же ширина полос велика, линия смачивания будет задерживаться у верхних границ полос из того материала, который смачивается лучше. В результате в этих местах возникают состояния метастабильного равновесия, что обусловливает гистерезис смачивания. Краевым углам натекания соответствуют остановки линии смачивания возле полос из материала, который смачивается хуже. Углы оттекания формируются при остановках линии смачивания возле границ полос у материала, который смачивается лучше [95].

Эти выводы справедливы и при горизонтальном расположении твердой поверхности. Гистерезис смачивания возникает в тех случаях, когда линия смачивания перемещается перпендикулярно (или наклонно) к направлению границ между различными участками неоднородной поверхности. Таким образом, выявляется большое сходство причин гистерезиса смачивания неоднородных и шероховатых твердых тел; в последнем случае гистерезис имеет место при растекании жидкости поперек (перпендикулярно) направлению гребней (см. § II. 2).

Рассмотрим теперь смачивание вертикально установленной стенки, на которой различно смачиваемые полосы расположены

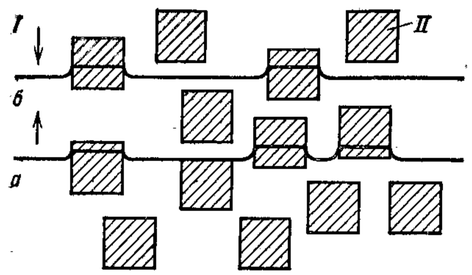


Рис. II. 12. Метастабильные положения линии смачивания на вертикальной стенке с хаотическим распределением неоднородных участков I и II: *а* — при натекании; *б* — при оттекании.

вертикально, т. е. они параллельны направлению течения жидкости. В пределах каждой полосы жидкость стремится достичь равновесной для данного материала высоты капиллярного подъема: $H_0' = a(1 - \sin\theta_0')^{1/2}$ и $H_0'' = a(1 - \sin\theta_0'')^{1/2}$, где a^2 — капиллярная постоянная жидкости; θ_0' и θ_0'' — соответствующие равновесные краевые углы (см. § I.3). Однако жидкость не может образовать на границе с газом поверхность, соответствующую этим равновесным углам. Пусть, например, $\theta_0' = 90°$ и $\theta_0'' = 0°$. Очевидно, что подъем жидкости по полосам типа II до максимальной высоты H_0'' привел бы к образованию «зубчатой» поверхности жидкости, что невозможно. В связи с этим течение жидкости по соседним полосам не происходит независимо друг от друга. В итоге при равновесии системы линия смачивания располагается следующим образом. На полосах, которые смачиваются лучше, конечная высота капиллярного подъема меньше равновесной высоты (для данной полосы), на хуже смачиваемых полосах высота подъема, напротив, больше равновесной высоты. Отрезки линии смачивания находятся на разных уровнях: на лучше смачиваемых полосах ниже, а на хуже смачиваемых — выше высоты, определяемой уравнением (II. 8) для поверхности из очень узких полос. Равновесие достигается при единственном значении разности высот подъема жидкости (ΔH) на соседних полосах. Величина ΔH зависит от различия равновесных краевых углов на соседних полосах, а также от их ширины [95].

Рассмотрим теперь смачивание твердой поверхности с хаотическим распределением различных участков. Пусть на плоскости из материала I имеются квадратные «пятна» материала II (рис. II. 12). Линия смачивания будет проходить выше на тех участках, которые смачиваются лучше (в данном случае — на участках типа II). Большое значение имеет и направление движения линии смачивания. При натекании (движение снизу вверх) после соприкосновения с нижней стороной квадрата линия смачивания прогибается вверх и сохраняет эту конфигурацию при дальнейшем подъеме жидкости вплоть до верхней границы квадрата. При оттекании (движение сверху вниз) в момент отрыва от нижней стороны квадрата линия смачивания имеет иную конфигурацию, чем перед моментом соприкосновения в условиях натекания. Таким образом, при переходе горизонтальной границы форма линии смачивания оказывается различной при натекании и оттекании, что, в свою очередь, приводит к гистерезису краевых углов [95].

Таким образом, неоднородности твердой поверхности оказывают весьма сильное влияние на краевые углы. В ряде случаев даже крайне незначительные примеси на поверхности подложки могут изменить характер смачивания. Например, при контакте воды с поверхностью чистого золота и платины происходит полное смачивание, тогда как при наличии органических загрязнений поверхности этих металлов смачиваются плохо [96]. Другой пример — при измерении краевых углов воды на поверхности твердой стеариновой кислоты важную роль играет состав атмосферы, в которой происходит затвердевание кислоты: в зависимости от содержания водяных паров краевой угол изменяется от 120 до 25° [41]. Поэтому при анализе экспериментальных результатов необходим тщательный контроль состава твердой поверхности, смачивающей жидкости и окружающей атмосферы. Вместе с тем столь сильное влияние примесей позволяет использовать их в качестве одного из наиболее эффективных средств управления смачиванием (см. гл. V).

§ 4. Смачивание пористых тел

Поверхность пористых тел неоднородна: часть поверхности $\varphi_т$ приходится на твердую фазу, а другая часть $\varphi_п$ — на поры ($\varphi_т + \varphi_п = 1$). Поэтому смачивание пористых тел можно рассматривать в первом приближении как частный случай смачивания неоднородной твердой поверхности (см. § II. 3). Если диаметр пор достаточно мал, можно воспользоваться представлением об эффективном поверхностном натяжении. Тогда равновесный краевой угол $\theta_п$ можно рассчитать по уравнению, аналогичному уравнению (II. 8). Если жидкость не смачивает стенки пор, уравнение (II. 8) применительно к пористой поверхности преобразуется к виду [98]:

$$\cos\theta_п = \varphi_т \cos\theta_0^т - \varphi_п \qquad (II.10)$$

где $\theta_0^т$ — равновесный краевой угол на гладкой однородной поверхности.

При смачивании ($\theta_0 < 90°$)

$$\cos\theta_п = \varphi_т \cos\theta_0^т + \varphi_п \qquad (II.11)$$

При анализе смачивания пористых поверхностей целесообразно также проводить сопоставление со смачиванием шероховатых поверхностей. Действительно, из уравнений (II. 10) и (II. 11) следует, что при хорошем смачивании увеличение пористости приводит к уменьшению равновесного краевого угла, а при плохом — к его увеличению. Таким образом, изменение пористости влияет на равновесный макрокраевой угол так же, как изменение коэффициента шероховатости [если размер микронеровностей достаточно мал и выполняется соотношение (II. 6)]. Это сходство обусловлено следующей причиной. При хорошем смачивании жидкость заполняет поры. При этом объем капли на поверхности уменьшается и в результате макрокраевой угол уменьшается. По той же причине (вытекание смачивающей жидкости из капли по

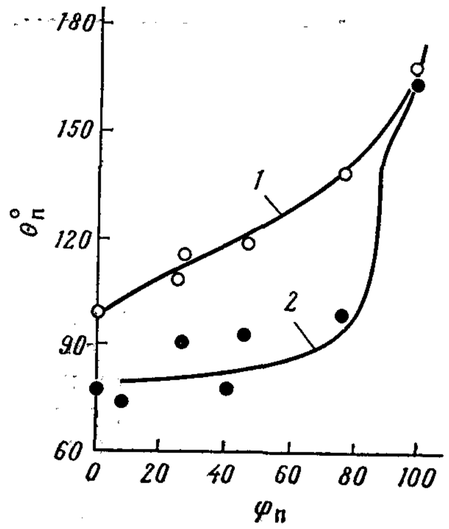


Рис. II. 13. Зависимость краевых углов натекания (*1*) и оттекания (*2*) от пористости твердого тела $\varphi_п$ (в %) при контакте воды с полиэтиленом.

Кривые рассчитаны по схеме [99].

микроканавкам) уменьшается и макрокраевой угол на шероховатой поверхности (см. § II. 2). В отсутствие смачивания жидкость не проникает в поры и поэтому макрокраевой угол увеличивается.

Сходные черты в поведении жидкости на шероховатой и пористой поверхностях особенно выявляются, когда при большом коэффициенте шероховатости подложки смоченная поверхность оказывается композитной, т. е. она состоит из участков твердое тело — жидкость и жидкость — газ (см. § II. 2).

Экспериментальная проверка соотношений (II. 10) и (II. 11) проводилась, например, на текстильных материалах с весьма малыми порами [98]; при этом было обнаружено удовлетворительное согласие с теорией.

Для поверхности с крупными порами уравнения (II. 10) и (II. 11) неприменимы. В этих случаях, как и при смачивании неоднородных твердых поверхностей с большими размерами участков с разными поверхностными натяжениями (см. § II. 3), на границах пор возникают состояния метастабильного равновесия. Эти состояния разделены потенциальными барьерами, которые обусловливают различие краевых углов натекания и оттекания; иными словами, имеет место гистерезис смачивания [99].

Для расчета краевых углов на поверхности с крупными порами предложен метод [99], который формально аналогичен рассмотренной в § II. 3 схеме расчета смачивания неоднородных твердых поверхностей (модель концентрично расположенных колец) [90]. Поэтому все выводы § II. 3 остаются в силе и по отношению к пористой поверхности. В частности, расчетные зависимости краевых углов натекания и оттекания от степени пористости имеют такой же характер, как и зависимости краевых углов от соотношения участков с разным поверхностным натяжением (см. рис. II. 12).

Закономерности смачивания материалов с большими порами изучались, например, при контакте дистиллированной воды с различными полимерами (полиэтилен, полипропилен, тефлон) и парафином при комнатной температуре [99]. Пористые образцы изготовлялись из отдельных элементов (трубки, стержни, призмы, сетки и т. п.), которые располагались в определенном порядке относительно друг друга. Изменяя размеры структурных элементов и расстояние между ними, можно было в широком интервале изменять пористость подложки $\varphi_п$. Полученные результаты

(рис. II. 13) удовлетворительно согласуются с расчетом, в особенности в отношении краевых углов оттекания. Для углов натекания согласие несколько хуже, вероятно потому, что расчетная схема не учитывает влияния силы тяжести.

Существенная особенность смачивания пористых тел (по сравнению со сплошными неоднородными поверхностями, а также с сильно шероховатыми поверхностями) заключается в том, что при определенных условиях жидкость может проникать по порам глубоко внутрь. Проникновение жидкости в поры оказывает существенное влияние на краевые углы. Так, впитывание жидкости в верхние слои твердого тела представляет одну из основных причин физико-химического гистерезиса смачивания [100]. На пористых телах эти эффекты проявляются особенно резко. Например, при контакте воды с текстильными материалами краевые углы оттекания воспроизводятся плохо из-за быстрого впитывания воды в поры [98]. Проникновение жидкости по порам и обратный процесс (вытеснение жидкости) имеют важное значение в промышленности (например, в пропитке и в сушке), а также в некоторых природных процессах (например, движение вод в почвах). В связи с этим кратко рассмотрим условия движения жидкости в узких порах.

Обычно поры представляют узкие каналы (капилляры) с переменным поперечным сечением. Капилляр называется сужающимся, если выпуклость мениска направлена в сторону узкой части (рис. II. 14, *а*), и расширяющимся, если выпуклость направлена в сторону широкой части (рис. II. 14, *б*) [21]. Для выяснения характера движения жидкости необходимо знать зависимость капиллярного давления $p_к$ от радиуса канала r. Пусть канал имеет форму конуса и стенка канала наклонена к его оси под углом α. Из уравнения Лапласа (I. 21) $p_к = 2\sigma_{жг}/R$, где R — радиус кривизны мениска; $\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение жидкости. В сужающемся капилляре $R = r/\cos(\theta_0 + \alpha)$ (рис. II. 14, *а*) и соответственно $p_к = 2\sigma_{жг}\cos(\theta_0 + \alpha)/r$. В расширяющемся капилляре $p_к = 2\sigma_{жг}\cos(\theta_0 - \alpha)/r$.

В расширяющемся капилляре мениск неустойчив. Действительно, пусть в каком-либо положении мениск находится в состоянии равновесия. Это возможно, если капиллярное давление $p_к$ уравновешивает внешнее давление (точнее, перепад давлений на концах капилляра). Если увеличить внешнее давление, мениск

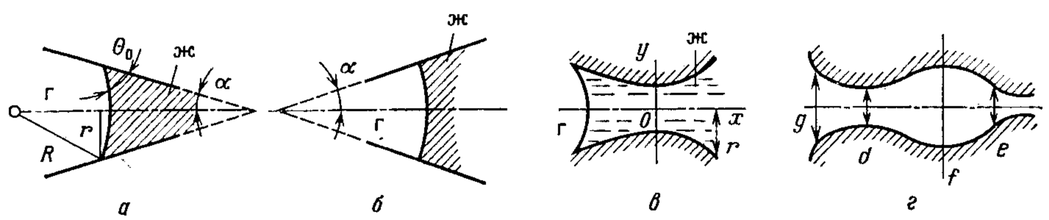


Рис. II. 14. Различные формы пор:

а, *б* — сужающийся и расширяющийся капилляры; *в* — пора с участками сужения и расширения; *г* — схема к анализу капиллярного гистерезиса (г — газ; ж — жидкость).

переместится в более широкую часть капилляра (рис. II. 14, *б*). При этом капиллярное давление уменьшится; следовательно, оно уже не сможет уравновесить внешнее давление. В результате газ полностью вытеснит жидкость из расширяющегося капилляра. По той же причине уменьшение внешнего давления должно вызвать движение жидкости в сторону узкой части вплоть до полного заполнения всего объема капилляра. Напротив, в сужающемся капилляре мениск устойчив, поскольку перемещение жидкости при увеличении внешнего давления сопровождается уменьшением радиуса кривизны мениска и как следствие — возрастанием капиллярного давления [21].

В реальных порах обычно есть и сужающиеся, и расширяющиеся участки (рис. II. 14, *в*). Для расчета течения жидкости в таких каналах нужно определить давление пробоя $p_{пр}$, необходимое для полного вытеснения жидкости из сужающейся части в расширяющуюся.

Для вытеснения жидкости нужно преодолеть капиллярное давление, поэтому $p_{пр} = (p_к)_{макс}$, где $(p_к)_{макс}$ — максимальное капиллярное давление, которое соответствует мениску с минимальным радиусом кривизны $R_{мин}$. В канале, профиль которого описывается функцией $r = r(x)$, кривизна мениска $1/R = (\cos\theta_0 + r'\sin\theta_0)/r[1+(r')^2]^{1/2}$ (за начало координат принято самое узкое место — шейка капилляра). Примем, что профиль канала по обе стороны сужения представляет дугу окружности с радиусом R_0. Тогда $1/R = [(R_0^2 - x^2)^{1/2}\cos\theta_0 + x\sin\theta_0]/R_0[b + R_0 - (R_0^2 - x^2)^{1/2}]$, где b — радиус шейки. Это соотношение позволяет определить давление пробоя в двух предельных случаях [21].

1. Радиус закругления при переходе от шейки к расширяющейся части очень мал ($R_0 \ll b$). Тогда $1/R = [(R_0^2 - x^2)^{1/2}\cos\theta_0 + x\sin\theta_0]/R_0 b$. Максимальная кривизна мениска достигается при $x = R_0\sin\theta_0$ и равна $1/b$. Следовательно, чтобы довести мениск до шейки, нужно создать давление $2\sigma_{жг}\cos\theta_0/b$, а для полного вытеснения жидкости из резко расширяющегося капилляра необходимо более высокое давление $p_{пр} = 2\sigma_{жг}/b$. Только при полном смачивании ($\cos\theta_0 = 1$) давление, нужное для проталкивания жидкости через шейку, достаточно для ее вытеснения из всей поры.

2. Плавное расширение ($R_0 \gg b$). И в этом случае наиболее благоприятные условия для вытеснения жидкости создаются при полном смачивании стенок поры.

Различные условия движения жидкости в расширяющихся и сужающихся капиллярах приводят к гистерезису. Он проявляется в том, что при одном и том же внешнем давлении мениск может занимать разные положения в поре в зависимости от направления перемещения жидкости. Рассмотрим, например, процесс нагнетания несмачивающей жидкости в пору, имеющую участки сужения и расширения (рис. II. 14, *г*). При постепенном увеличении давления мениск будет перемещаться вправо и при давлении пробоя он скачкообразно переместится в положение *е* и остановится перед следующей шейкой. Если теперь понижать давление, жидкость будет постепенно перемещаться влево — вытесняться из поры. Когда давление снизится настолько сильно, что станет возможным пробой через шейку *d*, мениск скачком переместится в устье поры *g*. При этом пора практически полностью освобождается от жидкости. Таким образом, расширенная часть поры представляет своеобразную «ловушку», удерживающую жидкость. Из-за наличия таких ловушек давления пробоя при нагнетании жидкости в поры и при вытеснении из нее оказываются различными [21].

Гистерезисные явления при смачивании пористых тел могут возникать также вследствие разрыва жидкого слоя вблизи шейки. Такой разрыв возможен, если радиус расширяющегося участка по крайней мере в два раза превышает радиус шейки [21]. Несмачивающую жидкость, которая осталась в порах после образования локальных разрывов, уже не удается вытеснить при понижении давления.

Особенности смачивания пористых поверхностей оказывают большое влияние на многие промышленные и природные процессы. Характерным примером может служить односторонняя проницаемость биологических мембран: она в значительной мере обусловлена тем, что шейка поры затрудняет движение только смачивающей жидкости и способствует продвижению несмачивающей жидкости [101].

§ 5. Влияние деформации твердого тела

Рассмотренные в предыдущих разделах методы расчета краевых углов справедливы в тех случаях, когда поверхность подложки в процессе смачивания практически не изменяет своей формы. Однако в ряде систем форма твердой поверхности в зоне контакта с жидкостью может изменяться настолько сильно, что это оказывает существенное влияние на краевой угол.

Изменение формы твердой поверхности может происходить вследствие различных процессов. При образовании равновесного краевого угла на плоской подложке взаимно уравновешиваются только компоненты поверхностных сил, направленные вдоль смачиваемой поверхности в противоположные стороны, т. е. силы $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж})$ и $\sigma_{жг}\cos\theta_0$ (см. рис. I. 1). Баланс этих сил означает, что периметр смачивания не может без затраты внешней работы перемещаться вдоль поверхности твердого тела. При анализе условий равновесия нужно учитывать также компоненту поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}\sin\theta_0$, которая направлена перпендикулярно к подложке (вектор *AC* на рис. I. 1). Эта сила действует на твердое тело и может вызвать его деформацию, которая зависит как от поверхностного натяжения жидкости, так и от механических свойств твердого тела и толщины подложки.

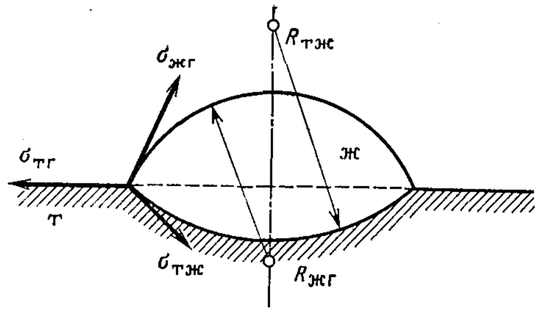


Рис. II. 15. Образование лунки под каплей на твердой поверхности.

Значительный изгиб удавалось наблюдать лишь при смачивании весьма тонких образцов. Например, при контакте капли воды с полимерной пленкой толщиной ~5 мкм капля постепенно «заворачивается» в пленку [102]. Сильный прогиб наблюдался также при нанесении капли ртути на пластинку слюды толщиной 2—3 мкм [103].

Деформация поверхности вблизи периметра смачивания может быть упругой: тогда она обратимо исчезает после удаления жидкости с подложки. Например, при частичном погружении стержня из геля желатины в большую каплю ртути вдоль периметра возникает выступ высотой около 40 мкм, но после того как стержень вынимают из ртути, выступ полностью исчезает [104]. В других системах, например при контакте пленки из сополимеров изобутилена и изопрена с ртутью, возникал гребень высотой 40—70 мкм, который не исчезал после удаления жидкости, т. е. имела место остаточная деформация поверхностного слоя [104].

При смачивании твердых тел, толщина которых достаточно велика (практически уже начиная с десятых долей мм), деформация, связанная с изгибом образца, настолько мала, что никакого влияния на равновесный краевой угол она не оказывает. Тем не менее при смачивании материалов со сравнительно небольшим модулем упругости (таковы, например, многие полимеры) возможна локальная деформация поверхностного слоя подложки в непосредственной близости от периметра смачивания. В этой области под действием напряжений, создаваемых силой $\sigma_{жг} \sin\theta$, могут образоваться микровыступы [105]. Такие выступы (гребни) наблюдались, например, при смачивании водой не полностью затвердевшего силикагеля [106].

В зависимости от поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$, модуля упругости подложки E и толщины деформированного приповерхностного слоя u (не более 10^{-6} — 10^{-5} см) могут иметь место следующие случаи [105]:

а) $\sigma_{жг}/Eu \ll 1$. Такие случаи реализуются при смачивании материалов с высоким модулем упругости $E > 10^9$ Н/м^2 (металлы, стекла, многие минералы). В таких системах для расчета равновесного краевого угла можно пользоваться уравнением Юнга (I. 4), поскольку локальная деформация материала подложки возле периметра смачивания пренебрежимо мала.

б) $\sigma_{жг}/Eu \gg 1$. Это соотношение выполняется при смачивании материалов с малым модулем упругости $E \approx 10^7$ Н/м^2 (многие полимеры, парафин). В таких системах деформация подложки

может быть весьма велика. Тогда для расчета краевых углов можно применять уравнение (I. 13), выведенное для жидких поверхностей. Можно принять [107], что гребень, который формируется вдоль периметра смачивания под действием компоненты поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг} \sin\theta$, имеет симметричную форму относительно вертикали, проходящей через его вершину. Тогда равновесный макрокраевой угол $\theta_{дф}$ на деформируемой поверхности определяется уравнением [107]:

$$\cos\theta_{дф} = \cos\theta_0 \left\{\left[(\sigma_{тг} + \sigma_{тж})^2 - \sigma_{жг}^2\right]/4\sigma_{тг}\sigma_{тж}\right\}^{1/2} \qquad \text{(II. 12)}$$

где θ_0 — равновесный краевой угол на недеформированной подложке.

в) $\sigma_{жг}/Eu \approx 1$. Этот случай наиболее сложен. В частном случае при отсутствии взаимной растворимости твердого тела и смачивающей жидкости при увеличении жесткости поверхностного слоя острые макрокраевые углы должны уменьшаться, а тупые — расти. Напротив, при увеличении степени деформируемости поверхностного слоя и острые, и тупые макрокраевые углы стремятся в пределе к одному значению 90° [107]. *

Наряду с изгибом подложки и образованием локальных микровыступов возле периметра смачивания возможен еще один механизм изменения формы смоченной поверхности. Он заключается в том, что под каплей образуется лунка, тогда как остальная часть твердой поверхности, граничащая с газом, по-прежнему остается плоской (форма капли и подложки при этом такая же, как при смачивании плоской поверхности жидкости, рис. II. 15). Равновесная форма лунки должна быть такой, чтобы уравновешивались не только компоненты сил, действующие параллельно поверхности твердого тела, но и компоненты, направленные перпендикулярно к твердой поверхности.

Форму лунки можно рассчитать следующим образом. Поверхность капли, сидящей на поверхности твердого тела, выпуклая. Поэтому в соответствии с уравнением Лапласа (I. 21) на смоченную часть поверхности твердого тела действует положительное капиллярное давление $p_к = 2\sigma_{жг}/R_{жг}$. Если основание капли плоское, то капиллярное давление не уравновешено и стремится сплющить каплю. Для равновесия нужно, чтобы под каплей была лунка сферической формы. Тогда искривленность поверхности жидкости на границе с твердым телом создает капиллярное давление $2\sigma_{тж}/R_{тж}$. Условие равновесия заключается в равенстве капиллярных давлений, возникающих на обеих искривленных поверхностях капли. Отсюда $R_{тж}/R_{тг} = \sigma_{тж}/\sigma_{жг}$ [102]. В жестком твердом теле образование лунки под каплей происходит за счет диффузии веще-

* Теория смачивания упругодеформируемых тел развита в работах проф. А. И. Русанова (см. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, вып. 4, с. 678—710).

ства твердой фазы из-под капли на поверхность твердое тело — газ. Возможность диффузного переноса обусловлена тем, что плоский поверхностный слой под каплей испытывает действие положительного капиллярного давления $p_к = 2\sigma_{жг}/R_{жг}$. Поэтому атомы (молекулы) этого слоя имеют более высокий химический потенциал, чем на несмоченном участке поверхности твердого тела. Разность химических потенциалов и является причиной направленного переноса вещества твердой фазы. Диффузия может происходить с большой скоростью лишь при достаточно высоких температурах. Образование лунки под каплей вследствие диффузии было обнаружено, например, при контакте капли жидкого свинца с поверхностью массивного кристалла железа [108].

ГЛАВА III

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СМАЧИВАНИЕ

§ 1. Классификация основных случаев смачивания

Влияние физико-химических факторов на смачивание во многом зависит от природы сил взаимодействия между жидкостью и твердым телом. Роль этих сил выявляется особенно отчетливо, если использовать представление о работе адгезии $W_а$ (см. § I. 2). В соответствии с уравнением (I.18) равновесный краевой угол θ_0 определяется соотношением работы адгезии и поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ на границе с окружающей средой: $\cos\theta_0 = (W_а - \sigma_{жг})/\sigma_{жг}$. Отсюда следует, что смачивание, т. е. образование острых краевых углов, возможно при условии $W_а > \sigma_{жг}$. При $W_а < \sigma_{жг}$ смачивание отсутствует ($\theta_0 > 90°$).

Чтобы сопоставить работу адгезии с характером сил взаимодействия между жидкостью и твердым телом, рассмотрим следующую приближенную схему. Пусть каждая частица твердого тела (молекула, ион, атом) взаимодействует только с одной частицей жидкой фазы. Тогда число связей между частицами твердой и жидкой фаз на единице смоченной площади равно числу частиц на единице площади твердого тела $n_т = 1/q$ (q — площадь, приходящаяся на одну частицу). Энергия одной связи $u_{тж} = W_а/n_т$, а в расчете на 1 моль энергия взаимодействия фаз $U_{тж} = W_а N_А/n_т$, где $N_А$ — число Авогадро. Объем поверхностного слоя толщиной в одну молекулу равен $1/n_т^{1/2}$ (также в расчете на единицу площади). С другой стороны, этот же объем равен $M_т n_т/\rho_т N_А$, где $M_т$ и $\rho_т$ — молекулярная масса и плотность твердого тела. Отсюда $n_т = (\rho_т N_А/M_т)^{2/3}$, следовательно, $U_{тж} = W_а (M_т/\rho_т)^{2/3} N_А^{1/3}$ [3].

Для жидкостей с поверхностным натяжением менее 100 мДж/м^2 (вода, водные растворы, органические растворители, сжиженные газы, расплавы некоторых щелочных галогенидов и т. д.) условие смачивания $W_а > \sigma_{жг}$ будет выполняться, когда энергия взаимодействия $U_{тж}$ составляет несколько единиц кДж/моль. Такие сравнительно небольшие энергии характерны для молекулярных сил [31, 109]. Следовательно, смачивание твердых тел жидкостями с низким поверхностным натяжением может быть обеспечено молекулярными силами.

Малая величина поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ еще не гарантирует смачивания. Необходимое и достаточное условие

смачивания заключается в том, чтобы поверхностное натяжение жидкости было меньше работы адгезии. При этом чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем легче выполняется это условие.

Если адгезия между жидкостью и твердой или жидкой подложкой осуществляется только за счет молекулярных сил, то по аналогии с физической адсорбцией смачивание можно рассматривать как обратимый процесс.

Принципиально иная ситуация возникает при контакте твердых тел с жидкостями с высоким поверхностным натяжением — от нескольких сотен до нескольких тысяч мДж/м² (большинство жидких металлов, расплавы многих солей и окислов и т. д.). Энергия взаимодействия $U_{тж}$, необходимая для смачивания такими жидкостями, составляет десятки и сотни кДж/моль. Столь высокие значения характерны для химических взаимодействий с образованием ионных, ковалентных и металлических связей [31, 109]. В таких системах важную роль играют процессы массопереноса через поверхность раздела фаз, образование твердых и жидких растворов, химические реакции и другие необратимые процессы [3]. По аналогии с хемосорбцией смачивание, сопровождаемое образованием химических связей, следует рассматривать как необратимый процесс.

Таким образом, по характеру сил взаимодействия между жидкостью и веществом подложки различные случаи смачивания можно разделить на две основные группы:

1) смачивание с преобладанием молекулярных сил (условно-физическое, или обратимое смачивание);

2) смачивание с преобладанием сил химического взаимодействия (условно — химическое, или необратимое смачивание).

Влияние многих физико-химических факторов на смачивание в значительной степени зависит от того, к какой группе относится та или иная система. Например, для систем с преобладанием химических связей характерна сильная зависимость краевых углов от температуры, а именно, часто выявляется порог смачивания. При нагреве выше пороговой температуры краевой угол резко уменьшается вследствие значительного возрастания работы адгезии.

Смачивание жидкостями с высоким поверхностным натяжением обычно носит специфический характер, т. е. данная жидкость может смочить лишь такие вещества, при контакте с которыми возникают силы химического взаимодействия. Поэтому при анализе влияния физико-химических факторов на смачивание в системах с химическим взаимодействием нужно учитывать константы равновесия химических реакций, различие химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах и другие химические факторы.

Рассмотренная классификация не является единственной. Наряду с ней применяется классификация, основанная на сопоставлении удельной свободной поверхностной энергии твердых тел [4, 27, 33]. В этом плане различают две группы.

1. Низкоэнергетические твердые поверхности. В эту группу входят главным образом вещества с молекулярным типом связи (органические вещества, многие полимеры) с удельной свободной поверхностной энергией примерно до 100 мДж/м².

2. Высокоэнергетические поверхности. Сюда входят металлы, окислы, графит, алмаз, нитриды, сульфиды и многие другие материалы, у которых удельная свободная поверхностная энергия составляет сотни и тысячи мДж/м².

Достоинство этой классификации заключается в том, что она облегчает подбор смачивающих жидкостей в зависимости от природы твердого тела. Вместе с тем при изучении смачивания низкоэнергетических твердых тел выявлены полуэмпирические закономерности, на основе которых можно достаточно надежно прогнозировать влияние поверхностного натяжения жидкости на краевые углы, определять поверхностное натяжение твердого тела, при котором происходит переход от ограниченного смачивания к полному, и проводить некоторые полезные расчеты [4, 27, 33].

Еще один принцип классификации заключается в разделении систем на равновесные и неравновесные [3].

В равновесных системах твердая фаза и контактирующая с ней жидкость еще до начала контакта находятся в химическом равновесии или, по крайней мере, весьма близки к нему. Пример равновесной системы — контакт чистой жидкости с чистым твердым телом при отсутствии взаимной растворимости и образования химических соединений. К числу равновесных относятся многие системы, в которых жидкость имеет низкое поверхностное натяжение (вода, органические вещества). Основной процесс, который происходит после соприкосновения жидкости с подложкой, — это изменение площадей контакта между фазами вследствие уменьшения общей поверхностной энергии системы (т. е. собственно процесс смачивания). Отклонения краевых углов от равновесных значений вызываются обычно гистерезисными явлениями. Поэтому в равновесных системах смачивание можно характеризовать как краевым углом натекания, так и краевым углом оттекания, а при определенных условиях нужно привлекать оба угла (см. гл. II).

В неравновесных системах химические потенциалы компонентов в жидкой и твердой фазах в исходном состоянии не равны. Поэтому после образования поверхности контакта твердой и жидкой фаз в системе наряду со смачиванием идут такие процессы, которые выравнивают химические потенциалы (растворение твердого материала в жидкости, диффузия вещества жидкости в подложку, структурные превращения, химические реакции и т. д.). По большинству признаков неравновесные системы соответствуют системам с преобладанием химического взаимодействия. Основное различие заключается в том, что в случаях химического смачивания процессы выравнивания химических потенциалов можно

провести заранее, до контакта фаз, тогда в исходном состоянии систему нужно считать равновесной. Примером неравновесной системы может быть двухкомпонентная система чистое твердое вещество — чистая жидкость при наличии взаимной растворимости или химических соединений [3]. К неравновесным системам относится большинство систем, в которых используются жидкости с высокой температурой плавления (несколько сот градусов и выше): металлы (кроме ртути и галлия), многие окислы, соли и т. п. [110]. В неравновесных системах поверхностное натяжение на границе раздела фаз не остается постоянным(как в равновесных системах), а изменяется в зависимости от времени контакта и может сильно зависеть от интенсивности процессов химического и физико-химического взаимодействия. При растворении твердого вещества в жидкости в неравновесных системах могут также изменяться поверхностное натяжение жидкости и некоторые другие ее свойства, например при контакте жидких металлов с графитом может сильно возрастать их вязкость [110].

Взаимодействие твердого тела и жидкости (в особенности, химические реакции) может значительно снизить межфазное поверхностное натяжение (по сравнению с исходным состоянием), способствуя тем самым хорошему смачиванию. Считается, что протекание химической реакции представляет необходимое условие смачивания во многих системах, например при контакте жидких металлов с неметаллическими материалами [3, 111, 112].

Если процесс взаимодействия твердой и жидкой фаз протекает стационарно (при постоянной разности химических потенциалов $\Delta\mu$ компонентов в обеих фазах), уменьшение межфазного поверхностного натяжения прямо пропорционально $\Delta\mu$ [113]. Отсюда следует, что в системах, в которых компоненты твердого тела ограниченно растворимы в жидкости, а жидкость совершенно нерастворима в твердой фазе, на кривой $\sigma_{тж} = f(t)$ (t — время контакта фаз) должен быть минимум. Если же на поверхности раздела фаз образуются химические соединения с точкой плавления выше температуры контакта, то реализуется только начальный участок этой кривой; дальнейшие изменения межфазного поверхностного натяжения резко тормозятся, так как диффузия компонентов через промежуточный слой твердой прослойки протекает весьма медленно [3, 113].

Изменения свойств фаз, происходящие в неравновесных системах, носят необратимый характер. Поэтому, в отличие от равновесных систем, реальный физический смысл здесь имеют, как правило, только краевые углы натекания.

Применяется также еще один способ классификации различных случаев смачивания — на высокотемпературные системы (выше нескольких сот °С) и низкотемпературные. В высокотемпературных системах выравнивание химических потенциалов в неравновесных системах происходит с большой скоростью, что оказывает сильное влияние на характер смачивания и статические краевые углы.

§ 2. Признаки смачивания

Для решения многих прикладных задач важно заранее оценить, будет ли данная жидкость смачивать данный твердый материал или нет. Использование для этой цели термодинамических уравнений равновесного краевого угла затруднено тем, что для большинства твердых тел поверхностные натяжения в широком интервале температур неизвестны, в особенности на границе с жидкостями (см. § I. 2 и I. 6). Теоретические методы расчета поверхностного натяжения твердых тел развиты лишь для определенных систем, в особенности для твердых металлов (см., например [114, 115]). Поэтому на практике для прогноза смачивания широко применяются различные эмпирические признаки. Эти признаки установлены либо путем обобщения большого числа экспериментальных данных, либо на основе приближенного анализа зависимости межфазного поверхностного натяжения от природы контактирующих фаз. Эмпирические признаки смачивания не универсальны, они применимы не для любых сочетаний жидкостей и твердых тел, а лишь для вполне определенных условий. Поэтому при практическом использовании эмпирических признаков смачивания следует прежде всего установить основные физико-химические особенности данной системы; для этого в свою очередь применяют рассмотренные в § III. 1 классификационные схемы.

А. Равновесные системы

Для равновесных систем признаки смачивания разработаны наиболее полно для таких случаев, когда жидкости имеют небольшое (до 100 мДж/м^2) поверхностное натяжение и основную роль в образовании контакта между жидкостью и твердым телом играют молекулярные силы (иными словами, имеет место физическое смачивание). Центральным моментом в обосновании этих признаков служит в большинстве случаев оценка поверхностного натяжения $\sigma_{тж}$ жидкости на границе с твердым телом по свойствам контактирующих фаз. В наиболее общем виде такую оценку можно провести следующим образом [40].

Поверхностное натяжение на границе между двумя конденсированными фазами характеризует различие сил взаимодействия между молекулами (частицами) в каждой из соприкасающихся фаз. Чем больше различаются по своей природе эти силы, тем больше должно быть межфазное поверхностное натяжение. Напротив, для фаз, сходных по природе сил взаимодействия между частицами каждой фазы, межфазное поверхностное натяжение должно быть сравнительно невелико (в равновесных системах). Таким образом, сравнивая свойства твердого тела и жидкости, которые зависят от сил взаимодействия между частицами каждой из фаз (твердой и жидкой), можно приближенно оценить межфазное поверхностное натяжение. На таком сопоставлении основаны следующие признаки смачивания.

а. Признак уравнивания полярностей

Для веществ с низким поверхностным натяжением (вода, органические вещества и т. п.) интенсивность молекулярных взаимодействий можно охарактеризовать их полярностью. Макроскопической мерой полярности жидкостей могут служить дипольный момент, поверхностное натяжение, внутреннее (молекулярное) давление, диэлектрическая проницаемость, теплота испарения.

Из рассмотренной выше связи между различием свойств фаз и межфазным поверхностным натяжением следует, что чем больше отличаются два вещества друг от друга по своей полярности, тем больше поверхностное натяжение на границе между ними; соответственно тем хуже смачивание в этой системе. Напротив, при контакте веществ с близкой полярностью межфазное натяжение должно быть сравнительно невелико и поэтому должно достигаться хорошее смачивание. Этот признак смачивающего действия можно назвать признаком уравнивания полярностей фаз (по аналогии с правилом Ребиндера для описания поведения веществ на поверхности раздела двух жидких фаз [40]). В соответствии с этим правилом вещество *C* может адсорбироваться на поверхности раздела жидких фаз *A* и *B*, если присутствие вещества *C* в поверхностном слое уравнивает (уменьшает) разность полярностей на межфазной границе [40].

Признак уравнивания полярностей особенно важен для анализа избирательного смачивания, когда в контакте с твердым телом находятся две жидкости с резко различной полярностью. В соответствии с этим признаком твердое тело лучше смачивается той жидкостью, по отношению к которой разность полярностей оказывается наименьшей [1]. Отсюда следует также, что в условиях избирательного смачивания твердое тело лучше смачивается той жидкостью, в которой оно лучше растворимо [116].

Признак уравнивания полярностей подтвержден многочисленными экспериментальными результатами. Так, гидрофильные материалы — это твердые тела с меньшей разностью полярностей по отношению к воде, чем по отношению к неполярной жидкости. Поэтому твердые тела с гетерополярным типом связи (например, ионные кристаллы) гидрофильны. К числу гидрофильных материалов относятся кальцит, кварц, большинство силикатов, галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, различные гели, которые лучше набухают в воде, чем в органической жидкости (желатина, силикагель) и т. д.

У гидрофобных материалов разность полярностей по отношению к неполярной жидкости меньше, чем по отношению к воде. В гидрофобных твердых телах преобладают гомеополярные связи. К гидрофобным материалам относятся графит, сера, сульфиды тяжелых металлов, органические вещества, многие полимеры (например, тефлон) [1, 33].

Таблица III. 1. **Краевые углы θ при избирательном смачивании минералов**

Минерал	Краевые углы, градусы	
	капля воды в бензоле	капля бензола в воде
Слюда (мусковит)	0—10	32
Кальцит $CaCO_3$	20	44
Флюорит CaF_2	41	45
Платина (шлифованная в воде)	56	25
Сфалерит	89	36
Молибденит	145	131
Графит	127	127
Тальк	139	128

Различие краевых углов при избирательном смачивании гидрофильных и гидрофобных минералов при комнатной температуре иллюстрирует табл. III. 1 [1].

Зависимость краевых углов от разности полярностей выявляется весьма отчетливо, если в контакте с твердым телом наряду с водой находится не предельно неполярная жидкость (гексан, бензол), а жидкость с промежуточной полярностью (между водой и гексаном). В этих условиях краевой угол может значительно уменьшиться. Например, при избирательном смачивании талька в системе вода — бензол $\theta = 139°$, а при контакте талька с водой и амиловым спиртом $\theta = 92°$; для молибденита краевые углы в тех же системах составляют 145° и 111° [1]. При постепенном уменьшении разности полярностей краевой угол при избирательном смачивании приближается к 90° (т. е. в пределе реализуется случай безразличного смачивания).

При использовании признака уравнивания полярностей необходимо учитывать следующие ограничения.

При избирательном смачивании часто обнаруживается значительный гистерезис: краевые углы зависят от порядка, в котором полярная и неполярная жидкости приводятся в контакт с твердым телом (см. § II. 1 и V. 6). Порядковый гистерезис смачивания иллюстрируют данные табл. III. 1 (сначала образцы погружались в жидкость, потом подводилась капля другой жидкости). Характерно, что гидрофобные поверхности, которые сначала погружаются в воду, становятся заметно гидрофильнее. Например, если монокристаллы пирита и халькопирита сначала поместить в бензол, а после этого привести в контакт с каплей воды, то $\theta > 90°$; если же контакт минералов с этими жидкостями осуществляется в обратном порядке, то $\theta < 90°$. Легко окисляемые с поверхности минералы (некоторые сульфиды) после пребывания в воде могут утрачивать свойственную им гидрофобность и становятся гидрофильными. Для гидрофильных материалов порядковый гистерезис также имеет место, но он не сопровождается инверсией смачивания —

переходом от смачивания к несмачиванию. Порядковый гистерезис сравнительно мал при избирательном смачивании материалов с резко выраженной гидрофобностью (графит, тальк) и резко выраженной гидрофильностью (слюда). Для таких материалов правило уравнивания полярностей полностью применимо независимо от порядка соприкосновения твердого тела с полярной и неполярной жидкостью [1].

Далее следует учитывать возможность химических реакций. Например, при избирательном смачивании химически инертного кварца краевые углы одинаковы при использовании в качестве неполярной жидкости олеиновой кислоты, амилового спирта (нейтральное вещество) или анилина (основание). Напротив, кальцит при контакте с основными и нейтральными жидкостями ведет себя как типичный гидрофильный материал, а при контакте с олеиновой кислотой становится резко гидрофобным. Этот переход от смачивания водой к несмачиванию вызван химической реакцией с образованием олеата кальция, причем углеводородные цепи молекул олеата ориентированы наружу — в сторону жидкой фазы [1].

б. Признак подобия природы жидкости и твердого тела

Правило уравнивания полярностей основано на том, что в равновесных системах поверхностное натяжение на границе жидкости и твердого тела тем ниже, чем более сходны по своей природе контактирующие фазы. Такая связь между сродством природы фаз и межфазным поверхностным натяжением носит весьма общий характер и справедлива при контакте веществ с любым типом межатомных взаимодействий (см., например [117]). Весьма ярко эта связь обнаруживается при проявлении эффекта Ребиндера — эффекта облегчения пластической деформации и снижения прочности твердых тел в присутствии поверхностно-активных жидких сред, вызывающих снижение свободной поверхностной энергии деформируемого тела [118—121].

Эффект Ребиндера проявляется особенно сильно при контакте твердых тел с жидкостями, которые близки к данным твердым телам по своей молекулярной природе. Так, резкое снижение прочности и пластичности металлов происходит при контакте с определенными металлическими расплавами; у материалов с ионным типом связи (ионные кристаллы, стекла) — в присутствии воды и расплавов солей; у молекулярных кристаллов органических соединений (нафталин, уротропин и т. д.) — при контакте с неполярными и малополярными органическими жидкостями [121]. Связь между снижением свободной поверхностной энергии твердого тела и сродством твердого тела и жидкой среды подтверждена в ряде случаев прямыми экспериментами. Например, для плоскости спайности монокристалла нафталина при контакте с бензолом межфазная свободная поверхностная энергия мала (10 мДж/м^2), тогда как в присутствии воды она составляет 60 мДж/м^2 — столько же,

сколько и на границе с воздухом. В присутствии жидкостей с промежуточной полярностью (бутиловый, этиловый и метиловый спирты) свободная поверхностная энергия нафталина закономерно возрастает по мере увеличения полярности этих жидкостей [122].

На основе связи между сродством фаз и снижением свободной поверхностной энергии на границе между ними В. Н. Еременко выдвинул весьма общий признак смачивающего действия: «подобное смачивает подобное» [112]. В соответствии с этим признаком смачивание может иметь место при контакте твердой и жидкой фаз со сходным (подобным) типом межатомных взаимодействий. Твердые металлы могут смачиваться жидкими металлами, ионные кристаллы — водой и расплавами солей, органические вещества — неполярными жидкостями и т. д. Сопоставление с большим числом экспериментальных данных показывает, что признак подобия может служить достаточно надежным ориентиром для прогноза характера взаимодействия (смачивания или несмачивания). При практическом использовании этого признака необходимо иметь в виду, что он применим для равновесных систем, поскольку именно для них справедлива указанная выше связь между сродством фаз и снижением межфазного поверхностного натяжения [3].

Б. Неравновесные системы

Общий путь анализа условий смачивания в неравновесных системах заключается в том, что работа адгезии рассматривается как сумма двух слагаемых: $W_a = W_{a(р)} + W_{a(н)}$ [3, 123]. Здесь $W_{a(р)}$ — равновесная составляющая работы адгезии, которая определяется свойствами соприкасающихся фаз и прежде всего — природой связей в жидкой и твердой фазах. В ряде систем работа адгезии $W_{a(р)}$ определяется только энергией дисперсионных взаимодействий; такие случаи наиболее просты, и для них наиболее детально развиты молекулярные теории смачивания (см. например, [12]).

Слагаемое $W_{a(н)}$ пропорционально теплоте процесса, ведущего к выравниванию химических потенциалов компонентов в жидкой и твердой фазах (например, химическая реакция, растворение, диффузия). Соответственно величина $W_{a(н)}$ зависит от таких параметров системы, как химическое сродство жидкой и твердой фаз, изобарные потенциалы химических реакций, константы равновесия и т. п.

Разделение работы адгезии W_a на составляющие $W_{a(р)}$ и $W_{a(н)}$ удается провести не для всех неравновесных систем. Этот метод применим для систем, в которых твердое тело растворимо в жидкости при отсутствии растворимости жидкости в твердой фазе и без образования химических соединений (например, системы никель — графит, кобальт — графит, олово — германиевые расплавы — германий) [124].

В реальных неравновесных системах процесс, приводящий к выравниванию химических потенциалов компонентов фаз, может

вызвать также изменение равновесной работы адгезии $W_{a(p)}$ либо из-за образования химических соединений на границе раздела жидкость — твердое тело в результате химической реакции, либо в результате взаимного насыщения контактирующих фаз. В некоторых системах эти процессы приводят к увеличению работы адгезии и как следствие к улучшению смачиваемости (например, при контакте графита с жидким оловом и с расплавом олова, насыщенным германием [124]).

В тех случаях, когда процессы взаимодействия жидкости и твердого тела приводят к уменьшению равновесной работы адгезии $W_{a(p)}$, часто обнаруживается следующий эффект. В начальный момент контакта жидкость хорошо смачивает твердое тело, но позднее процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз приводят к уменьшению равновесной работы адгезии $W_{a(p)}$. В результате краевые углы возрастают или жидкая пленка собирается в отдельные капли. Такое ухудшение смачивания часто происходит при контакте твердого и жидкого металлов, если они образуют интерметаллиды с преобладанием ионного типа связи [3], например при контакте жидкого олова с серебром, никелем, железом [125].

Таким образом, общее условие смачивания в неравновесных системах заключается в том, чтобы наряду с интенсивным протеканием процессов выравнивания химических потенциалов компонентов в жидкой и твердой фазах (химические реакции, растворение, диффузия) равновесная работа адгезии была достаточно велика и выполнялось неравенство $W_a > \sigma_{жг}$ [123].

Правила, позволяющие прогнозировать характер взаимодействия (смачивание или несмачивание) в неравновесных системах, разработаны особенно подробно для контакта различных твердых тел с жидкими металлами [112, 125—133]. При этом твердые тела классифицируют на несколько групп в зависимости от природы связи между частицами твердой фазы.

а. Системы жидкий металл — тугоплавкий окисел

Экспериментальные и теоретические исследования [3, 111, 112, 123, 134] выявили следующие признаки смачивания окислов жидкими металлами.

1. Смачиваемость окислов улучшается с повышением сродства жидкого металла к кислороду. Металлы, активные по отношению к кислороду (титан, цирконий, алюминий, кремний, марганец), хорошо смачивают окислы типа Al_2O_3, BeO, UO_2, MgO и т. д. Напротив, расплавы малоактивных металлов (ртуть, олово, свинец, серебро, медь, никель, кобальт, железо) плохо смачивают эти окислы — краевой угол составляет 120—150°.

2. Смачиваемость окислов уменьшается при увеличении энергии связи кислорода в окисле (т. е. при увеличении свободной энергии образования данного окисла). Например, окислы металлов с большой электропроводностью (т. е. соединения с относительно слабой связью металл — кислород) смачиваются жидкими металлами лучше, чем окислы с малой электропроводностью.

Таблица III. 2. **Краевые углы θ на Al_2O_3**

Расплав	Температура, °C	θ, градусы	ΔG, кДж/моль O_2
Медь	1100	155	82
Свинец	900	132	77
Кобальт	1500	125	62
Кремний	1450	82	25
Алюминий	1250	48	0

При анализе смачивания тугоплавких окислов необходимо учитывать, что в большинстве случаев их поверхность образована преимущественно анионами кислорода, размер которых значительно превышает размер металлических катионов. Поэтому взаимодействие жидкого металла с окислом определяется взаимодействием расплава с кислородом окисла [3, 128]. Для двухвалентных металлов идет реакция: $Me'' + Me'O \rightleftarrows Me' + Me''O$. Изменение термодинамического потенциала при этой реакции $\Delta G = \Delta G'' - \Delta G'$, где $\Delta G''$ и $\Delta G'$ — изменения потенциалов при реакциях окисления жидкого металла и металла, образующего твердый окисел. При этом обнаруживается четкая тенденция к улучшению смачивания при уменьшении разности термодинамических потенциалов (табл. III. 2).

Как и в других неравновесных системах, при контакте жидких металлов с окислами для надежного смачивания необходимо, чтобы продукты химической реакции обладали достаточным сродством к расплаву, т. е. были бы достаточно металлоподобны [123]. Это положение подтверждают, например, результаты, полученные при контакте с титансодержащими расплавами (CuTi, AuTi, NiTi и др.) различных окислов (Al_2O_3, MgO, SiO_2). В системах, где на поверхности раздела образуется низший окисел TiO, имеющий высокую электропроводность, металлический блеск и другие характерные признаки металлических тел, смачивание значительно лучше, чем в системах с образованием высшего окисла TiO_3 с преобладанием ионных связей [135].

Рассмотренные закономерности смачивания окислов позволяют прогнозировать смачивание жидкими металлами соединений металлов с различными металлоидами (сульфиды, галогениды и т. п.). В таких системах возможность смачивания определяется прежде всего взаимодействием расплава с анионом твердого тела. Чем больше сродство жидкого металла к металлоиду и чем слабее металлоид связан с металлом в твердой фазе, тем лучше должно быть смачивание [3].

Таблица III. 3. **Краевые углы θ непереходных жидких металлов на алмазе и графите**

Жидкий металл	Температура, °C	Краевые углы, градусы	
		алмаз	графит
Медь	1100	145	140
Серебро	1000	120	—
	980	—	136
Германий	1000	136	139
Индий	800	148	141
Олово	900	125	153
Свинец	1000	110	—
	800	—	138
Сурьма	900	120	140

б. Системы жидкий металл — графит и алмаз

Смачивание графита и алмаза жидкими металлами происходит, как правило, в тех случаях, когда металл достаточно интенсивно химически взаимодействует с углеродом [3, 128, 129]. Непереходные металлы (медь, олово, серебро, золото, индий, свинец, сурьма, висмут, галлий), которые химически инертны по отношению к углероду, образуют на поверхности алмаза тупые краевые углы (табл. III. 3).

Карбидообразующие непереходные элементы (алюминий, кремний, бор) могут давать с углеродом ковалентные соединения, и поэтому расплавы этих веществ могут смачивать графит и алмаз при определенных условиях. Важную роль играет температура, например ниже 1000 °C смачивание жидким алюминием отсутствует, но при более высоких температурах (при контакте с графитом — выше 1200 °C) происходит полное смачивание [3].

Все переходные металлы (титан, хром, цирконий, марганец и др.) образуют с углеродом прочные металлоподобные связи, поэтому они, как правило, хорошо смачивают алмаз и графит. Например, титан и цирконий могут полностью смачивать графит [110, 136]. Характерно, что при растворении переходных металлов в расплавах непереходных элементов часто наблюдается резкое улучшение смачивания алмаза и графита. Например, при растворении в жидком серебре всего 0,1% титана краевой угол на алмазе при 1000 °C становится острым (45°) вместо 145° при контакте алмаза с чистым серебром; жидкое серебро с добавкой 1% титана образует на графите краевой угол 7° (вместо 140°). Хорошо смачивают графит чистые (ненауглероженные) металлы подгруппы железа (железо, кобальт, никель) [3].

в. Системы жидкий металл — твердый металл

Твердые металлы хорошо смачиваются металлическими расплавами в тех случаях, когда контактирующие вещества образуют

химические соединения (интерметаллиды) или твердые растворы; при отсутствии химического взаимодействия или растворимости смачивание обычно не наблюдается [3]. Например, ртуть хорошо смачивает металлы, которые вступают с ней в химическое взаимодействие (щелочные и щелочноземельные металлы, лантаноиды, актиноиды), и металлы, с которыми ртуть образует твердые растворы (все непереходные металлы — медь, серебро, золото, цинк, кадмий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, кадмий). Напротив, ртуть не смачивает металлы, с которыми она не взаимодействует химически и не дает твердых растворов. В эту группу входят железо, кобальт, никель, титан, молибден, хром, вольфрам, ванадий и другие переходные металлы [131].

Связь между образованием химических соединений (или твердых растворов) и смачиванием подтверждают данные о взаимодействии различных твердых металлов (железо, никель, медь, золото, серебро) с жидкими металлами (серебро, сурьма, теллур, цинк, свинец, кадмий, висмут, олово, алюминий) в атмосфере водорода [125]. При полной несмешиваемости в жидком и твердом состояниях смачивание отсутствует (например, при контакте жидкого висмута с железом, жидкого кадмия с алюминием), тогда как в системах с образованием растворов, эвтектических сплавов, химических соединений имеет место хорошее смачивание [130].

В бинарных металлических системах со сходными диаграммами состояния краевые углы тем меньше, чем ближе точки плавления металлов. Это наблюдение указывает на связь смачивания с растворением твердого металла в жидком, поскольку оно идет тем интенсивнее, чем ближе друг к другу точки плавления твердого и жидкого металлов [130]. При контакте жидких щелочных металлов с непереходными твердыми металлами (медь, золото, серебро, платина, палладий, цинк) в атмосфере аргона полное смачивание происходило в тех случаях, когда отношение атомных радиусов жидкого и твердого металлов было меньше определенного критического значения (1,40 — для натрия; 1,56 — для калия). Эта корреляция объясняется тем, что на поверхности раздела фаз происходит перестройка расположения атомов; в жидкой фазе перестройки осуществляются легче, чем в твердом теле, поэтому и нарушения прежнего порядка в жидкости должны быть больше. Чем сильнее эти нарушения, тем больше должна быть межфазная свободная поверхностная энергия; в свою очередь нарушения тем сильнее, чем больше отношение атомных размеров жидкости и твердого тела [132].

В металлических системах физико-химические свойства твердого тела и жидкости могут изменяться во время их контакта, что приводит к изменению краевых углов. Например, в системе жидкий свинец — медь в начальный момент соотношение поверхностных натяжений таково, что может происходить растекание расплава. Однако из-за адсорбции паров свинца поверхностное

натяжение меди сильно понижается, растекание прекращается и формируется краевой угол $\theta > 0°$ [133].

В системах, где образуются химические соединения, смачивание может ухудшиться, если образующийся на межфазной поверхности интерметаллид плохо смачивается данным жидким металлом. Например, при контакте жидкого олова с серебром, никелем, железом, медью вначале происходит растекание с образованием тонкой пленки, однако позднее расплав собирается в отдельные капли [125, 133]. Поэтому для надежного смачивания жидкими металлами нужно, чтобы образующиеся на поверхности раздела соединения были в достаточной степени металлоподобны [3, 123].

При практическом использовании указанных признаков необходимо убедиться в отсутствии окисной пленки на поверхности твердого металла. Наличие окисной пленки может радикально изменить характер взаимодействия твердого и жидкого металлов, а именно, вместо хорошего смачивания может быть несмачивание. В таких системах большое значение имеет характер взаимодействия жидкого металла с окислом и строение окисной пленки. В ряде случаев жидкий металл может проникать к металлической поверхности через дефекты структуры окисной пленки (поры, трещины) [137]. Если жидкий металл растворяет твердый, расплав постепенно растворяет слои металла, которые непосредственно прилегают к окисной пленке [3]. Далее жидкий металл распространяется между окисным слоем и металлом, при этом происходит постепенное отделение окисной пленки. В результате, несмотря на наличие окисной пленки, поверхность твердого металла оказывается полностью смоченной. Такое растекание под слоем окисла наблюдалось, например, при контакте ртути с окисленной поверхностью свинца при создании искусственного повреждения («прокола») окисной пленки в месте нанесения ртутной капли [138]. В системах, где контактирующие металлы совершенно не смешиваются (например, кадмий с алюминием), повреждение окисного слоя и создание локального контакта расплава с твердым металлом не обеспечивает растекания под окисной пленкой [137].

Окисная пленка, препятствующая хорошему смачиванию поверхности твердого металла, может в ряде случаев разрушаться. Например, при контакте жидкого олова с молибденом и вольфрамом при сравнительно невысоких температурах формируются большие краевые углы. Однако при достаточном нагреве окислы молибдена и вольфрама сублимируют и смачивание оловом значительно улучшается [3].

г. Системы жидкий металл — тугоплавкие ковалентные кристаллы

К числу тугоплавких веществ с преобладанием ковалентных связей относятся кубический нитрид бора BN, карбиды кремния и бора (SiC и B_4C), чистый бор, а также алмаз. Алмаз и бор —

Таблица III. 4. **Краевые углы θ при контакте жидких металлов с ковалентными кристаллами**

Жидкий металл	Температура, °C	Краевые углы, градусы				
		бор	алмаз	B_4C	SiC	BN
Медь	1150	45	146	134	—	136
Серебро	1100	128	120	137	128	145
Олово	1150	47	124	133	135	135
Алюминий	1000	0	75	60	65	140
Кремний	1500	0	0	0	36	95

вещества с чисто ковалентной связью, а в кристаллах B_4C, SiC и BN имеется некоторая различная доля ионных связей (соответственно 6, 12 и 22% [139]). Непереходные металлы (олово, индий, германий, галлий, медь, золото, серебро, свинец) имеют малое сродство к бору, азоту и кремнию, поэтому они практически не вступают во взаимодействие с указанными ковалентными кристаллами (кроме бора). Соответственно смачивание в подавляющем большинстве этих систем отсутствует. Напротив, в системах с интенсивным химическим взаимодействием (при контакте с переходными металлами, а также с алюминием, бором, кремнием) наблюдается интенсивное растекание расплава по поверхности ковалентных кристаллов (табл. III. 4) [139].

Таким образом, как и для рассмотренных выше типов твердых тел, выявляется четкая взаимосвязь между химическим сродством жидкого металла и компонентов твердой фазы и возможностью смачивания. Характерно, что при контакте ковалентных кристаллов с одним и тем же жидким металлом краевые углы возрастают (в среднем) в последовательности бор — алмаз — карбид бора — карбид кремния — нитрид бора. В таком же порядке возрастает доля ионной связи и увеличивается теплота образования рассмотренных соединений [139].

§ 3. Критическое поверхностное натяжение смачивания

Представление о критическом поверхностном натяжении смачивания введено сравнительно недавно [27, 33]. Оно основано на многочисленных экспериментальных результатах, полученных при смачивании твердых тел с низкой поверхностной энергией (преимущественно разнообразных полимерных материалов) чистыми жидкостями с небольшим поверхностным натяжением (вода, органические растворители и т. п.). Существенно, что в изучавшихся системах взаимная растворимость фаз либо совершенно отсутствовала, либо была очень малой. Поэтому рассматриваемые ниже закономерности справедливы лишь для систем, в которых смачивание носит физический (обратимый) характер (см. § III. 1).

Экспериментальные исследования показали, что краевые углы натекания $\theta_{нт}$ на гладкой поверхности органических полимеров, тщательно очищенных от всевозможных загрязнений, а также от примесей мономеров и пластификаторов, закономерно уменьшаются при уменьшении поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ на границе с воздухом. На некоторых полимерах (тефлон, полиэтилен) косинус краевого угла линейно возрастает при уменьшении поверхностного натяжения жидкости (рис. III. 1). При смачивании многих других полимеров линейная зависимость $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$ выполняется менее строго. Отклонения от линейности имеют место также при контакте полимеров с жидкостями с поверхностным натяжением выше 50 мДж/м^2 из-за образования водородных связей между молекулами жидкости и полимера. Близкая к линейной зависимость $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$ наблюдалась также при смачивании насыщенных мономолекулярных пленок органических веществ, адсорбированных на поверхности металлов, стекол и других твердых тел с высоким поверхностным натяжением [33].

Критическое поверхностное натяжение смачивания $\sigma_{кр}$ находят экстраполяцией линейного участка экспериментальной зависимости $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$ вплоть до пересечения с прямой $\cos\theta_{нт} = 1$, параллельной оси абсцисс (см. рис. III. 1). Поскольку при $\sigma_{жг} = \sigma_{кр}$ происходит переход от ограниченного смачивания данного твердого тела к полному смачиванию, величину $\sigma_{кр}$ точнее называть критическим поверхностным натяжением полного смачивания. Однако термин «критическое поверхностное натяжение смачивания» применяется сейчас настолько широко, что, по-видимому, уже нецелесообразно заменять его другим.

При линейной зависимости $\cos\theta_{нт}$ от поверхностного натяжения жидкости критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$ можно определить и при смачивании высокоэнергетических твердых тел,

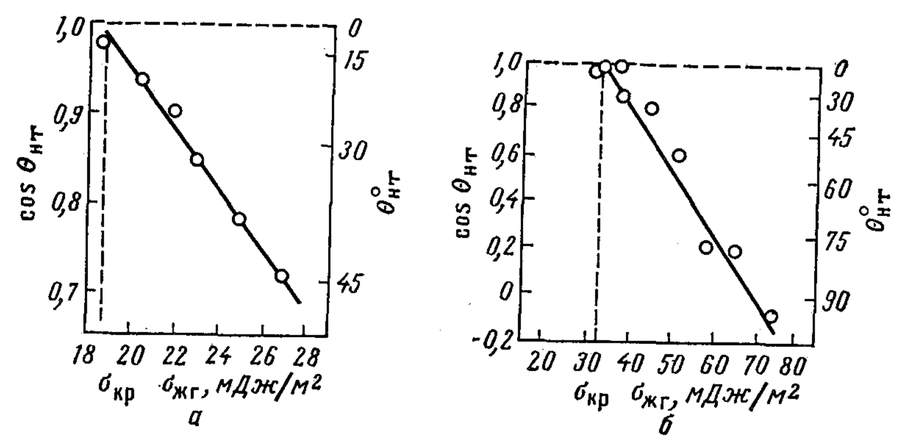


Рис. III. 1. Зависимость краевых углов натекания $\theta_{нт}$ (при 20 °С) от поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$:

а — при смачивании тефлона предельными углеводородами; *б* — при смачивании полиэтилена различными жидкостями. Пунктирные линии проведены для нахождения критического поверхностного натяжения $\sigma_{кр}$.

например при контакте жидких металлов (никеля и сплавов на его основе) с сапфиром [140].

Критическое поверхностное натяжение приравнивается поверхностному натяжению жидкости, при котором происходит переход от ограниченного смачивания к полному. Однако значение $\sigma_{кр}$ сравнительно мало зависит от свойств жидкостей, используемых для построения зависимости $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$, а зависит главным образом от поверхностных свойств твердого тела (подложки). Поэтому величина $\sigma_{кр}$ характеризует твердое тело, а не жидкую фазу [33].

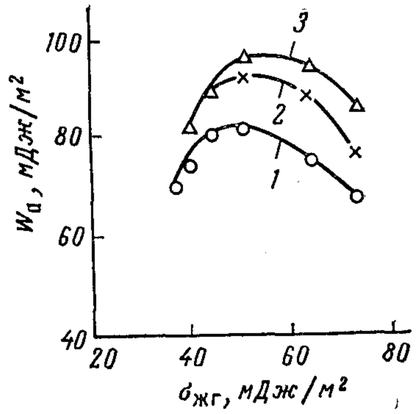


Рис. III. 2. Зависимость работы адгезии W_a от поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ при смачивании полимеров:

1 — полиэтилен; *2* — поливинилхлорид; *3* — поливинилиденхлорид.

Практическое применение критического поверхностного натяжения смачивания целесообразно по ряду причин. Например, зная величины $\sigma_{кр}$, можно сравнивать смачиваемость различных полимеров. Из рис. III. 1 видно, что чем меньше критическое поверхностное натяжение твердого тела, тем хуже оно смачивается: при одном и том же поверхностном натяжении жидкости краевые углы больше на твердом теле с меньшим значением $\sigma_{кр}$.

Уравнение прямой $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг})$ можно записать в виде

$$\cos\theta_{нт} = 1 - b(\sigma_{жг} - \sigma_{кр}) \qquad (III.1)$$

где b — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Значения b и $\sigma_{кр}$ можно найти, измерив краевые углы нескольких жидкостей при контакте с данной подложкой. Тогда легко рассчитывать краевые углы многих других жидкостей на той же подложке, не проводя специальных экспериментов [33].

Зная критическое поверхностное натяжение смачивания $\sigma_{кр}$, можно также рассчитать работу адгезии W_a (см. § I. 2). Краевой угол натекания $\theta_{нт}$ на гладкой однородной поверхности достаточно близок к равновесному краевому углу θ_0, т. е. можно принять $\theta_{нт} \approx \theta_0$. Тогда из уравнений (I. 18) и (III. 1) следует: $W_a = (2 + b\sigma_{кр})\,\sigma_{жг} - b\sigma_{жг}^2$. Это соотношение хорошо согласуется со многими экспериментальными данными (рис. III. 2). Максимальная работа адгезии соответствует поверхностному натяжению жидкости $\sigma_{жг} = (1/b) + {}^1/_2\sigma_{кр}$; при этом $W_a = (1/b) + \sigma_{кр} + {}^1/_4 b\sigma_{кр}^2$ [33].

В настоящее время экспериментально определены критические поверхностные натяжения многих твердых тел, в особенности полимерных материалов (некоторые примеры приведены в табл. III. 5).

Таблица III.5. **Критические поверхностные натяжения полимеров при 20 °С**

Полимер	Мономер	$\sigma_{кр}$, мДж/м²
Поливинилиденхлорид	$C_2H_2Cl_2$	40
Поливинилхлорид	C_2H_3Cl	39
Полиэтилен	C_2H_4	31
Поливинилфторид	C_2H_3F	28
Поливинилиденфторид	$C_2H_2F_2$	25
Политрифторэтилен	C_2HF_3	22
Политетрафторэтилен (тефлон)	C_2F_4	18

Данные табл. III.5 показывают, что критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$ низкоэнергетических твердых тел сильно зависит от их химического состава. Замещение водорода на хлор вызывает увеличение $\sigma_{кр}$ и соответственно улучшает смачивание хлорзамещенных полимеров (по сравнению с полиэтиленом); напротив, фторирование ухудшает смачивание. Самое низкое значение $\sigma_{кр}$ (10,6 мДж/м²) для твердых полимеров имеет полиметакриловый эфир перфтороктанола [33].

Критическое поверхностное натяжение адсорбционных пленок органических веществ также весьма чувствительно к составу функциональных групп, выходящих на наружную поверхность (поверхность контакта с жидкостью). По мере замещения водорода на хлор смачивание адсорбционного монослоя на поверхности платины улучшается; напротив, по мере замещения водорода на фтор критическое поверхностное натяжение уменьшается и соответственно ухудшается смачивание. Самое низкое значение $\sigma_{кр}$ (6 мДж/м²) получено для насыщенного монослоя перфторлауриновой кислоты: по такому монослою могут растекаться только сжиженные инертные газы [33].

Анализ экспериментальных данных привел к выводу, что критическое поверхностное натяжение низкоэнергетических подложек (полимеры, органические вещества, адсорбционные пленки органических соединений и т. д.) определяется главным образом двумя факторами — химической природой функциональных групп, расположенных непосредственно в поверхностном слое, и плотностью упаковки молекул твердой фазы в поверхностном слое (числом молекул на единице площади) [33, 141].

Влияние химической природы функциональной группы проявляется очень ярко при сравнении смачивания углеводородных соединений органическими веществами, в состав которых входят ионы, полярные группы или группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом. У углеводородов и других веществ, у которых связи между атомами в молекуле носят чисто ковалентный характер, поле сил притяжения к твердой поверхности локализовано в непосредственной близости от нее. Поэтому уже на рас-

Таблица III.6. **Краевые углы θ при смачивании гомологов найлона**

Полимер	Краевые углы, градусы		
	вода	глицерин	формамид
Найлон *			
6	70	63	51
8	86	78	68
10	94	82	72
Полиэтилен	101	86	79

* Номер (найлоновое число) — среднее число атомов углерода на амидную группу.

стоянии нескольких атомных размеров силы притяжения к ковалентным твердым телам практически отсутствуют. При наличии ионов, полярных групп, диполей поле притяжения к поверхности полимера или к адсорбционной пленке уже не локализовано столь резко, поэтому заметно улучшается смачивание полярными жидкостями (вода, этиленгликоль и т. д.).

Рассмотренные положения о влиянии природы функциональных групп на смачивание низкоэнергетических поверхностей иллюстрируют следующие примеры.

У нитропроизводных соединений критическое поверхностное натяжение возрастает до 40—45 мДж/м² по сравнению с $\sigma_{кр}$ = = 22 мДж/м² для соединений, на поверхности которых располагаются метильные группы —CH_3 [33]. Присутствие ароматических групп ведет к некоторому возрастанию $\sigma_{кр}$, например у полистирола $\sigma_{кр}$ = 33 мДж/м² по сравнению с $\sigma_{кр}$ = 31 мДж/м² у полиэтилена [33]. Различные гомологи найлона благодаря наличию амидных групп смачиваются водой и другими полярными жидкостями значительно лучше полиэтилена, причем краевые углы становятся меньше по мере увеличения числа амидных групп на единице площади полимера (табл. III.6) [142].

Таблица III.7. **Краевые углы θ при смачивании адсорбционных пленок стеариновой кислоты и фторзамещенных кислот на платине**

Жидкость	Краевые углы, градусы		
	стеариновая кислота	трифторстеариновая кислота	перфторированная кислота
Гексадекан	46	60	85
Тетрадекан	43	56	83
Октан	15	36	71
Глицерин	92	77	—
Формамид	60	32	—
Тиогликоль	81	66	—
Тетрахлорбифенил	70	65	108

Влияние на смачивание функциональных групп, обладающих дипольным моментом, изучалось, например, при контакте различных жидкостей (полярных, неполярных) с насыщенным монослоем стеариновой кислоты или монослоем фторпроизводных этой кислоты, адсорбированным на поверхности платины. У трифторстеариновой кислоты на наружной поверхности монослоя находились группы $—CF_3$, обладающие сравнительно большим дипольным моментом, который не компенсируется взаимодействием с группами $—CH_2—$ в углеводородной цепочке молекулы кислоты. В результате под действием наружных диполей значительно улучшалось смачивание глицерином, формамидом и другими жидкостями с водородными связями (по сравнению со смачиванием монослоя стеариновой кислоты). Напротив, жидкие предельные углеводороды смачивают монослой стеариновой кислоты лучше, чем слой трифторстеариновой кислоты (табл. III.7) [141]. При более глубоком фторировании стеариновой кислоты дипольный момент наружной группы $—CF_3$ постепенно компенсируется взаимодействием с фторированными $—CF_2$-группами внутри молекулы, а при замещении водорода на фтор в семи группах монослой смачивается так же плохо, как монослой перфторированной кислоты [33].

Рассмотрим теперь влияние плотности упаковки молекул твердого тела в поверхностном слое. В некоторых случаях плотность упаковки зависит только от размера функциональных групп на наружной поверхности твердого тела, т. е. она определяется химическим составом твердой фазы. В других случаях большую роль играют и другие факторы — плотность полимера, строение адсорбционной пленки.

Основная причина влияния плотности упаковки заключается в том, что от числа молекул твердого тела на единице площади зависит число связей, образующихся между молекулами твердого тела и молекулами жидкости. Можно поэтому ожидать, что с возрастанием плотности упаковки смачивание должно улучшаться, по крайней мере при контакте фаз, сходных по природе связей между молекулами.

Такая закономерность наблюдалась, например, при смачивании одной и той же жидкостью углеводородных и фторуглеродных полимеров. Размеры функциональных групп уменьшаются в последовательности $—CF_3 > —CF_2— > —CH_3 > —CH_2—$; в том же порядке возрастают критические напряжения смачивания (табл. III.8) и соответственно улучшается смачивание полимеров.

Учет размерного фактора позволяет объяснить, почему углеводородные соединения смачиваются значительно лучше фторуглеродных [65]:

Жидкость . . .	Вода	Формамид	Полиэтиленгликоль	Гексахлорбутадиен
$\cos\theta_{нг}$				
на тефлоне	—0,32	—0,04	0,22	0,52
на полиэтилене	—0,07	0,22	0,51	0,97

Таблица III.8. **Критические поверхностные натяжения полимеров при 20 °С**

Химический состав поверхности	$\sigma_{кр}$, мДж/м²
Поверхности фторзамещенных углеводородов	
$—CF_3$	6
$—CF_2H$	15
$—CF_3$ и $—CF_2—$	17
$—CF_2—$	18
$—CH_2—CF_3$	20
$—CF_2—CFH—$	22
$—CF_2—CH_2—$	25
$—CFH—CH_2—$	28
Поверхности углеводородов (плоскость спайности монокристалла)	
$—CH_3$	22
$—CH_3$ (монослой)	24
$—CH_2—$	31
$—CH_2—$ и $=CH=$	33
фенильное кольцо и $=CH=$	35

Далее из рассмотренной схемы следует, что при контакте одной и той же подложки с различными гомологами ряда предельных углеводородов работа адгезии должна расти с увеличением плотности жидкости, соответственно при этом должны уменьшаться краевые углы. Этот вывод подтверждают экспериментальные данные (рис. III.3) [143].

Влияние плотности упаковки молекул в поверхностном слое твердого тела подтверждается также рядом других данных. Монокристаллы полиэтилена смачиваются лучше, чем образцы, полученные кристаллизацией из расплава [144], на поверхности которых имеется тонкая аморфная прослойка с меньшей плотностью, чем у монокристалла [145]. При контакте одних и тех же жидкостей с различными модификациями полиэтилена краевые углы минимальны на линейном полиэтилене, плотность которого максимальна по сравнению с разветвленными полимерами [146].

Таким образом, для рассмотренных типов полимерных материалов с ковалентными связями между атомами поверхностного слоя об-

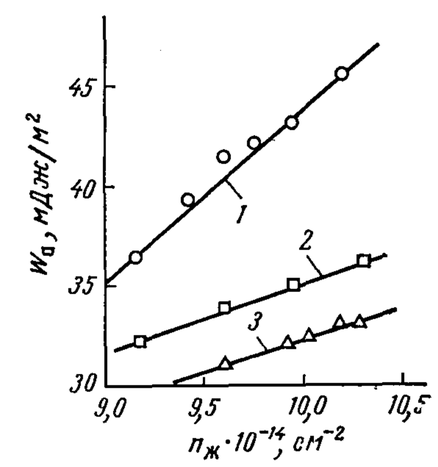


Рис. III.3. Зависимость работы адгезии от числа молекул жидкости $n_ж$ на единице площади при смачивании низкоэнергетических поверхностей:

1 — тефлон; *2* — адсорбционный монослой $F(CF_2)_9COOH$; *3* — монослой $F(CF_2)_{11}COOH$.

наблюдается достаточно четкая тенденция к улучшению смачивания при увеличении плотности полимера.

Рассмотренные выше закономерности справедливы для систем, в которых взаимная растворимость твердой и жидкой фаз отсутствует или очень мала. В системах с взаимной растворимостью контактирующих фаз четкая корреляция между поверхностным натяжением жидкости и краевыми углами может отсутствовать. Например, при контакте тефлона с тремя жидкостями (масляной кислотой, гептанолом и гептиламином), у которых поверхностное натяжение практически одинаково (17 мДж/м^2), краевые углы различаются весьма заметно (соответственно 42, 48 и 13°) [147].

В некоторых системах уменьшение плотности поверхностной упаковки молекул вызывает уменьшение краевых углов. Такие эффекты наблюдались, например, при смачивании адсорбционных монослойных пленок органических веществ после замены нормальных гомологов на разветвленные изомеры. Улучшение смачивания объясняется тем, что более «рыхлая» структура монослоя из разветвленных молекул облегчает диффузионное проникновение молекул жидкой фазы, что в свою очередь способствует снижению межфазного поверхностного натяжения [4]. С этой точки зрения можно также объяснить, почему при контакте одной и той же жидкости с адсорбционными монослоями различных гомологов одного ряда (например, с жирными кислотами) краевые углы обычно возрастают с увеличением молекулярной массы гомолога: с увеличением длины цепи затрудняется диффузия молекул жидкости и вместе с тем повышается степень упорядочения («кристалличность» поверхностного слоя). Оба эти обстоятельства способствуют повышению межфазной поверхностной энергии и тем самым вызывают ухудшение смачивания [4, 33].

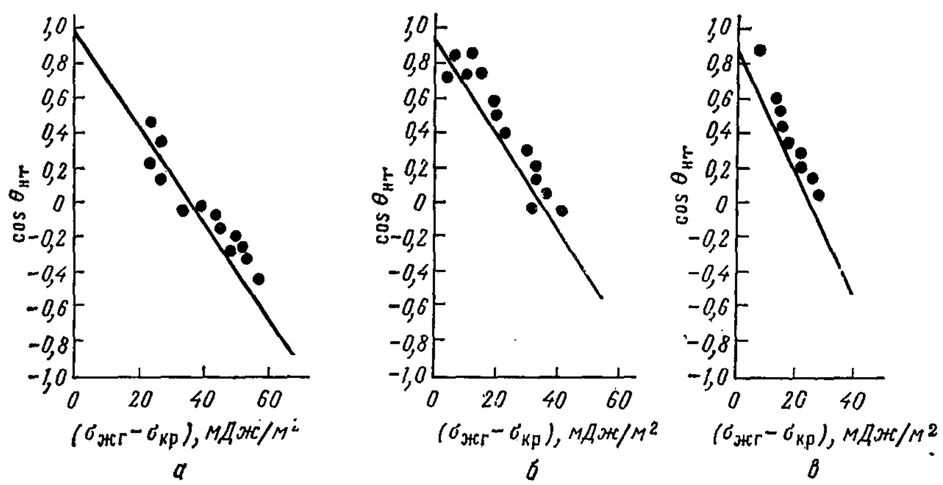


Рис. III. 4. Смачивание низкоэнергетических поверхностей различными жидкостями;
а — вода; *б* — иодистый метилен; *в* — гексадекан.

Критическое поверхностное натяжение подложки оказывает, как показано выше, сильное влияние на характер смачивания одной и той же твердой поверхности разными жидкостями. Вместе с тем, зная критические поверхностные натяжения твердых тел, можно рассчитывать краевые углы при контакте одной и той же жидкости с разными твердыми телами. Такие задачи возникают, например, в тех случаях, когда по условиям технологии свойства жидкости изменять нельзя, но можно выбирать материалы, контактирующие с данной жидкостью. Анализ экспериментальных данных, полученных при контакте чистых полярных и неполярных жидкостей (вода, формамид, декан, иодистый метилен и т. д.) с большим числом различных низкоэнергетических поверхностей (предельные и непредельные углеводороды и полимеры на их основе, фторзамещенные и нитропроизводные углеводородов, адсорбционные мономолекулярные слои органических кислот, аминов и т. п.), показал, что во всех изученных случаях наблюдается закономерное, близкое к линейному уменьшение $\cos\theta_{нт}$ при увеличении разности между поверхностным натяжением жидкости $\sigma_{жг}$ и критическим поверхностным натяжением смачивания $\sigma_{кр}$ (рис. III. 4) [148]. Эти зависимости показывают, что с уменьшением $\sigma_{кр}$ происходит увеличение гидрофобности твердой поверхности. Далее, экстраполируя линейную зависимость $\cos\theta_{нт} = f(\sigma_{жг} - \sigma_{кр})$ вплоть до $\sigma_{кр} = 0$, можно оценить максимальный краевой угол $\theta_{макс}$, который может образовать данная жидкость. Например, для воды $\theta_{макс} = 156°$, для гексадекана $\theta_{макс} = 109°$. Приведенные оценки несколько завышены по сравнению с известными экспериментальными значениями, но в целом они правильно отражают зависимость максимальных краевых углов от поверхностного натяжения жидкости (рис. III. 5). Удовлетворительное согласие расчета и эксперимента обнаруживается не только для жидкостей с низким поверхностным натяжением, но и для ртути (при контакте с низкоэнергетическими твердыми телами).

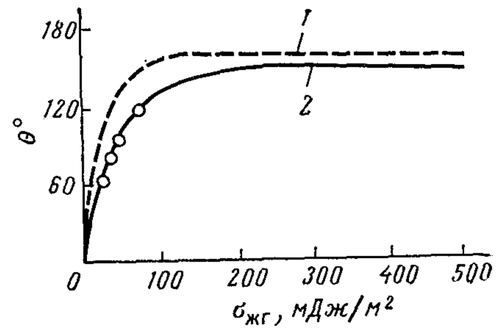


Рис. III. 5. Влияние поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ на максимальные краевые углы θ:
1 — расчетная кривая; *2* — экспериментальная зависимость.

Рассмотренные зависимости полезны при подборе гидрофильных и гидрофобных материалов. Минимальная разность $(\sigma_{жг} - \sigma_{кр})$, которая необходима для образования краевого угла $\theta = 90°$, линейно растет с увеличением поверхностного натяжения жидкости. Соответствующая краевому углу 90° разность $(\sigma_{жг} - \sigma_{кр})$ составляет во всех случаях не менее половины поверхностного натяжения жидкости. Следовательно, по отношению к данной жидкости гидрофобными могут быть такие твердые поверхности, у которых

критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр} \leqslant \sigma_{жг}/2$ [148]. Такая оценка облегчает, например, подбор материала для изготовления порошков, для которых нежелательно капиллярное проникновение жидкости, контактирующей с этим порошком.

Критическое поверхностное натяжение жидкости представляет весьма чувствительную характеристику строения поверхности твердых тел с низкой поверхностной энергией. Благодаря этому измерение краевых углов используется в некоторых странах (в частности, в США) как метод стандартизации и промышленного контроля качества полимерных покрытий, при производстве непромокаемых тканей и в некоторых других отраслях [33].

Определение критических поверхностных натяжений и зависимости краевых углов от поверхностного натяжения смачивающих жидкостей представляет также несомненный интерес для теории поверхностных явлений на границе твердое тело — жидкость. Низкоэнергетические поверхности представляют удобные модели для экспериментального и теоретического исследования влияния многих физических и химических факторов на смачивание. Адгезионное взаимодействие между твердыми телами и жидкостями с низким поверхностным натяжением (например, между полимерами и жидкими углеводородами) осуществляется обычно с помощью молекулярных сил одной природы, а именно, с помощью дисперсионных сил. Благодаря этому значительно упрощается теоретический анализ молекулярных взаимодействий при смачивании. На основе молекулярных теорий смачивания низкоэнергетических твердых тел [12, 150] по экспериментальным значениям краевых углов можно рассчитать поверхностное натяжение, а также оценить силы дисперсионного взаимодействия между различными веществами. Вместе с тем измерения краевых углов позволяют в ряде случаев получить информацию о структуре твердой поверхности, например о природе функциональных групп, расположенных на поверхности твердого полимера.

§ 4. Молекулярные теории смачивания

В зависимости от природы жидкости и твердого тела работа адгезии складывается из энергий различных взаимодействий (молекулярных, полярных и других). Молекулярные теории смачивания развиты в основном для систем, в которых адгезия обусловлена преимущественно дисперсионными силами [12—14, 149, 150]. Таковы, например, системы, в которых хотя бы одна из фаз (жидкость или твердое тело) является предельным углеводородом, поскольку связи между молекулами неполярных веществ осуществляются в основном именно дисперсионными силами.

Если взаимодействие между жидкостью и твердым телом носит только дисперсионный характер, межфазное поверхностное натяжение

$$\sigma_{тж} = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - 2\left(\sigma^{д}_{тг}\sigma^{д}_{жг}\right)^{1/2} \qquad (III.2)$$

где $\sigma^{д}_{тг}$ и $\sigma^{д}_{жг}$ — доли поверхностного натяжения твердого тела и жидкости, которые обусловлены дисперсионными силами.

Это соотношение подтверждают измерения межфазного натяжения на границе раздела несмешивающихся жидкостей.

Из уравнений (I.15) и (III.2) следует, что работа адгезии $W^{д}_{а}$, которая обусловлена дисперсионными силами, равна $\left(\sigma^{д}_{тг}\sigma^{д}_{жг}\right)^{1/2}$. Это соотношение можно обосновать на основе теоретического уравнения для энергии дисперсионного взаимодействия между молекулами веществ 1 и 2:

$$E \approx {}^{3}/_{2}\,(\alpha_1 I_1)(\alpha_2 I_2)/R^6(I_1 + I_2)$$

где α_1 и α_2 — поляризуемости; I_1 и I_2 — первые ионизационные потенциалы; R — расстояние между молекулами.

Величина $\alpha I/R^3$ характеризует дисперсионное взаимодействие между молекулами каждой фазы; соответственно она пропорциональна дисперсионной составляющей поверхностного натяжения этой фазы.

При смачивании низкоэнергетических твердых тел поверхностное давление, которое создают адсорбированные молекулы жидкости, обычно пренебрежимо мало (см. § I.4). Поэтому для расчета краевого угла можно пользоваться уравнениями (I.4) или (I.18). С учетом соотношения (III.2) они преобразуются к виду:

$$\cos\theta_0 = \left[2\left(\sigma^{д}_{жг}\sigma^{д}_{тг}\right)^{1/2}/\sigma_{жг}\right] - 1 \qquad (III.3)$$

Для практического использования этого уравнения нужно знать дисперсионные составляющие поверхностных натяжений твердого тела $\sigma^{д}_{тг}$ и жидкости $\sigma^{д}_{жг}$. Для этой цели используют следующий метод.

В соответствии с уравнением (III.3) при смачивании низкоэнергетических твердых тел должна иметь место линейная зависимость $\cos\theta_0$ от отношения $\left(\sigma^{д}_{жг}\right)^{1/2}/\sigma_{жг}$. Прямые, характеризующие смачивание различных подложек, должны проходить через общую точку с координатами (0, —1). Эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными, например, при контакте различных органических жидкостей с полиэтиленом и парафином. Тангенс угла наклона этих прямых равен $2\left(\sigma^{д}_{тг}\right)^{1/2}$. Отсюда можно рассчитать значения дисперсионной составляющей $\sigma^{д}_{тг}$ поверхностного натяжения твердых тел. Ниже приведено несколько примеров:

Твердое тело	Полигексафторпропилен	Тефлон	Парафин	Полиэтилен	Полистирол
$\sigma^{д}_{тг}$, мДж/м²	18,0	19,5	21,0	35,0	44,0

Для построения графиков $\cos\theta = f\left[\left(\sigma^{д}_{жг}\right)^{1/2}/\sigma_{жг}\right]$ вначале измеряют краевые углы при смачивании данной подложки предельными углеводородами, для которых $\sigma_{жг} = \sigma^{д}_{жг}$. Поскольку все

прямые должны пройти через точку (0, —1), этих измерений достаточно, чтобы провести соответствующую прямую. Отсюда, зная поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{жг}$, можно рассчитать и величину $\sigma^{д}_{жг}$:

Жидкость	Диметилсилоксан	Трикрезилфосфат	Иодистый метилен	Формамид	Глицерин	Вода	Ртуть
$\sigma_{жг}$, мДж/м²	19	40,9	50,8	58,2	63,4	72,6	484
$\sigma^{д}_{жг}$, мДж/м²	16,5	39,2	48,5	39,5	37,0	21,8	200

Сложнее найти дисперсионные составляющие поверхностного натяжения высокоэнергетических твердых тел. В таких системах в общем случае необходимо учитывать влияние поверхностного давления адсорбированных молекул жидкой фазы. Поэтому для оценки $\sigma^{д}_{тг}$ следует предварительно независимыми методами (на основании адсорбционных изотерм) определить поверхностное давление. Другой способ основан на том, что при полном погружении твердого тела в жидкость изменение свободной поверхностной энергии системы (в расчете на единицу площади) $\Delta F = \sigma_{тж} - \sigma_{тг}$. Воспользовавшись уравнением (III. 2), получим: $\Delta F = \sigma_{жг} - 2\left(\sigma^{д}_{тг}\sigma^{д}_{жг}\right)^{1/2}$. В свою очередь величину ΔF можно найти независимо из калориметрических измерений теплоты смачивания (см. § I. 5) и температурной зависимости краевого угла (см. § III. 5).

На основании экспериментальных измерений получены значения $\sigma^{д}_{тг}$ для нескольких высокоэнергетических твердых тел: графита, рутила, железа, серебра [149].

Для систем, в которых наряду с дисперсионными силами значительный вклад в работу адгезии вносят молекулярные силы другой природы, для расчета поверхностного натяжения на границе твердое тело — жидкость применяют уравнение

$$\sigma_{тж} = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - 2\Phi\left(\sigma_{тг}\sigma_{жг}\right)^{1/2} \qquad \text{(III. 4)}$$

Безразмерный коэффициент Φ зависит от свойств контактирующих фаз (1 и 2). В наиболее общем виде $\Phi = [4R_1R_2/(R_1 + R_2)^2][\Sigma A_{12}/(\Sigma A_{11}\Sigma A_{22})^{1/2}]$. Здесь R_1 и R_2 — молекулярные радиусы, соответствующие равновесным расстояниям между молекулами каждой фазы; A — константа, характеризующая силы притяжения, когда потенциал взаимодействия E описывается уравнением Леннард-Джонса $E = B/R^{12} - \Sigma A/R^6$, $\Sigma A = A_{д} + A_{инд} + A_{дип}$, где $A_{д}$, $A_{инд}$, $A_{дип}$ характеризуют соответственно дисперсионные, индукционные и дипольные взаимодействия; B — коэффициент, который характеризует силы отталкивания [13].

Значения коэффициента Φ обычно определяют опытным путем — на основании измерений краевых углов при смачивании твердых тел с известным поверхностным натяжением (преимущественно — низкоэнергетических поверхностей), а также с помощью измерений поверхностных натяжений на границе двух жидкостей. В частности, при контакте предельных жидких углеводородов с водой $\Phi = 0{,}5—0{,}6$.

С учетом уравнения (III. 4) равновесный краевой угол определяется уравнением

$$\cos\theta_0 \approx 2\Phi\left(\sigma_{тг}/\sigma_{жг}\right)^{1/2} \qquad \text{(III. 5)}$$

Если поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{жг} < \sigma_{кр}$ ($\sigma_{кр}$ — критическое поверхностное натяжение подложки), происходит полное смачивание (см. § III. 3). При $\cos\theta_0 = 1$ из соотношения (III. 5) следует, что при постоянном значении коэффициента Φ (например, при смачивании одной и той же твердой поверхности различными предельными углеводородами) $\sigma_{кр} = \Phi^2\sigma_{тг}$ [13].

На основе молекулярной теории удается в ряде случаев предсказывать, как влияют на смачивание некоторые физико-химические факторы, например размер функциональной группы при смачивании низкоэнергетических твердых тел (полимеров). Работа адгезии пропорциональна потенциальной энергии молекулярного взаимодействия $E_{тж}$ между двумя параллельными поверхностями, которые находятся друг от друга на расстоянии. На основе теории Е. М. Лифшица (1955 г.) энергия взаимодействия плоских поверхностей, которые находятся друг от друга на весьма малых расстояниях, должна уменьшаться обратно пропорционально квадрату расстояния между ними. В рассматриваемом случае $W_а = -1{,}2\pi\lambda n_т n_ж E_{тж} R^2$, где $n_т$ и $n_ж$ — число молекул твердой и жидкой фаз на единице площади контакта; $\lambda = S/\varepsilon$; S и ε — энтропия и энергия поверхности раздела [143]. Это уравнение позволяет сравнивать краевые углы на разных твердых телах (1 и 2) при контакте с одной и той же жидкостью. В системах с дисперсионным взаимодействием $\sigma_{тж} = \left(\sigma^{д}_{тг}\sigma^{д}_{жг}\right)^{1/2}$, соответственно $E_{тж} = (E_{тт}E_{жж})^{1/2}$ [12] (где $E_{тт}$ и $E_{жж}$ — энергии взаимодействия частиц твердого тела друг с другом и частиц жидкости друг с другом). Отсюда

$$(1 + \cos\theta_1)/(1 + \cos\theta_2) \approx (n_1/n_2)\,(\varepsilon_1/\varepsilon_2)^{1/2}\,[(R_ж + R_{т1})/(R_ж + R_{т2})]^2$$

Пусть, например, одна из подложек (1) — углеводород, а другая (2) — фторуглеродное соединение: в качестве смачивающих жидкостей используются иодистый метилен и гексан. Тогда из предыдущего уравнения следует, что различие краевых углов при смачивании полимеров этими жидкостями обусловлено главным образом различным размером молекул твердого тела. Поэтому для приближенного сравнения смачивания разных полимеров одной и той же жидкостью можно пользоваться соотношением: $\cos\theta_2 \approx (n_2/n_1)\,(1 + \cos\theta_1) - 1$.

Улучшение смачивания полимеров при возрастании числа молекул на единицу площади твердого тела наблюдалось во многих случаях. Например, при контакте воды с твердыми предельными углеводородами краевые углы обычно уменьшаются по мере увеличения плотности твердой фазы [4]. На полиэтилене, в котором

на 1000 атомов углерода приходится 5 метильных групп $\theta = 94°$; на полиэтилене с большей степенью разветвленности (21 метильная группа на 1000 атомов углерода) краевой угол воды возрастает до 101—105° [4]. Аналогичная связь между величиной краевых углов и плотностью твердой подложки наблюдалась при смачивании полиэфиров [92].

Молекулярная теория смачивания используется также для расчета такой важной характеристики тонких пленок жидкости, как расклинивающее давление П. По Б. В. Дерягину (1940 г.), краевой угол, который образуется на твердой поверхности, покрытой весьма тонкой пленкой смачивающей жидкости, определяется в общем виде уравнением

$$\cos\theta_0 = 1 + (1/\sigma_\infty)\int_h^\infty \Pi\, dh \qquad \text{(III. 6)}$$

где σ_∞ — поверхностное натяжение толстого слоя жидкости; $\Pi = -dF/dh$; h — толщина пленки; F — свободная поверхностная энергия.

Это уравнение в сочетании с экспериментальными измерениями краевых углов позволяет рассчитать расклинивающее давление.

§ 5. Влияние температуры

Систематические исследования температурной зависимости краевых углов и других параметров, характеризующих смачивание (работа адгезии, критическое поверхностное натяжение смачивания), начали проводиться только в самые последние годы.

Влияние температуры на смачивание сильно зависит от природы сил взаимодействия между твердым телом и жидкостью. Если адгезия между жидкостью и подложкой осуществляется молекулярными силами (физическое смачивание), температура обычно слабо влияет на краевые углы. При химическом смачивании краевые углы могут очень сильно изменяться в зависимости от температуры, причем в ряде случаев обнаруживается «порог смачивания» — температура, при достижении которой происходит резкое изменение краевых углов и работы адгезии. В связи с этим характер зависимости краевых углов и работы адгезии от температуры может служить признаком, по которому следует относить тот или иной случай смачивания к физическому или химическому [3].

Рассмотрим сначала влияние температуры (T) на физическое смачивание. Для теоретического анализа температурной зависимости краевых углов воспользуемся уравнением (I. 27). После дифференцирования по температуре получим:

$$d\cos\theta_0/dT = d\,(W_a/\sigma_{жг})/dT - d\,(\pi_{пв}/\sigma_{жг})/dT \qquad \text{(III. 7)}$$

где $\pi_{пв}$ — поверхностное давление (см. § I. 4).

При физическом смачивании, в особенности в тех системах, в которых взаимодействие между жидкостью и подложкой осуществляется только дисперсионными силами, работа адгезии в весьма широких интервалах температур почти не меняется [4]. Соответственно влияние температуры на краевые углы определяет слагаемое $-d/dT\,(\pi_{пв}/\sigma_{жг}) = [\pi_{пв}(d\sigma_{жг}/dT) - \sigma_{жг}(d\pi_{пв}/dT)]/\sigma^2_{жг}$. Поскольку в таких системах поверхностные давления $\pi_{пв}$ обычно весьма малы (см. § I. 4), $-d/dT\,(\pi_{пв}/\sigma_{жг}) \approx \sigma_{жг}(d\pi_{пв}/dT)$. Поверхностное давление тем выше, чем больше адсорбция. При нагреве физическая адсорбция уменьшается, поэтому $d\pi_{пв}/dT < 0$. В итоге получаем, что $d\cos\theta_0/dT > 0$, т. е. при возрастании температуры физическое смачивание должно улучшаться из-за увеличения десорбции молекул жидкости с поверхности твердой подложки и соответствующего возрастания ее поверхностного натяжения.

Зависимость краевых углов от температуры при физическом смачивании можно описать количественно, если известно, как изменяется толщина полимолекулярного адсорбционного слоя x с увеличением температуры или, что то же, с увеличением давления паров жидкости p. В тех случаях, когда полислойная адсорбция происходит в соответствии с теорией Поляни, состояние адсорбционной пленки можно описать уравнением

$$kT\ln(p_н/p) = (g/x^3) + \varepsilon_0 e^{-ax} - \beta e^{-ax} \qquad \text{(III. 8)}$$

где k — постоянная Больцмана; $p_н$ — давление насыщенных паров [47, 151].

Первый член в правой части уравнения (III. 8) определяет потенциал дисперсионных сил на расстояниях $x \gg d_0$, где d_0 — диаметр молекулы жидкости; $g = \pi n \alpha_ж \alpha_т / 8\,(1/h\nu_ж + 1/h\nu_т)$; n — число атомов на 1 см³ адсорбента; $\alpha_ж$ и $\alpha_т$ — поляризуемости молекул адсорбата (жидкости) и адсорбента (твердого тела); h — постоянная Планка; $\nu_ж$ и $\nu_т$ — частоты ионизации молекул жидкой и твердой фазы. Слагаемое $\varepsilon_0 e^{-ax}$ характеризует силу притяжения молекул жидкости к подложке на малых расстояниях $x \approx d_0$; здесь ε_0 — энергия взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента при $x = 0$; $a = 1n(\alpha/d^3)^2/d_0$; $d \neq d_0$ — эффективный размер молекулы. Наконец, третье слагаемое βe^{-ax} учитывает различие термодинамических потенциалов тонкой (полимолекулярной) жидкой пленки и большого объема жидкости (см. § I. 4); α и β — эмпирические коэффициенты.

Для расчета зависимости $\theta_0 = f(T)$ вводится упрощающее допущение о том, что третье слагаемое βe^{-ax} зависит от изменений энтальпии $\Delta H°$ и энтропии $\Delta S°$ при переходе молекул жидкости из обычного (объемного) состояния в полимолекулярную адсорбционную пленку. Тогда уравнение (III. 8) преобразуется к виду:

$$\frac{d\cos\theta_0}{dT} = (\cos\theta_0 - 1)\left[\frac{a}{\alpha - a}\,\frac{s}{\beta} - \frac{d}{dT}(\ln\sigma_{жг}V_м)\right] \qquad \text{(III. 9)}$$

где $s = S^0 e^{ax}$; $\beta = \beta_0 - Ts$; $V_м$ — мольный объем адсорбата (жидкости) [152].

Если расположение молекул в адсорбционном слое менее упорядочено, чем в объеме той же жидкости, то изменение энтропии

$\Delta S^\circ > 0$, $s > 0$. При этом условии из уравнения (III. 9) следует:

$$\frac{d\cos\theta_0}{dT} = (\cos\theta_0 - 1)\left[\frac{a}{\alpha - a}\,\frac{1}{T_{кр} - T} - \frac{d}{dT}(\ln\sigma_{жг}V_м)\right] \qquad (III.\ 10)$$

где температура $T_{кр}$ имеет смысл критической температуры, при которой исчезают структурные различия между адсорбционным полислоем и объемной жидкостью [152].

Из уравнения (III. 10) следует, что при $T < T_{кр}$ $d\theta_0/dT < 0$ — в соответствии с приведенным выше выводом, который был сделан на основе зависимости физической адсорбции от температуры. При критической температуре $T_{кр}$ должно достигаться полное смачивание.

Рассчитанный по уравнению (III. 10) ход температурной зависимости краевых углов в ряде случаев достаточно удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Например, при контакте *н*-тетрадекана и *н*-октана с тефлоном краевые углы в области невысоких температур изменялись очень мало, но вблизи точки кипения жидкости происходило резкое уменьшение краевых углов (рис. III. 6) [4].

Уменьшение краевых углов при увеличении температуры наблюдалось и в некоторых других системах, например при контакте дистиллированной воды со сталью, ниобием, танталом, никелем [153], этилового спирта с фторопластом [154], воды с нафталином [155], декана с тефлоном ($d\theta/dT = -0{,}106$ градус/°С) [156].

Линейное уменьшение краевых углов при повышении температуры происходит в ряде случаев и при контакте жидких металлов с твердыми телами, по отношению к которым расплав химически инертен. Например, в системах индий — алмаз в интервале температур 400—1000 °С среднее значение температурного коэффициента $d\theta/dT = -0{,}023$ градус/°С [3].

Обычно нагревание способствует улучшению физического смачивания, но известны и такие случаи, когда изменение температуры не оказывало какого-либо влияния на краевые углы. Например, при контакте жидких предельных углеводородов от $C_{10}H_{22}$ до $C_{16}H_{34}$ с тефлоном краевые углы во всем изученном интервале температур (25—70 °С) оставались постоянными [156]; при контакте гексадекана с тефлоном краевые углы натекания не изменялись и в более широком интервале — от 20 до 130 °С [157]. Постоянство краевых углов отмечено при контакте этилового спирта и *н*-гексана с кварцем и стеклом, а также *н*-гексана с фторопластом в атмосфере насыщенных паров смачивающей жидкости или же в смеси ее паров с аргоном при изменении температуры от комнатной до 200 °С [154]; в этом же температурном интервале почти не изменялись краевые углы воды на кварце [158]. При контакте воды и водных растворов тетрадецилтриметиламмоний-бромида с парафином работа адгезии, рассчитанная по соответствующим краевым углам натекания, практически не менялась в интервале 20—40 °С, хотя работа адгезии, найденная по краевым углам оттекания, при этом уменьшилась [159]. Во многих системах, где жидкий металл не вступает в химическое взаимодействие с твердым телом, краевые углы практически не изменяются в широком интервале температур, например при контакте олова с алмазом, галлия и олова с графитом, галлия, индия, серебра с карбидом кремния и т. п. [3].

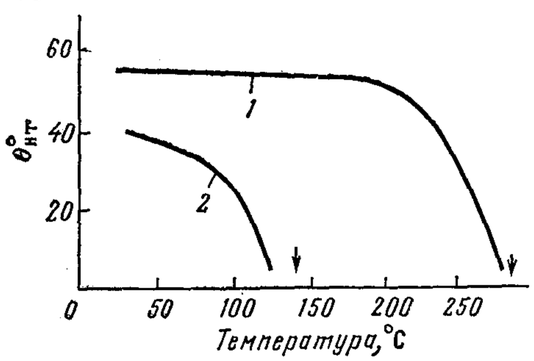


Рис. III. 6. Зависимость краевых углов натекания $\theta_{нт}$ от температуры при смачивании тефлона *н*-тетрадеканом (*1*) и *н*-октаном (*2*).

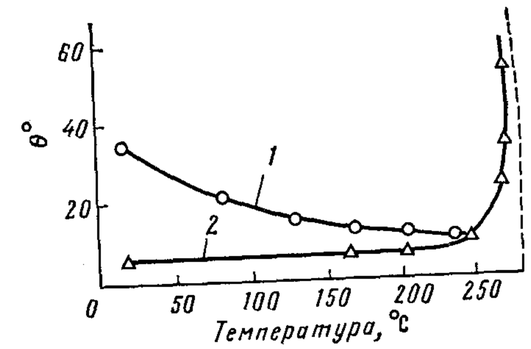


Рис. III. 7. Зависимость краевых углов θ от температуры при контакте этилового спирта с фторопластом (*1*) и стеклом (*2*). Пунктир соответствует критической температуре этилового спирта.

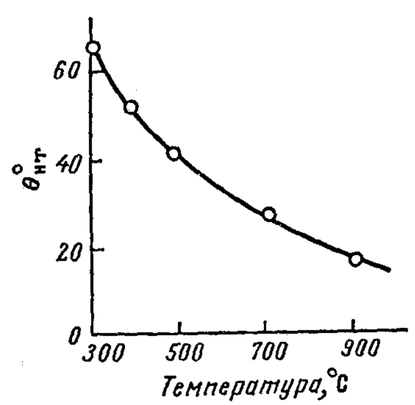
В некоторых системах температурный коэффициент краевых углов положителен, т. е. при увеличении температуры краевые углы возрастают и смачивание ухудшается. Так, при контакте воды с графитом и парафином $d\theta/dT = +0{,}06$ градус/°С [160], в системе этиленгликоль — фторопласт $d\theta/dT = +0{,}13$ градус/°С [4]. Весьма сильно растут краевые углы при нагревании при контакте дисульфида углерода CS_2 с плоскостью базиса монокристалла льда: $d\theta/dT = +0{,}35$ градус/°С [161]. Резкое возрастание краевых углов при приближении к критической температуре обнаружено при смачивании стекла этиловым спиртом (рис. III. 7); интересно, что при контакте этилового спирта с гидрофобной подложкой (фторопластом) краевые углы при нагревании уменьшались [154]. В некоторых случаях при повышении температуры происходило увеличение краевых углов оттекания, хотя краевые углы натекания в том же интервале температур практически не изменялись [157].

В рамках рассмотренной выше схемы [152] случаи увеличения краевых углов при повышении температуры рассматриваются как аномалии. Предполагается, что в таких системах твердое тело оказывает ориентирующее влияние на расположение молекул жидкости в тонком слое. Поэтому полимолекулярная пленка оказывается более упорядоченной, чем толстый (объемный) слой жидкости. В результате переход молекул жидкости из толстого слоя в полимолекулярный адсорбционный слой сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S^\circ > 0$), соответственно температурный коэффициент краевого угла оказывается положительным [152].

Третья возможная причина ухудшения смачивания при высоких температурах заключается в изменении химического состава контактирующих веществ [33]. Например, состав жидкой фазы может измениться вследствие гидролиза, окисления, пиролиза, состав твердой поверхности — из-за окисления или дегидратации. Продукты химической реакции, образующиеся в жидкой фазе, могут адсорбироваться на твердой подложке, образуя на ней пленку с низким поверхностным натяжением; в результате смачивание резко ухудшится. В некоторых случаях основную роль в ухудшении смачивания могут играть полиморфные превращения подложки.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что даже в сравнительно простых системах (при физическом смачивании) пока еще не удается априорно предсказывать влияние температуры на смачивание. В большинстве случаев температурную зависимость краевых углов и работы адгезии приходится находить экспериментальным, а не расчетным путем.

Еще сложнее прогнозировать влияние температуры при химическом смачивании. Обычно и при химическом смачивании повышение температуры вызывает уменьшение краевых углов, например при контакте жидкого свинца с железом [3], сплава олова с германием с твердым германием (рис. III. 8) [162], жидкого алюминия с ситаллами и кварцевым стеклом [163] и т. д. Существенная особенность влияния температуры (по сравнению с физическим смачиванием) заключается в том, что углы изменяются необратимо, т. е. при охлаждении они не принимают прежних значений [3]. Можно, следовательно, говорить о температурном гистерезисе краевых углов в системах, в которых адгезия жидкости обеспечивается главным образом силами химического взаимодействия.



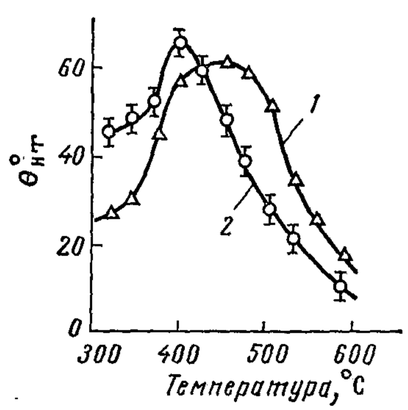


Рис. III. 8. Зависимость краевых углов натекания $\theta_{нт}$ от температуры при смачивании плоскости (111) монокристалла германия жидким оловом, насыщенным германием.

Рис. III. 9. Зависимость краевых углов натекания $\theta_{нт}$ от температуры при смачивании оловом плоскостей (111) *A* (*1*) и *B* (*2*) антимонида галлия.

Во многих случаях химического смачивания краевые углы резко уменьшаются при нагревании до определенной (для каждой системы) температуры порога смачивания. Такие резкие изменения в ходе температурной зависимости краевых углов наблюдались, например, при контакте жидкого олова с никелем, олова с вольфрамом и молибденом, олова с монокристаллом антимонида галлия (рис. III. 9) [164], расплавленного серебра с карбидами вольфрама и титана [165]. В системе жидкий галлий — Al_2O_3 краевой угол практически не менялся в интервале от 300 до 1270 K, но при дальнейшем повышении температуры происходило резкое уменьшение краевых углов [166].

Наличие температурного порога смачивания имеет важное прикладное значение. Например, для пайки необходимо обеспечить надежное смачивание твердого металла расплавленным припоем, для этого приходится в ряде случаев вести пайку при температурах намного выше точки плавления припоя $T_{пл}$. В качестве примеров приведены температуры $T_{см}$, рекомендуемые для пайки никеля в среде водорода, и значения перегрева $\Delta T = T_{см} - T_{пл}$ над точкой плавления [167]:

Расплав	Sn	Sb	In	Pb	Ga	La	Ce
$T_{см}$, °C	700	800	800	1000	1050	1200	1220
ΔT, °C	468	169	694	673	1020	374	580

Причины улучшения химического смачивания при нагревании могут быть весьма различными. Чаще всего при повышении температуры активируются процессы взаимодействия жидкости с твердым телом (химические реакции, растворение и т. д.), что в свою очередь способствует снижению межфазного поверхностного натяжения в неравновесных системах (см. § III. 1).

В системах, в которых смачивание связано с образованием твердых растворов, большую роль играет ускорение диффузии вещества жидкой фазы в твердую подложку. Характерно в этом отношении следующее сопоставление. Смачивание молибдена оловом и вольфрама свинцом резко улучшается при нагревании до температуры $\sim {}^1/_3 T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления твердого металла (K) [133]. Вместе с тем во многих твердых металлах (вольфраме, никеле, железе, меди и др.) диффузионные процессы начинают идти достаточно интенсивно при нагревании до температуры начала диффузии (температуры Таммана), которая для большинства металлов составляет (0,3—0,4) $T_{пл}$ [84]. Для систем с образованием твердых растворов характерно, что смачивание происходит не мгновенно после соприкосновения жидкости с твердой поверхностью, а лишь через некоторый интервал времени; эта задержка тем короче, чем выше температура [3, 133]. Есть основания считать, что задержка смачивания связана с диффузией вещества жидкой фазы в твердое тело [133].

Наряду с улучшением смачивания при повышении температуры в ряде случаев наблюдается противоположный эффект — ухудшение смачивания. Чаще всего увеличение краевых углов при нагре-

нии обусловлено такими химическими реакциями, в результате которых образуются плохо смачиваемые вещества. Например, жидкий сплав олова со свинцом хорошо смачивает медь только при температурах ниже 380 °С. При более высоких температурах начинается разложение соединения Cu_6Sn_5, в результате жидкая пленка разбивается на отдельные капли [133]. Висмут хорошо смачивает никель при температурах ниже 472 °С, при дальнейшем нагревании смачивание ухудшается из-за превращения $NiBi_3$ в NiBi [125].

Изучение температурной зависимости краевых углов представляет интерес не только для выбора оптимальных условий смачивания, но и для решения некоторых других задач. Так, по характеру кривой $\theta = f(T)$ можно в ряде случаев обнаружить химические и структурные превращения, происходящие в твердой фазе. Например, в тефлоне в интервале от −20 до +35 °С происходят три полиморфных перехода. В точках перехода на температурной зависимости краевых углов *н*-декана обнаруживаются скачки [168].

Температурная зависимость краевых углов используется для определения теплоты смачивания $Q_{см}$. По определению (см. § I. 5) $Q_{см} = [\sigma_{тж} - (T\, d\sigma_{тж}/dT)] - [\sigma_{тг} - (T\, d\sigma_{тг}/dT)]$. Из уравнения Юнга (I. 4) $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) = \sigma_{жг} \cos\theta_0$. Отсюда $Q_{см} = T d\,(\sigma_{жг} \cos\theta_0)/dT - \sigma_{жг} \cos\theta_0$[4,84]. Таким образом, зная зависимость поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ и равновесных краевых углов θ_0 от температуры T, можно рассчитать теплоту смачивания, не прибегая к калориметрическим измерениям, для которых обычно требуются образцы с весьма большой удельной поверхностью (порошки).

В последние годы измерения температурной зависимости краевых углов применяют для определения критического поверхностного натяжения смачивания $\sigma_{кр}$ [169, 170]. В отличие от обычной методики (см. § III. 3) на исследуемую твердую поверхность наносится только одна жидкость, но ее поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ изменяется за счет изменения температуры в достаточно широком интервале. Экстраполяция линейной зависимости $\cos\theta = f(\sigma_{жг})$ до пересечения с линией $\cos\theta = 1$ определяет критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$. Вместе с тем, если известна зависимость поверхностного натяжения от температуры, то на основании этих данных определяется температура T^*, при которой достигается полное смачивание. Рассмотренный метод удобен тем, что позволяет получить информацию о свойствах подложки в весьма широких интервалах температур — от высоких до очень низких (криогенных). В частности, по температурной зависимости краевых углов, образуемых жидкими металлами, оценены значения $\sigma_{кр}$ ряда керамических материалов [170].

§ 6. Влияние физических воздействий

Поверхностное натяжение σ на границе твердых и жидких электродов с растворами электролитов или с расплавами ионных соединений зависит не только от природы контактирующих веществ,

но и от электрического потенциала φ. Эта зависимость обусловлена образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз. В общем случае зависимость $\sigma = f(\varphi)$ описывается термодинамическим уравнением Фрумкина (1923 г.):

$$d\sigma = -\varepsilon\, d\varphi - RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \qquad \text{(III. 11)}$$

где ε — плотность поверхностного заряда электрода (заряд, приходящийся на единицу поверхности); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; Γ_i — адсорбция компонента «i»; a_i — активность этого компонента в растворе.

При постоянном составе раствора $d \ln a_i = 0$ и из соотношения (III. 11) получается уравнение Липпмана (1875 г.):

$$\varepsilon = -d\sigma/d\varphi \qquad \text{(III. 12)}$$

Пусть C — емкость двойного электрического слоя. В соответствии с законами электростатики $C = d\varepsilon/d\varphi$. Отсюда в сочетании с уравнением (III. 12) $C = -d^2\sigma/d\varphi^2$. После интегрирования (при постоянной емкости) получим уравнение электрокапиллярной кривой:

$$\sigma = \sigma_0 - {}^1/_2 C\varphi^2 \qquad \text{(III. 13)}$$

где σ_0 — поверхностное натяжение, соответствующее потенциалу незаряженной поверхности (потенциалу нулевого заряда).

Следовательно, электрокапиллярная кривая $\sigma = f(\varphi)$ имеет форму параболы, максимум которой отвечает потенциалу нулевого заряда.

Таким образом, поляризуя поверхность электрода на границе с раствором электролита, можно в широких пределах изменять поверхностное натяжение на границе электрод — раствор, что, в свою очередь, в соответствии с уравнением Юнга должно отразиться на значении равновесного краевого угла θ_0.

Влияние электрической поляризации на смачивание изучено наиболее детально на системах, в которых электродом служила жидкая ртуть, а краевые углы определялись по форме пузырьков газа на поверхности электрода [48, 171, 172]. Благодаря большой плотности ртути ее поверхность при контакте с водными растворами практически не деформируется, и для расчета краевых углов можно применять уравнения, выведенные применительно к смачиванию твердых тел. Рассмотрим, на какие параметры, входящие в уравнение краевого угла, влияет поляризация электрода в таких системах (проводящая подложка в контакте с электролитом и газовым пузырьком). Поверхностное натяжение ртути на границе с раствором изменяется в соответствии с ходом электрокапиллярной кривой. Поверхностное натяжение между раствором электролита и газом, заключенным в пузырьке, не зависит от поляризации. Потенциал на поверхности электрод — газ в принципе может влиять на поверхностное натяжение этой границы, потому что под пузырьком поверхность металла часто бывает не сухая,

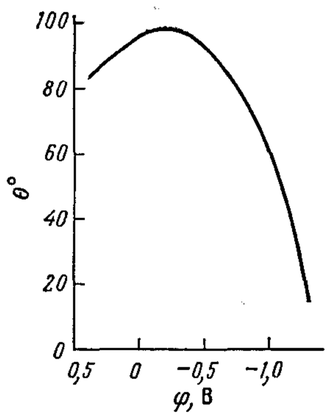


Рис. III. 10. Зависимость краевого угла θ при контакте пузырька газа со ртутью в 1 н. растворе Na_2SO_4 от потенциала ртутного электрода φ.

а покрыта тонкой пленкой раствора. Однако изменения поверхностного натяжения на этой границе меньше, чем на границе ртуть — электролит. Поэтому в первом приближении допустимо считать, что влияние поляризации на смачивание в рассматриваемых системах обусловлено только изменением поверхностного натяжения электропроводной подложки на границе с электролитом [117]. Следовательно, при катодной поляризации (при подаче на поверхность ртути отрицательного заряда) поверхностое натяжение $\sigma_{тж}$ должно уменьшаться. То же самое происходит и в случае анодной поляризации ртутного электрода. Таким образом, максимальный краевой угол должен образоваться в том случае, когда заряд поверхности электрода равен нулю. Зависимость краевого угла от потенциала в таких системах характеризуется кривой (рис. III. 10), которая по своей форме аналогична электрокапиллярной кривой.

Приведенные данные показывают, что с помощью электрической поляризации можно значительно улучшить смачивание поверхности металлов водой, причем можно осуществить инверсию смачивания — переход от несмачивания к смачиванию и обратно.

Влияние поляризации на смачивание водными растворами электролитов изучалось не только при контакте с ртутью, но и с рядом других металлов — цинком, серебром, галлием, платиной и др. [173, 174]. В большинстве систем максимум краевого угла достигается вблизи потенциала нулевого заряда металла — подложки.

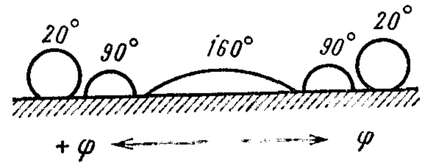
Аналогичные изменения краевого угла при изменении электрического потенциала поверхности электрода происходят и в тех случаях, когда вместо пузырька газа в контакте с металлом находится капля органической жидкости, а окружающей средой служит раствор электролита, т. е. в условиях избирательного смачивания (рис. III. 11) [171]. Если поляризовать поверхность металла с сидящей на ней каплей масла, форма капли постепенно меняется и при достаточно малых краевых углах капля может оторваться от поверхности электрода (напомним, что при избирательном смачивании краевые углы отсчитываются в сторону более полярной фазы, см. § I. 1). При сильной поляризации можно полностью очистить поверхность электрода от жировых загрязнений. Метод очистки металлов путем катодной поляризации в щелочных растворах (так называемое катодное обезжиривание) применяется для подготовки поверхности к электрохимическому нанесению ме-

таллических покрытий и для решения некоторых других технологических задач [171].

При контакте жидкого металла с твердым диэлектриком поверхностное натяжение на границе подложка — металл не зависит от потенциала, так как создаваемое поле экранируется слоем жидкого металла. В этих условиях от потенциала зависит только поверхностное натяжение жидкого металла на границе с электролитом [175]. В соответствии с ходом электрокапиллярной кривой, это поверхностное натяжение уменьшается по мере сдвига потенциала от точки нулевого заряда. Чем сильнее этот сдвиг, тем лучше поверхность диэлектрика смачивается жидким металлом. Например, при катодной поляризации значительно улучшается смачивание сульфидов свинца и олова жидким свинцом в расплавах солей NaCl и KCl (176]. Рассмотренный метод рекомендован для улучшения пропитки керамики жидкими металлами [175].

Другой важный случай — это контакт жидкого и твердого металлов в окружении электролита. В такой системе поверхностное натяжение на границе твердого тела со смачивающей жидкостью уже не зависит от потенциала этой поверхности. Поляризация может влиять на два других поверхностных натяжения — на границах твердый металл — электролит и жидкий металл — электролит. При изменении поляризации краевой угол будет изменяться в зависимости от взаимного расположения электрокапиллярных кривых металла подложки и жидкого металла (см. также § IV. 8). В системах, в которых потенциалы нулевого заряда различаются весьма сильно, наилучшее смачивание должно достигаться вблизи нулевой точки материала подложки. В системах жидкий металл — твердый металл использование электрокапиллярного эффекта позволяет улучшить технологию некоторых процессов, например нанесение легкоплавких покрытий на тугоплавкие металлы [175].

В неравновесных системах, в которых смачивание носит химический (необратимый) характер, поляризация может влиять на смачивание более сложным образом. Например, улучшение смачивания золота ртутью в среде дистиллированной воды при катодной поляризации ртути связано не только с уменьшением поверхностного натя-



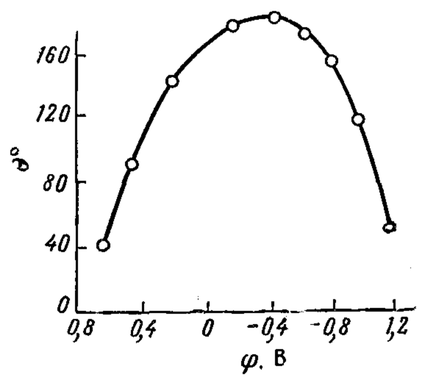


Рис. III. 11. Зависимость краевого угла θ при избирательном смачивании в системе капля толуола — 1 н. раствор Na_2SO_4 — ртуть от потенциала электрода φ; вверху — схема изменения формы капли.

жения ртути, но и с ускорением диффузии ртути в поверхностный слой золота [177]; диффузия, в свою очередь, вносит определенный вклад в выравнивание химических потенциалов в системе и тем самым в снижение межфазного поверхностного натяжения (см. § III. 2). Влияние диффузионных процессов в твердой фазе подтверждается, в частности, тем, что при контакте ртути с золотом смачивание происходит не мгновенно, а через некоторое время — около 5 мин при комнатной температуре. Наложение отрицательного потенциала сокращает этот период до нескольких секунд [177]. Таким образом, влияние поляризации можно сравнить с влиянием температуры (при химическом смачивании): при изменении обоих параметров имеется порог, при достижении которого смачивание резко улучшается.

При анализе влияния поляризации на смачивание необходимо также учитывать, что при определенных условиях могут произойти химические изменения на поверхности подложки. Например, при достаточно продолжительной катодной поляризации некоторых металлов (кадмия, цинка), покрытых естественной окисной пленкой, наблюдается резкий переход от ограниченного смачивания ртутью окисленной поверхности к полному смачиванию чистой металлической поверхности, которая образуется после восстановления окисной пленки [178, 179].

Рассмотрим влияние на смачивание некоторых других физических воздействий. После прохождения через магнитное поле с достаточно большой напряженностью вода значительно хуже смачивает многие твердые тела. Так, на гидрофобных материалах (парафин, каменный уголь, плексиглас) краевой угол натекания становится значительно больше, чем при контакте с обычной дистиллированной водой. Теплота смачивания при контакте с углем воды, прошедшей через магнитное поле, возрастает на 30%. Изменения смачивания, вызванные действием магнитного поля, нестабильны: они исчезают через некоторое время (от нескольких часов до нескольких суток) [180].

Причины влияния магнитного поля на смачивание твердых тел водой пока не выяснены, однако для практических целей этот прием в ряде случаев оказывается весьма полезным.

Сильное влияние на смачивание некоторых минералов оказывает γ-облучение. После предварительного облучения (в бетатроне с максимальной энергией квантов 22 мэВ) полированных минералов отмечалось значительное увеличение краевых углов капли глицерина:

Минерал	Шеелит	Гематит	Пиролюзит	Лимонит	Титаномагнетит	Малахит	Мартит
Краевые углы, градусы							
до облучения	20	28	35	39	44	49	50
после облучения (1000 рентген)	53	56	73	59	54	61	61

Существенное влияние при этом оказывают условия подготовки образцов. Приведенные данные получены на образцах, не защищенных от контакта с окружающим воздухом. Если же образцы полировались под слоем бензола и краевые углы глицерина определялись в условиях избирательного смачивания (также в контакте с бензолом), влияние γ-облучения сказывалось на краевых углах значительно меньше. Действие облучения зависит также от природы твердого тела. Так, на металлах краевые углы после облучения не изменялись [181].

ГЛАВА IV

РАСТЕКАНИЕ

Растеканием называется самопроизвольный процесс течения жидкости по твердой поверхности, который происходит за счет уменьшения свободной поверхностной энергии системы. При растекании (в условиях натекания) увеличивается поверхность раздела фаз твердое тело — жидкость. Напротив, при оттекании растекание приводит к уменьшению смоченной площади.

При анализе закономерностей растекания следует различать случаи ограниченного и полного смачивания. При ограниченном смачивании происходит постепенное изменение краевых углов от некоторого начального значения (при соприкосновении жидкости с твердым телом) до конечного значения, которое в пределе приближается к равновесному краевому углу θ_0. Краевые углы $\theta_д$, зависящие от времени t контакта твердого тела с жидкостью, называются динамическими краевыми углами. Скорость растекания (или скорость смачивания) в таких системах можно характеризовать производной $d\theta_д/dt$. При полном смачивании растекание удобнее характеризовать скоростью перемещения линии (периметра) смачивания по твердой поверхности или изменением смоченной площади.

Скорость растекания зависит от соотношения движущих сил и сил сопротивления.

Движущие силы определяются теми составляющими свободной энергии системы, которые уменьшаются при смачивании. Во всех случаях обязательно уменьшается свободная поверхностная энергия. Движущую силу растекания, возникающую вследствие уменьшения свободной поверхностной энергии, можно найти, пользуясь силовой трактовкой поверхностного натяжения (см. § I. 2).

Пусть жидкость растекается по гладкой однородной твердой поверхности и капля все время имеет форму сферического сегмента. Тогда движущая сила, отнесенная к единице длины периметра смачивания, равна: $\Delta\sigma = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) - \sigma_{жг}\cos\theta_д$. При ограниченном смачивании из уравнения Юнга (I. 4) $(\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) = \sigma_{жг}\cos\theta_0$. Отсюда движущая сила растекания при ограниченном смачивании гладкой однородной поверхности равна:

$$\Delta\sigma = \sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д) \qquad (IV.1)$$

При смачивании шероховатой поверхности в уравнение (IV. 1) вместо угла θ_0 нужно вводить равновесный краевой угол $\theta_ш$, определяемый уравнением (II. 6), а при смачивании неоднородных твердых тел — угол $\theta_г$ [см. уравнение (II. 8)].

При полном смачивании, после того как капля превратится в практически плоский жидкий слой, на гладкой твердой поверхности

$$\Delta\sigma = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}) \qquad (IV.2)$$

В ряде случаев значительный вклад в создание движущей силы растекания вносят и другие факторы — уменьшение потенциальной энергии капли при понижении ее центра тяжести, изменение поверхностных натяжений вследствие химических и физико-химических взаимодействий между веществами, которые участвуют в смачивании, и т. д.

В зависимости от природы движущих сил различают неравновесное и равновесное (квазистатическое) растекание [3].

При неравновесном растекании все три поверхностных натяжения на границах фаз не изменяются во время смачивания. Движущая сила определяется в основном уменьшением свободной поверхностной энергии системы при изменении площадей контакта между фазами. Краевые углы в каждый момент времени отличны от равновесного.

При равновесном (квазистатическом) растекании хотя бы одно из поверхностных натяжений не остается постоянным, а изменяется в результате какого-либо физико-химического процесса (адсорбции, растворения, химической реакции и т. д.). Если эти изменения происходят медленно, краевые углы в каждый данный момент времени будут квазиравновесными, т. е. их значения определяются термодинамическим уравнением Юнга (I. 4), в которое входят поверхностные натяжения на границах фаз в этот же момент.

Сопротивление процессу растекания можно разделить на две части: 1) сопротивление, которое сосредоточено непосредственно возле линии смачивания (кинетическое сопротивление), и 2) сопротивление в объеме растекающейся жидкости [182].

Режим растекания, скорость которого лимитируется сопротивлением возле линии смачивания, называется кинетическим. Если же скорость растекания определяется поступлением жидкости к линии смачивания, соответствующий режим можно было бы назвать диффузионным (по аналогии с терминологией химической кинетики). Однако в большинстве случаев течение жидкости к границе контакта трех фаз контролируется различными гидродинамическими факторами (вязкостью жидкости, силами инерции, ламинарностью или турбулентностью потока и т. д.). Поэтому режим растекания, лимитируемый силами сопротивления в объеме жидкости, целесообразнее называть гидродинамическим. В свою очередь, в зависимости от того, какой из гидродинамических фак-

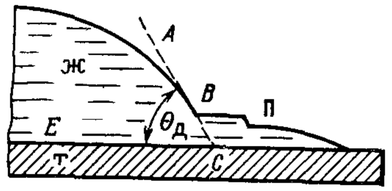


Рис. IV. 1. Первичный (П) и вторичный (В) слои при растекании жидкости (ж) по твердой поверхности (т).

торов является преобладающим, возможны различные формы этого режима: инерционное или вязкое растекание.

Кинетический режим реализуется на начальной стадии растекания, когда расстояние от места начального соприкосновения жидкости с твердой поверхностью до линии смачивания невелико. По мере увеличения смоченной поверхности возрастают силы сопротивления в объеме жидкости. Поэтому на более поздней стадии растекание обычно происходит в гидродинамическом режиме.

Во время растекания форма жидкого слоя может изменяться весьма сложным образом. Например, при контакте капель воды и различных полярных органических жидкостей со стеклом и сталью растекание происходит следующим образом [183—185]. Силы молекулярного притяжения, действующие со стороны твердого тела на жидкость, вытягивают из нижней части капли тонкий слой жидкости — слой П на рис. IV. 1. Толщина этого слоя не превышает радиуса действия сил молекулярного притяжения, поэтому слой П очень тонок и его свойства (поверхностное натяжение, вязкость) могут во многом отличаться от объемных свойств той же жидкости [19, 38, 186, 187]. Вслед за ведущим слоем П начинает перемещение более толстый (до нескольких мкм) слой В. Наконец, в движение вовлекается и вся масса капли. При достижении равновесия слой В исчезает: он сливается с основной каплей.

Динамические краевые углы $\theta_д$, которые измеряются экспериментально, — это в большинстве случаев углы между касательной к поверхности капли и твердой поверхностью (угол *ACE* на рис. IV. 1). Эти углы могут иметь различные значения, отличные от нуля, тогда как краевой угол вблизи линии смачивания может быть очень близок к нулю.

Течение тонкого слоя, опережающего основную массу жидкости, называется первичным растеканием, а сам слой — первичной пленкой. Течение основной массы жидкости, сопровождающееся постепенным изменением динамических краевых углов, называется вторичным растеканием, а образующийся при этом слой — вторичной пленкой [183—185].

Прямые измерения толщины жидкого слоя вблизи линии смачивания с помощью весьма чувствительных методов (интерференционной микроскопии и эллипсометрии) при контакте различных органических жидкостей (предельные и ароматические углеводороды, полимеры) с полированной нержавеющей сталью подтвердили наличие первичной и вторичной пленок [185].

Механизм образования первичного слоя ранее связывался только с переносом молекул жидкости через паровую фазу [183], однако с этих позиций нельзя объяснить некоторые экспериментальные наблюдения. Например, многие полярные и неполярные жидкости растекаются по свежему сколу слюды на воздухе, но не растекаются по ней в атмосфере насыщенных паров [188]. Поэтому наряду с переносом молекул через газ необходимо учитывать и поверхностную диффузию — диффузию молекул жидкости по поверхности твердого тела [185, 188—191].

§ 1. Кинетический режим

Кинетический режим обычно имеет место лишь на самой начальной, весьма непродолжительной стадии процесса растекания. При удалении периметра смачивания от центра капли возрастает сопротивление, связанное с транспортом жидкости, и кинетический режим сменяется гидродинамическим. Из-за кратковременности кинетического режима для его изучения необходимо применять высокоскоростную киносъемку (до нескольких тысяч кадров/с). Экспериментальное исследование кинетического режима представляет поэтому весьма сложную проблему.

Основные сведения о кинетическом режиме получены при контакте жидких металлов, шлаков, силикатов при высоких температурах с более тугоплавкими металлами, карбидами, окислами [192—199]. Кинетический режим длится в этих системах в среднем не более 10^{-3} с, иногда $\sim 10^{-2}$ с. Скорость растекания v постоянна

Таблица IV. 1. **Скорости растекания v и энергии активации E в кинетическом режиме**

Расплав	Твердый материал	Температура, °С	v, см/с	E, кДж/моль	Литература
Железо карбонильное	Al_2O_3	1550	92		
		1600	110	150	[196]
		1640	135		
		1680	170		
	MgO	1550	80		
		1640	145	150	
		1680	160		
Медь	Al_2O_3	1350	85		
		1420	110	100	[196]
		1480	145		
		1560	190		
Медь + 12% Ge	Керамика	1000	49		
	22ХС с покрытием Mo—Mn	1020	51	126	[198]
		1050	52		
Сталь 20ХН3А	Рэлит	1500	115		
	(79% W_3C	1550	130	105	[196]
	21% WC)	1580	160		
		1640	210		
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	Сталь трансформаторная	1040	26		
B_2O_3			7		
$Na_2O \cdot 2SiO_2$			2	—	[197]

и составляет десятки, а в некоторых случаях сотни см/с; с повышением температуры скорость растекания растет (табл. IV. 1).

С течением времени динамические краевые углы $\theta_д$ сильно уменьшаются [195, 196]:

Время контакта $t \cdot 10^4$, с . . .	0	3	6	9	12	15	20
Краевые углы $\theta_д$, градусы							
железо — Al_2O_3	180	160	145	134	128	125	120
сталь — Рэлит	180	140	110	98	88	75	70

В конце кинетического режима динамические краевые углы изменяются сравнительно мало, вместе с тем значительно уменьшается скорость перемещения линии смачивания dr/dt (рис. IV. 2).

Перечисленные особенности кинетического режима обусловлены следующими причинами. Для перехода частиц жидкости, находящихся в непосредственной близости от линии смачивания, из жидкой фазы на поверхность твердого тела (на границе с окружающей средой) необходимо преодолеть энергетический барьер [182]. Этот барьер тем выше, чем больше силы сцепления между частицами жидкости [189]. Если на частицы жидкости действует сила $f_{дв}$, направленная в сторону поверхности раздела твердое тело — среда, высота потенциального барьера снижается; в простейшем случае снижение барьера ΔE пропорционально силе $f_{дв}$. В результате увеличивается частота перескоков частиц жидкости на твердую поверхность. Отсюда следует, что скорость передвижения линии смачивания в новое положение (скорость растекания) $v = \alpha \exp(\beta f_{дв}/RT)$, где α — константа; $\beta = \Delta E/f_{дв}$; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура [182].

Кинетический режим заканчивается настолько быстро, что свойства контактирующих фаз и межфазные поверхностные натяжения практически не успевают измениться. Такое растекание можно рассматривать как неравновесное. Тогда движущая сила растекания определяется уравнением (IV. 1) при ограниченном смачивании и уравнением (IV. 2) при полном [1, 3, 186, 199—204]. В соответствии с термодинамикой необратимых процессов [205] скорость течения v пропорциональна движущей силе $f_{дв}$. Тогда скорость растекания в кинетическом режиме (при ограниченном смачивании) $v = A\sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)$, где A — коэффициент пропорциональности, определяемый по скорости растекания капли в начальный момент контакта, когда $\theta_д \approx 180°$ [199].

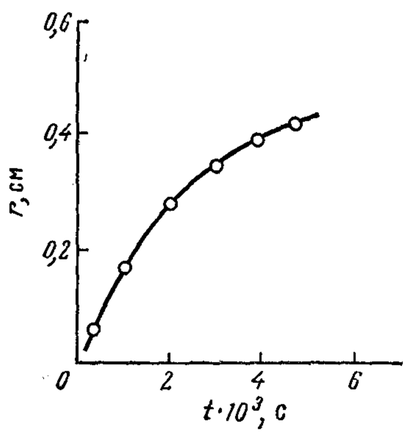


Рис. IV. 2. Зависимость радиуса смоченной площади r от времени t при растекании.

Рассмотренные положения удовлетворительно согласуются с данными высокоскоростной киносъемки растекания капель свинцово-оловянистых припоев, олова, цинка по железу в атмосфере водорода [199].

Для расчета скорости перемещения линии смачивания в кинетическом режиме развита модель [206], основанная на теории абсолютных скоростей реакций. Вблизи линии смачивания происходят два противоположно направленных процесса переноса молекул жидкости по твердой поверхности. Прямой поток переносит молекулы жидкой фазы на поверхность раздела твердое тело — окружающая среда; здесь они адсорбируются на активных центрах твердой поверхности. Обратный поток состоит из десорбированных молекул, возвращаемых обратно в жидкую фазу. Интенсивность каждого потока определяется энергией активации соответствующего процесса, а средняя скорость перемещения линии смачивания v определяется разностью прямого и обратного потоков.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций (см., например, [207]) прямой поток $I_{пр}$ (число молекул жидкости, переносимых в единицу времени через единицу длины линии смачивания из жидкости на поверхность твердое тело — среда) равен: $I_{пр} = (kT/h)(A^*/A_{пр})\exp(-E_{пр}/kT)$, а обратный поток $I_{обр} = (kT/h)(A^*/A_{обр})\exp(-E_{обр}/kT)$. Здесь k и h — постоянные Больцмана и Планка; $A_{пр}$, $A_{обр}$, A^* — энергии по Гельмгольцу (в расчете на молекулу) жидкой фазы, адсорбционного слоя на поверхности твердого тела и промежуточного (активированного) состояния; $E_{пр}$ и $E_{обр}$ — активационные энергии прямого и обратного переходов. При равновесии системы $I_{пр} = I_{обр}$, отсюда $A_{обр}/A_{пр} = \exp(E_{обр} - E_{пр})/kT$.

В неравновесном состоянии системы, когда $\theta_д > \theta_0$ (θ_0 — равновесный краевой угол), прямой поток больше обратного. Это связано с тем, что при уменьшении краевого угла от $\theta_д$ до θ_0 удельная свободная поверхностная энергия системы уменьшается: $\Delta E = \Delta F_{пв} = \sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)$ (в расчете на единицу площади контакта жидкости с твердым телом). Пусть Δn — число молекул жидкости, которое содержится в насыщенном адсорбционном слое на единице поверхности твердое тело — газ (Δn — число центров адсорбции), δE — уменьшение свободной поверхностной энергии при переходе одной молекулы из жидкости на твердую поверхность. Тогда $\Delta E = \Delta n\,\delta E$. Отсюда результирующий поток:

$$I_р = (kT/h)\{(A^*/A_{пр})\exp[(\Delta E - \Delta n E_{пр})/\Delta nkT] - (A^*/A_{обр})\exp[(-\Delta E - \Delta n E_{обр}/\Delta nkT]\} = I_{пр}\exp(\Delta E/\Delta nkT) - I_{обр}\exp(-\Delta E/\Delta nkT) \quad (IV.\ 3)$$

Поскольку $I_{пр} = I_{обр} = I$ и $\Delta E = \sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)$

$$I_р = 2I\,\mathrm{sh}[(\sigma_{жг}/\Delta nkT)(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)] \quad (IV.\ 4)$$

где sh — символ гиперболического синуса.

Величина $I_р$ представляет число молекул, которое в итоге ушло из жидкой фазы на поверхность твердое тело — среда в единицу

времени через единицу длины линии смачивания. Пусть λ — среднее расстояние между центрами адсорбции. Тогда скорость перемещения линии смачивания $v = I\lambda$ или

$$v = 2I\lambda \operatorname{sh}[(\sigma_{жг}/\Delta nkT)(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)] \qquad (IV.5)$$

Для проверки данной теории особый интерес представляют два предельных случая.

В области высоких температур при $kT \gg \sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)/\Delta n$ уравнение (IV. 5) преобразуется к виду:

$$v = 2I\lambda(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)/\Delta nkT \qquad (IV.6)$$

Линейная зависимость $v \infty (\cos\theta_0 - \cos\theta_д)$ наблюдалась, например, при растекании свинцово-оловянистых припоев, олова и цинка по железу в атмосфере водорода на начальной стадии смачивания (в интервале времени менее 0,01 с) [199].

Поскольку $I = I_{пр}$, уравнение (IV. 6) можно преобразовать к виду

$$v = 2(A^*/A_{пр})[\lambda(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)/\Delta n]\exp(-E_{пр}/kT) \qquad (IV.7)$$

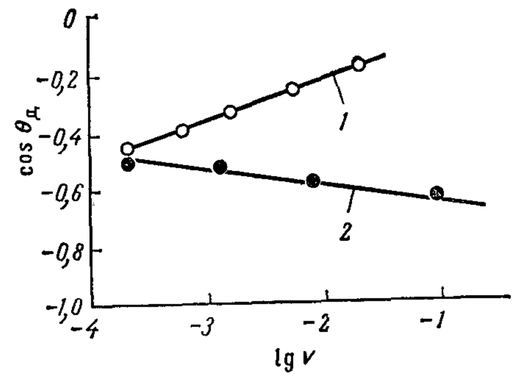
Отсюда следует, что с повышением температуры скорость растекания возрастает, что согласуется с экспериментальными данными (см. табл. IV. 1).

Другой предельный случай реализуется при невысоких температурах, когда $kT \ll \sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)/\Delta n$. При этом условии

$$v = I\lambda\exp[(\sigma_{жг}/\Delta nkT)(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)] \qquad (IV.8)$$

Удобный метод проверки уравнений (IV. 6) и (IV. 8) заключается в том, что течение смачивающей жидкости по твердой поверхности вызывается действием внешней силы. Например, изменяя разность давлений на концах капиллярной трубки, можно в широких пределах вырьировать скорость перемещения линии смачивания [20, 65, 206, 208, 209]. Другой способ состоит в измерении динамических краевых углов при различных скоростях погружения тонкой проволоки в жидкость [184]. Такие эксперименты проводились на большом числе систем в условиях избирательного смачивания и на границе твердое тело — жидкость — воздух с жидкостями, имеющими низкое поверхностное натяжение (вода, органические жидкости), в контакте с различными металлами, стеклом, полимерами. Во многих системах происходило полное смачивание; в других имело место ограниченное смачивание ($\theta_0 < 90°$).

Во всех случаях при малых скоростях растекания (менее 1 см/с) уравнение (IV. 8) выполняется весьма удовлетворительно (рис. IV. 3 и рис. IV. 4). При более высоких скоростях зависимость $(\cos\theta_д - \cos\theta_0) = f(\lg v)$ остается линейной, но угол наклона резко возрастает. Излом прямых рис. IV. 4 указывает на переход к другому механизму растекания. Предполагается, что при этих скоростях на твердой поверхности появляется тонкий слой жидкости, опережающий основной фронт; при этом $\operatorname{tg}\theta_д =$



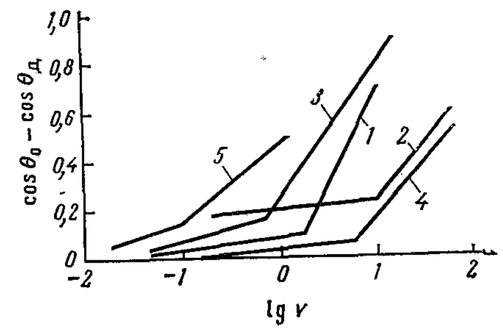


Рис. IV. 3. Зависимость динамических краевых углов $\theta_д$ от скорости вытеснения v (в см/с) воды — бензолом (*1*) и бензола — водой (*2*) в стеклянной трубке радиусом 0,2 мм; на стекле адсорбирован слой триметилхлорсилоксана.

Рис. IV. 4. Зависимость динамических краевых углов $\theta_д$ от скорости перемещения линии смачивания v (в см/с) при погружении твердых тел в жидкость при различных равновесных краевых углах θ_0:

1 — гексадекан — нержавеющая сталь (θ_0 — 0°); *2* — гексан — полиметилметакрилат (θ_0 — 0°); *3* — α-бромнафталин — найлон (θ_0 — 16°); *4* — октан — тефлон (θ_0 — 26°); *5* — диэтилгексилсебацат — тефлон (θ_0 — 61°).

$= 3{,}4(v\eta/\sigma_{жг})$, где η — вязкость жидкости [210]. Дальнейшие исследования показали, что более общим является соотношение $\operatorname{tg}\theta_д = a(v\eta/\sigma_{жг})^b$, где a и b — константы системы [184]. При течении глицерина в заранее смоченных кварцевых капиллярах найдена зависимость $\operatorname{tg}\theta_д = 0{,}35(v\eta r/\sigma_{жг}h)^{1/2}$, где r — радиус капилляра, h — толщина опережающей пленки [20].

§ 2. Инерционный режим

Инерционный режим растекания наступает после кинетического режима, когда сопротивление растеканию определяется в основном силами инерции, действующими в объеме жидкости. Инерционный режим представляет одну из форм гидродинамического режима растекания.

Основные сведения о растекании жидкостей в инерционном режиме получены при исследовании контакта жидких металлов, шлаков, расплавленных силикатов (эмалей) с тугоплавкими металлами, окислами, карбидами, полупроводниками [183, 192—199, 211—213]. Удобный метод экспериментального изучения инерционного (а также кинетического) режима заключается в том, что капля жидкости помещается на горизонтальную пластину; далее сверху к вершине капли подводится горизонтально расположенная пластина из изучаемого твердого материала. С помощью профильной киносъемки (сбоку) определяют форму капли в различные моменты времени и размеры смоченной площади на верхней пластине. Такая методика стандартизует начальный момент контакта (краевой угол близок к 180°); вместе с тем, меняя размеры капли,

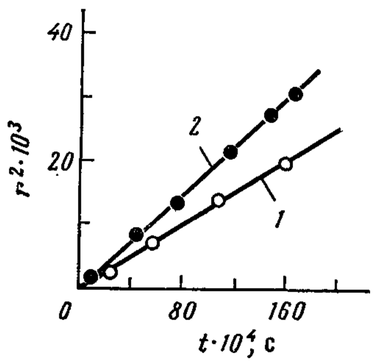


Рис. IV. 5. Зависимость радиуса смоченной площади r (в см) от времени t при растекании жидкой меди по железу, окисленному (*1*) и неокисленному (*2*).

легко варьировать радиус кривизны поверхности жидкости в точке начального контакта.

Экспериментальные исследования показали, что при растекании жидкости в инерционном режиме в движение вовлекается не весь объем капли, а только тонкий слой примерно постоянной толщины (слой В на рис. IV. 1) [193, 194, 214]. При перетекании жидкости на верхнюю пластину капля испытывает колебания [211, 212]. Для инерционного режима характерны также большие числа Рейнольдса, например при растекании меди по железу они составляют 400—800 [211]. Обычно инерционный режим длится не долго — доли секунды [192—198].

В инерционном режиме скорость растекания постепенно уменьшается. В большинстве систем кинетика смачивания характеризуется соотношением $r^2 = At$, где r — радиус смоченной площади; A — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств контактирующих веществ и температуры; t — время после соприкосновения капли с исследуемой твердой поверхностью (рис. IV. 5). Поскольку линейная скорость перемещения периметра смачивания непостоянна, растекание в инерционном режиме удобнее характеризовать величиной $w = d(\pi r^2)/dt$, которая имеет смысл скорости смачивания единицы площади твердого тела и может быть названа скоростью покрытия [192—194]. При постоянных условиях (температура, размер капли и т. п.) скорость покрытия имеет постоянное значение для данной системы ($w = \pi A$). Линейная скорость растекания в инерционном режиме $v = w/2\pi r$. Отсюда следует, что переход от кинетического режима к инерционному происходит при условии $v_к < w/2\pi r$, где $v_к$ — скорость растекания в кинетическом режиме [214].

Скорость покрытия w возрастает с увеличением кривизны капли R и с уменьшением вязкости жидкости η (табл. IV. 2).

С повышением температуры скорость покрытия возрастает [198, 212]. Например, при контакте жидкого сплава меди (с примесью 12% германия) с металлизированной керамикой $w = 17$ и 25 см²/с соответственно при 1000 и 1050 °С [198]. Скорость растекания в инерционном режиме тем выше, чем больше коэффициент растекания $S = W_А - 2\sigma_{жг}$, где $W_А$ — работа адгезии (см. § I. 1). Скорость растекания расплавов, не насыщенных предварительно веществом твердой фазы, значительно выше, чем при растекании расплавов равновесного состава (например, при контакте жидкого олова и оловогерманиевых расплавов с германием [212]).

Теоретическое описание обеих форм гидродинамического режима растекания (инерционного и вязкого) основано на анализе

общей системы уравнений движения вязкой несжимаемой жидкости — уравнений Навье — Стокса и неразрывности (см. § IV. 3). В общем случае эта задача весьма сложна в математическом отношении [215], однако при течении тонкого слоя можно сделать существенные упрощения [216]. При инерционном режиме растекания гидродинамическое сопротивление обусловлено только силой инерции $f_{ин} \approx \rho v^2 V/r$ [193, 194], где ρ — плотность жидкости; $V \approx r^2/h$ — объем вовлекаемого в движение слоя жидкости толщиной $h \approx r^2/R$; R — радиус кривизны капли в начальный момент контакта с твердой поверхностью [217]. Приравнивая движущую силу растекания $2\pi r \Delta\sigma$ силе инерции $f_{ин}$, получим [193, 194]:

$$r^2 \approx (\Delta\sigma R/\rho)^{1/2}\, t \qquad \text{(IV. 9)}$$

Это уравнение удовлетворительно описывает многие экспериментальные зависимости. Например, при растекании шлаков $r^2 \backsim R^{0,6}$, а скорости покрытия w, рассчитанные по уравнению (IV. 9), согласуются по порядку величины с экспериментальными значениями [193, 194, 197].

Следует отметить, что соотношение вида $r^2 \backsim t$ может описывать не только инерционный режим растекания, но и некоторые случаи вязкого течения. Поэтому для выяснения механизма течения нужно учитывать и другие особенности. Для инерционного режима характерна кратковременность (доли секунды), тогда как вязкое растекание продолжается обычно значительно дольше. Особенно важно в этом плане влияние вязкости. В инерционном режиме вязкость жидкости, в соответствии с уравнением (IV. 9), не влияет на скорость смачивания. Действительно, данные табл. IV. 2

Таблица IV. 2. **Скорость покрытия w при растекании расплавов шлаков по оксидным пластинам при 1050 °С [194] и боросиликатов при 1040 °С [197]**

Расплав	Пластины	R, см	η, П	w, см²/с
CaF_2	Al_2O_3	0,29	0,05	35
CaF_2 (70%) +	Al_2O_3	0,29	0,2	32
+ Al_2O_3 (30%)		0,78		60
		5,6		188
	MgO	0,29		27
		0,78		46
		5,6		180
	SiO_2	0,29		19
		0,78		32
		6,45		96
	TiO_2	0,29		26
		3,2		103
		5,6		128
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	Сталь трансформаторная	0,45	4,5	30,2
$Na_2O \cdot 3B_2O_3$		0,45	9,5	27,6

показывают, что возрастание вязкости приводит лишь к незначительному уменьшению скорости покрытия. Напротив, при растекании весьма вязких жидкостей, например шлаков и боросиликатов с вязкостью свыше 10 П, скорость покрытия уменьшается обратно пропорционально вязкости [193, 194, 197].

§ 3. Вязкий режим

Вязкий режим представляет вторую форму гидродинамического режима растекания, которая сменяет инерционный режим. Основная сила сопротивления при растекании в этом режиме — сила вязкого (внутреннего) трения в объеме жидкости.

Растекание в вязком режиме может происходить как при ограниченном, так и при полном смачивании. При растекании маловязких жидкостей закономерности вязкого режима проявляются наиболее отчетливо при полном смачивании, когда капля растекается по твердой поверхности в виде тонкой пленки и смоченная площадь значительно превышает начальную поверхность капли.

Полное смачивание наблюдается во многих системах: при контакте жидких металлов с твердыми металлами [218—222], графитом [136, 202, 213, 223] и тугоплавкими окислами [195, 196], жидких шлаков с неметаллическими материалами [192, 214], оксидных расплавов с формовочными материалами [224], органических кислот с полупроводниками [225], воды с золотом (при тщательной очистке от гидрофобизующих загрязнений) [226, 227], жидкого водорода с нержавеющей сталью, титаном, тефлоном [228], полярных жидкостей с платиной [229], жидкого золота с переходными металлами в глубоком вакууме $\sim 10^{-8}$ Н/м^2 [230], различных смазочных масел с полимерами, металлами, корундом [231, 232], предельных и ароматических углеводородов с нержавеющей сталью [185] и т. д.

Закономерности растекания при полном смачивании выявляются весьма отчетливо при контакте ртути с цинком, свинцом, оловом и некоторыми другими металлами, с поверхности которых соответствующим реактивом удалена окисная пленка [203, 220, 230—238]. Удобным методом удаления окисной пленки является также катодная поляризация твердого металла [178, 239, 240].

Небольшая (несколько мг) капля ртути за доли секунды расплывается в блестящую «лужицу», которая постепенно растет и через несколько минут приобретает вид светлого пятна. На цинке капля 1 мг растекается примерно 30 мин (при комнатной температуре); в конечном итоге смачивается круг радиусом 17—18 мм.

На некоторых металлах (свинец, олово, кадмий) рассмотренная картина растекания ртути наблюдается и на гладкой (полированной), и на шероховатой поверхностях [238]. На золоте и цинке полное смачивание имеет место только на достаточно шероховатой поверхности [241, 242], а на гладкой поверхности капля ртути образует конечный краевой угол. Далее ртуть может рас-

пространяться вокруг капли, образуя своеобразное матовое пятно на поверхности твердого металла. Распространение жидкого металла лимитируется при этом не вязким сопротивлением, а другими факторами (см. § IV.6).

Влияние микрорельефа связано с тем, что фактическая площадь шероховатой поверхности больше площади идеально гладкого твердого тела (см. § II.2). Поэтому термодинамическое условие полного смачивания твердой поверхности имеет вид:

$$K \cos \theta_0 > 1 \qquad \text{(IV.10)}$$

где K — коэффициент шероховатости; θ_0 — краевой угол на гладкой поверхности.

Шероховатая поверхность представляет совокупность микрогребешков и микровпадин [75, 77], поэтому жидкость может растекаться вдоль канавок с углом при вершине $\varphi < 180° - 2\theta_0$ [21, 220], что наблюдалось, например, при контакте ртути с цинком [220] и свинцом [237], некоторых органических жидкостей с нержавеющей сталью [185], силиконового масла с алюминием [243].

Анализ типичной зависимости радиуса смоченной площади r от времени t при растекании капли ртути по твердому металлу (рис. IV.6) позволяет выделить три участка кинетической кривой $r = f(t)$. На первом самом кратковременном участке I $r \propto t^{0,5}$; этот участок соответствует инерционному режиму (см. § IV.2). На наиболее продолжительной стадии II $r = A_2 t^{0,25}$. Коэффициент пропорциональности A_2 растет с увеличением массы капли m: $A_2 \propto m^{0,25}$. На заключительной стадии III скорость растекания быстро уменьшается вследствие диффузии ртути в твердый металл (см. § IV.4), причем почти до полной остановки процесса $r \propto t^{0,12}$. При изменении температуры в интервале 0—90 °С скорость растекания

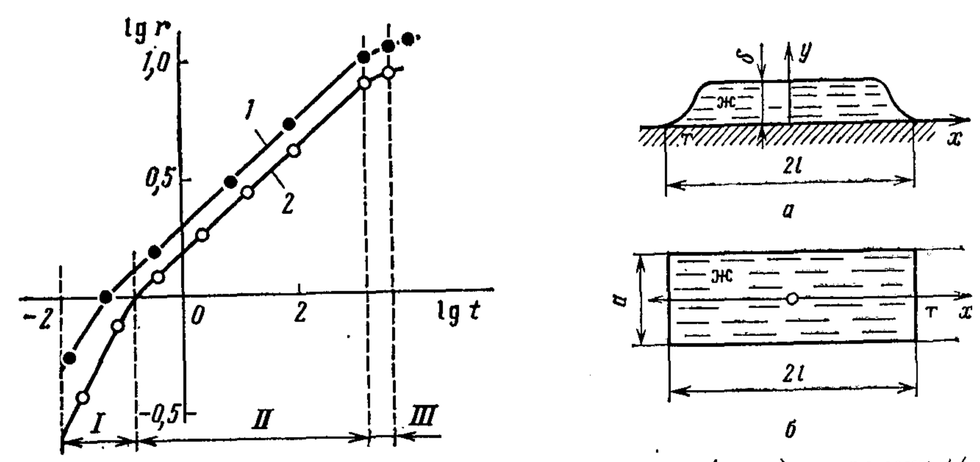


Рис. IV.6. Зависимость радиуса смоченной площади r (в мм) от времени t (в с) при растекании капли ртути 2 мг по цинку (*1*) и свинцу (*2*) при 20 °С.
Пунктиром отмечены границы стадий растекания.

Рис. IV.7. Схема к расчету скорости одномерного (по узкой полосе) растекания тонкого слоя жидкости (ж) на твердой поверхности (т):
а — вид сбоку; *б* — вид сверху.

ртути на основной стадии почти не изменяется, но сильно уменьшается конечный радиус ртутного пятна (при одинаковой массе капли) [220—222, 235, 236].

Теоретическое описание вязкого режима растекания в условиях полного смачивания основано на анализе общей системы гидродинамических уравнений движения жидкости по горизонтальной твердой поверхности. Вначале рассмотрим не двухмерное растекание капли (растекание по кругу), а одномерное растекание — по узкой прямолинейной полосе с постоянной шириной a (рис. IV.7). Для экспериментального изучения одномерного (линейного) растекания вся поверхность твердого тела за исключением самой полосы покрывается пленкой, которая препятствует смачиванию данной жидкостью [203, 233].

В соответствии с [244] систему уравнений, описывающих линейное течение вязкой несжимаемой жидкости по прямолинейной полосе, можно записать в виде [216]:

$$\begin{aligned} &\partial u/\partial t + u\,(\partial u/\partial x) + v\,(\partial u/\partial y) = \\ &= -(1/\rho)\,(\partial p/\partial x) + (\eta/\rho)\,(\partial^2 u/\partial y^2) + (1/\rho)\,\Sigma f_x \\ &\partial p/\partial y = 0 \\ &\partial u/\partial x + \partial v/\partial y = 0 \end{aligned} \qquad \text{(IV. 11)}$$

где u и v — компоненты скорости вдоль и перпендикулярно поверхности твердого тела; p — давление; η и ρ — вязкость и плотность жидкости; f_x — внешняя сила, действующая на единицу объема жидкости в направлении ее течения (вдоль оси x); t — время.

Система уравнений (IV. 11) справедлива, если слой жидкости достаточно тонок, т. е. его толщина $\delta \ll l$ (l — расстояние от центра до границы жидкой фазы); при полном смачивании это условие заведомо выполняется. Первое уравнение в системе (IV. 11) является следствием закона сохранения энергии, третье уравнение следует из условия непрерывности потока.

Применительно к растеканию капли в условиях полного смачивания систему уравнений (IV. 11) можно существенно упростить. Прежде всего благодаря малой толщине слоя можно пренебречь производными компонент скорости в направлении течения жидкости и учитывать только производные компонент скорости, взятые по направлению y (поперек слоя). Далее, из первого уравнения системы (IV. 11) следует, что, начиная с момента времени $t \gg \rho\delta^2/\eta$, можно пренебречь локальной производной скорости по времени $\partial u/\partial t$ по сравнению с членом $(\eta/\rho)\,(\partial^2 u/\partial t^2)$, который учитывает вязкое трение в жидкости. При $\partial u/\partial t = 0$ растекание можно рассматривать как квазистационарный процесс. Поскольку при линейном растекании толщина слоя $\delta = m/2al\rho$ (m — масса жидкости), условие квазистационарности можно записать в виде: $t \gg Q^2/\eta\rho$, где $Q(t) = m/2la$ — плотность покрытия. Наконец, скорость растекания u постепенно убывает, и когда она станет достаточно мала ($u \ll \eta l/\rho\delta^2$), можно пренебречь влиянием сил

инерции. Поскольку число Рейнольдса $\mathrm{Re} = u\rho\delta/\eta$, отсюда следует, что инерционным сопротивлением можно пренебречь при $\mathrm{Re} \ll l/\delta$. Для расчета силы вязкого трения по уравнению Ньютона должно также выполняться условие ламинарности $\mathrm{Re} < 30$ или, что то же, скорость растекания $u < 30\eta/Q$ [216].

Из термодинамики необратимых процессов следует [245], что при квазистационарном течении внешняя сила f_x, действующая на единицу объема слоя, равна: $f_x = -\partial F/\partial x$, где $F = F_{\text{пв}} + F_i$ — свободная энергия системы; $F_{\text{пв}}$ — свободная поверхностная энергия; F_i — другие компоненты свободной энергии, связанные с влиянием силы тяжести и других внешних факторов. Будем учитывать только изменение свободной поверхностной энергии. Тогда движущая сила растекания $\Delta\sigma$ определяется уравнением (IV. 2). В общем случае при полном смачивании шероховатой твердой поверхности $\Delta\sigma = K(\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) - \sigma_{\text{жг}}$.

Избыточное внешнее давление в системе отсутствует, а капиллярное давление мало, так как поверхность жидкости имеет весьма малую кривизну. Поэтому можно пренебречь слагаемым, которое учитывает градиент давления $\partial p/\partial x$.

С учетом перечисленных упрощений уравнение движения жидкости принимает вид:

$$(2\,\Delta\sigma a/m) + (\eta/\rho)\,(\partial^2 u/\partial y^2) = 0 \qquad \text{(IV. 12)}$$

Граничные условия: на свободной поверхности жидкости (при $y = \delta$) $\partial u/\partial y = 0$, а на границе жидкость — твердое тело (при $y = 0$) скорость перемещения $u = 0$.

Весьма важное допущение, которое принимается в дальнейших расчетах, заключается в том, что все физико-химические параметры, входящие в уравнение (IV. 12) (вязкость и плотность жидкости, движущая сила растекания), а также масса жидкости не изменяются во время растекания. Во многих случаях это допущение не выполняется из-за взаимодействия между твердой и жидкой фазами. Закономерности растекания с учетом осложняющего влияния этих процессов рассматриваются в § IV. 4.

При неизменных физико-химических свойствах системы и массы жидкости из уравнения (IV. 12) после интегрирования находим скорость перемещения линии смачивания:

$$u = (dx/dt) = (\Delta\sigma a\rho/m\eta)\,\delta^2 \qquad \text{(IV. 13)}$$

Отсюда получаем уравнение кинетики линейного растекания:

$$x = {}^3/_4\,(\Delta\sigma m/\eta\rho a)^{1/3} t^{1/3} = A_1 t^{1/3} \qquad \text{(IV. 14)}$$

Индекс «1» характеризует одномерный (линейный) случай растекания; для двухмерного (кругового) случая ниже используется индекс «2».

Перейдем к анализу двухмерного растекания капли, когда смоченная площадь представляет круг. Система уравнений дви-

жения записывается в этом случае в цилиндрических координатах и имеет вид [216]:

$$(\partial v_r/\partial t) + v_r\,(\partial v_r/\partial r) + (v_\varphi/r)\,(\partial v_r/\partial \varphi) + v_z\,(\partial v_r/\partial z) - (v_\varphi^2/r) =$$
$$= -(1/\rho)\,(\partial p/\partial r) + (\eta/\rho)\,(\partial^2 v_r/\partial z^2) + (1/\rho)\,\Sigma f_r$$
$$(\partial v_r/\partial r) + (v_r/r) + (1/r^2)\,(\partial v_\varphi/\partial \varphi) + (\partial v_z/\partial z) = 0$$
$$\partial p/\partial \varphi = 0 \quad \partial p/\partial z = 0 \qquad \text{(IV. 15)}$$

где r, φ, z — радиальная, угловая и осевая (перпендикулярно твердой поверхности) координаты; v_r, v_φ, v_z — компоненты скорости течения в направлении этих координат.

Основные допущения и метод решения двухмерной задачи остаются такими же, как и для одномерной. Необходимо лишь учесть, что толщина слоя z быстрее убывает с увеличением расстояния от периметра смачивания до центра ($z = m/\rho\pi r^2$). Кроме того, наличие угловых компонент скорости (т. е. в кольцевом направлении) приводит к увеличению силы трения в слое жидкости в $\varkappa$ раз. Точный расчет поправочного коэффициента $\varkappa$ не проведен, приближенная оценка дает $\varkappa \approx 10$. С учетом этих дополнений и перечисленных выше допущений уравнение движения преобразуется к виду:

$$(\varkappa\eta/\rho)\,(\partial^2 v_r/\partial z^2) + (2\pi r\Delta\sigma/m) = 0 \qquad \text{(IV. 16)}$$

Отсюда после интегрирования получим уравнение кинетики двухмерного растекания при полном смачивании [203, 217, 220—222]:

$$r = (4\,\Delta\sigma m/\varkappa\pi\eta\rho)^{1/4}\,t^{1/4} = A_2 t^{1/4} \qquad \text{(IV. 17)}$$

Уравнения (IV. 14) и (IV. 17) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными при исследовании вязкого режима растекания во многих системах: жидкие металлы — твердые металлы [219—222, 246]; жидкие металлы — графит [213, 223]; органические жидкости — полупроводники [225] и т. д. В качестве примеров ниже сопоставлены экспериментальные и расчетные значения показателей степени n_1 и n_2 при времени t и показателей степени s_1 и s_2 при массе капли m, полученные при растекании капель ртути по цинку (индексы «1» и «2» относятся к растеканию по полосе шириной 1 мм и по кругу):

	При времени t		При массе m	
Показатель степени:	n_1	n_2	s_1	s_2
теория	$^1/_3$	$^1/_4$	$^1/_3$	$^1/_4$
эксперимент	0,30	0,27	0,32	0,26

Для расчета коэффициентов A_1 и A_2 [см. уравнения (IV. 14) и (IV. 17)] нужно знать движущую силу растекания $\Delta\sigma$. Непосредственный расчет величины $\Delta\sigma$ по уравнению (IV. 2) обычно невозможен, так как в большинстве случаев неизвестны поверхностные натяжения твердого тела на границе с окружающей средой $\sigma_{тг}$ и жидкостью $\sigma_{тж}$. Достаточно простой косвенный метод определения движущей силы заключается в измерении высоты и скорости

подъема жидкости по поверхности вертикально установленной пластины. Подъем жидкости прекратится на высоте H_0, когда вес жидкой пленки $\rho\delta H_0 bg$ уравновесит движущую силу растекания $\Delta\sigma$ (b — ширина пластины; δ — средняя толщина пленки; g — ускорение свободного падения). Вместе с тем скорость подъема dH/dt зависит от тех же двух величин ($\Delta\sigma$ и δ). Поэтому, определив экспериментально высоту подъема H_0 и зависимость высоты подъема от времени $H = f(t)$, можно найти движущую силу растекания [247].

Зная движущую силу $\Delta\sigma$, можно рассчитать скорость растекания в вязком режиме. Расчетные значения в ряде случаев удовлетворительно согласуются с экспериментальными, например при растекании небольших капель ртути по цинку и свинцу при комнатной температуре:

	Цинк		Свинец	
Твердый металл	Цинк		Свинец	
m, мг	5	10	5	10
A_2, см/с$^{1/4}$:				
теория	0,30	0,35	0,21	0,25
эксперимент	0,23	0,27	0,20	0,25

Таким образом, уравнение (IV. 17) удовлетворительно описывает кинетику вязкого режима растекания при полном смачивании. Оно объясняет также, почему температура мало влияет на скорость растекания: энергия активации вязкого течения ртути невелика (около 2,5 кДж/моль [248]), поэтому вязкость ртути мало изменяется при повышении или понижении температуры. Остальные параметры, входящие в (IV. 17), зависят от температуры еще слабее.

Уравнения (IV. 14) и (IV. 17) применимы в тех случаях, когда движущая сила растекания $\Delta\sigma$ обусловлена только уменьшением свободной поверхностной энергии. При растекании больших капель необходимо учитывать уменьшение потенциальной энергии $F_{пт}$, которое происходит при понижении центра тяжести слоя по мере увеличения смоченной площади. При полном смачивании толщина жидкой пленки h одинакова практически в пределах всей смоченной площади, поэтому $F_{пт} = mgh/2$. Движущая сила растекания, обусловленная уменьшением потенциальной энергии, равна $f'_{дв} = -(\partial F_{пт}/\partial r)$. Поскольку $h = m/\rho\pi r^2$, $f'_{дв} = m^2 g/\rho\pi r^3$. Эта сила является основной движущей силой растекания при условии $f'_{дв} \gg 2\pi r\,\Delta\sigma$. Это неравенство выполняется при достаточно большой толщине слоя: $h \gg (2\Delta\sigma\rho/g)^{1/2}$. С помощью рассмотренной выше схемы можно показать, что вязкий режим растекания, происходящего под действием силы $f'_{дв}$ (за счет уменьшения потенциальной энергии жидкой пленки), описывается уравнением [216]:

$$r = (4m^3 g/\pi^3\rho^2\eta)^{1/8}\,t^{1/8} \qquad \text{(IV. 18)}$$

Наряду с рассмотренными выше методами для описания кинетики смачивания используется теория размерностей. Такой под-

ход особенно удобен для анализа смачивания вертикально расположенных пластин (стенок), соприкасающихся с большим объемом смачивающей жидкости. В начальный момент касания пластины к поверхности жидкости краевой угол равен 90°. Далее в процессе перемещения линии смачивания и формирования мениска динамические краевые углы $\theta_д$ постепенно приближаются к равновесному значению θ_0. Длительность установления равновесия характеризуется временем (периодом) релаксации τ. Экспериментальные исследования показали, что $\tau = f(\rho, \eta, g, \sigma_{жг}, \sigma_{тж}, \sigma^а_{тг})$, где $\sigma^а_{тг}$ — поверхностное натяжение на границах раздела фаз с учетом адсорбции насыщенных паров жидкости на твердой поверхности. На основе теории размерностей выведено критериальное уравнение, описывающее кинетику ограниченного смачивания при контакте жидкости с вертикально расположенной пластиной [249]:

$$(\sigma_{жг}/\rho g^3\tau^4) = K(\rho\sigma^3_{жг}/g\eta^4)^n[(\sigma^а_{тг} - \sigma_{тж})/\sigma_{жг}]^m \qquad (IV.19)$$

Константы K, n и m определяются экспериментально.

При полном смачивании уравнение (IV.19) преобразуется к виду:

$$\sigma_{жг}/\rho g^3\tau^4 = K(\rho\sigma^3_{жг}/g\eta^4)^n \qquad (IV.20)$$

Для практического применения уравнений (IV.19) и (IV.20) разработан метод непрерывного измерения силы $f = \sigma_{жг}L\cos\theta_д$, которая действует на вертикально подвешенную пластину со стороны жидкости (L — периметр пластины). Эта сила изменяется по закону $f = \sigma_{жг}L\cos\theta_0[1 - \exp(-kt)]$, где t — время, k — параметр, имеющий смысл константы скорости смачивания. Экспериментально найдено, что при смачивании пластины водой, ацетоном, органическими спиртами и кислотами $K = 2{,}3\cdot10^{-6}$, $n = 0{,}3$, $m = 4{,}7$ [249].

§ 4. Влияние взаимодействий жидкости с твердым телом

Одновременно с растеканием могут идти и другие физико-химические процессы — испарение жидкости, адсорбция молекул жидкости на твердой поверхности за пределами смоченной области, растворение твердого тела в жидкости, проникновение жидкости в объем твердого тела по различным микроскопическим дефектам, а также за счет диффузии в решетку, химические реакции между фазами и т. д. Эти процессы могут сильно изменять параметры, от которых зависит скорость растекания: поверхностные натяжения на границе жидкости с твердым телом и с окружающей средой, вязкость и объем жидкости.

Диффузия жидкости в твердое тело, так же как и растворение твердого тела в жидкости, может приводить к изменению поверх-

ностного натяжения $\sigma_{тж}$ на границе этих фаз. Чем интенсивнее перенос вещества через поверхность раздела фаз, тем сильнее уменьшается $\sigma_{тж}$ [3, 113] (см. также § III.1). Диффузионный поток при прочих равных условиях растет с увеличением растворимости вещества в твердой фазе [72]. Отсюда становится понятным, почему при контакте ртути с различными металлами полное смачивание реализуется легче при большой растворимости ртути в твердом металле (см. § IV.3).

Диффузия жидкости в твердое тело приводит также к постепенному уменьшению массы жидкости m на твердой поверхности. Скорость растекания в вязком режиме тем больше, чем больше масса жидкого слоя (см. § IV.3), поэтому диффузия в твердое тело способствует замедлению и полной остановке растекания. Влияние диффузии проявляется особенно резко на заключительной стадии растекания (см. § IV.3). Чтобы найти зависимость смоченной площади от времени, необходимо знать массу жидкости на твердой поверхности $m(t)$ в каждый момент времени. Для этого рассчитывают количество жидкости $m_д(t)$, которое продиффундировало в твердое тело за время t после начала растекания. Приближенно такую оценку можно сделать следующим образом [236].

Выделим на расстоянии r от места нанесения капли с исходной массой m кольцевую площадку шириной dr. Жидкость смочит эту площадку в момент времени t_r. Тогда время $t_д$, в течение которого будет происходить диффузия жидкости через эту площадку, равно: $t_д = t_к - t_r$, где $t_к$ — время окончания растекания. Если коэффициент объемной диффузии D при постоянной температуре не зависит от концентрации диффундирующего вещества в твердой фазе, количество вещества $dm_д$, которое продиффундирует через площадку $2\pi r dr$, равно $dm_д = (2/\sqrt{\pi})(c_0\sqrt{D})2\pi r\sqrt{t_д}\,dr$, где c_0 — концентрация вещества в приповерхностном слое твердого тела (приближенно она равна предельной растворимости) [72]. Отсюда можно найти общее количество продиффундировавшего вещества за время t [236]:

$$m_д = (2\sqrt{\pi})(c_0\sqrt{D})r^2t^{1/2}\Psi \qquad (IV.21)$$

Безразмерный множитель Ψ определяется кинетическим законом основной стадии растекания в вязком режиме. При $r \infty t^{1/4}$ $\Psi = \pi/4$ [236].

Таким образом, фактическая масса жидкости на поверхности твердого тела в момент времени t равна: $m_t = m - m_д$. Отсюда с учетом уравнения движения элемента объема жидкости (IV.16) получим:

$$dr/dt = (\Delta\sigma m/\varkappa\pi\eta\rho)(1/r^3) - (\sqrt{\pi}\,\Delta\sigma c_0\sqrt{D}/2\varkappa\eta\rho)(\sqrt{t}/r) \qquad (IV.22)$$

Нелинейное дифференциальное уравнение (IV.22) нельзя решить аналитически. Численное решение на БЭСМ-4 показало, что диффузия жидкости в объем твердой фазы нарушает характерную

для основной стадии кинетическую зависимость $r \infty t^{1/4}$ при достаточно длительном времени растекания $t > t^*$; интервал t^* сокращается с увеличением значений c_0 и D. Из уравнения (IV.22) следует, что при $t > t^*$ почти до полной остановки процесса кинетика растекания приближенно описывается степенным соотношением: $r = At^{0,12}$ [222, 250]. Экспериментальные значения показателя степени n при времени t для растекания капель ртути по свинцу и кадмию при комнатной температуре хорошо согласуются с расчетным показателем 0,12; кинетические коэффициенты A согласуются по порядку величины:

Твердый металл	Свинец			Кадмий		
m, мг	2	10	20	2	10	20
A, см/с$^{1/8}$:						
теория	0,28	0,35	0,48	0,13	0,24	0,27
эксперимент	0,44	0,71	0,89	0,29	0,48	0,58

Диффузия жидкости в материал подложки вызывает постепенное уменьшение массы жидкого слоя на твердой поверхности. Поэтому от интенсивности процесса диффузии зависит конечный радиус R площади, которую может смочить капля с исходной массой m (рис. IV.8).

Для расчета зависимости $R = f(m)$ в первом приближении можно считать, что окончанию растекания соответствует диффузия всей массы жидкости с поверхности твердого тела в его объем [236]. Фактически, как показывают данные авторадиографического исследования растекания ртути по поверхности твердых металлов [268], к моменту окончания растекания на твердой поверхности еще сохраняется тонкий фазовый слой жидкости. Однако при небольшой растворимости жидкости в твердом теле и твердого вещества в жидкой фазе (например, в системе ртуть — цинк при комнатной температуре) масса остаточного слоя существенно меньше массы исходной капли. Другое допущение состоит в том, что закон растекания $r \infty t^{1/4}$, справедливый для основной стадии растекания в вязком режиме, выполняется вплоть до полной остановки растекания. Фактически на заключительной стадии растекания это соотношение уже не имеет места, но для расчета конечного радиуса R его все же можно применять с небольшой погрешностью, если $(R - r^*)/R \ll 1$ (r^* — радиус смоченной области в момент окончания основной стадии).

При указанных допущениях окончанию процесса растекания отвечает условие $m = m_д$. Тогда из уравнения (IV.21) можно найти зависимость $R = f(m)$. Для этого нужно сделать подстановки: $r = R$ и $t = t_к \approx R/A_2^4$, где A_2 — коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении (IV.17). В итоге получаем [236]:

$$R \approx (c_0 D^{1/2})^{-1/4} (\Delta\sigma/\eta\ \rho\varkappa)^{1/8} m^{3/8} = B_2 m^{3/8} \qquad (IV.23)$$

Аналогичные расчеты для случая линейного растекания (вдоль прямолинейной полосы шириной a) позволяют оценить конечную

длину смоченного участка [236]:

$$l \approx (c_0 D^{1/2})^{-2/5} (\Delta\sigma/\eta\rho)^{1/5} (m/2a)^{3/5} = B_1 (m/2a)^{3/5} \qquad (IV.24)$$

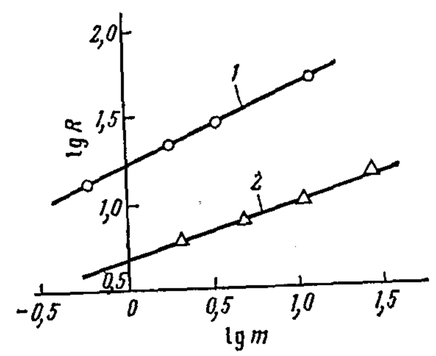
[индексы «1» и «2» характеризуют одномерную (линейную) и двухмерную (круговую) задачи].

Уравнения (IV.23) и (IV.24) удовлетворительно согласуются с экспериментальными зависимостями при растекании ртути по цинку и свинцу при комнатной температуре [220, 236]. При растекании по цинку экспериментальное значение показателя степени при массе ртутной капли равно 0,40, а при растекании по свинцу — 0,33; теоретическое значение показателя степени в соответствии с уравнением (IV.23) равно $^3/_8$.

Расчетные значения коэффициентов пропорциональности B_1 и B_2 для системы ртуть — цинк и B_2 для системы ртуть — свинец также удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [220, 221, 236].

Учет объемной диффузии в твердом теле позволяет объяснить уменьшение смоченной площади при повышении температуры (рис. IV.9). Из всех величин, входящих в уравнение (IV.23), наиболее сильно зависит от температуры коэффициент объемной диффузии: $D = D_0 \exp(-E_д/RT)$, где D_0 — предэкспоненциальный множитель; $E_д$ — энергия активации диффузии; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура [72]. Подставив значение D в уравнение (IV.23), получим линейную зависимость $\lg R$ от $1/T$. По наклону этой прямой можно рассчитать энергию активации объемной диффузии. Например, для диффузии ртути в цинк из данных рис. IV.9 $E = 40$ кДж/моль [236], что хорошо согласуется с измерениями, проводившимися другими методами.

Рассмотренная схема расчета смоченной площади позволяет анализировать некоторые прикладные задачи. Например, размер смоченной площади представляет важную характеристику припоев [167]. Другой пример: при адсорбционном понижении прочности



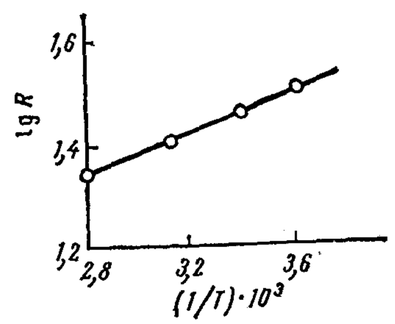


Рис. IV.8. Зависимость радиуса смоченной площади R (в мм) от массы ртутной капли m (в мг) при растекании по цинку (1) и свинцу (2) при 20 °С.

Рис. IV.9. Влияние температуры T (в К) на радиус смоченной площади R (в мм) при растекании ртутной капли 5 мг по цинку.

твердых тел в присутствии поверхностно-активных жидкостей (при проявлении эффекта Ребиндера) в твердом теле могут образоваться макроскопические трещины [119—121, 251—255]. Во многих случаях скорость роста этих трещин равна скорости растекания жидкости по стенкам трещины, а конечная длина трещины определяется конкуренцией двух процессов — растекания жидкости по стенкам и ее поглощения в твердый материал [254, 255].

Рассмотрим теперь растворение твердого тела в жидкости. Прежде всего этот процесс может приводить к изменению межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{тж}$. Если же вещества, входящие в состав твердого тела, поверхностно-активны на границе жидкость — среда, то может также уменьшиться поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ на границе жидкости с окружающей средой. Обычно растворение в жидкости происходит весьма быстро, особенно при высоких температурах. Поэтому к началу основной стадии растекания в вязком режиме достигается близкая к равновесной концентрация раствора, после чего связанные с растворением твердого тела изменения движущей силы растекания уже не имеют места. Об этом свидетельствует, в частности, совпадение скоростей растекания по цинку и свинцу чистой ртути и ртути, предварительно насыщенной этими металлами.

Растворение вещества подложки в жидкости может приводить к возрастанию ее вязкости (например, при растекании различных жидких металлов по графиту [213, 257, 258]). Чтобы теоретически описать кинетику смачивания в таких системах, нужно знать зависимость вязкости раствора $\eta_р$ от времени t контакта жидкости с твердым телом. При растекании жидких металлов по графиту $\eta_р = \eta_0 \beta t^q$, где η_0 — вязкость чистого расплава; β — коэффициент, зависящий от температуры; $q < 1$ — безразмерный показатель степени. Подставив это значение вязкости в уравнение движения (IV. 16), получим, что на основной стадии вязкого режима растекания $r = [4\Delta\sigma m/\pi\rho\eta\beta(1-q)]^{1/4} t^{1/4}$. При контакте жидких титана и циркония с графитом $q = 0{,}4$ [223]. Тогда $r \propto t^{0{,}15}$ [222, 250], что хорошо согласуется с экспериментальным соотношением $r \propto t^{0{,}12}$ [110, 223].

Растворимость (предельная концентрация раствора) твердого тела в жидкости влияет также на конечный радиус R смоченной площади. При растекании одной и той же жидкости по разным подложкам значение R при смачивании материала с высокой растворимостью было в ряде случаев значительно меньше, чем при смачивании материала с малой растворимостью. Например, при комнатной температуре капля ртути 5 мг смачивает на кадмии круг радиусом $R = 4$ мм, а на свинце $R = 9$ мм. Растворимость ртути в этих металлах примерно одинакова [~22—24% (ат.)], но растворимость кадмия в ртути значительно выше: 6% (масс.) по сравнению с 1,6% (масс.) у свинца [131]. При очень большой растворимости в жидкости растекания не происходит. Например, при соприкосновении капли ртути с твердым индием [предельная растворимость 67,5% (ат.) при 0 °С] капля практически сразу «загустевает» настолько сильно, что никакого растекания по поверхности нет. Однако при понижении температуры опыта до —10 °С предельная растворимость индия уменьшается до 8% (ат.), поэтому растекание ртути имеет место, хотя и с небольшой скоростью [218].

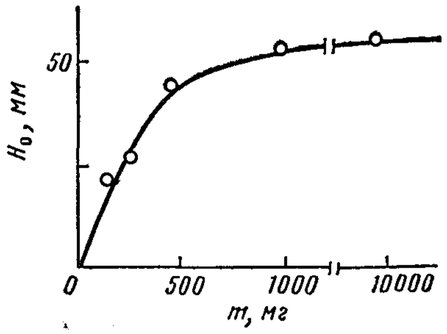


Рис. IV. 10. Зависимость высоты подъема пленки ртути H_0 по кадмию от массы ртутной капли m при 20 °С.

Влияние растворимости твердого тела в жидкости на величину смоченной площади можно объяснить следующим образом [222, 250]. При контакте капли с твердым телом происходит сравнительно быстрое растворение вещества подложки в жидкости (примерно до предела растворимости). Более медленный процесс диффузии жидкости в твердое тело приводит к постепенному уменьшению массы жидкости. В результате раствор пересыщается. При достаточном пересыщении может начаться выпадение кристаллов (этот процесс наблюдался при растекании ртути на различных твердых металлах, причем особенно отчетливо — на кадмии). Эти процессы должны происходить особенно интенсивно возле периметра смачивания. В результате вязкое сопротивление резко возрастает. Чем выше растворимость в жидкости, тем раньше достигается пересыщение раствора и раньше прекращается растекание.

Рассмотренная схема подтверждается следующим экспериментом. При подъеме ртути по вертикально установленной кадмиевой проволоке конечная высота подъема H_0 растет с увеличением массы ртути m ($H_0 \propto m^{1/2}$) и только при достаточно большой массе принимает постоянное значение (рис. IV. 10). Пусть Δc^* — пересыщение, при котором начинается выпадение кристаллов. Тогда соответствующая «критическая» концентрация раствора $c^* = c_т + \Delta c^*$, поэтому масса жидкости, остающейся в этот момент на поверхности, $m^* = m(c_т/c^*)$, где $c_т$ — концентрация; соответствующая предельной растворимости ртути в твердом металле при температуре опыта. Кроме того, из-за диффузии ртути в объем кадмия к этому моменту масса жидкости уменьшилась на $m_д = (2/\sqrt{\pi}) c_ж (Dt)^{1/2} 2\pi r H$, где $2r$ — диаметр проволоки; $0 < H < H_0$; поэтому $m^* = m - m_д$. Экспериментально наблюдаемый закон подъема ртути по кадмию $H \approx \alpha t^{1/3}$, где α — коэффициент пропорциональности, который не зависит от массы капли. Отсюда получим, что при сравнительно небольших массах ртутной капли ($m < c_т c_ж D^{1/2} r H^2/\Delta c^*$) остановка подъема прекратится на высоте $H_0 \propto m^{1/2}$ (здесь $c_ж$ — концентрация, соответствующая растворимости жидкости в подложке) [218].

Кратко рассмотрим влияние поверхностной диффузии. Этот процесс приводит к тому, что отдельные молекулы (атомы) жид-

кости могут опережать макроскопическую границу жидкой фазы на твердой поверхности (линию смачивания). Вырвавшиеся вперед молекулы жидкости могут далее адсорбироваться на поверхности раздела твердое тело — окружающая среда. В результате поверхностное натяжение твердого тела снизится (см. также § 1.4), соответственно уменьшится и движущая сила растекания $\Delta\sigma$. Существенно, что для снижения $\Delta\sigma$ достаточно, чтобы адсорбция молекул жидкости прошла в непосредственной близости от линии смачивания; поэтому поверхностная диффузия может влиять на растекание и более эффективно, чем перенос молекул жидкости через газовую фазу.

Удельная адсорбция впереди линии смачивания тем больше, чем больше отношение скоростей поверхностной диффузии и растекания. При больших скоростях растекания это отношение мало, и поэтому движущая сила растекания $\Delta\sigma$ практически не зависит от поверхностной диффузии [250]. При повышении температуры резко возрастает коэффициент поверхностной диффузии, что может вызвать значительное уменьшение движущей силы растекания, и при $\Delta\sigma \leqslant 0$ жидкость будет распространяться не путем течения фазового слоя жидкости, а по механизму поверхностной диффузии. Такая смена механизмов распространения при повышении температуры наблюдалась, например, при контакте жидкого галлия с серебром [246].

§ 5. Растекание под окисными пленками металлов

Обычно окисные пленки затрудняют смачивание твердых металлов жидкими металлами из-за резкого различия химической природы окисла и металла (см. § III.2). Например, на воздухе железо не смачивается ртутью, но при изломе железа под слоем ртути мгновенно происходит полное смачивание свежеобразованной поверхности. Если излом железа осуществить на воздухе и сразу же погрузить образец в ртуть, то смачивание уже не будет иметь места, так как слой окиси железа успевает образоваться до контакта со ртутью [131]. Тем не менее во многих системах, несмотря на наличие окисной пленки, жидкие металлы смачивают поверхность твердого металла. Смачивание происходит вследствие проникновения расплава под окисный слой с последующим растеканием в своеобразном капиллярном «зазоре» между окисной пленкой и твердым металлом. Растекание жидких металлов под окисной пленкой может происходить, например, при контакте галлия, легкоплавких припоев (Розе и Вуда) с некоторыми твердыми металлами [259]; особенно подробно этот процесс изучен при контакте ртути со свинцом, оловом, серебром и некоторыми другими чистыми металлами и сплавами [138, 179, 234, 240, 259].

Рассмотрим в качестве характерного примера растекание под окисной пленкой в системе ртуть — поликристаллический свинец. Растекание ртути под окисной пленкой весьма наглядно демон-

стрирует следующий опыт. В сосуд с ртутью погружается один конец свинцовой проволоки, изогнутый в виде буквы «П». Через некоторое время с другого конца проволоки начинает стекать ртуть [72].

Свинец, который покрыт естественной (образовавшейся на воздухе при комнатной температуре) окисной пленкой, не смачивается ртутью; краевой угол достигает 140° и уже при небольшом наклоне капля ртути скатывается с образца. Чтобы обеспечить смачивание, нужно повредить окисную пленку механически или же полностью удалить ее химическим травлением. При этом достаточно обеспечить непосредственный контакт ртути со свинцом на очень малой площади. Далее, несмотря на наличие окисной пленки на всей остальной поверхности свинца, ртуть постепенно распространяется от места начального контакта, образуя вокруг капли хорошо различимое матовое пятно с резкой границей. Если после окончания роста пятна растворить окисную пленку свинца, то матовый оттенок пятна исчезнет, а вместо него появится характерный для ртути зеркальный блеск. Этот опыт показывает, что под окисной пленкой свинца растекается фазовый слой ртути, причем по мере растекания происходит отслаивание (отделение) окисной пленки от свинца. Аналогичное растекание ртути наблюдается также при локальном повреждении окисной пленки индия, галлия, олова, висмута и некоторых других металлов [138].

Наиболее продолжительная стадия растекания небольших (до 10 мг) капель ртути под окисной пленкой свинца удовлетворительно описывается соотношением $r = At^{1/2}$ (рис. IV.11). Коэффициент пропорциональности A не зависит от массы ртутной капли. При комнатной температуре $A = 0{,}02$ см/с$^{1/2}$. Большие капли (более 20 мг) создают в начальный период гидростатическое давление, достаточное для отслаивания окисной пленки на некотором расстоянии впереди границы ртути. В этих условиях ртуть быстро растекается по освободившейся от окисной пленки поверхности свинца по закону $r \propto t^{1/4}$ (см. § IV.3). Лишь позднее, после уменьшения высоты капли, растекание снова тормозится окисной пленкой и $r \propto t^{1/2}$ [138].

Соотношение $r \propto t^{1/2}$ можно вывести, допустив, что толщина ртутного слоя под окисной пленкой одинакова, а основной силой сопротивления является вязкое трение. Тогда движущая сила растекания $f_{\text{дв}} = 2\pi r\Delta\sigma$, а сила сопротивления $f_{\text{тр}} \approx \eta(2/\delta)\pi r^2(dr/dt)$, где $\Delta\sigma = (\sigma_{\text{т}}^{\text{мл}} - \sigma_{\text{тж}}^{\text{мл}}) + (\sigma_{\text{м}}^{\text{ок}} - \sigma_{\text{тж}}^{\text{ок}})$; индексы «мл» и «ок» относятся к поверхности чистого металла и к окисной пленке; η — вязкость жидкого металла; δ — зазор между пленкой и металлом. Приравняв эти силы, получим:

$$r = (2\Delta\sigma\delta/\eta)^{1/2} t^{1/2} \qquad \text{(IV.25)}$$

Это соотношение объясняет экспериментальный закон растекания под окисной пленкой.

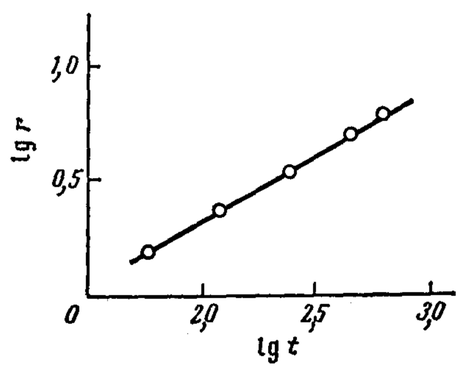
Конечный радиус ртутного пятна R растет с увеличением массы капли: $R \infty m^{2/5}$. Эту зависимость можно объяснить влиянием диффузии ртути в свинец (как и при растекании по свободной от окисла металлической поверхности — см. § IV. 4). Соответствующий расчет приводит к уравнению $R \approx 0{,}7 A^{1/3} (c_0 D^{1/2})^{-1/3} m^{1/3} = Bm^{1/3}$, где c_0 — концентрация ртути в поверхностном слое твердого металла (величина порядка предела растворимости); D — коэффициент диффузии расплава в твердый металл [138].

Для изучения кинетических закономерностей растекания под окисной пленкой удобно изучать подъем ртути по вертикально установленным металлическим образцам (пластинам и проволокам) [259]. С увеличением высоты подъема H скорость растекания постепенно убывает и при достижении определенной высоты H_0 процесс прекращается (рис. IV. 12). Для описания кинетики подъема можно воспользоваться теорией движения жидкости по капиллярам (см., например, [21]).

Движущая сила процесса пропорциональна капиллярному давлению $p_к$ (см. § I. 3). Сила тяжести пленки уменьшает движущую силу на величину $H\delta b\rho g$, где b — ширина пластины, ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения ($H < H_0$). Приравняв движущую силу силе вязкого трения $f_{тр} \approx \eta (2bH/\delta)(dH/dt)$, найдем, что скорость подъема жидкости $dH/dt = \delta^2 (p_к/H - \rho g)/2\eta$. После интегрирования получим:

$$t = (2\eta/\delta^2\rho g) H_0 \{\ln [H_0/(H_0 - H)] - (H/H_0)\} \qquad (IV.26)$$

Экспериментальные исследования растекания ртути под окисной пленкой на олове и серебре дают хорошее согласие с уравнением (IV. 26), однако на пластинах свинца обнаруживаются заметные отклонения. Причина этих отклонений заключается в том, что по мере продвижения ртути ширина зазора между свинцом и пленкой не остается постоянной. Например, при высоте подъема $H = 1$ см ширина зазора в нижней части образца $\delta \approx 7$ мкм, а при



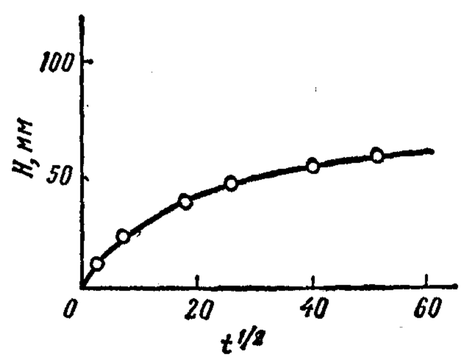


Рис. IV. 11. Кинетика растекания ртути по свинцу под окисной пленкой при 20 °С; r (в мм) — радиус смоченной поверхности; t — время (в с).

Рис. IV. 12. Кинетика подъема ртути по олову под окисной пленкой. t — время (в мин).

$H = 10$ см $\delta \approx 70$ мкм. Характерно, что при подъеме ртути по проволочным образцам ширина зазора не может изменяться и уравнение (IV. 26) хорошо согласуется с опытными данными [259].

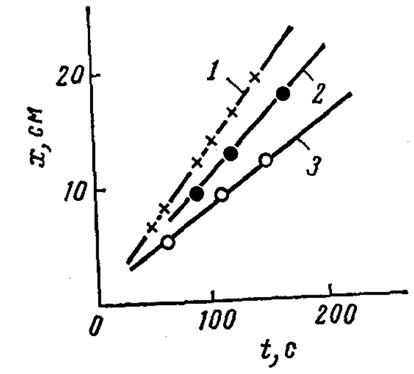


Рис. IV. 13. Кинетика растекания ртути по свинцу по канавкам треугольного профиля с различными углами φ при вершине:
1 — 26; 2 — 60; 3 — 105°.
x — длина смоченного участка.

Если движущая сила растекания велика, скорость распространения жидкости под окисной пленкой может лимитироваться не силой вязкого трения в капиллярном зазоре, а отделением окисной пленки и трением при затекании жидкости на новый участок (например, при растекании ртути по канавкам треугольного профиля, вырезанным на поверхности свинцовых пластин). В этих условиях при затекании жидкости на новый участок под окисной пленкой длиной l действует сила вязкого трения $f_{тр} = 2b\eta l (dx/dt)/\delta$ (где b — ширина канавки; x — расстояние от места нанесения ртути; δ — средний зазор между окисной пленкой и металлом на этом участке). Движущая сила $f_{дв} = 2b\Delta\sigma \sin(\varphi/2)$, где φ — угол при вершине канавки (см. рис. I. 6). Приравнивая движущую силу силе трения, находим: $x = (\Delta\sigma/\eta) \sin(\varphi/2) (\delta/l) t$. Это соотношение объясняет линейный закон растекания и увеличение скорости течения под окисной пленкой при уменьшении угла φ при вершине канавки (рис. IV. 13) [237].

На основе рассмотренных представлений о растекании ртути в зазоре между окисной пленкой и металлом можно объяснить влияние различных механических и физико-химических факторов на возможность этого процесса и на его скорость. Так, приложение сжимающих напряжений (на участке перед границей жидкости) затрудняет или полностью препятствует отделению окисной пленки свинца; соответственно замедляется или полностью приостанавливается распространение ртути [138, 259]. При нанесении на твердый металл некоторых твердых покрытий (например, цапон-лака) в окисной пленке возникают механические напряжения, которые способствуют ее отделению от металла и расширению капиллярного зазора. В результате при наличии пленки лака на олове и свинце скорость растекания ртути под окисной пленкой соответственно в 5 и в 7 раз больше, чем на нелакированных пластинах. Характерно, что на проволочных образцах пленка лака сжимает окисную пленку, поэтому растекание ртути замедляется [259].

Возможность растекания жидкого металла под окисной пленкой твердого металла зависит, таким образом, от многих факторов. Основную роль играет при этом природа металла и окисла. Так, ртуть сравнительно быстро растекается под окисными пленками

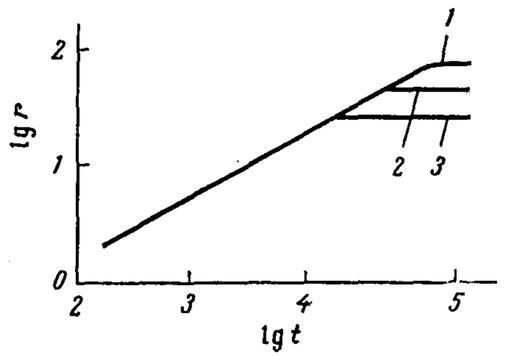
на поверхности свинца и олова. На железе и алюминии распространение ртути под окисной пленкой происходит медленно, причем начальный контакт нужно создавать зачисткой образцов под слоем ртути. На магнии, хроме, никеле проникновение ртути под окисную пленку вообще не наблюдалось [234].

Чем больше силы сцепления между металлом и окисной пленкой (т. е. чем больше работа адгезии W'_a), тем труднее осуществить растекание. Работа адгезии окисной пленки к металлу W'_a даже для одной и той же системы не является постоянной величиной, а зависит от многих физико-химических факторов. Например, большую роль играет влажность атмосферы, в которой происходило образование окисла. Так, отжиг свинца в сухой атмосфере в течение нескольких часов при 250 °С резко затрудняет растекание ртути. Однако после выдержки этих же образцов во влажной атмосфере способность к растеканию под окисной пленкой полностью восстанавливается [259].

Растекание может происходить не только под окисными пленками, но и под некоторыми другими твердыми покрытиями. Например, ртуть растекается на свинце под пленками сульфидов, образовавшихся при взаимодействии свинца с минеральными кислотами [179].

§ 6. Растекание по границам зерен

В ряде случаев в начальный момент контакта жидкости с твердым телом условие полного смачивания не выполняется, однако взаимодействие между жидкостью и подложкой постепенно изменяет свойства системы таким образом, что полное смачивание становится возможным. В этих условиях скорость растекания зависит уже не только от кинетических и гидродинамических факторов



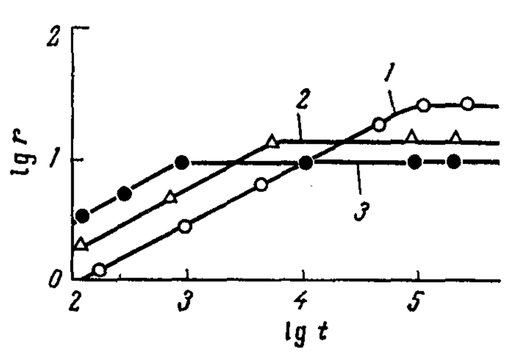
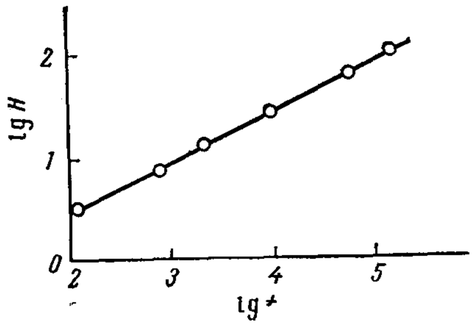


Рис. IV. 14. Кинетика распространения ртути по цинку при разных массах ртутной капли:
1—10; *2*—5; *3*—1 мг.
r—радиус смоченной поверхности (в мм); *t*—время (в с).

Рис. IV. 15. Кинетика распространения ртути по цинку при различных температурах:
1—0; *2*—40; *3*—80 °С.
Масса капли 3 мг; *r*—радиус смоченной поверхности (в мм); *t*—время (в с).



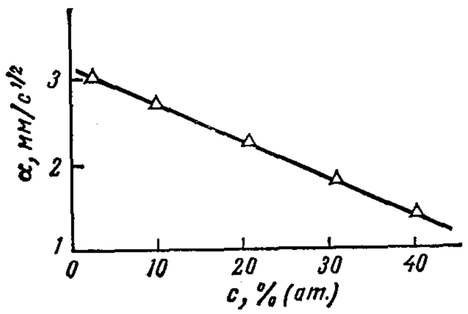


Рис. IV. 16. Зависимость высоты *H* (в мм) подъема ртути по границам зерен цинка от времени *t* (в с).

Рис. IV. 17. Влияние концентрации таллия в ртути *c* на скорость распространения ртути по цинку α.

(см. § IV. 1—IV. 3), но и от физико-химического взаимодействия твердой и жидкой фаз [260]. При этом во многих случаях особенно велика роль взаимодействия жидкости с дефектами структуры поверхностного слоя твердого тела. При анализе растекания жидкости по поверхности поликристаллических тел необходимо в первую очередь учитывать взаимодействие жидкости с границами зерен. Ниже на примере металлических систем рассматривается распространение жидкости, обусловленное ее взаимодействием с межзерненными границами твердого тела.

В некоторых системах распространение жидкости происходит весьма своеобразно: вокруг капли с острым краевым углом растет характерное матовое пятно (другие названия — «ореол», «гало»). Такое пятно наблюдается, например, при контакте ртути с цинком в растворах, удаляющих окисную пленку цинка [261, 262]; висмута, олова, свинца, сурьмы с железом; висмута и олова с медью; олова с никелем и свинца с серебром (во всех случаях в атмосфере водорода) [125, 133, 234]; ртути с золотом [234, 240].

На полированной поверхности мелкозернистого цинка радиус матового пятна *r* вокруг небольшой (несколько мг) капли ртути растет по закону $r = \alpha t^{1/2}$ (рис. IV. 14). Через несколько часов капля исчезает и рост пятна прекращается. Коэффициент α не зависит от массы капли. При комнатной температуре $\alpha = 0{,}02$ см/с$^{1/2}$ (при размере зерна 50 мкм). С увеличением температуры скорость роста пятна растет, а конечные размеры пятна уменьшаются (рис. IV. 15). При росте матового пятна на вертикально расположенных пластинах или проволоках, нижний край которых погружен в большую массу ртути, выполняется тот же закон: $H \propto t^{1/2}$ (рис. IV. 16) [261, 262]. Аналогичные кинетические закономерности наблюдались при распространении ртути по золоту [234], жидкого галлия по меди [263]. Скорость роста матового пятна (коэффициент α) увеличивается при растворении в ртути непереходных металлов в небольших концентрациях. Эффективность влияния

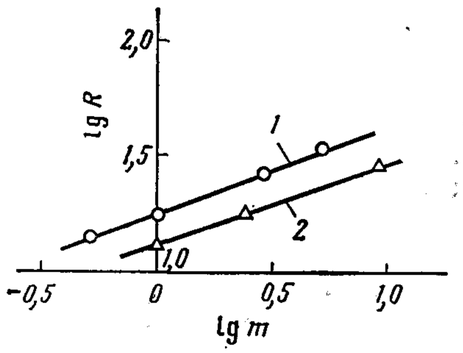


Рис. IV. 18. Зависимость конечного радиуса смоченной области R (в мм) от массы ртутной капли m (в мг) на цинке с разным размером зерна:
1—50; *2*—15 мкм.

примесей растет с увеличением номера группы таблицы Менделеева, в которой находится растворяемый металл. При растворении в ртути индия или таллия более 3—4% (ат.) скорость роста матового пятна постепенно уменьшается (рис. IV. 17) [264].

На олове скорость роста матового пятна ртути значительно возрастает после предварительной механической обработки образцов [265]. Энергия активации процесса распространения ртути по неискаженной поверхности олова в несколько раз выше, чем при распространении по сильно искаженной (поврежденной) поверхности [266].

Конечный радиус матового пятна ртути на цинке растет с увеличением массы капли: $R = Bm^{0,35}$ (рис. IV. 18).

Закон распространения $r \infty t^{1/2}$ и экспоненциальная зависимость скорости от температуры характерны для диффузионных процессов (см., например, [72, 266]). Поэтому рост матового пятна вокруг капли жидкого металла рассматривался ранее как процесс поверхностной диффузии атомов расплава [72, 261, 267]. Однако на основе этого механизма нельзя объяснить многие другие особенности данного режима распространения.

Авторадиограммы, которые снимались после окончания роста пятна от ртутной капли, содержавшей β-активный изотоп ^{203}Hg, показали, что визуально наблюдаемая резкая граница пятна совпадает с границей области распространения: за пределами пятна ртути нет [268, 269]. Между тем при диффузии граница области распространения должна быть размытой [72, 266]. Данные авторадиографии показывают также, что растворяемые в ртути металлические примеси (радиоактивные изотопы индия, таллия, галлия) распределяются в пределах матового пятна равномерно [264, 268]. При поверхностной диффузии такое распределение возможно лишь при совпадении коэффициентов диффузии разных металлов. Если большую каплю ртути привести в контакт с вертикально установленной пластиной цинка, матовое пятно постепенно растет вверх, однако через некоторое время подъем ртути прекращается [247]. На разных металлах (свинец, олово, цинк, серебро) рост матового пятна ртути происходит с примерно одинаковой скоростью: $\alpha \approx \approx 10^{-2}$ см/с$^{1/2}$ при комнатной температуре [234, 240, 261, 267]. Энергия активации процесса роста матового пятна ртути составляет не более 10 кДж/моль [220, 261, 262, 265], что значительно ниже типичных значений энергии активации диффузии различных металлов по поверхности твердых тел [190]. Наконец, при отсутствии

межзеренных границ (на грани базиса монокристалла цинка) матовое пятно вокруг капли ртути визуально не обнаруживается.

Перечисленные особенности роста матового пятна можно объяснить на основе модели избирательного растворения материала межзеренных границ [222, 270]. Матовое пятно на цинке с достаточно гладкой поверхностью растет вокруг капли, имеющей острый краевой угол 7—10°. Шероховатая поверхность цинка полностью смачивается ртутью благодаря наличию на ней микроканавок, у которых угол φ при вершине удовлетворяет неравенству $\varphi < < 180° - 2\theta_0$ [21, 220] или, что то же, $\sin(\varphi/2) < \cos\theta_0$, где θ_0 — краевой угол на гладкой поверхности (см. § IV. 3). На шероховатой поверхности эти канавки есть заранее, еще до контакта с жидкостью. На гладкой поверхности таких канавок нет, но они могут образоваться при избирательном растворении межзеренных границ. Материал межзеренной границы обладает более высоким химическим потенциалом, чем материал зерен. Поэтому при контакте жидкости с поликристаллическим твердым телом межзеренные границы растворяются и образуется двухгранный угол φ, причем в равновесии $\cos(\varphi/2) = \sigma_{гр}/2\sigma_{тж}$ ($\sigma_{гр}$ — поверхностное натяжение межзеренной границы) [271]. По такой канавке жидкость может течь при условии $\sigma_{гр}/2\sigma_{тж} > \sin\theta_0$.

Раствор, насыщенный по отношению к материалу межзеренной границы, пересыщен по отношению к телу зерен. Поэтому после растворения очередного участка межзеренной границы в жидкости возникает диффузионный поток, который переносит растворенное вещество от передней границы пятна к капле. Поскольку по отношению к зернам раствор пересыщен, возле капли через некоторое время после начала роста пятна выпадают крупные кристаллы, хорошо различимые визуально.

Рассмотренная схема объясняет перечисленные особенности распространения жидких металлов, в том числе — сосуществование капли с пятном. Эту схему подтверждают также следующие данные: электронно-микроскопические наблюдения растекания висмута вдоль границ зерен на крупнозернистой меди [74, 272] и ртути вдоль границ блоков меди [74], повышение концентрации ртути вдоль границ зерен и блоков при распространении по цинку (данные авторадиографического метода [268, 269, 273]), увеличение глубины канавок на поверхности твердого металла после контакта с расплавом [125], увеличение скорости роста пятна на предварительно деформированных образцах [265, 267].

Для расчета зависимости радиуса смоченной поверхности от времени рассмотрим распространение жидкости вдоль прямолинейной межзеренной границы. Диффузионный поток растворенного вещества в жидкости $j = -D_ж \operatorname{grad} c$, где $D_ж$ — коэффициент диффузии данного вещества; c — концентрация раствора. На фронте распространения жидкости при расстоянии от капли $x = x_ф$ $c = c_{гр}$ (концентрация, соответствующая растворимости материала межзеренных границ). Возле капли $x = 0$ и $c = c_0$ (концентрация на-

сыщения относительно тела зерна). В простейшем случае $\operatorname{grad} c = -(c_{гр} - c_0)/x$. Так как скорость втекания жидкости на новый участок канавки равна скорости диффузионного отвода растворенного вещества, то

$$x = [2D_ж (c_{гр} - c_0)/\rho_т]^{1/2} t^{1/2} = \alpha t^{1/2} \qquad (IV.27)$$

где $\rho_т$ — плотность твердого тела [222, 270].

Уравнение (IV.27) согласуется с экспериментальной зависимостью $r = \alpha t^{1/2}$. Далее, коэффициенты диффузии различных металлов в ртути почти одинаковы ($\sim 10^{-5}$ см^2/с при комнатной температуре [222, 275]); отсюда понятно совпадение скоростей роста матовых пятен ртути на разных металлах. Наконец, энергии активации диффузии металлов в жидкой ртути и активации роста матового пятна очень близки, например для системы ртуть — цинк соответствующие значения равны 7,9 и 9,2 кДж/моль [265, 276]. При растекании алюминия по меди энергия активации равна 29 кДж/моль, что близко к энергии активации диффузии меди в жидком алюминии [277].

Для расчета площади матового пятна можно воспользоваться приведенной выше (см. § IV. 4) схемой конкуренции процессов распространения жидкости по поверхности и диффузионного поглощения в объем твердого тела. Из этой схемы следует, что при кинетическом законе распространения по поверхности $r = \alpha t^{1/2}$ конечный радиус смоченной площади выражается уравнением

$$R \approx \alpha^{1/3} (c_0 D^{1/2})^{-1/3} m^{1/3} = B m^{1/3}$$

где c_0 — концентрация вещества в поверхностном слое твердого тела; D — коэффициент диффузии.

Это уравнение хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью размеров матовых пятен на цинке от массы ртутной капли [261].

Наряду с растворением межзеренных границ на наружной поверхности твердого тела в ряде случаев большую роль играет процесс проникновения расплава внутрь твердого тела по границам зерен и блоков с образованием вдоль них тонких жидких прослоек (например, при пайке никеля церием [167]). Благоприятные условия для такого проникновения имеют место в двойных системах с образованием эвтектик при небольшой взаимной растворимости жидкости и твердого тела. При отсутствии растворимости жидкости в твердой фазе или при очень большой растворимости (в особенности при образовании непрерывного ряда твердых растворов) проникновение жидкой фазы по границам зерен мало вероятно (табл. IV. 3) [278].

В приведенных в табл. IV. 3 системах проникновение жидкого металла происходит в отожженный твердый металл, т. е. и при отсутствии внутренних напряжений. Известны случаи, когда распространение жидкой фазы вдоль межзеренных границ возможно

Таблица IV. 3. **Влияние растворимости P на межзеренное проникновение**

Твердый металл	Жидкий металл	P, % (ат.) в твердом теле	P, % (ат.) в жидкости	Температура, °C	Межзеренное проникновение
Al	Pb	0	0,1	350	Нет
Al	Sn	0	6	750	Нет
Zn	Sn	0,11	23	250	Есть
Al	Ga	7,5	3,2	1100	Есть
Al	Zn	9	55	300	Есть
Ni	Cu	16	0,75	1050	Нет
Cu	Pb	90	1,7	1100	Нет

лишь при действии напряжений (внутренних или внешних). В таких системах проникновение расплава представляет сложный процесс. Вблизи границы жидкости совместное действие жидкого металла и растягивающих напряжений создает микротрещину вдоль межзеренной границы. Образование трещин может быть связано с проявлением хрупкости в присутствии жидких металлов (одной из форм эффекта Ребиндера) [119—121, 251]. Далее жидкий металл затекает в образовавшийся узкий капилляр [278—280]. Такой режим межзеренного проникновения наблюдался при пайке углеродистых сталей и нержавеющей стали Х18Н9Т латунью, при пайке напряженных изделий из ковара припоем ПСр72 [278], при контакте неотожженной латуни с ртутью [251].

Кинетические закономерности проникновения жидких металлов по межзеренным границам с образованием микротрещин вдоль них выявляются весьма отчетливо при контакте жидкого галлия с поликристаллическим цинком [261, 279—282].

При контакте капли галлия с цинком образуется матовое пятно, радиус которого $r \propto t^{1/2}$ (рис. IV. 19). В отличие от роста матового пятна от капли ртути, при контакте с галлием происходит аномально быстрое проникновение расплава по границам зерен: уже через 15—20 мин на противоположной стороне цинковой пластины толщиной 1 мм появляется и растет матовое пятно, центр которого расположен как раз под каплей [261]. Авторадиографическое исследование показывает, что галлий практически полностью сосредоточен на границах зерен (рис. IV. 20) [268, 269]. При распростране-

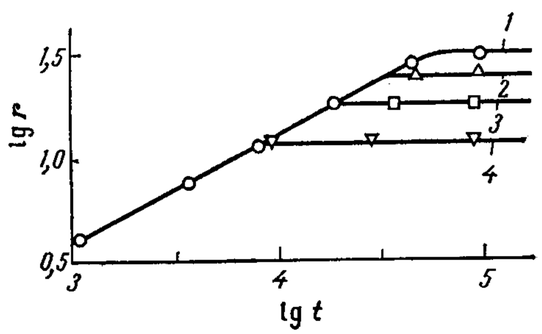


Рис. IV. 19. Кинетика распространения жидкого галлия по цинку при 35 °C при разной массе капель галлия:
1—100; 2—50; 3—30; 4—5 мг.
Радиус области распространения r (в мм), время t (в с).

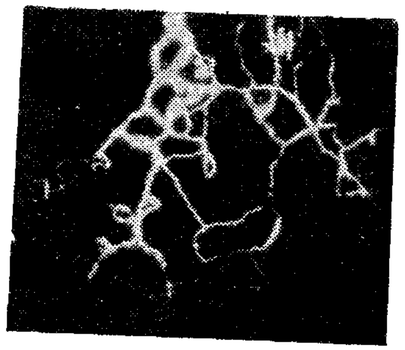
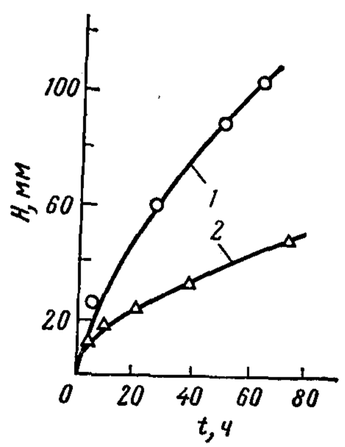


Рис. IV. 20. Авторадиограмма, снятая после распространения по крупнозернистому цинку капли галлия, содержавшей изотоп ^{72}Ga.

нии жидкого галлия по олову наблюдаются остановки фронта пятна возле большинства границ зерен [283].

Влияние внутренних напряжений демонстрирует следующий опыт. Вертикально установленные пластины цинка касались нижним краем большой капли галлия. Предварительная деформация (прокатка) пластин значительно ускоряет подъем галлия (рис. IV. 21). Напротив, после предварительного отжига, сопровождающегося вторичной рекристаллизацией и снятием остаточных напряжений, проникновение жидкого галлия вдоль межзеренных границ прекращается [279, 280]. При повышении температуры внутренние напряжения частично снимаются и средняя скорость распространения жидкого галлия уменьшается (рис. IV. 22).

Кинетические зависимости $H = f(t)$ (см. рис. IV. 21 и IV. 22) показывают, что вначале скорость подъема галлия не меняется. Отсюда следует, что скорость распространения лимитируют процессы, которые происходят на фронте жидкой фазы: растворение напряженных участков межзеренных границ, перекристаллизация с образованием кристаллов твердого раствора галлия в цинке [284], вскрытие новых участков трещины под действием давления растущих кристаллов. Когда расстояние от фронта жидкой фазы до



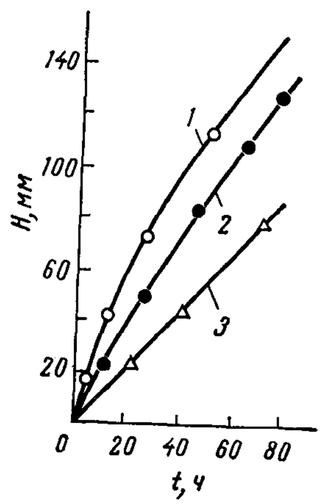


Рис. IV. 21. Кинетика подъема галлия по цинковым пластинам при 35 °С по деформированным (*1*) и недеформированным (*2*) образцам.

Рис. IV. 22. Влияние температуры на распространение галлия по вертикально установленным пластинам цинка:
1—35; *2*—50; *3*—80 °С.

капли галлия станет достаточно большим, скорость распространения будет определяться в основном силой трения при течении расплава в тонких межзеренных прослойках. Эта сила растет с увеличением расстояния от фронта до капли, поэтому скорость подъема постепенно убывает.

Рассмотренный механизм проникновения жидкой фазы по границам зерен не является единственным. В ряде случаев основную роль играет контактное плавление. При пайке алюминия галлиевым припоем происходит процесс диспергирования с образованием прослоек галлия вокруг отдельных зерен [285].

§ 7. Влияние внешних воздействий на скорость растекания

Во многих технологических процессах важно регулировать скорость растекания жидкостей по поверхности твердых тел. Для этой цели применяются разнообразные методы: освещение, электрическая поляризация, ультразвуковые колебания, растворение в жидкости или извлечение из нее поверхностно-активных веществ и т. д. Влияние этих воздействий может быть различным в зависимости от природы жидкости, твердого тела и окружающей среды, а также от режима и механизма растекания. Ниже в основном рассматриваются методы управления растеканием при вязком режиме течения в условиях полного смачивания.

Важным фактором, влияющим на скорость растекания, является микрорельеф твердой поверхности. Поскольку движущая сила растекания (см. § IV. 3) растет с увеличением коэффициента шероховатости, можно ожидать, что на более шероховатых поверхностях средняя скорость растекания будет больше, чем на гладких. Увеличение скорости действительно наблюдалось в некоторых системах. Например, по шероховатой поверхности свинца и кадмия, полученной травлением в азотной кислоте, ртуть растекается быстрее, чем на полированных пластинах. Жидкий галлий быстрее растекается по шероховатым пленкам серебра, чем по гладким [246]. Хаотически расположенные царапины с глубиной до 10—20 мкм примерно на 50% увеличивают скорость растекания некоторых органических жидкостей по нержавеющей стали [185].

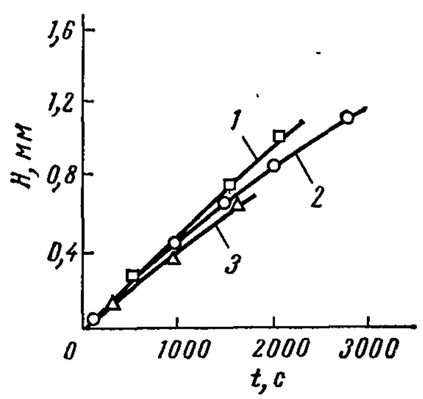
Наряду с ускорением растекания на шероховатых твердых поверхностях известны и противоположные эффекты — замедление растекания по сравнению с гладкими поверхностями. Возможно, что уменьшение средней скорости связано с задержкой периметра смачивания возле микровыступов (см. § II. 2). В связи с этим большое значение имеет расположение микронеровностей. Царапины, параллельные направлению течения жидкости, могут ускорять растекание, тогда как поперечные царапины вызывают его замедление (рис. IV. 23) [3]. Скорость течения вдоль канавок растет с уменьшением двугранного угла φ при их вершине. Это связано с тем, что движущая сила растекания вдоль канавки

$f_{дв} \infty 1/\sin(\varphi/2)$, а длина смоченного участка канавки определяется соотношением $x^2 \infty f_{дв} t$ [237].

Рассмотрим теперь некоторые физические методы изменения скорости растекания.

При освещении полупроводников (например, кремния) скорость растекания многих органических жидкостей (амиловый спирт, вторичный октиловый спирт, эфиры лауриновой и уксусной кислот и т. п.) значительно возрастает по сравнению с растеканием в темноте. Этот эффект называется фотокапиллярным [225]. Фотокапиллярный эффект наблюдается также при растекании органических жидкостей по поверхности кремния, титана, сурьмы. На металлах (меди, олове, свинце) при контакте со вторичным октанолом фотокапиллярный эффект отсутствует [175, 225].

В качестве примера фотокапиллярного эффекта на рис. IV. 24 приведены кинетические кривые растекания *н*-октилового эфира уксусной кислоты по германию при 20 °С при сильном освещении ($4 \cdot 10^4$ лк) и в темноте (освещенность 17 лк) по полосе шириной 8 мм (масса капель 14 мг) [175]. В соответствии с уравнением (IV. 14) при одномерном растекании длина смоченного участка связана со временем t соотношением $x^3 = A_1^3 t$. Линейная зависимость $x^3 \infty t$ выполняется и на освещенной поверхности, и в темноте, но коэффициент пропорциональности $A_1 = (3\Delta\sigma m/4\eta\rho a)^3$ возрастает при освещении примерно в 2,5 раза. Увеличение скорости растекания вызывается возрастанием движущей силы растекания; в свою очередь, это связано с изменением поверхностного натяжения твердого тела при освещении. Таким образом, проявление фотокапиллярного эффекта зависит прежде всего от природы твердого тела. Вместе с тем величина эффекта, т. е. изменение скорости растекания при увеличении освещенности, зависит и от при-



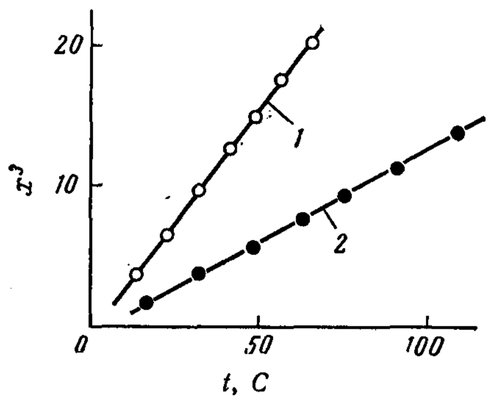


Рис. IV. 23. Кинетика подъема 10%-ного раствора тетраметилпентадекана в гексаметилтетраоксане по нержавеющей стали при вертикальном (*1*) и горизонтальном (*3*) расположении царапин и по полированным пластинам (*2*).

Рис. IV. 24. Кинетика растекания *н*-октилового эфира уксусной кислоты по германию при освещенности $4 \cdot 10^1$ лк (*1*) и в темноте (17 лк) (*2*).
x — длина смоченного участка (в см).

роды жидкости. Предполагается, что сильные изменения фотокапиллярного эффекта, наблюдаемые при замене жидкости, связаны с наличием адсорбционного слоя молекул жидкости впереди линии смачивания. Фотокапиллярный эффект зависит также от спектрального состава света. Например, при растекании вторичного октанола по германию эффект вызывается в основном инфракрасными лучами [175].

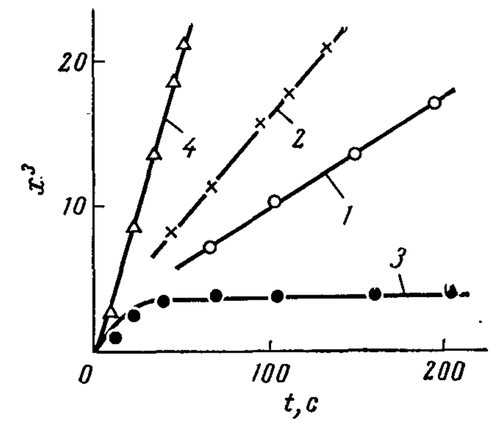


Рис. IV. 25. Кинетика растекания вторичного октанола по германию при постоянных температурах 20,6 (*1*) и 33,4 °С (*2*) и в неизотермических условиях: от холодного края к горячему (*3*) и от горячего к холодному (*4*).
x — длина смоченного участка (в см).

Скорость растекания можно регулировать неравномерным нагревом жидкого слоя. Физическое обоснование этого метода состоит в том, что поверхностное натяжение жидкости уменьшается при повышении температуры. Поэтому при различии температур в разных участках жидкого слоя возникает движущая сила растекания, которая пропорциональна градиенту поверхностного натяжения жидкости. В результате возникает поток жидкости в смачивающей пленке. Этот эффект называется термокапиллярным [286].

Влияние неравномерного нагрева оказывается различным для чистых жидкостей и для растворов поверхностно-активных веществ. При локальном нагреве сфокусированным световым лучом капли чистой жидкости, находящейся на твердой поверхности, поверхностное натяжение у нагретого края меньше, чем у холодного. В результате жидкость перетекает от холодного края к горячему. Такое перетекание наблюдалось, например, при локальном нагреве капли полиамилнафталина. При смачивании жидкостями, содержащими примеси поверхностно-активных веществ, локальный нагрев ускоряет испарение этих примесей. В результате поверхностное натяжение на нагретой стороне растет и жидкость начинает перетекать от горячей стороны к холодной [183].

При создании постоянного градиента температуры вдоль твердой поверхности скорость растекания жидкости в направлении от холодного края образца к нагретому падает, а при течении в противоположном направлении скорость растекания увеличивается (рис. IV. 25) [286, 288]. При достаточно большом градиенте движущая сила, обусловленная различием поверхностного натяжения жидкости в нагретой и холодной частях, может намного превысить движущую силу растекания $\Delta\sigma$. В результате не только возрастает скорость растекания, но и меняется кинетический закон: вместо соотношения $x \infty t^{1/3}$ (при одномерном растекании) наблюдается

соотношение $x \infty t^{1/2}$. Такое изменение наблюдалось, например, при растекании вторичного октанола по германию [287] и титану [288].

Весьма эффективны методы управления растеканием жидких металлов, основанные на использовании электрокапиллярного эффекта [174, 175, 239, 275]. При контакте жидкого металла с непроводящим твердым телом (диэлектриком) в среде электролита с помощью внешнего электрического поля можно изменять потенциал поверхности φ жидкого металла на границе с электролитом (см. § III. 6). Тогда в соответствии с ходом электрокапиллярной кривой изменится поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ жидкого металла на границе с электролитом. Эти изменения могут быть очень большими — десятки и сотни мДж/м^2 [172, 290]. В результате электрической поляризации поверхности жидкого металла может значительно измениться движущая сила растекания $\Delta\sigma$. Максимальная движущая сила будет соответствовать минимуму электрокапиллярной кривой $\sigma_{жг} = f(\varphi)$. Поэтому при существенном сдвиге потенциала жидкого металла относительно потенциала нулевого заряда φ_0 (в одном и том же электролите) можно значительно ускорить растекание жидкого металла по поверхности диэлектрика. Сдвиг потенциала $\varphi - \varphi_0$ целесообразен лишь до определенного предела, при котором в данной системе начинаются различные побочные процессы — анодное растворение жидкого металла при анодной поляризации, восстановление катиона электролита при катодной поляризации [175].

При контакте жидкого металла с электропроводным твердым телом (твердым металлом) электрическая поляризация вызывает изменение двух поверхностных натяжений — на границах твердого

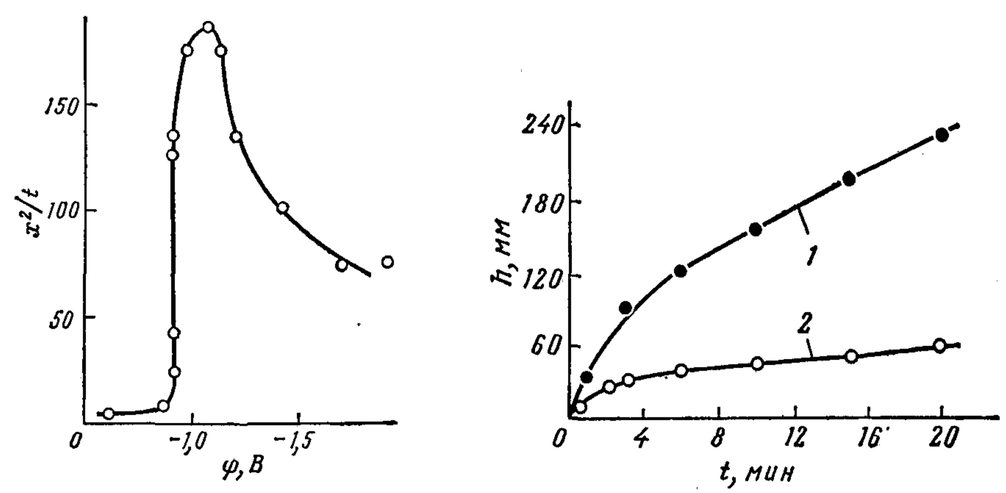


Рис. IV. 26. Зависимость эффективной скорости растекания $v_{эфф} = x^2/t$ ртути по олову в среде 1 н. раствора KCl от потенциала φ.
x — длина смоченного участка (в мм); t — время (в мин).

Рис. IV. 27. Кинетика подъема машинного масла по стеклянному капилляру диаметром 0,09 мм под действием ультразвуковых колебаний (*1*) и при их отсутствии (*2*).

и жидкого металлов с окружающей средой (электролитом). Поэтому изменение движущей силы растекания зависит от взаимного расположения электрокапиллярных кривых твердого и жидкого металлов. Если точки нулевых зарядов различаются достаточно сильно, наилучшее смачивание и максимальная скорость растекания соответствуют потенциалу, близкому к нулевой точке твердого металла. Для улучшения растекания металлов с температурой плавления выше 100 °C водные растворы электролитов неприменимы, и в таких системах в качестве электролита используются расплавы солей (NaCl, $ZnCl_2$ и т. п.). В ряде случаев с помощью электрической поляризации удается в десятки раз изменять скорость растекания жидкого металла (рис. IV. 26) [175].

Электрическая поляризация может влиять на скорость растекания жидких металлов не только за счет электрокапиллярных эффектов. Большую роль в ряде случаев могут играть и другие физико-химические процессы, в особенности восстановление окисной пленки на поверхности твердого металла при катодной поляризации. Например, после предварительной катодной поляризации цинка и свинца в слабом электролите капля ртути сразу смачивает твердый металл и быстро растекается по нему [178]. На некоторых металлах (золоте, серебре, меди) растекание ртути в условиях катодной поляризации наблюдалось лишь при потенциалах, достаточных для выделения иона водорода H^+; механизм влияния водорода на возможность растекания не выяснен [260].

Сравнительно недавно обнаружено, что скорость движения смачивающих жидкостей в капиллярах может увеличиваться в десятки раз при действии ультразвуковых колебаний (рис. IV. 27). Этот метод применяется, например, для ускорения пропитки металлокерамических пористых материалов машинным маслом [291].

§ 8. Растекание полимеров и жидкостей с высокой вязкостью

При контакте твердых тел с расплавами полимеров и с другими жидкостями, вязкость которых превышает 1 П, растекание происходит обычно в вязком режиме. Из-за большой вязкости жидкости процесс смачивания продолжается в таких системах весьма длительное время — часы, а в отдельных случаях — сутки.

Одна из моделей растекания жидких полимеров основана на теории абсолютных скоростей реакций [292]. Отличие этой модели от схемы, применяемой для описания кинетического режима смачивания (см. § IV. 1), заключается в том, что перемещение периметра смачивания лимитируется не переносом молекул жидкости на поверхность раздела фаз твердое тело — среда, а переносом молекул в объеме жидкой фазы. По аналогии со схемой, изложенной в § IV. 1, можно показать, что константа скорости смачивания $\kappa_{см} = (2kT/h)\exp(-\Delta G^*/RT)\,\mathrm{sh}(\Delta E/2kT)$, где ΔG^* — энергия активации вязкого течения жидкости; ΔE — уменьшение свободной

энергии системы при перемещении периметра смачивания из одного положения метастабильного равновесия в соседнее; R — газовая постоянная; k и h — постоянные Больцмана и Планка; T — абсолютная температура. При достаточно высоких температурах ($kT \gg \Delta E$) $\kappa_{см} = \exp(-\Delta G^*/RT)(\Delta E/h)$ [292].

Из теории течения вязких жидкостей Френкеля — Эйринга [7, 207] вязкость $\eta = (h/V^*)\exp(\Delta G^*/RT)$, где V^* — активационный объем (так называемый объем единицы течения). Пусть x — среднее расстояние между соседними положениями метастабильного равновесия капли, y — длина единицы течения в направлении, параллельном линии смачивания. Уменьшение свободной поверхностной энергии системы при перемещении единицы длины линии смачивания равно $\sigma_{жг}(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)$. Отсюда изменение свободной энергии в расчете на единицу объема единицы течения $\Delta E = \sigma_{жг}xy(\cos\theta_0 - \cos\theta_д)$. Тогда скорость изменения динамических краевых углов определяется уравнением:

$$d(\cos\theta_д)/dt = (\sigma_{жг}xy/\eta V^*)(\cos\theta_0 - \cos\theta_д) \qquad (IV.28)$$

Это уравнение удовлетворительно описывает зависимость скорости смачивания от времени при контакте расплавов полиэтилена и поливинилацетилена с алюминием при 150 °С [293], расплава полимера «Элвакс» (вязкость $3\cdot10^3$ П) с нержавеющей сталью [292], глицерина и сополимера этиленвинилацетата с алюминием [294]. Однако рассчитанные по уравнению (IV. 28) средние расстояния x между положениями метастабильного равновесия капли значительно превышают размеры молекул жидкости [292].

В других моделях растекания вязких жидкостей движущая сила приравнивается силе вязкого трения в объеме жидкости. Расчет силы трения $f_{тр}$ в капле значительно сложнее, чем при течении тонкого слоя в условиях полного смачивания [200, 295]. Поэтому применяются приближенные оценки; для этого в свою очередь вводятся определенные допущения о форме капли во время растекания.

При растекании линейных полидиметилсилоксанов с молекулярной массой в пределах $(16—660)\cdot10^3$ по поверхности свежего скола слюды, полированной поверхности неорганических стекол, фторопласта-4 форма капли близка к конической [296]. Сила трения $f_{тр} \approx \pi r^2\eta(-dv/dh)$, где r — радиус основания капли; v — скорость передвижения периметра смачивания; h — высота капли. Приравнивая эту силу движущей силе растекания, получим уравнение:

$$t = \eta(3V/\pi)^{1/3}[1/4\,\Delta\sigma(\mathrm{tg}\,\theta)^{4/3}] \qquad (IV.29)$$

где V — объем капли.

Это уравнение применимо для интервала изменения краевых углов $90° > \theta_д > 0°$ и удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными при растекании полидиметилсилоксанов [296].

Скорость растекания полимеров сложным образом зависит от многих физико-химических факторов. При уменьшении молекулярной массы полидиметилсилоксанов скорость их растекания по слюде, стеклу, нержавеющей стали, латуни, фторопласту-4 увеличивается. При одной и той же молекулярной массе полидиметилсилоксаны быстрее растекаются по подложкам с более высоким поверхностным натяжением (если движущие силы и силы вязкого трения в сравниваемых системах близки по порядку величины). При увеличении коэффициента шероховатости скорость растекания уменьшается. Исключение представляют полидиметилсилоксаны с большой молекулярной массой, скорость растекания которых не зависит от степени шероховатости. Предполагается, что длинные молекулы могут образовывать своеобразные «мостики» между отдельными неровностями подложки [297].

При повышении температуры скорость растекания полидиметилсилоксанов уменьшается несмотря на значительное уменьшение вязкости. Предполагается, что изменение движущей силы растекания $\Delta\sigma$ оказывает более сильное влияние на скорость растекания, чем уменьшение вязкости полимера [298].

В другой модели вязкого режима ограниченного смачивания принимается, что капля во время растекания имеет форму сферического сегмента [204]. При такой форме капли сила вязкого трения $f_{тр} \approx \varkappa\pi^2\eta(r^4/V)(dr/dt)$, где $\varkappa$ — коэффициент, учитывающий повышение гидравлического сопротивления из-за наличия угловых компонентов скорости (по сравнению с одномерным растеканием) (см. § IV. 3); V — объем капли; r — радиус ее основания. Далее, в интервале углов $60° > \theta_д > 0°$ $\theta_д \approx 4V/\pi r^3$, поэтому $\Delta\sigma = (\sigma_{жг}/2)(4V/\pi r^3)^2[1 - (\pi\theta_0 r^3/4V)^2]$. При выполнении условий квазистационарности и безынерционности (см. § IV. 3) действующая на периметре смачивания сила $2\pi r\Delta\sigma$ преодолевает только силу вязкого трения $f_{тр}$. Приравняв эти силы, найдем скорость перемещения периметра смачивания

$$dr/dt = (16V^3\sigma_{жг}/\varkappa\pi^3\eta r^9)[1 - (\pi\theta_0/4V)^2 r^6 \qquad (IV.30)$$

Чтобы найти закон растекания $r = f(t)$, нужно проинтегрировать это уравнение с учетом начального условия: при $t = t_1$, $r = r_1$, где время t_1 и радиус r_1 соответствуют динамическому краевому углу в момент окончания предшествующего (инерционного) режима. Если $r_1 \ll r_0$ (r_0 — радиус основания капли с равновесным краевым углом) и $t_1 \ll t_к$ ($t_к$ — время окончания растекания), получим [204]:

$$r \approx V^{3/10}(\sigma_{жг}/\eta)^{1/10}t^{1/10} = At^{1/10} \qquad (IV.31)$$

Это уравнение удовлетворительно согласуется с рядом экспериментальных данных как по значению показателя степени n при

времени t, так и по значению коэффициента пропорциональности A:

Жидкость	Вазелиновое масло	Глицерин	Полидиметилсилоксан
Твердое тело	Алмаз	Медь	Фторопласт
Показатель степени n:			
теория	1/10	1/10	1/10
эксперимент	0,09	0,10	0,12
Коэффициент пропорциональности A, см/с$^{1/10}$:			
теория	0,15	0,85	0,05
эксперимент	0,16	0,83	0,06

Кинетическая зависимость $r \infty t^{1/10}$ выполняется и в некоторых других системах. Например, при растекании оксидных расплавов (SiO_2, CaO и др.) по тугоплавким окислам (магнезия, кварц, корунд) наблюдалась кинетическая зависимость $r \infty t^{0,05-0,10}$. Уравнение (IV. 31) позволяет также оценить зависимость скорости перемещения линии смачивания от времени. После дифференцирования получим: $dr/dt \infty t^{-9/10}$. Это соотношение в ряде случаев хорошо согласуется с экспериментальными данными. Например, при растекании жидких полимеров и глицерина по слюде, тефлону, алюминию скорость растекания $dr/dt \infty t^{-0,83}$ [294].

§ 9. Растекание по поверхности жидкостей

Термодинамическое условие растекания одной жидкости (ж1) по поверхности другой жидкости (ж2) аналогично условию полного смачивания гладкой поверхности твердого тела, а именно: $\sigma_{ж2/г} > \sigma_{ж1/г} + \sigma_{ж1/ж2}$. Здесь $\sigma_{ж1/г}$ и $\sigma_{ж2/г}$ — поверхностные натяжения жидкостей на границе с окружающей средой (чаще всего — с воздухом); $\sigma_{ж1/ж2}$ — поверхностное натяжение на границе раздела жидкостей.

Для анализа смачивания жидких поверхностей часто используют коэффициент растекания [29]:

$$S = \sigma_{ж2/г} - \sigma_{ж1/г} - \sigma_{ж1/ж2} \qquad (IV.32)$$

Можно также выразить коэффициент растекания через работу адгезии $W_а$ и работу когезии $W_к$: $S = W_а - W_к$. Если коэффициент растекания $S > 0$, происходит полное смачивание: капля растекается по жидкой подложке, образуя в пределе мономолекулярную пленку. Если $S < 0$, капля приобретает краевой угол, определяемый уравнением (I. 13).

Поверхностное натяжение $\sigma_{ж1/ж2}$ может сильно изменяться во время контакта жидкостей, если они взаимодействуют друг с другом, т. е. происходят такие процессы, как растворение, адсорбция на поверхности раздела веществ, содержащихся в одной из фаз, химические реакции. В связи с этим различают два значения коэффициента растекания: а) начальный коэффициент растекания

$S_н$, при расчете которого по уравнению (IV. 32) используют поверхностное натяжение на границе раздела жидкостей, еще не вступивших во взаимодействие друг с другом (т. е. в начальный момент контакта фаз); б) конечный коэффициент растекания $S_к$, которому соответствует межфазное натяжение $\sigma_{ж1/ж2}$ после установления равновесия на поверхности раздела жидкостей (т. е. после окончания процессов взаимодействия).

Начальный и конечный коэффициенты растекания могут различаться весьма сильно не только по абсолютному значению (модулю), но и по знаку. Поскольку равновесию на межфазной поверхности раздела жидкостей соответствует величина $S_к$, в справочной литературе обычно приводят конечные коэффициенты растекания. Некоторые примеры приведены в табл. IV. 4 [29, 299, 300].

В качестве примеров приведены также коэффициенты растекания $S_к$ различных жидкостей по поверхности ртути при 20 °С:

Жидкость	Вода	*н*-Гексан	Бензол	Сероуглерод	Иодистый метилен
$S_к$, мДж/м^2	28,2	71,6	89,0	108,6	139,0

Данные табл. IV. 4 наглядно иллюстрируют влияние взаимодействия между жидкостями на возможность растекания. Например, нитробензол растекается по воде ($S_к > 0$), а керосин, поверхностное натяжение которого $\sigma_{ж1/г}$ значительно меньше, не растекается ($S_к < 0$). Это различие обусловлено тем, что в первом случае в результате растворения поверхностное натяжение $\sigma_{ж1/ж2}$ снижается достаточно сильно, тогда как керосин и вода взаимно нерастворимы.

Чем больше коэффициент растекания, тем быстрее происходит распространение смачивающей жидкости. Такая связь наблюдалась, например, при смачивании воды спиртами (от этилового до амилового).

Коэффициенты растекания сравнительно мало зависят от температуры. Например, в системе бензол — ртуть при повышении температуры от 10 до 60 °С коэффициент растекания изменяется примерно на 6 мДж/м^2, а в системе бутиловый спирт — ртуть — всего на 1,5 мДж/м^2.

Таблица IV. 4. **Коэффициенты растекания $S_к$ по воде при 20 °С**

Жидкость	$S_к$, мДж/м^2	Жидкость	$S_к$, мДж/м^2
Октан	0,22	*п*-Бромтолуол	—1,29
Нитробензол	3,76	Этилендибромид	—3,19
Бензол	8,94	Сероуглерод	—6,94
Хлороформ	13,0	Бромоформ	—9,58
Олеиновая кислота	14,6	Керосин	—13,6
Этиловый спирт	50,4	Иодистый метилен	—26,5

Коэффициент растекания производных предельных углеводородов по поверхности воды убывает при уменьшении полярности соответствующей функциональной группы в последовательности: —COOH, —OH, —Br, —I.

Наряду с коэффициентом растекания S для прогноза характера контактного взаимодействия жидкостей используется критическое поверхностное натяжение жидкости — подложки $\sigma_{кр}$. Для этой цели определяют зависимость коэффициента растекания S от поверхностного натяжения жидкостей, относящихся к одному гомологическому ряду. Обычно при этом имеет место линейная зависимость. Экстраполяция этой прямой до пересечения с прямой $S_к = 0$ (этот момент соответствует переходу от ограниченного смачивания к полному) дает значение $\sigma_{кр}$. Данную жидкую подложку полностью смачивают жидкости, поверхностное натяжение которых $\sigma_{жг} < \sigma_{кр}$. В экспериментальном отношении этот метод удобен тем, что нет необходимости в измерении краевых углов капель («линз») на поверхности жидкости, что при малых краевых углах весьма затруднительно. С помощью рассмотренной методики найдены значения $\sigma_{кр}$ для различных жидкостей — подложек [301]:

Жидкость	Гексадекан	Нитрометан	Вода
$\sigma_{кр}$, мДж/м^2	23,1	31,1	21,7

Интересно отметить, что значение $\sigma_{кр}$ воды очень близко к дисперсионной составляющей поверхностного натяжения воды (см. § III. 4). Это совпадение лишний раз показывает, что при смачивании углеводородными жидкостями адгезия осуществляется в основном дисперсионными силами.

Характерным примером растекания по жидкой поверхности может служить растекание органических кислот с достаточно длинной углеводородной цепью по воде. В этих системах легко наблюдать за перемещением периметра смачивания. Для этого поверхность воды посыпают тонким слоем гидрофобного порошка (талька), далее наносят на воду каплю кислоты (например, олеиновой). Растекающаяся пленка кислоты оттесняет пылинки талька к периферии.

Распространение монослойных пленок по поверхности жидкости может происходить не только при контакте с жидкостью, но и при контакте с определенными твердыми телами (кристаллами). Характерный пример такого распространения дает контакт камфоры с водой. Такой процесс можно рассматривать как своеобразное поверхностное растворение твердого тела: отрыв молекул камфоры происходит только возле периметра смачивания, тогда как часть кристалла, погруженная в воду, практически не растворяется. Отрыв происходит потому, что за счет термических флуктуаций часть молекул, находящихся на линии смачивания, приобретает энергию, которая больше работы когезии данного вещества [299].

Если смачивающая жидкость нерастворима в воде, то, зная объем капли и площадь, на которую она растекалась, можно рассчитать толщину образовавшейся пленки. Такие расчеты, впервые проведенные еще В. Франклином (XVIII в.), показали, что при достаточно большой поверхности подложки на ней образуется мономолекулярная пленка смачивающей жидкости. Если же поверхность подложки ограничена, излишек смачивающей жидкости собирается в отдельные капли линзообразной формы, сосуществующие с монослоем.

Хотя термодинамические условия полного растекания одни и те же для жидких и твердых подложек, процесс растекания по поверхности жидкости во многих отношениях существенно отличается от растекания по твердым телам. Прежде всего резко различаются начальные условия контакта. В момент соприкосновения капли с жидкостью поверхность подложки может сильно прогнуться (особенно, если капли приобрели при падении достаточно большую кинетическую энергию). Искривление подложки создает капиллярное давление, которое стремится вернуть поверхность в прежнее положение. В результате возникают колебания поверхностного слоя, амплитуда и частота которых зависят от кинетической энергии капли в момент контакта, а также от поверхностного натяжения и вязкости подложки. Через некоторое время колебания затухают. Чем больше вязкость подложки, тем меньше колебаний совершает поверхностный слой. Например, колебания поверхности воды значительно сильнее, чем поверхности глицерина [102]. Наряду с колебаниями, вызванными ударом падающей капли, на поверхности подложки происходят колебания, обусловленные капиллярными волнами.

Еще одна особенность смачивания жидкостей заключается в том, что в этих условиях кинетический гистерезис практически отсутствует, что объясняется отсутствием шероховатостей (Н. А. Фукс, 1930 г.). Гистерезис смачивания жидкостей вызывается обычно необратимыми процессами взаимодействия контактирующих фаз. Например, различие краевых углов натекания и оттекания воды на ртути связано с химическим взаимодействием ртути с кислородом, содержащимся в воде.

Важнейшая особенность растекания по поверхности жидкости заключается в следующем. Весьма часто капля, нанесенная на поверхность жидкости, сохраняет характерную линзообразную форму, а от периметра капли распространяется мономолекулярный слой смачивающей жидкости. Этот слой можно сравнить в некоторых отношениях с первичным слоем при растекании по поверхности твердого тела (см. рис. IV. 1); отличие заключается в том, что при растекании по жидкости первичный слой значительно опережает вторичный. Таким образом, в этих условиях распространяется не фазовый слой жидкости (как по твердому телу), а монослой. Соответственно скорость распространения уже не определяется вязкостью смачивающей жидкости. Основную роль играет

сопротивление тонкого слоя жидкости — подложки, который вовлекается в движение пленкой смачивающей жидкости.

Для теоретического описания процесса растекания жидкости по поверхности другой жидкости можно воспользоваться следующей аналогией [300]. Мономолекулярный слой смачивающей жидкости рассматривается как тонкая твердая пластина. При скольжении пластины по поверхности маловязкой жидкости возникает трение. В расчете на единицу поверхности сила трения определяется уравнением Блазиуса (1908 г.) $f_{тр} = 0{,}3\ (\eta\rho v^3/x)^{1/2}$. Здесь η и ρ — вязкость и плотность жидкости — подложки; v — скорость перемещения элемента пластины, который находится на расстоянии x от ее заднего края. Пусть в момент времени t пленка смачивающей жидкости образовала круг радиусом r, а в центре этого круга находится капля («линза») радиусом $r_0 \ll r$. Выделим сектор с углом φ при вершине. В соответствии с приведенной выше формулой сила трения на кольцевом элементе шириной dl на расстоянии l от вершины сектора $(r_0 \ll l < r)$ равна $df_{тр} = 0{,}3\ (\eta\rho)^{1/2} l^{1/2} (dl/dt)^{3/2} \varphi d\varphi$. Из условия неразрывности пленки скорость перемещения периметра смачивания $v = (dl/dt)\, l/r$. Отсюда после интегрирования найдем результирующую силу трения: $f_{тр} = 0{,}3\ (\eta\rho)^{1/2} v^{3/2} \varphi \ln (r/r_0)$. Эта сила преодолевается за счет разности поверхностных натяжений чистой жидкости-подложки $\sigma_{ж2/г}$ и подложки, покрытой мономолекулярной пленкой смачивающей жидкости, $\sigma^*_{ж2/г}$. Отсюда следует, что скорость растекания по поверхности жидкости

$$v = 2{,}1 \sqrt[3]{(\sigma_{ж2/г} - \sigma^*_{ж2/г})^2 / \eta\rho r \ln (r/r_0)^2} \qquad (IV.33)$$

Это уравнение удовлетворительно согласуется с рядом экспериментальных данных, например при растекании органических веществ (жиров) по поверхности воды (эта задача изучалась в связи с проблемой гашения морских волн). Скорость растекания при этом весьма велика. Например, при снижении поверхностного натяжения воды до $\sigma^*_{ж2/г} = 30$ мДж/м^2 жировая пленка через 5 мин покрывает круг радиусом 20 м [300].

Чистые парафиновые масла распространяются по воде очень медленно. Чтобы ускорить этот процесс, в масле растворяют вещества (присадки), которые снижают поверхностное натяжение на границе контакта жидкостей и повышают тем самым коэффициент растекания. Со временем присадки могут перераспределиться. Частично они растворяются в воде и могут адсорбироваться на поверхности вода — воздух. В результате поверхностное натяжение подложки может снизиться настолько сильно, что коэффициент растекания станет отрицательным; тогда растекшаяся пленка масла начнет собираться в каплю. Чтобы предотвратить этот процесс, для ускорения растекания используют такие вещества, которые образуют на границе раздела полярной и неполярной жидкостей

очень вязкий (структурированный) слой, например полимеризованные масла и ненасыщенные жирные кислоты, метилвиолет и некоторые другие красители [41], а также различные белковые вещества и биополимеры [330].

Рассмотренные выше закономерности выполняются в основном при растекании жидкостей по поверхности воды. При контакте воды и водных растворов со ртутью обычно распространяется не мономолекулярная пленка, а сравнительно толстый (фазовый) слой жидкости. Например, капля разбавленного раствора соляной кислоты объемом 0,3 мл растекается на площадь 1600 мм^2, что соответствует толщине слоя 0,2 мм. Характерно также, что в конце растекания большое количество воды собирается возле периметра смачивания в виде своеобразного гребня. Скорость растекания воды по ртути очень сильно зависит от наличия в воде определенных ионов. Дистиллированная вода растекается очень медленно: через 100 с после нанесения небольшой капли диаметр смоченной площади составляет всего 20—25 мм. Примеси щелочей (NaOH, NH_4OH) практически полностью прекращают растекание. Напротив, растворение минеральных или органических кислот в крайне малых концентрациях (до 10^{-4}%) повышает скорость растекания в сотни раз. При этом в течение длительного времени скорость растекания остается постоянной (для раствора данного состава). Предполагается, что при растекании растворов кислот по ртути основную роль играет взаимодействие ионов водорода с поверхностью ртути возле периметра смачивания. Эта модель подтверждается тем, что независимо от природы кислоты смоченная площадь такова, что на 10 атомов ртути приходится один ион водорода; вместе с тем объясняется и линейная зависимость диаметра смоченной площади от времени растекания. Скорость растекания воды по ртути можно изменять с помощью электрической поляризации. При подаче на ртуть положительного заряда растекание ускоряется, при отрицательной поляризации растекание замедляется.

Растекание по поверхности жидких сред играет большую роль в ряде процессов: при покрытии водоемов пленками, задерживающими испарение воды, для гашения морских волн, для уничтожения личинок малярийных комаров в водоемах и т. д. Среди других технических приложений можно отметить металлургические процессы (например, растекание шлаков по поверхности жидких металлов).

ГЛАВА V

УПРАВЛЕНИЕ СМАЧИВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Поверхностно-активными веществами (сокращенно ПАВ) называются вещества, которые могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая ее поверхностное натяжение (см., например, [31, 117]). Большинство современных методов управления смачиванием в различных технологических и природных процессах основано на применении соответствующих ПАВ.

Влияние ПАВ на смачивание определяется прежде всего химической природой (составом) контактирующих веществ и самого ПАВ. Вместе с тем большую роль играют и многие другие факторы: температура, скачок электрического потенциала на границе раздела фаз, особенности реальной структуры твердой поверхности и т. п. Как правило, ПАВ влияют не только на равновесные краевые углы, но и на гистерезис смачивания и скорость растекания смачивающей жидкости по твердой поверхности. По масштабам практических приложений, а также по разнообразию свойств различных систем влияние ПАВ на смачивание представляет в целом весьма большую и сложную проблему физической химии поверхностных явлений. В рамках данной книги полное изложение этой проблемы не представляется возможным. Поэтому в данной главе рассматриваются в основном сравнительно простые, но вместе с тем и весьма распространенные случаи, когда смачивающие жидкости имеют сравнительно низкое поверхностное натяжение (вода, органические растворители).

Влияние ПАВ на смачивание во многом зависит от того, на какой поверхности раздела фаз, участвующих в смачивании, происходит их адсорбция. На практике часто встречаются следующие случаи.

1. Адсорбция на поверхности твердого тела, осуществляемая заранее, до соприкосновения подложки с жидкостью. Предварительная адсорбция ПАВ на твердой поверхности может происходить из газа, но чаще адсорбируются ПАВ, растворенные в жидкости. Адсорбционные слои ПАВ могут резко изменить (модифицировать) поверхностные свойства подложки и соответственно изменить ее поверхностное натяжение $\sigma_{тг}$. В результате может качественно измениться характер контактного взаимодействия данного материала со смачивающей жидкостью. Возможен, например, переход от смачивания (при контакте с необработанной подложкой) к несмачиванию (после нанесения на нее адсорбционного слоя ПАВ). На практике этот метод управления смачиванием применяется весьма широко. Он используется в тех случаях, когда по каким-либо причинам нельзя влиять заранее на поверхностные свойства жидкости. Характерный пример — обработка различных тканей веществами, которые ухудшают их смачивание водой и тем самым обеспечивают непромокаемость.

2. Адсорбция ПАВ на поверхности жидкости, происходящая до начала ее контакта с твердым телом. Для этой цели заранее растворяют ПАВ в жидкости. В результате происходит снижение поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жг}$ и, как следствие, изменение краевого угла при контакте раствора с твердым телом. Этот метод применяется в тех случаях, когда нельзя заранее изменить поверхностные свойства твердого материала. Например, этот метод широко используется в сельском хозяйстве для смачивания гидрофобных поверхностей (листьев и т. д.) дезинфицирующими растворами.

3. Адсорбция веществ, растворенных в жидкости, на поверхности твердого тела во время смачивания. В результате изменяется межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$. Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел весьма широко используется в различных технологических процессах, например во флотации.

Таким образом, влияние ПАВ на смачивание определяется в значительной мере физико-химическими закономерностями адсорбции ПАВ из растворов на поверхностях раздела фаз, участвующих в смачивании.

По отношению к воде на границе с воздухом поверхностно-активны многие органические вещества, молекулы которых имеют несимметричное дифильное строение: они состоят из двух частей, противоположных по своей природе и свойствам. На одном конце молекулы находится гидрофильная (полярная) группа. Гидрофобная часть молекулы образована длинной углеводородной цепью, которая затрудняет растворение ПАВ в воде.

По характеру диссоциации в воде органические ПАВ классифицируют на неионогенные (недиссоциирующие) и ионогенные [117]. Неионогенные ПАВ (спирты, эфиры полиэтиленгликоля и алкилфенолов) химически весьма устойчивы, они могут применяться и в кислых, и в нейтральных, и в щелочных средах. Среди ионогенных ПАВ чаще всего применяются анионактивные и катионактивные ПАВ. Анионактивными называются такие ПАВ, при диссоциации которых образуется анион, содержащий углеводородную цепь. Типичные примеры анионактивных ПАВ — соли карбоновых кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилбензолсульфоновые кислоты и их соли (сульфонаты) и т. д. Анионактивные ПАВ сравнительно неустойчивы. ПАВ, при диссоциации которых образуются небольшой анион и катион с длинной углеводородной цепью, называются ка-

тионактивными. К ним относятся соли органических оснований типа алкиламинов, соли четырехзамещенного аммония (например, хлористый гексадецилтриметиламмоний). Катионактивные ПАВ химически весьма устойчивы.

Другой принцип классификации ПАВ основан на анализе молекулярных механизмов их действия. При этом различают четыре группы [117].

1. Слабые смачиватели — низкомолекулярные вещества, которые поверхностно-активны на границе жидкость — газ и не образуют структур в объеме жидкости и в адсорбционных слоях. Таковы высшие и средние гомологи поверхностно-активных органических веществ (типичный пример — спирты).

2. Диспергаторы — вещества, которые поверхностно-активны на границе двух несмешивающихся жидкостей или на твердых поверхностях раздела, но не образуют структур в объеме раствора и в поверхностных слоях. Адсорбируясь на твердых телах, ПАВ этой группы могут резко изменить молекулярную природу твердой поверхности и тем самым качественно изменить характер избирательного смачивания.

3. Стабилизаторы — ПАВ, которые образуют в растворе и в адсорбционных слоях сетчатые гелеобразные структуры. В эту группу входят глюкозиды (сапонин), полисахариды, высокомолекулярные соединения типа белков и т. п.

4. Моющие вещества, которые обладают всем комплексом свойств ПАВ первых трех групп. Эти вещества используются для отмывки разнообразных загрязнений с поверхности твердых тел. Типичный пример ПАВ этой группы — различные мыла (см. § V. 5).

Для разбавленных растворов физическая адсорбция описывается термодинамическим уравнением Гиббса (1878 г.), которое отражает равенство химических потенциалов ПАВ в поверхностном слое и в объеме раствора:

$$\Gamma = -(d\sigma_{жг}/dc)(c/RT) \qquad (V.1)$$

где Γ — удельная адсорбция; c — концентрация раствора.

Производная — $d\sigma_{жг}/dc$ характеризует способность ПАВ снижать поверхностное натяжение жидкости и называется, по предложению П. А. Ребиндера, поверхностной активностью.

В системах, в которых предельная адсорбция Γ_m соответствует насыщенному мономолекулярному слою, изотерма адсорбции $\Gamma = f(c)$ описывается уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m c/(A + c) \qquad (V.2)$$

где A — параметр, равный отношению скоростей десорбции и адсорбции молекул ПАВ.

Для прогноза влияния ПАВ на смачивание важно знать зависимость поверхностного натяжения жидкости от концентрации ПАВ. Для расчета поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ водных растворов органических ПАВ на границе с воздухом пользуются эмпирическим уравнением Б. А. Шишковского (1908 г.):

$$\sigma^0_{жг} - \sigma_{жг} = \sigma^0_{жг} B \ln[(c/A) + 1] \qquad (V.3)$$

где $\sigma^0_{жг}$ — поверхностное натяжение чистого растворителя (воды); B — константа гомологического ряда ПАВ.

Уравнение Шишковского применимо для ограниченного числа ПАВ. Например, для жирных кислот оно дает удовлетворительное согласие с экспериментом при не очень длинной углеводородной цепи (до 8 атомов углерода в молекуле). Для кислот с более длинными молекулами уравнение Шишковского нельзя использовать при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (см. § V. 5).

В пределах одного гомологического ряда органических ПАВ поверхностная активность на границе вода — воздух и вода — неполярная жидкость (например, бензол) закономерно возрастает с увеличением длины углеводородной цепи. Физико-химическое обоснование этой закономерности заключается в следующем [40, 117]. Адсорбция органических ПАВ на границе вода — воздух происходит в основном благодаря «выталкиванию» углеводородных участков молекул из водной среды на поверхность. Чем длиннее углеводородная цепь, тем сильнее молекула ПАВ выталкивается из воды, тем соответственно меньше их растворимость в воде и больше поверхностная активность. В соответствии с правилом Дюкло — Траубе поверхностная активность ряда предельных жирных кислот на границе вода — воздух увеличивается в среднем в 3,2 раза (при 20 °С) при удлинении молекулы ПАВ на одну группу $—CH_2$.

Типичные ПАВ могут адсорбироваться не только из водных растворов, но и из органических растворителей как на границе раздела с твердыми телами, так и на границе с водой. При адсорбции ПАВ из органических растворителей адсорбция носит уже не «пассивный» характер (как из водных растворов), а активный характер, поскольку она обусловлена притяжением к поверхности адсорбента или к воде полярных групп молекулы ПАВ [117]. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел в целом характеризуется теми же закономерностями; вместе с тем необходимо учитывать ряд особенностей. Основная из них заключается в том, что на твердой поверхности наряду с молекулами растворенного вещества могут одновременно адсорбироваться и молекулы растворителя. Другой осложняющий фактор — взаимодействие молекул ПАВ и растворителя [31].

Различают два вида адсорбции из растворов на твердых телах: молекулярную адсорбцию (адсорбируются молекулы ПАВ) и ионную адсорбцию (адсорбируется один из ионов, содержащихся в растворе). Молекулярная адсорбция характерна для растворов неэлектролитов, ионная — для растворов электролитов [31].

Возможность молекулярной адсорбции какого-либо вещества можно определять на основе правила уравнивания полярностей (П. А. Ребиндер, 1927 г.): вещество *C* может адсорбироваться на поверхности раздела фаз *A* и *B*, если адсорбционный слой уменьшает разность полярностей на границе раздела этих фаз. Правило уравнивания полярностей широко используется для управления многими поверхностными явлениями, в том числе смачиванием.

При адсорбции органических ПАВ из водных растворов возможны три случая [117].

1. На гидрофобных телах (уголь, парафин и т. п.) адсорбируются углеводородные цепи, которые выталкиваются из воды. Полярные группы молекул остаются в воде. Адсорбция носит физический (обратимый) характер.

2. На гидрофильных твердых телах (например, на ионных кристаллах) адсорбируются полярные группы, а углеводородные цепи оказываются в воде. При образовании насыщенного монослоя по существу возникает новая поверхность раздела вода — углеводород с поверхностным натяжением до 50 мДж/м². Свободная энергия, выделяемая при адсорбции полярных групп, должна компенсировать поверхностное натяжение этой новой границы, что возможно при возникновении химической связи полярных групп с подложкой, а именно — при их химическом закреплении (фиксации) на поверхности твердого тела. Следовательно, в этих системах происходит хемосорбция ПАВ.

3. Адсорбция молекул мылообразных ПАВ из водной среды на гидрофильных телах может приводить к образованию своеобразного каркаса (структуры) вблизи поверхности адсорбента в результате сцепления углеводородных цепей друг с другом. Благодаря этому углеводородные цепи выталкиваются из воды, а полярные группы частично связаны с твердой поверхностью, частично обращены в воду.

§ 1. Избирательное смачивание гидрофильных и гидрофобных материалов

Влияние ПАВ на смачивание весьма сильно зависит от природы твердой поверхности, что проявляется наиболее отчетливо в условиях избирательного смачивания. Наиболее распространенный случай избирательного смачивания — контакт твердого тела с полярной жидкостью (вода, водные растворы) и неполярной углеводородной жидкостью (для краткости ее условно называют маслом). Вместе с тем эти системы имеют большое прикладное значение (например, в технологии флотационных процессов) [1].

Рассмотрим сначала закономерности избирательного смачивания гидрофильной поверхности. Будем считать, что твердая поверхность однородна, т. е. она состоит только из гидрофильных участков (такое допущение применимо, например, к кварцу, кальциту, малахиту и т. п.). В соответствии с правилом уравнивания

полярностей ПАВ адсорбируется на границах масло — твердое тело и масло — вода. Дифильные молекулы ПАВ, адсорбируясь на гидрофильной твердой поверхности, ориентируются своими углеводородными цепями в сторону масла, а полярными группами — в сторону подложки. С увеличением адсорбции степень гидрофильности твердой поверхности постепенно уменьшается. При образовании насыщенного монослоя все молекулы ПАВ ориентированы в сторону жидкости углеводородными (гидрофобными) участками. В результате твердая поверхность, которая до введения ПАВ была гидрофильной, может стать гидрофобной. Такое изменение свойств поверхности твердого тела называется гидрофобизацией.

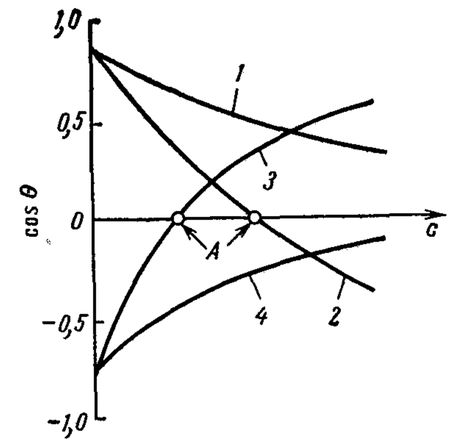


Рис. V.1. Изотермы избирательного смачивания гидрофильных (*1*, *2*) и гидрофобных (*3*, *4*) поверхностей раствора ПАВ.
A — точки инверсии.

При избирательном смачивании краевой угол отсчитывается в сторону более полярной жидкости. Равновесный краевой угол θ_0 определяется уравнением Юнга (I.4) $\cos\theta_0 = [(\sigma_{тм} - \sigma_{тв})/\sigma_{вм}]$, где $\sigma_{тм}$ и $\sigma_{тв}$ — поверхностные натяжения твердого тела на границе с маслом и водой; $\sigma_{вм}$ — поверхностное натяжение на границе раздела этих жидкостей. Отсюда следует, что адсорбция ПАВ, вызывая уменьшение поверхностного натяжения $\sigma_{тм}$, приводит к уменьшению $\cos\theta_0$; соответственно равновесный краевой угол должен постепенно возрастать с увеличением концентрации ПАВ в масле. Таким образом, для гидрофильных поверхностей $d\theta_0/dc > 0$ [1].

Поскольку ПАВ не адсорбируется на границе раздела вода — гидрофильная твердая поверхность, поверхностное натяжение этой границы $\sigma_{тв}$ не изменяется. Если адсорбция ПАВ на границе твердое тело — масло достаточна для снижения поверхностного натяжения до значения $\sigma_{тм} \leqslant \sigma_{тв}$, может произойти переход от положительных значений косинуса краевого угла к отрицательным и твердая поверхность будет лучше смачиваться маслом, чем водой: произойдет инверсия смачивания.

Зависимость косинуса краевого угла θ от концентрации ПАВ *c* (при постоянной температуре) называется изотермой смачивания. Типичные формы изотерм избирательного смачивания гидрофильных твердых тел показаны на рис. V.1 (кривые *1* и *2*). Точка, в которой $\cos\theta = 0$, называется точкой инверсии смачивания. Во многих системах точки инверсии находятся в области линейного участка изотерм смачивания. Поэтому начальный наклон изотермы $-(d\cos\theta/dc)_{c\to 0} \approx \cos\theta/c_{инв}$, где $c_{инв}$ — концентрация

ПАВ, соответствующая точке инверсии. Наклон изотермы смачивания характеризует смачивающее действие ПАВ. В связи с этим концентрация ПАВ в точке инверсии представляет важную физико-химическую характеристику, которая используется для сравнения эффективности ПАВ, применяемых для управления смачиванием, например для управления флотационными процессами [1].

Чтобы вывести уравнение изотермы избирательного смачивания $\cos\theta = f(c)$, нужно продифференцировать по концентрации ПАВ уравнение равновесного краевого угла (I.4). После соответствующих преобразований получим:

$$d\cos\theta_0/dc = (1/\sigma_{мв})\,[d\sigma_{тм}/dc - d\sigma_{тв}/dc - \cos\theta_0\,(d\sigma_{мв}/dc)] \qquad (V.4)$$

При избирательном смачивании гидрофильных поверхностей $d\sigma_{тв}/dc = 0$. При физической адсорбции ПАВ применимо уравнение Гиббса (V.1), поэтому $d\sigma_{тм}/dc = -RT\Gamma_{тм}/c$ и $d\sigma_{вм}/dc = -RT\Gamma_{вм}/c$, где $\Gamma_{тм}$ и $\Gamma_{вм}$ — удельные адсорбции ПАВ на границах раздела твердое тело — масло и вода — масло; c — концентрация ПАВ в масле.
Отсюда

$$d\cos\theta_0/dc = (RT/c\sigma_{вм})\,(\cos\theta\,\Gamma_{мв} - \Gamma_{тм}) \qquad (V.5)$$

При малых концентрациях адсорбция ПАВ в соответствии с правилом уравнивания полярностей происходит в основном на твердой поверхности, поэтому можно принять, что $\Gamma_{мв} = 0$, тогда $\sigma_{вм} = \text{const}$. Для расчета адсорбции $\Gamma_{тм}$ применимо уравнение Лэнгмюра (V.2): $\Gamma = \Gamma_m c/(A_{тм} + c)$, где Γ_m — предельная адсорбция; $1/A_{тм}$ — адсорбционная активность ПАВ на границе твердое тело — масло. Тогда при малых концентрациях ($c \leqslant A_{тм}$)

$$d\cos\theta_0/dc = -RT\Gamma_m/A_{тм}\sigma_{вм} = \text{const} \qquad (V.6)$$

Это соотношение объясняет линейный ход изотерм смачивания в области малых концентраций ПАВ. Вместе с тем уравнение (V.6) показывает, что начальный наклон изотерм тем круче, чем больше адсорбционная активность ПАВ $1/A_{тм}$ на границе твердое тело — масло. Отсюда, используя правило Дюкло — Траубе, можно прогнозировать влияние длины углеводородной цепи членов гомологического ряда на ход изотермы избирательного смачивания гидрофильных твердых тел.

При больших концентрациях ПАВ уже нельзя пренебречь адсорбцией $\Gamma_{мв}$ на границе вода — масло, поэтому производная $d\cos\theta_0/dc$ в соответствии с уравнением (V.5) постепенно уменьшается (по модулю). В результате изотерма избирательного смачивания постепенно изгибается в сторону оси концентрации. Для этой области концентраций зависимость $\cos\theta_0 = f(c)$, определяемая на основании уравнения (V.5), оказывается громоздкой и неудобной для расчетов и экспериментальной проверки. Поэтому целесообразнее воспользоваться закономерностями смачивания неоднородных поверхностей (см. § II.3). Поверхность с ненасыщенным адсорбционным монослоем можно рассматривать как неоднородную поверхность, на которой есть участки двух типов с резко различными условиями смачивания: участки, покрытые молекулами ПАВ, и участки, на которых адсорбция еще не произошла. Такое представление подтверждают, например, результаты электронно-микроскопических исследований строения монослоев жирных кислот, адсорбированных на стекле из органических растворителей (*цис*-декагидронафталина и *н*-гексадекана): молекулы ПАВ группируются на стекле в виде дискретных «островков», средний диаметр которых увеличивается с удлинением молекулы кислоты [302]. Масштаб неоднородностей подложки мал (размеры островков составляют примерно 100 Å). Поэтому можно считать, что результирующее значение поверхностного натяжения подложки аддитивно складывается из поверхностных натяжений участков разной природы. Приняв также, что адсорбция ПАВ из раствора описывается изотермой Лэнгмюра (V.2), получим в рамках этого приближения уравнение

$$\cos\theta_0 = \cos\theta_0'' - (\cos\theta_0'' - \cos\theta_0')\,[c/(A_{тм} + c)] \qquad (V.7)$$

где θ_0'' и θ_0' — равновесные краевые углы на поверхности, покрытой насыщенным монослоем ПАВ, и на поверхности, совершенно свободной от молекул ПАВ, соответственно [1].

В качестве примера влияния ПАВ на избирательное смачивание гидрофильных твердых тел на рис. V.2 приведены изотермы, полученные для системы платина — керосин — вода [1]. При контакте с чистой водой платина гидрофильна. С увеличением концентрации ПАВ в керосине смачивание водой ухудшается. Вместе с тем обнаруживается различие краевых углов в зависимости от порядка соприкосновения платины с водой и маслом, т. е. проявляется порядковый гистерезис смачивания (см. § V.6). В присутствии раствора олеиновой кислоты происходит инверсия смачивания — платина гирофобизуется.

При использовании ПАВ для управления избирательным смачиванием гидрофильных твердых тел (слюды, платины и т. д.) следует иметь в виду, что ионы солей соответствующих аминов типа $RNH_2H^+Cl^-$ влияют на краевые углы значительно сильнее, чем недиссоциированные молекулы RNH_2 (R — угле-

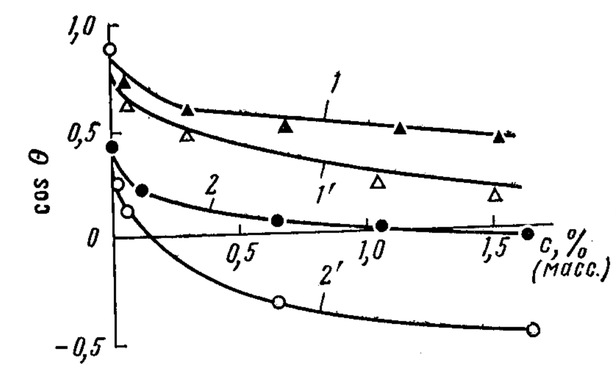


Рис. V.2. Изотермы избирательного смачивания платины растворами *п*-толуидина (*1*, *1'*) и олеиновой кислоты (*2*, *2'*) в керосине.

Кривые *1* и *2* соответствуют капле керосина в водной среде; *1'* и *2'* — капле воды в среде керосина. В опытах с олеиновой кислотой вода подкислялась (0,04 н. HCl).

водородный радикал). В нейтральной среде амины малоактивны, а в кислой среде, в результате нейтрализации аминов минеральной кислотой с образованием солей, влияние аминов на смачивание резко возрастает. Поэтому для усиления действия аминов воду слегка подкисляют; в частности, изотермы на рис. V.2 получены для 0,04 н. раствора HCl. Этот пример иллюстрирует влияние pH среды на смачивание: оно заключается в изменении молекулярного состояния ПАВ в растворе и, как следствие, в изменении условий адсорбции на поверхности твердого тела. В других случаях pH среды может влиять на природу твердой поверхности, что, в свою очередь, изменит условия адсорбции данного ПАВ.

Рассмотрим теперь влияние ПАВ на избирательное смачивание гидрофобных твердых тел. Будем считать, что твердая поверхность однородна, т. е. состоит только из гидрофобных участков (такое допущение справедливо, например, по отношению к тальку, сере и некоторым другим абсолютно гидрофобным веществам). Адсорбция ПАВ из водных растворов в соответствии с правилом уравнивания полярностей в таких системах должна происходить в первую очередь на поверхности раздела фаз твердое тело — вода. Вместе с тем должна происходить адсорбция ПАВ и на поверхности раздела вода — масло. Молекулы ПАВ в адсорбционном слое на гидрофобной твердой поверхности ориентированы углеводородными цепями в сторону подложки, а полярными группами — в сторону воды. По мере увеличения концентрации ПАВ в водном растворе растет удельная адсорбция на границе твердое тело — вода и поверхность подложки становится менее гидрофобной. В результате гидрофилизации подложки может произойти инверсия смачивания — переход от несмачивания твердой поверхности водой к смачиванию (см. рис. V.1, кривая *3*). Таким образом, при избирательном смачивании гидрофобных твердых тел при увеличении концентрации ПАВ в водном растворе равновесные краевые углы должны уменьшаться, т. е. $d\theta_0/dc < 0$.

Для анализа формы изотерм избирательного смачивания гидрофобных поверхностей можно воспользоваться соотношением (V.4). Для гидрофобных тел $d\sigma_{тм}/dc = 0$, произведение $\cos\theta_0(d\sigma_{мв}/dc) > 0$ (при концентрациях ниже точки инверсии $c_{инв}$); отсюда следует, что $d\cos\theta_0/dc > 0$. Допустим, что при малых концентрациях водного раствора можно пренебречь влиянием адсорбции ПАВ на границе масло — вода по сравнению с влиянием адсорбции на границе твердое тело — вода. Тогда, используя уравнения Гиббса (V.1) и Лэнгмюра (V.2), можно показать, что

$$d\cos\theta_0/dc = RT\Gamma_m/A_{тв}\sigma_{мв} = \text{const} \qquad (V.8)$$

где Γ_m — предельная адсорбция молекул ПАВ на границе твердое тело — вода.

Следовательно, при небольших концентрациях водного раствора на изотерме избирательного смачивания должен быть линейный участок. Начальный наклон изотермы тем круче, чем больше адсорбционная активность ПАВ $1/A_{тв}$ на границе твердое

тело — вода. Особенно резко улучшается избирательное смачивание гидрофобных твердых тел при использовании ПАВ, относящихся к группе стабилизаторов. Эти вещества образуют на поверхности контакта водного раствора с твердой фазой гелеобразные, сильно гидратированные адсорбционные слои, обладающие структурно-механическими свойствами (в том числе — сопротивлением сдвиговым деформациям). К числу стабилизаторов, сильно улучшающих смачивание, относятся, например, сапонин, танин, различные мыла [1].

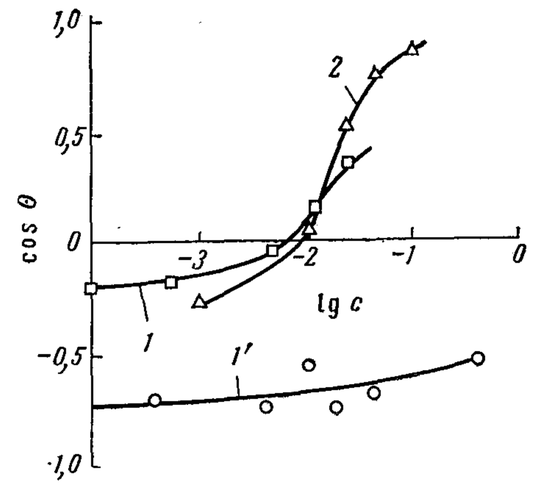


Рис. V.3. Изотермы избирательного смачивания при контакте капли бензола с тальком в присутствии водных растворов ализаринсульфоната натрия (*1*) и сапонина (*2*). Изотерма *1'* соответствует смачиванию каплей воды в среде бензола.

В области больших концентраций начинает сказываться адсорбция на границе вода — масло, поэтому изотерма $\cos\theta = f(c)$ отклоняется от линейной зависимости и изгибается в сторону оси концентраций.

В качестве примера управления избирательным смачиванием гидрофобных минералов на рис. V.3 приведена изотерма $\cos\theta = f(c)$ для системы тальк — бензол — вода.

Сильное влияние оказывают ПАВ и на смачивание гидрофобных полимеров. Например, при контакте воды с пластинами тефлона и полиэтилена, погруженными в масло (декан, изопропилдифенил), происходит инверсия смачивания при использовании в качестве ПАВ додецил- или динонилнафталинсульфата натрия [185].

Выше рассматривалось влияние ПАВ на избирательное смачивание однородных гидрофильных и гидрофобных поверхностей. При избирательном смачивании неоднородных поверхностей, на которых имеются и гидрофильные, и гидрофобные участки (таковы полярные полимеры), ПАВ в ряде случаев не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на краевые углы. Характерным примером может служить контакт найлона-6 и терилена с *н*-гептаном и водой (или 0,1 *М* водным раствором NaBr) с использованием неионогенного ПАВ (лаурилдиэтаноламид) и катионактивного ПАВ (додецилпиридинбромид) [303]. Эти ПАВ растворимы в воде и могут сильно снижать поверхностное натяжение на границе вода — масло. Тем не менее краевые углы натекания и оттекания в широком интервале концентраций от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л остаются в большинстве случаев постоянными. Постоянство краевых углов наблюдалось также при избирательном смачивании гидрофобного тристеарата глицерина при концентрациях мылообраз-

ных ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [304].

Исчерпывающего объяснения постоянства краевых углов при избирательном смачивании в подобных системах пока нет. Возможно, что адсорбция ПАВ происходит на всех трех поверхностях раздела фаз, причем удельные адсорбции изменяются в одинаковой пропорции во всем интервале концентраций; при этом условии и отношение $(\sigma_{тм} - \sigma_{тв})/\sigma_{вм}$ будет оставаться постоянным [303, 304].

Постоянство краевых углов избирательного смачивания полимерных материалов имеет важное прикладное значение при стирке изделий из полимеров: растворение ПАВ в воде еще не может повысить эффективность очистки полимерных тканей. Однако если загрязнения удаляются механически, присутствие ПАВ весьма полезно. ПАВ образуют на поверхности полимера адсорбционные слои, обладающие структурно-механическими свойствами; тем самым они препятствуют повторному прилипанию загрязнений. Вместе с тем ПАВ могут уменьшать работу, необходимую для механического отделения загрязнений от подложки, так как адсорбция ПАВ уменьшает свободную энергию образующейся новой поверхности (проявляется эффект Ребиндера) [117, 303].

§ 2. Смачивающая способность растворов ПАВ

Для оптимального управления смачиванием нужны количественные характеристики, позволяющие оценивать влияние ПАВ на краевые углы и сравнивать действие различных ПАВ. Ниже рассматриваются некоторые критерии смачивающей способности водных растворов ПАВ на границе твердое тело — воздух. Аналогичные критерии могут применяться и при избирательном смачивании, а также при смачивании растворами ПАВ в органических жидкостях (масле), но с учетом особенностей адсорбции ПАВ из неполярных жидкостей.

По аналогии с определениями поверхностной и адсорбционной активности смачивающей способностью w (или смачивающей активностью) ПАВ можно назвать производную $(d\cos\theta_0/dc)$ при $c \to 0$, где c — концентрация ПАВ в растворе. Для трехфазной системы твердое тело — жидкость — газ по аналогии с уравнением (V.4) $w = (d\sigma_{тг}/dc - d\sigma_{тж}/dc + \cos\theta_0 d\sigma_{жг}/dc)/\sigma_{жг}$. В первом приближении можно не учитывать влияние адсорбции ПАВ на границе твердое тело — газ. Тогда $d\sigma_{тг}/dc = 0$ и

$$w = (1/\sigma_{жг})\,[(-\,d\sigma_{тж}/dc) + \cos\theta_0\,(-\,d\sigma_{жг}/dc)] \qquad (V.9)$$

При смачивании гидрофильных материалов водными растворами ПАВ $d\sigma_{тж}/dc = 0$ (в соответствии с правилом уравнивания полярностей). Поэтому смачивающая способность

$$w = (\cos\theta_0/\sigma_{жг})\,(-\,d\sigma_{жг}/dc) \qquad (V.10)$$

Таким образом, по отношению к гидрофильным твердым телам смачивающая способность ПАВ пропорциональна поверхностной активности ПАВ $(-d\sigma_{жг}/dc)$ на границе вода — воздух. Поэтому в пределах одного гомологического ряда смачивающая способность должна увеличиваться при удлинении углеводородной цепи. Такая закономерность наблюдалась, например, при смачивании металлов, покрытых естественной окисной пленкой, водными растворами спиртов (рис. V. 4).

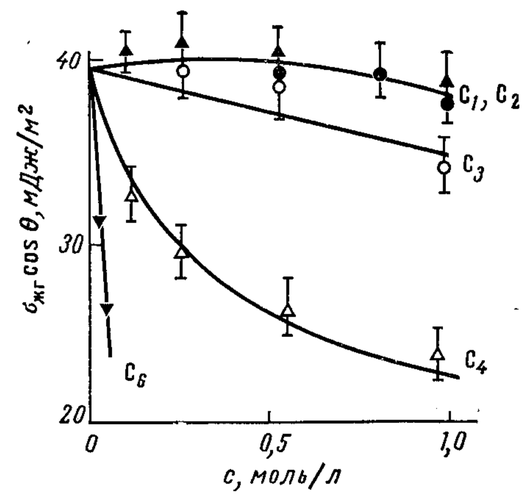


Рис. V. 4. Изотермы смачивания алюминия (при наличии окисной пленки) водными растворами спиртов от метилового (C_1) до гексилового (C_6).

При контакте водных растворов с гидрофобными телами ПАВ адсорбируются на твердой поверхности и $d\sigma_{тж}/dc \neq 0$. Поэтому для оценки смачивающей способности ПАВ на основании уравнения (V. 9) необходимо выбрать вполне определенную, химически инертную подложку. По ряду причин таким эталоном может служить поверхность твердого парафина [1]. На границе с водой парафин обладает большой разностью полярностей; поэтому он абсолютно гидрофобен и и на нем хорошо адсорбируются ПАВ, растворенные в воде. В насыщенном адсорбционном монослое молекулы ПАВ ориентируются углеводородными цепями в сторону парафина, что обеспечивает гидрофилизацию подложки и инверсию смачивания при определенных концентрациях ПАВ. Далее, поверхность парафина обычно бывает настолько гладкой, что гистерезисные явления, связанные с шероховатостью твердой поверхности, сводятся к минимуму. В последнее время интерес к изучению смачивания парафина возрос также в связи с развитием молекулярных теорий смачивания, учитывающих дисперсионные взаимодействия между подложкой и жидкостью. Именно эти силы обусловливают адгезию жидкостей на парафине, поэтому анализ экспериментальных данных о смачивании парафина позволяет рассчитать дисперсионные взаимодействия на границе с разными жидкостями [12].

Влияние ПАВ на смачивание парафина изучено наиболее подробно для системы парафин — водный раствор ПАВ — воздух. Как и при избирательном смачивании, в этой системе при использовании соответствующих ПАВ может происходить инверсия смачивания [305].

Экспериментально установлено, что адсорбция органических ПАВ на поверхности раздела вода — парафин во многих отношениях протекает так же, как на границе вода — воздух. Например,

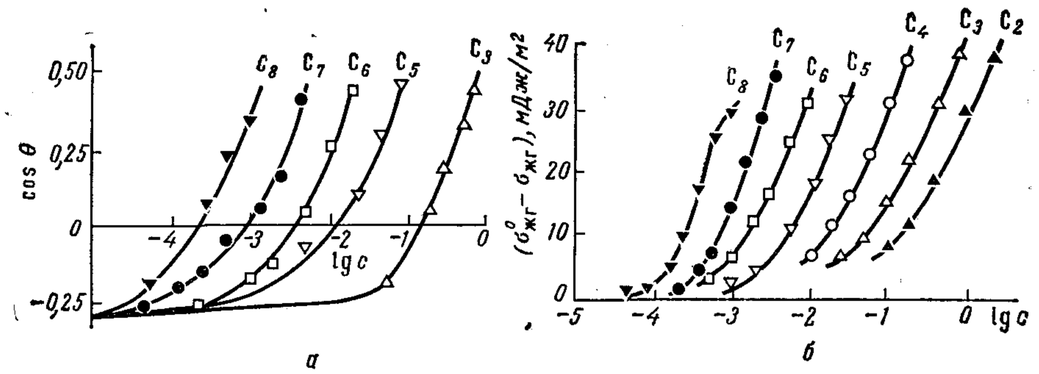


Рис. V. 5. Изотермы смачивания парафина (*а*) и уменьшение поверхностного натяжения $(\sigma^0_{жг} - \sigma_{жг})$ на границе водный раствор — воздух (*б*) для растворов жирных кислот от пропионовой (C_2) до ониловой (C_8).
c — концентрация раствора (моль/л).

изотермы двухмерного давления (см. § I. 4) бутилового спирта, масляной кислоты и бутиламина на этих границах весьма сходны между собой [306]. Это сходство обусловлено тем, что в обоих случаях граничат фазы с резко различной полярностью. В этих системах перемещение молекул ПАВ на поверхность раздела фаз из водного раствора обусловлено в первую очередь не силами притяжения со стороны молекул неполярной фазы (воздуха или парафина), а выталкивающим действием полярных молекул воды на углеводородные (гидрофобные) части молекул ПАВ. Сходство закономерностей адсорбции ПАВ на указанных поверхностях позволяет принять, что $d\sigma_{тж}/dc = d\sigma_{жг}/dc$ [4]. Тогда уравнение (V. 9) преобразуется к виду

$$w = d\cos\theta_0/dc = [(1 + \cos\theta_0)/\sigma_{жг}](-d\sigma_{жг}/dc) \qquad (V.11)$$

Отсюда следует, что и по отношению к гидрофобным материалам смачивающая способность w пропорциональна поверхностной активности данного ПАВ $(-d\sigma_{жг}/dc)$ на границе вода — воздух. Соответственно, в гомологическом ряду влияние ПАВ на смачивание парафина растет с удлинением углеводородной цепи — аналогично правилу Дюкло — Траубе при сравнении поверхностной активности гомологов на границе воздух — жидкость. Этот вывод подтверждается тем, что изотермы смачивания парафина растворами ПАВ, относящихся к одному гомологическому ряду, а также взаимное расположение этих изотерм весьма сходны с изотермами понижения поверхностного натяжения $\sigma^0_{жг} - \sigma_{жг} = f(c)$ на границе воздух — водный раствор ПАВ (рис. V. 5) ($\sigma^0_{жг}$ — поверхностное натяжение воды).

Таким образом, смачивающая способность ПАВ растет с увеличением асимметрии в строении молекулы ПАВ. По этой причине способность изменять краевые углы обычно возрастает при переходе от орто- к мета- и в особенности к пара-производным ароматических соединений. При увеличении числа полярных групп в молекуле ПАВ ее асимметрия уменьшается, что приводит к ослаблению смачивающей способности [1]. Уравнение (V. 11) можно преобразовать, используя определение работы адгезии $W_а$ (см. § I. 2). Подстановка $1 + \cos\theta_0 = W_а/\sigma_{жг}$ дает

$$w = (W_а/\sigma^2_{жг})(-d\sigma_{жг}/dc) \qquad (V.12)$$

Уравнение (V. 12) позволяет анализировать влияние ПАВ на смачивание различных гидрофобных материалов. Действительно, для любых систем работа адгезии $W_а > 0$. Далее, по определению, для растворов ПАВ $(-d\sigma_{жг}/dc) > 0$. Поэтому правая часть уравнения (V. 12) всегда положительна. Следовательно, в системах низкоэнергетический твердый материал — воздух — водный раствор ПАВ краевые углы должны уменьшаться с увеличением концентрации раствора и тем сильнее, чем выше поверхностная активность ПАВ на границе вода — воздух. Для ПАВ, образующих в водном растворе мицеллы (см. § V. 5), этот вывод справедлив в области концентраций ниже критической концентрации мицеллообразования.

При контакте парафина с водными растворами ПАВ во многих случаях в интервале концентраций $c < c_{инв}$ ($c_{инв}$ — концентрация в точке инверсии смачивания) зависимость $\cos\theta = f(c)$ близка к линейной. Тогда смачивающая способность $w \approx \cos\theta/c_{инв}$, и ее можно характеризовать количественно отношением $1/c_{инв}$ [1]. Действительно, при контакте парафина с водными растворами ПАВ одного гомологического ряда обнаруживается закономерное уменьшение концентраций $c_{инв}$ в точке инверсии по мере удлинения углеводородной цепи (табл. V. 1).

Уравнение (V. 12) устанавливает, что смачивающая способность w пропорциональна поверхностной активности $(-d\sigma_{жг}/dc)$ ПАВ на границе вода — воздух. В свою очередь поверхностная активность в пределах гомологического ряда возрастает с уменьшением растворимости (L) ПАВ в воде, причем приближенно выпол-

Таблица V. 1. **Концентрация $c_{инв}$ органических ПАВ в точках инверсии при контакте водных растворов с парафином [1, 40]**

Спирты	$c_{инв}$, моль/л	Кислоты	$c_{инв}$, моль/л	Ароматические амины	$c_{инв}$, моль/л
Метиловый	4,98	Масляная	0,151	Анилин	0,115
Этиловый	2,76	Валерьяновая	0,026	*о*-Толуидин	0,082
Изопропиловый	0,832	Капроновая	0,013	*м*-Толуидин	0,050
н-Пропиловый	0,331	Гептиловая	$4{,}17 \cdot 10^{-3}$	*п*-Толуидин	0,020
Изобутиловый	0,191	Каприловая	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	Метаксилид	0,010
н-Бутиловый	0,110	Ониловая	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	α-Нафтиламин	0,003
Изоамиловый	0,049				
Гептиловый	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$				
Каприловый	$5{,}9 \cdot 10^{-6}$				

няется обратно пропорциональная зависимость: $(-d\sigma_{жг}/dc) \infty 1/L$. Смачивающую способность таких ПАВ (в частности, жирных кислот) можно характеризовать растворимостью ПАВ в воде; при этом $wL \approx \text{const}$ [1].

Еще один способ оценки смачивающей способности ПАВ заключается в измерении скорости пропитки пористых материалов и порошков (см., например, [1, 307]). Этот способ основан на том, что скорость движения жидкости в узких порах (капиллярах) пропорциональна капиллярному давлению $p_к = 2\sigma_{жг}\cos\theta/r$, где r — радиус капилляра (см. § I.3). В соответствии с рассмотренными выше закономерностями растворение ПАВ в воде улучшает смачивание гидрофобных материалов, поэтому скорость пропитки должна расти с увеличением концентрации ПАВ. Такое ускорение наблюдалось во многих системах, например при контакте сажи с растворами бутилового спирта [308], графита с растворами жирных кислот и спиртов [1]. Напротив, пропитка гидрофильных материалов водными растворами замедляется при увеличении концентрации ПАВ и их поверхностной активности (например, при контакте порошка малахита с растворами олеата натрия и изовалериановой кислоты [1]).

Наряду с оценкой смачивающей способности по концентрации ПАВ в точке инверсии и скорости пропитки в последнее время получил широкое распространение еще один способ, который основан на представлении о критическом поверхностном натяжении смачивания $\sigma_{кр}$ (см. § III.3) и заключается в следующем. При растворении ПАВ поверхностное натяжение на границе жидкость — воздух постепенно уменьшается. Когда оно снизится до величины $\sigma_{жг} = \sigma_{кр}$, раствор будет полностью смачивать поверхность твердого тела, у которого критическое поверхностное натяжение смачивания равно $\sigma_{кр}$. Минимальная концентрация ПАВ, при которой достигается полное смачивание подложки, выбранной в качестве эталона, представляет количественную характеристику смачивающей способности ПАВ: чем ниже эта концентрация, тем эффективнее данное вещество влияет на смачивание [33]. В рамках этой схемы переход от ограниченного смачивания (равновесный краевой угол $\theta_0 > 0°$) к полному смачиванию происходит потому, что при определенной концентрации, зависящей от природы растворяемого ПАВ, на поверхности вода — воздух формируется насыщенный мономолекулярный слой, в котором молекулы ПАВ ориентированы своими полярными группами в сторону воды, а неполярными углеводородными цепями направлены в сторону воздуха. Насыщенный монослой ПАВ вызывает своеобразную «гидрофобизацию» полярной жидкости [1, 33]. При контакте такого раствора с гидрофобной низкоэнергетической твердой поверхностью (парафин, полиэтилен, тефлон и т. п.) ориентация молекул ПАВ на поверхности воды не изменяется. Поэтому поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$ на границе раствора с твердой поверхностью может быть весьма малым; соприкасающиеся слои близки по своей молекулярной природе и в результате создаются условия для полного смачивания.

При использовании этого метода количественной оценки смачивающей способности органических ПАВ важно правильно подобрать эталонную твердую поверхность. Прежде всего должно выполняться условие $\sigma_{кр} \geqslant \sigma_{жг\,(мин)}$, где $\sigma_{жг\,(мин)}$ — минимальное поверхностное натяжение, которое может быть достигнуто на границе жидкость — воздух при растворении данного ПАВ. Например, производные предельных углеводородов (жирные спирты и кислоты) и ароматических соединений могут снизить поверхностное натяжение воды на границе с воздухом примерно до 26—27 мДж/м². Поэтому для оценки эффективности смачивающей способности таких ПАВ в качестве эталонной твердой подложки рекомендуется применять полиэтилен ($\sigma_{кр} = 31$ мДж/м²). Фторзамещенные соединения могут снижать поверхностное натяжение воды до меньших значений; соответственно для оценки их эффективности изучается смачивание тефлона ($\sigma_{кр} = 18$ мДж/м²) [33].

Метод оценки эффективности смачивающего действия ПАВ по концентрации, соответствующей полному смачиванию, пригоден не только по отношению к водным растворам, но и к растворам ПАВ в неполярных жидкостях.

Приведенные выше способы оценки смачивающей способности ПАВ применимы для таких систем, в которых на границе твердое тело — жидкость адсорбируются только молекулы растворенного вещества. Сложнее учесть влияние ПАВ на краевые углы и оценить их смачивающую способность, если существенную роль играет и адсорбция молекул растворителя. Эта проблема анализировалась теоретически (с учетом хемосорбционных процессов) на основе статистической термодинамики для случая контакта однородной твердой поверхности с бинарным раствором [309]. Полученные при этом соотношения оказываются весьма сложными и их трудно использовать практически как для обработки экспериментальных данных, так и для расчета изотермы смачивания.

Для приближенной оценки равновесного краевого угла θ_0 при контакте раствора ПАВ в полярной жидкости (воде) с неоднородной твердой поверхностью рекомендуется уравнение

$$\cos\theta_0 = \left[\left(\sigma^0_{жг} + \sigma_{жг}\right)/\sigma^0_{жг}\right](\alpha + k\Gamma) - 1 \qquad (V.13)$$

где $\sigma^0_{жг}$ и $\sigma_{жг}$ — поверхностные натяжения чистого растворителя и раствора; α — доля твердой поверхности, занятая гидрофильными участками; $(1-\alpha)$ — доля гидрофобных участков; Γ — удельная адсорбция полярных молекул; $k\Gamma$ — удельная адсорбция ПАВ; k — коэффициент, зависящий от соотношения адсорбций молекул полярного растворителя и молекул ПАВ [310].

При смачивании чистой жидкостью $\Gamma = 0$, $\sigma_{жг} = \sigma^0_{жг}$, и уравнение (V.13) принимает вид: $\cos\theta_0 = 2\alpha - 1$. Таким образом, при одновременной адсорбции молекул растворителя и ПАВ мерой смачивающей способности может служить коэффициент k.

Уравнение (V. 13) применимо при выполнении ряда ограничений: идеальности раствора, аддитивности адсорбции растворителя и ПАВ, нерастворимости твердого тела в жидкости. При выполнении этих условий уравнение (V. 13) удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, например при контакте парафина с водными растворами спиртов (от этилового до октилового) [311] и мыл (децил-, додецил- и тетрадецилсульфатов натрия) [312]. Хорошее согласие обнаружено также при контакте с водными растворами стеарата натрия, причем удельная адсорбция стеарата измерялась методом меченых атомов [310].

§ 3. Влияние хемосорбции на смачивание

При хемосорбции полярные группы молекул ПАВ вступают в химическую реакцию с поверхностным слоем твердого тела. В результате на твердой поверхности образуется прочно закрепленный адсорбционный слой, ориентированный наружу своими углеводородными цепями. Такой монослой вызывает значительную гидрофобизацию твердого тела. По отношению к гидрофильным минералам сильным гидрофобизующим действием обладают жирные кислоты (например, гептиловая кислота по отношению к малахиту) при предварительной адсорбции из водных растворов и в особенности — из органических растворителей. Весьма эффективными гидрофобизаторами являются различные мыла при растворении в воде в малых концентрациях [1].

Влияние хемосорбции на краевые углы проявляется весьма отчетливо при взаимодействии ксантатов щелочных металлов (общая формула C_nH_{2n+1} OCSS — металл) с малахитом и другими гидрофильными минералами, в состав которых входят катионы тяжелых металлов. Сорбция ксантатов сопровождается химической реакцией на поверхности минерала. В результате образуется нерастворимая в воде пленка ксантата металла, входящего в состав данного минерала (в случае малахита — ксантат меди). Эта пленка своими полярными группами — SSC обращена в сторону поверхности минерала и прочно «закреплена» на твердом теле возникающими химическими связями. На другой стороне пленки, обращенной в сторону водного раствора, расположены неполярные (гидрофобные) участки молекул ПАВ. Таким образом, в целом поверхность минерала гидрофобизуется [1].

Как и при физической адсорбции, смачивающая способность хемосорбирующихся ПАВ в пределах одного гомологического ряда возрастает с удлинением углеводородной цепи, т. е. симбатно с увеличением их поверхностной активности ($-d\sigma_{ж г}/dc$).

При хемосорбции смачивающая способность ПАВ и их гидрофобизующее действие сильно зависят от интенсивности химического взаимодействия между веществом твердого тела и ПАВ. Например, при хемосорбции жирных кислот (из органических растворителей) и мыл (из водных растворов) на окисленных поверхностях благородных металлов и меди степень гидрофобизации возрастает в последовательности Pt < < Au < Ag < Cu (рис. V. 6), т. е. в том же порядке, в котором растет химическая активность этих металлов [312].

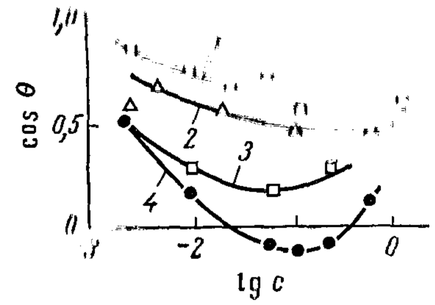


Рис. V. 6. Изотермы смачивания металлов при хемосорбции олеиновой кислоты из бензольных растворов:

1 — платина; 2 — золото; 3 — серебро; 4 — медь.

Значение химического взаимодействия ПАВ с твердым телом подтверждается также тем, что с помощью добавок электролитов можно значительно усилить гидрофобизующее действие ПАВ на окисленные металлы. Например, растворение в воде соляной кислоты резко усиливает гидрофобизацию платины олеатом натрия. Причина усиления гидрофобизации заключается в выделении из мыла более активного вещества (олеиновой кислоты) и образовании кислого мыла, которое выделяется сначала в виде микрокапель, а потом образует пленку на поверхности металла. Гидрофобизацию платины в присутствии олеата натрия усиливают также добавки солей — Na_2CO_3, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ [313].

Гидрофобизующее действие хемосорбирующихся ПАВ широко применяется в различных отраслях промышленности, например в производстве непромокаемых тканей, синтетических волокон и т. д. На ухудшении смачиваемости водой частиц металлов и минералов основана технология флотации. Для флотации неокисленных минералов и сульфидов в качестве гидрофобизующих ПАВ (так называемых собирателей) часто используют вещества с химически сорбирующимися полярными группами, содержащими двухвалентную серу или фосфор (алкил- и арилксантогенаты, тиофосфаты с металлофильными группами). Для окисленных минералов (карбонаты, сульфаты, окислы тяжелых металлов, нерастворимые соли щелочноземельных металлов) гидрофобизаторами могут служить анионактивные вещества и прежде всего карбоновые кислоты и водорастворимые мыла, которые образуют на поверхности минералов нерастворимые пленки кальциевых или бариевых мыл. По отношению к силикатам, алюмосиликатам, стеклам гидрофобизаторами являются катионактивные ПАВ — соединения типа органических оснований и их солей [117]. Для гидрофобизации растворимых в воде неорганических солей (нитратов калия и натрия) успешно применяются различные анион- и катионактивные ПАВ [314].

Для систем, в которых происходит хемосорбция ПАВ на твердой поверхности, характерно, что при повышении концентрации ПАВ смачивание водой сначала ухудшается, но при более высоких концентрациях краевые углы воды начинают уменьшаться — по-

верхность постепенно гидрофилизуется (см. рис. V.6). Возникновение минимума на изотерме смачивания связано со следующими причинами [1].

Химическая фиксация полярной группы ПАВ на гидрофильной твердой поверхности обеспечивает устойчивую ориентацию углеводородных цепей наружу — в сторону жидкой фазы. Благодаря этому на первом монослое хемосорбированных молекул ПАВ из раствора могут адсорбироваться молекулы того же ПАВ, образуя второй монослой. В соответствии с правилом уравнивания полярностей молекулы ПАВ во втором монослое будут ориентироваться углеводородными цепями в сторону хемосорбированного монослоя, а полярными группами — в сторону воды. Таким образом, ориентация молекул ПАВ во втором монослое противоположна расположению молекул в хемосорбированном монослое. В результате при достаточной концентрации ПАВ в водном растворе может произойти обратная инверсия смачивания — поверхность твердого тела снова станет гидрофильной. Хемосорбция ПАВ и последующая физическая сорбция молекул ПАВ на гидрофобной стороне хемосорбционного монослоя обусловливают эффект перемасливания, который играет большую роль во флотации [1]. Перемасливание заключается в том, что при избытке флотореагента (собирателя), который избирательно сорбируется на поверхности частиц извлекаемого минерала, частицы снова становятся гидрофильными и поэтому их уже нельзя отделить от гидрофильных частиц пустой породы (силикатов, кварца и т. п.). В связи с этим концентрация ПАВ в точке обратной инверсии смачивания (концентрация перемасливания) представляет важную физико-химическую и технологическую характеристику смачивающей способности ПАВ.

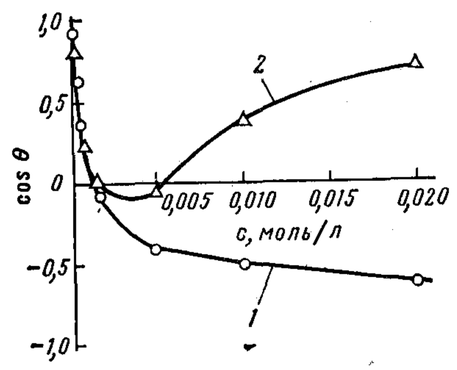
Во многих случаях концентрация перемасливания весьма близка к концентрации в точке прямой инверсии смачивания в системе парафин — вода — воздух (при использовании одного и того же ПАВ). Примерное равенство этих концентраций обусловлено сходством поверхностных свойств парафина и твердой поверхности, гидрофобизованной хемосорбированным монослоем молекул ПАВ, которые ориентированы наружу своими углеводородными цепями. По этой причине концентрация перемасливания практически не зависит от природы гидрофобной поверхности, а определяется поверхностной активностью ПАВ на границе водный раствор — воздух [1] по аналогии со смачивающей способностью ПАВ при контакте водных растворов с парафином (см. § V.3).

Прямая и обратная инверсии смачивания обнаруживаются, например, в системе малахит — вода — воздух при использовании в качестве ПАВ гептиловой кислоты (рис. V.7) [1]. Образцы малахита предварительно погружались в растворы гептиловой кислоты различной концентрации. С увеличением концентрации кислоты растет степень гидрофобизации поверхности малахита; поэтому при контакте с каплей чистой воды смачивание постепенно ухудшается (кривая *1*) и происходит прямая инверсия (при $c_{инв}$). Если

же на образец наносится капля раствора гептиловой кислоты такой же концентрации, как и при предварительной хемосорбции, то на изотерме смачивания (кривая *2*) появляется минимум. При дальнейшем увеличении концентрации раствора смачивание улучшается и при некоторой концентрации $c_{пм}$ происходит обратная инверсия (перемасливание).

Рассмотренные выше данные показывают, что при смачивании растворами ПАВ краевые углы очень сильно зависят от ориентации молекул ПАВ на поверхности твердого тела. Определяющее влияние строения сорбционных слоев наглядно демонстрируют результаты, полученные при смачивании тонких пленок иодистого серебра AgI водными растворами катионактивного ПАВ (додецилпиридинбромида) [315]. В этой системе на изотермах краевых углов натекания и оттекания имеются два максимума (рис. V.8). При концентрации $c = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ *M* формируется насыщенный монослой, в котором углеводородные цепи молекул ПАВ ориентированы параллельно твердой поверхности. Примерно при той же концентрации достигается первый максимум краевых углов. Второй максимум соответствует концентрации $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M*, при которой формируется насыщенный монослой и молекулы ПАВ ориентированы перпендикулярно к твердой поверхности.

В области промежуточных концентраций ориентация молекул ПАВ изменяется от параллельной к перпендикулярной. При этом образуется смешанный монослой, который в отличие от насыщенных монослоев не полностью экранирует поверхность твердого тела от непосредственного контакта с молекулами воды. Соответственно при максимальном разрыхлении смешанного слоя краевой угол достигает минимального значения. Уменьшение краевых углов при высоких концентрациях ПАВ обусловлено образованием второго монослоя с обратной ориентацией молекул ПАВ, что обес-



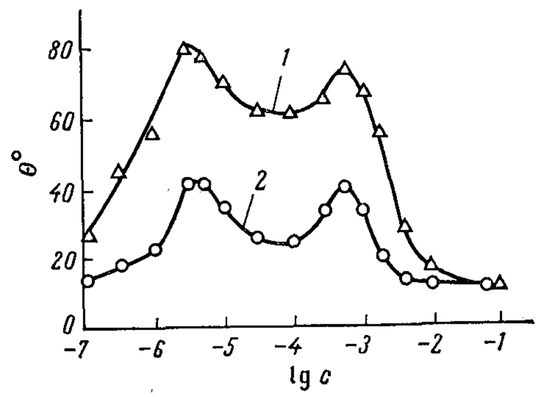


Рис. V.7. Изотермы смачивания малахита водой (*1*) и растворами гептиловой кислоты (*2*).

Рис. V.8. Зависимость краевых углов натекания (*1*) и оттекания (*2*) от концентрации *c* [в % (мол.)] додецилпиридинбромида в водном растворе KI (10^{-4} *M*) при контакте с пленкой AgI.

печивает гидрофилизацию твердой поверхности. Наконец, при концентрациях несколько выше критической концентрации мицеллообразования ($\sim 10^{-2}$ *М*) краевые углы становятся весьма малыми, причем различие между углами натекания и оттекания практически исчезает.

Аналогичная корреляция между строением хемосорбционного слоя и краевыми углами выявлена также при изучении смачивания стекла и кремнезема водными растворами додецилтриметиламмонийбромида, причем адсорбция ПАВ на твердой поверхности определялась с помощью метода меченых атомов [309].

Процесс хемосорбции на поверхности контакта твердого тела с жидкостью играет важную роль в проявлении эффекта автофобности. Автофобность обнаруживается во многих случаях при контакте жидкостей, имеющих низкое поверхностное натяжение, с высокоэнергетическими материалами и заключается в следующем [33, 316]. Пусть в начальный момент соприкосновения жидкости с подложкой выполняется термодинамическое условие полного смачивания $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$ (см. § I.1). Тогда капля жидкости начнет растекаться. Если же в результате взаимодействия жидкости с веществом подложки поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$ на границе между ними возрастает, может наступить момент, когда условие полного смачивания не будет выполняться. В результате изменится направление движения периметра смачивания — жидкая пленка начнет собираться в каплю (или в несколько капель) с конечным краевым углом. На ранее смоченных участках твердого тела остается прочно фиксированный монослой молекул жидкости (этот эффект широко используется для нанесения монослойных покрытий на твердые материалы).

Отсутствие растекания жидкости по ее собственному монослою, адсорбированному на высокоэнергетической твердой поверхности, называется автофобностью, а соответствующие жидкости называются автофобными. Автофобность проявляется как при смачивании растворами, так и при контакте с чистыми жидкостями, если их молекулы имеют дифильное строение. Характерными автофобными жидкостями являются, например, многоатомные спирты (1- и 2-октанол, 2-этил-1-гексанол), трихлордифенил, октаноидная кислота при контакте с платиной, плавленым кремнеземом, сапфиром [33].

Автофобность обусловлена влиянием сорбируемых молекул на критическое поверхностное натяжение твердого тела $\sigma_{кр}$ (см. § III.3) [33]. Отсюда следует общее условие автофобности: $\sigma_{жг} > \sigma_{кр}$.

Влияние химического взаимодействия с поверхностью твердого тела на проявление автофобности обнаруживается весьма четко при сравнении смачивания различных твердых тел чистыми эфирами [33]. Все эфиры полностью смачивают поверхность металлов, тогда как при контакте с неметаллами (стекло, сапфир и т. д.) многие эфиры образуют капли с конечным краевым углом. Причина этого различия связана с тем, что на гидратированных неметаллических поверхностях происходит гидролиз эфира. Продукты гидролиза покрывают поверхность контакта плотноупакованным монослоем, и, если критическое поверхностное натяжение этого слоя $\sigma_{кр} < \sigma_{жг}$, полное смачивание невозможно. При адсорбции на поверхности металлов эфиры не вступают в контакт с гидратированной водой и гидролиз не происходит. Соответственно, условие полного смачивания $\sigma_{кр} > \sigma_{жг}$ все время сохраняет свою силу.

§ 4. Смачивание растворами мылообразных ПАВ

Весьма сильное влияние на смачивание могут оказывать мылообразные вещества — ПАВ с достаточно длинной углеводородной цепью (не менее 9—11 групп $—CH_2—$ в молекуле). По химической природе мылообразные ПАВ делятся на анионактивные (щелочные соли карбоновых, нафтеновых, сульфоновых кислот), катионактивные (галоидные соли аминов и органических оснований жирного и ароматического рядов), амфолитные (белковые вещества) и неионогенные ПАВ (продукты конденсации окиси этилена с полярными органическими веществами) [117].

Длинная углеводородная цепь обеспечивает высокую поверхностную активность мыл по отношению к воде на ее границе с неполярными фазами. Вместе с тем наличие в молекуле мыла полярной группы с высокой гидрофильностью обеспечивает высокую растворимость мыл в воде. Сочетание этих двух факторов — высокой поверхностной активности и высокой растворимости — позволяет очень сильно снижать поверхностное натяжение воды на границе с воздухом — до 30 мДж/м^2 и ниже. Уже благодаря этому мыла могут весьма эффективно влиять на смачивание (смачивающая способность ПАВ обратно пропорциональна поверхностному натяжению раствора, см. § V.2).

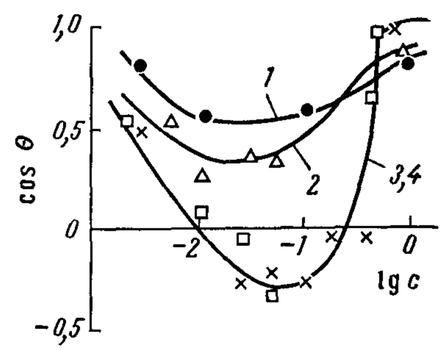
Сильное снижение поверхностного натяжения — не единственный фактор, который обусловливает сильное влияние мыл на смачивание. Другая важнейшая способность мыл заключается в том, что при определенной концентрации раствора (критической концентрации мицеллообразования — ККМ) молекулы ПАВ объединяются в агрегаты (мицеллы), состоящие из большого числа молекул. В не очень концентрированных растворах мицеллы имеют шарообразную (сфероидальную) форму. В более концентрированных растворах сфероидальные мицеллы превращаются в пластинчатые (слоистые) мицеллы. Пластинчатые мицеллы могут сцепляться друг с другом, что приводит к образованию в растворе беспорядочного пространственного каркаса (сетки). Подобные каркасы могут возникать не только в растворе, но и в адсорбционном слое возле твердой поверхности, например при адсорбции молекул мыл из водных растворов на гидрофильных телах. Обра-

зование каркасов приводит к резкому возрастанию вязкости раствора, и при достаточно высоких концентрациях ПАВ раствор структурируется («загустевает») и приближается по своим механическим свойствам к пластичному твердому телу [117].

Перечисленные особенности мыл — способность сильно снижать поверхностное натяжение воды и образование мицеллярных структур — проявляются очень ярко в одном из наиболее важных приложений смачивания, а именно в моющем действии. Снижение поверхностного натяжения воды и гидрофилизация твердой поверхности способствуют отделению различных жировых загрязнений, а адсорбционные слои, обладающие высокой структурной вязкостью, препятствуют слипанию этих частиц друг с другом или же их вторичному прилипанию к очищенной твердой поверхности.

В соответствии с рассмотренными особенностями влияние мицеллообразующих ПАВ на смачивание проявляется по-разному в зависимости от концентрации раствора. В сильно разбавленных водных растворах все мыла, кроме неионогенных, являются гидрофобизаторами (по отношению к гидрофильным материалам). Гидрофобизация осуществляется вследствие химического взаимодействия полярной группы ПАВ с поверхностным слоем твердого тела; молекулы ориентируются углеводородными цепями в сторону водного раствора. При высоких концентрациях, соответствующих образованию пластинчатых мицелл, на твердой поверхности образуется адсорбционный слой, в котором в сторону раствора обращены полярные группы. Такой слой хорошо смачивается водой; в пределе достигается полное смачивание. Следовательно, при использовании мыл на изотерме смачивания должен быть минимум; возможны также инверсия смачивания и перемасливание (рис. V. 9) [312].

При контакте растворов мыл с низкоэнергетическими гидрофобными материалами, в том числе с полимерами, на изотермах смачивания вблизи точки ККМ происходит излом. Такой излом



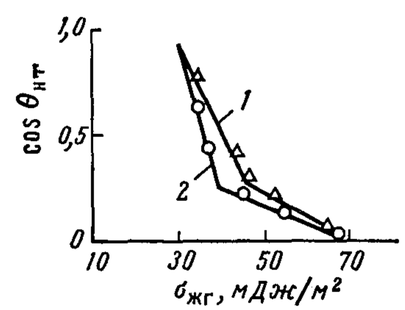


Рис. V. 9. Изотермы смачивания металлов водными растворами олеата натрия: *1* — платина; *2* — золото; *3* — серебро; *4* — медь.

Рис. V. 10. Зависимость краевых углов натекания $\theta_{нт}$ на полиэтилене от поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ водных растворов децилбензолсульфоната натрия (*1*) и лаурилсульфата натрия (*2*).

Таблица V. 2. **Концентрации c^* в точках излома изотерм смачивания при контакте водных растворов мылообразных ПАВ с гидрофобными полимерами (при 25 °С)**

ПАВ	c^*, моль/л		ККМ, моль/л
	полиэтилен	тефлон	
Дибутилсульфосукцинат натрия	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
Диоктилсульфосукцинат натрия	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
n-Децилбензолсульфонат натрия	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$ (при 50 °С)
Лаурилсульфат натрия	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Цетилтриметиламмонийбромид	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$ (при 60 °С)

наблюдался, например, при смачивании парафина водными растворами додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфата натрия [317].

Резкое изменение смачивания вблизи точки ККМ выявляется очень четко при контакте водных растворов мылообразных ПАВ с полимерными материалами (рис. V. 10). Концентрации, при которых происходит излом изотерм смачивания, почти не зависят от природы полимера, а зависят только от природы ПАВ, эти концентрации несколько ниже ККМ (табл. V. 2) [33].

Появление на изотермах смачивания изломов вблизи ККМ связано с тем, что в области небольших концентраций (ниже ККМ) молекулы ПАВ адсорбируются на двух поверхностях раздела фаз: твердое тело — раствор и раствор — воздух; соответственно, с ростом концентрации уменьшаются два поверхностных натяжения — $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тж}$. При концентрациях выше ККМ поверхностное натяжение жидкости уменьшается очень мало, а ПАВ адсорбируются в основном только на твердой поверхности, причем резко меняется характер адсорбции — вместо молекул сорбируются мицеллы. Таким образом, наклон изотерм $\cos\theta = f(\sigma_{жг})$ при концентрациях выше ККМ зависит от поверхностной активности ПАВ, адсорбирующихся в виде мицелл, по отношению к гидрофобному материалу.

Мыла широко используются для управления смачиванием различных твердых тел, в том числе полимерных материалов. Для выяснения влияния природы ПАВ и полимера на смачивание измерялись краевые углы при контакте водных растворов анионактивных ПАВ (алкилсульфаты натрия от C_{12} до C_{18}) и катионактивных ПАВ (алкилтриметиламмонийбромиды) также от C_{12} до C_{18} с полярными и неполярными полимерами (терилен и тефлон) [59]. Во всех случаях краевые углы уменьшались с повышением концентрации раствора вплоть до ККМ. При более высоких концентрациях они уже не изменялись, за исключением углов при контакте терилена с раствором додецилсульфата натрия. В этой

системе при концентрации примерно в 4 раза выше ККМ краевые углы снова начинали уменьшаться, что связано с изменением конформации мицелл от сферической формы к пластинчатой. При смачивании полярного полимера (терилена) действие анион- и катионактивных ПАВ весьма сходно и краевые углы уменьшаются тем сильнее, чем длиннее углеводородная цепь; выше ККМ краевые углы также тем меньше, чем длиннее углеводородный радикал. При контакте катионактивных ПАВ с неполярным полимером краевые углы выше точки ККМ одинаковы независимо от длины молекулы ПАВ, тогда как для анионактивных ПАВ краевые углы в этой области различны.

§ 5. Влияние ПАВ на гистерезис смачивания

Рассмотрим вначале влияние ПАВ на порядковый (статический) гистерезис при избирательном смачивании.

Пусть $\theta_м$ — статический краевой угол, который образуется при предварительном погружении твердого тела в воду (полярную жидкость), после чего на его поверхность наносится капля масла; $\theta_в$ — статический краевой угол, образующийся при погружении твердого тела в масло с последующим нанесением на его поверхность капли воды. Тогда разность $h_0 = \cos\theta_м - \cos\theta_в$ представляет количественную характеристику порядкового гистерезиса (в отсутствие ПАВ) [1]. Во многих системах величина h_0 хорошо воспроизводится и не зависит от времени контакта твердого тела с жидкостями.

В присутствии ПАВ в растворе порядковый гистерезис усиливается. Как правило, гистерезис растет с увеличением адсорбции ПАВ на твердой поверхности и соответственно с увеличением концентрации ПАВ в растворе (см., например, рис. V.2). В одной и той же системе твердое тело — вода — масло порядковый гистерезис проявляется тем сильнее, чем резче разница в адсорбируемости ПАВ на данной твердой поверхности из водного раствора и из масла [1]. Влияние ПАВ на порядковый гистерезис можно характеризовать разностью $h_c - h_0$, где h_c — гистерезис при смачивании раствором ПАВ с концентрацией c. «Адсорбционная» часть порядкового гистерезиса $h_c - h_0$ особенно велика при образовании хемосорбционного слоя ПАВ на твердой поверхности. В ряде случаев, в особенности при контакте с резко гидрофильными или резко гидрофобными гладкими твердыми поверхностями (например, с плоскостями спайности некоторых кристаллов), порядковый гистерезис при избирательном смачивании чистыми жидкостями может быть очень мал: $h_0 \to 0$. В таких системах порядковый гистерезис наблюдается только при вводе в систему ПАВ и полностью связан с их адсорбцией на поверхности твердого тела.

При избирательном смачивании ПАВ влияют на порядковый гистерезис по-разному в зависимости от природы твердой поверхности. При смачивании гидрофильных материалов в отсутствие

ПАВ всегда $\theta_в > \theta_0 > \theta_м$, где θ_0 — равновесный краевой угол, определяемый уравнением Юнга (I.4). Это соотношение обусловлено следующими причинами. После соприкосновения капли воды с гидрофильной поверхностью происходит уменьшение динамического краевого угла от некоторого начального значения. Конечный (статический) краевой угол при наличии гистерезиса оказывается несколько больше равновесного. Напротив, при нанесении на гидрофильную поверхность капли масла краевой угол, отсчитываемый, как всегда, в сторону воды, постепенно возрастает по сравнению с начальным значением; соответственно статический краевой угол оказывается несколько меньше равновесного. При введении в систему ПАВ адсорбция на гидрофильной твердой поверхности происходит главным образом из неполярной жидкости (в соответствии с правилом уравнивания полярностей). Поэтому при предварительном погружении гидрофильного твердого тела в водный раствор ПАВ адсорбция не влияет существенно на статический краевой угол. Напротив, если сначала твердое тело приводится в контакт с маслом, на твердой поверхности формируется монослой, в котором молекулы ПАВ ориентированы углеводородными цепями в сторону жидкости. В результате поверхность твердого тела гидрофобизуется (см. § V.2). При последующем нанесении капли воды перемещение периметра смачивания резко затрудняется по сравнению со смачиванием гидрофильной поверхности. Поэтому в присутствии ПАВ краевой угол $\theta_в$ может быть значительно больше равновесного. С увеличением концентрации это различие растет и достигает максимума при образовании насыщенного монослоя; соответственно растет и гистерезис смачивания [1]. Таким образом, в этих условиях ПАВ влияют не только на статический гистерезис, но и на кинетический.

Анализ влияния ПАВ на порядковый гистерезис показывает, что для гидрофильных материалов изотерма $\cos\theta_в = f(c)$ должна иметь более крутой наклон, чем изотерма при избирательном смачивании каплей масла в водной среде (см. рис. V.2). Поэтому концентрация в точке инверсии при смачивании каплей масла больше, чем при контакте с каплей воды: $(c_{инв})_м > (c_{инв})_в$. Таким образом, при одинаковой концентрации ПАВ всегда $\cos\theta_м > \cos\theta_в$ и порядковый гистерезис $h_c > 0$. Исключением из этого общего правила является избирательное смачивание слюды [1].

При избирательном смачивании гидрофобных материалов адсорбция ПАВ происходит преимущественно из водного раствора и молекулы ПАВ в адсорбционном монослое ориентируются в сторону жидкости полярными группами. Поэтому гистерезис, связанный с влиянием ПАВ, проявляется наиболее сильно при предварительном погружении твердого тела в полярную жидкость с последующим нанесением капли масла (см. рис. V.3). Соответственно изотерма смачивания $\cos\theta_м = f(c)$ имеет более резкий наклон, чем изотерма $\cos\theta_в = f(c)$, а концентрация ПАВ в точке инверсии $(c_{инв})_м < (c_{инв})_в$ [1].

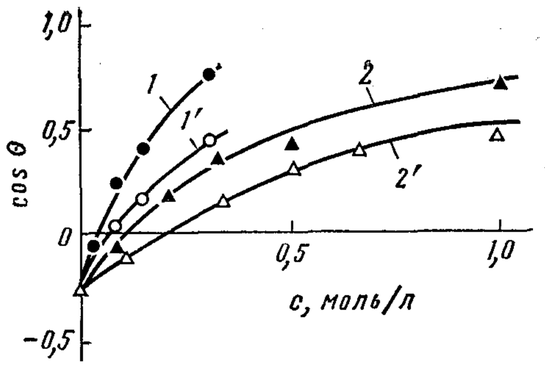


Рис. V. 11. Изотермы смачивания парафина водными растворами изоамилового спирта (*1*, *1′*) и масляной кислоты (*2*, *2′*) при контакте с каплей воды (*1*, *2*) и пузырьком воздуха в растворе (*1′*, *2′*).

Таким образом, и при избирательном смачивании гидрофобных поверхностей во всей области концентраций ПАВ $\cos\theta_м > \cos\theta_в$ и порядковый гистерезис смачивания положителен $h_c > 0$ [1].

Рассмотрим теперь влияние ПАВ на порядковый гистерезис в системе твердое тело — вода — газ (воздух). Для этих систем будем обозначать: $\theta_в$ — краевой угол, образованный каплей жидкости на твердой поверхности, и $\theta_г$ — краевой угол, который устанавливается при контакте пузырька газа (воздуха), подводимого снизу к поверхности твердого тела, предварительно погруженного в жидкость (см. рис. I. 1).

В системах вода — воздух — гидрофобное твердое тело порядковый гистерезис часто отсутствует. При растворении в воде ПАВ возникает порядковый гистерезис, который растет с увеличением концентрации ПАВ: краевые углы $\theta_в$, образующиеся при нанесении капли раствора, уменьшаются с ростом концентрации более резко, чем краевые углы $\theta_г$ при контакте с пузырьком воздуха (рис. V. 11). Соответственно инверсия смачивания для капли водного раствора ПАВ достигается при меньших концентрациях, чем при подводе пузырька воздуха под парафинированную пластинку, находящуюся в растворе ПАВ [1].

Порядковый гистерезис при смачивании гидрофобных материалов растворами ПАВ связан со следующими причинами [1]. На поверхности капли водного раствора до контакта с гидрофобным твердым телом (например, парафином) молекулы ПАВ ориентированы углеводородными цепями в сторону воздуха. Поэтому при достаточном насыщении монослоя капля раствора растекается по парафину так же легко, как капля чистой углеводородной жидкости. В такой системе ПАВ снижают поверхностные натяжения $\sigma_{жг}$ и в особенности $\sigma_{тж}$, тогда как поверхностное натяжение $\sigma_{тг}$ не зависит от концентрации. Благодаря снижению поверхностного натяжения $\sigma_{тж}$ инверсия смачивания происходит уже при небольших концентрациях ПАВ.

При другом порядке смачивания, а именно при предварительном погружении гидрофобного материала в водный раствор ПАВ, на всей поверхности контакта с раствором образуется адсорбционный слой, причем молекулы ПАВ ориентированы полярными группами в водную среду. Далее снизу к такой гидрофилизованной поверхности подводится пузырек воздуха. На границе пузырек — раствор тоже имеется слой молекул ПАВ, ориентированных полярными группами в сторону жидкости. При такой ориентации молекул ПАВ для образования равновесного краевого угла нужно «выдавить» тонкую пленку полярной жидкости между пузырьком и подложкой [318], что требует затраты дополнительной работы на преодоление расклинивающего давления [186]. В результате краевой угол $\theta_г > \theta_в$, т. е. в отличие от избирательного смачивания в системе твердое тело — вода — воздух статический гистерезис смачивания гидрофобных материалов отрицателен [1].

При смачивании водными растворами ПАВ гидрофильных твердых тел (например, кварца, малахита, кальцита) сильное влияние на краевые углы оказывают только хемосорбирующиеся ПАВ, которые образуют на твердой поверхности гидрофобизующий монослой с ориентацией углеводородных цепей в сторону жидкой фазы (см. § V. 3). В таких системах хемосорбция влияет в основном на краевые углы $\theta_в$ (при контакте капли раствора с подложкой), тогда как краевые углы $\theta_г$ при контакте с пузырьком воздуха в среде раствора зависят от концентрации сравнительно мало и близки к равновесному значению. Гистерезис резко возрастает по мере насыщения адсорбционного слоя. На изотерме $\cos\theta_г = f(c)$ нет точки инверсии, тогда как изотерма $\cos\theta_в = f(c)$ переходит в область несмачивания уже при весьма малых концентрациях ПАВ. Таким образом, в этих системах, как и при избирательном смачивании гидрофобных поверхностей, статический гистерезис смачивания положителен: $h_c > 0$ [1].

Влияние ПАВ на кинетический гистерезис во многом зависит от строения и состава адсорбционных слоев, образующихся на твердой поверхности. Если ориентация дифильных молекул такова, что функциональные группы, обращенные в сторону жидкой фазы, затрудняют перемещение периметра смачивания, краевые углы натекания и оттекания растут с увеличением концентрации ПАВ. Такая зависимость наблюдается при смачивании гидрофильных поверхностей водными растворами ПАВ, которые могут оказывать гидрофобизующее действие. Например, при смачивании гидрофильной поверхности иодистого серебра водным раствором додецилпиридинбромида максимальные краевые углы натекания и оттекания соответствуют насыщенному адсорбционному слою с параллельной и перпендикулярной ориентацией молекул ПАВ (см. рис. V. 8). В промежуточной области концентраций, в которой ПАВ оказывают гидрофилизующее действие (формируется смешанный монослой), оба краевых угла уменьшаются. Максимальный кинетический гистерезис в этой системе имеет место при экстремальных значениях краевых углов. В области концентраций выше критической концентрации мицеллообразования, когда поверхность иодистого серебра максимально гидрофилизуется за счет адсорбции пластинчатых мицелл, различие между краевыми углами резко уменьшается и практически полностью исчезает [315]. По-видимому, это связано с тем, что при перемещении периметра капли воды по гелеобразному адсорбционному слою, в котором

полярные группы обращены в сторону раствора, сила сопротивления на периметре весьма мала.

Возрастание краевых углов натекания и оттекания при увеличении концентрации гидрофобизующих ПАВ наблюдалось и в некоторых других системах, например при контакте пузырька азота с плоскостью спайности гидрофильного минерала галенита PbS, погруженного в водный раствор этилксантата калия или гексилмеркаптана [319]. В этой системе большое влияние на краевые углы оттекания оказывает pH раствора, поскольку наряду с ПАВ на галените адсорбируются ионы гидроксила. При больших pH краевые углы оттекания уменьшаются поэтому до нуля, тогда как краевые углы натекания, зависящие от адсорбции на границе азот — галенит, составляют несколько десятков градусов.

Проявление кинетического гистерезиса в ряде случаев сильно зависит от природы ПАВ, причем даже небольшие изменения в строении и составе молекулы могут вызвать весьма большие эффекты. Например, при контакте воды со стеклом, на котором адсорбирован монослой триметилхлорсилана, проявляется гистерезис, а при адсорбции дихлордиметилсилана он отсутствует [320].

Влияние ПАВ на гистерезис зависит также от условий формирования адсорбционного слоя. Так, если на полированной поверхности гидрофильного твердого тела ПАВ адсорбируется из водного раствора, краевые углы натекания и оттекания, образуемые при последующем контакте насыщенного монослоя с каплей воды, одинаковы; следовательно, кинетический гистерезис отсутствует. Если же адсорбция ПАВ происходит из органического растворителя, краевой угол натекания заметно возрастает, тогда как краевые углы оттекания не изменяются (по сравнению с адсорбцией из воды). Таким образом, при адсорбции ПАВ из неполярной жидкости кинетический гистерезис проявляется тем сильнее, чем длиннее углеводородная цепь молекулы ПАВ (табл. V. 3) [304].

Влияние природы растворителя на гистерезис связано со следующими причинами [304]. Молекулы воды могут проникать между длинными углеводородными цепями плотноупакованных мо-

Таблица V. 3. **Краевые углы натекания $\theta_{нт}$ и оттекания $\theta_{от}$ капель воды на твердой поверхности, покрытой монослоем первичных аминов при различных условиях адсорбции ПАВ**

Амин	Из амина		Из гексадекана		Из водного раствора
	$\theta_{нт}$	$\theta_{от}$	$\theta_{нт}$	$\theta_{от}$	$\theta_{нт} = \theta_{от}$
Октиламин	74	69	73	68	69
Додециламин	89	83	89	83	85
Тетрадециламин	92	87	90	86	86
Гексадециламин	96	89	96	89	89
Октадециламин	102	91	101	90	90

нослоев жирных кислот, спиртов, первичных аминов. Поэтому пленка, которая образовалась при адсорбции ПАВ из водного раствора, содержит и гидрофильные молекулы воды, которые облегчают перемещение периметра капли воды; в результате кинетический гистерезис отсутствует. Если же ПАВ адсорбируются из неполярного растворителя, то краевой угол натекания формируется при перемещении капли по абсолютно гидрофобной поверхности. Сила сопротивления на периметре смачивания при этом велика; соответственно велики и краевые углы. Например, на пленке октадециламина $\theta_{нт} = 101°$, что лишь на несколько градусов меньше краевого угла воды на парафине ($\sim 105°$). Однако при оттекании периметр смачивания движется по поверхностному слою, в котором наряду с углеводородными цепями есть и молекулы воды, проникшие за время контакта капли с подложкой. Поэтому краевой угол оттекания почти не отличается от углов оттекания на пленках, адсорбированных из гексана.

При смачивании жидкостями, молекулы которых настолько велики, что они не в состоянии проникнуть между молекулами адсорбционного слоя, кинетический гистерезис может отсутствовать. Например, при контакте иодистого метилена с монослоями октадециламина, адсорбированными из различных растворителей, краевые углы натекания и оттекания различаются лишь в пределах ошибки измерения. Следует в связи с этим отметить, что иодистый метилен имеет сравнительно высокое поверхностное натяжение (50,8 мДж/м^2 при 20 °C) и поэтому образует большие краевые углы с большинством органических веществ. Вместе с тем он медленно испаряется при комнатной температуре. Эти особенности в сочетании с отсутствием кинетического гистерезиса позволили рекомендовать иодистый метилен в качестве эталонной жидкости для сравнения смачиваемости полимеров и твердых тел, покрытых гидрофобизующими монослоями ПАВ [321].

Влияние проникновения молекул жидкости в адсорбционный монослой на кинетический гистерезис смачивания убедительно подтверждают данные, полученные при контакте многих органических жидкостей, а также воды с полированной поверхностью хрома, на которой был адсорбирован монослой перфторгептилгептадекановой кислоты, в котором линейный размер пор не превышал 2,9 нм. При контакте с предельными жидкими углеводородами, глицерином и другими веществами с молекулами длиннее 4,0 нм гистерезис отсутствовал. При смачивании жидкостями, молекулы которых сравнительно невелики, различие краевых углов натекания и оттекания есть и оно растет по мере уменьшения мольного объема жидкости [322].

Следует отметить, что проникновение жидкости в поверхностные слои твердого тела и, как следствие, уменьшение краевых углов оттекания является одной из основных и весьма распространенных причин кинетического гистерезиса не только при смачивании растворами ПАВ, но и при смачивании чистыми жидкостя-

ми [46]. Вместе с тем нужно учитывать, что в ряде случаев хемосорбция ПАВ может вызывать возрастание краевых углов оттекания, если на поверхности контакта с твердым телом образуется плохо смачиваемый слой с низким поверхностным натяжением [аналогично проявлению автофобности при смачивании чистыми жидкостями (см. § V.4)]. Растворение веществ, ухудшающих смачивание, используется, например, для предупреждения вытекания жидкой смазки из часовых механизмов и приборов. По отношению к органическим жидкостям такое действие оказывают фторуглеродные и кремнийорганические соединения [231].

§ 6. Влияние растворимых примесей на смачивание жидкими металлами

Смачивание твердых тел жидкими металлами представляет во многих отношениях более сложную физико-химическую проблему, чем смачивание жидкостями с низким поверхностным натяжением. Соответственно усложняется и механизм влияния растворимых веществ на поверхностное натяжение жидких металлов и на краевые углы при контакте с различными твердыми материалами. По сравнению с системами, в которых смачивание носит физический характер (см. § III.2), при смачивании жидкими металлами основную роль играют химические взаимодействия между расплавом и твердой фазой. Поэтому влияние примесей на смачивание жидкими металлами оказывается более специфичным и зависящим от индивидуальных свойств конкретной системы, чем при смачивании водой и органическими жидкостями. В рамках данной книги не представляется возможным подробное освещение большого комплекса вопросов, связанных с влиянием состава жидкого металла на смачивание, и ниже приводится лишь краткое изложение некоторых результатов исследований в этой области. Для глубокого изучения этих вопросов следует обратиться к монографиям и сборникам [3, 45, 112, 126, 127, 131, 240, 323, 324].

Общее условие смачивания твердых тел жидкими металлами и расплавами других веществ с высоким поверхностным натяжением заключается в том, чтобы между веществами жидкой и твердой фаз возникли сильные (химические) связи [3]. Поэтому влияние примесей, растворимых в жидких металлах, на краевые углы при контакте с различными твердыми телами определяется в значительной мере спецификой взаимодействия растворенного вещества с твердым телом, чаще всего — возможностью образования химических соединений или твердых растворов. В ряде случаев влияние примесей связано с тем, что в их присутствии изменяются химический состав и строение поверхности твердого тела. Например, в состав припоев часто вводят компоненты, которые способствуют удалению окисной пленки и тем самым непосредственному контакту жидкого металла с металлической поверхностью.

Рассмотрим эти общие положения применительно к смачиванию твердых тел различной химической природы.

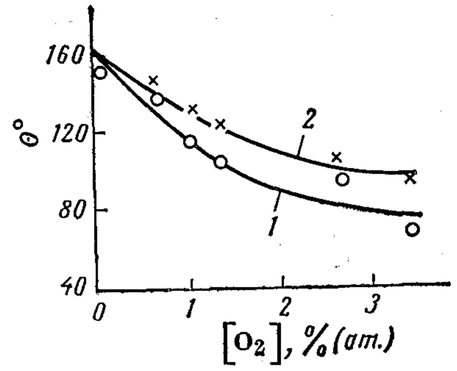


Рис. V.12. Влияние концентрации кислорода в жидкой меди на смачивание окислов Al_2O_3 (*1*) и MgO (*2*).

Смачивание многих тугоплавких окислов весьма эффективно улучшают добавки кислорода к жидкому металлу, что связано с двумя причинами. Во-первых, кислород обладает высокой поверхностной активностью по отношению ко многим жидким металлам и уже весьма малые добавки кислорода могут вызвать резкое уменьшение поверхностного натяжения жидких металлов на границе с нейтральной газовой атмосферой или в вакууме. Например, при содержании в жидкой меди 1% (ат.) кислорода ее поверхностное натяжение почти вдвое ниже, чем у чистой меди. Во-вторых, во многих системах кислород сильно снижает поверхностное натяжение на границе жидкого металла с тугоплавким окислом. Например, добавление к жидкой меди 1% (ат.) кислорода снижает более чем в 2 раза поверхностное натяжение на границе расплава с окисью алюминия. Такая сильная поверхностная активность кислорода обусловливает и его сильное влияние на краевые углы при контакте жидких металлов с тугоплавкими окислами (рис. V.12). Улучшение смачивания при растворении кислорода наблюдалось и в ряде других систем — при контакте железа с окисью алюминия, серебра — с окислами металлов второй группы, меди — с бескислородными ионными кристаллами и т. д. [3].

Анализ причин влияния кислорода на поверхностные свойства металлических расплавов привел к следующим выводам [3].

Кислород в жидких металлах существует в виде комплексов O^{2-}—Me^{2+}. Связь кислород — металл в этом комплексе имеет смешанный характер — частично ионный, частично ковалентный. Обычно преобладает ионная доля; она возрастает с повышением разности электроотрицательностей кислорода и металла. Комплекс связан с металлом-растворителем через металлический ион. Условие поверхностной активности кислорода заключается в том, чтобы энергия связи комплекса O^{2-}—Me^{2+} с металлом была меньше энергии связи атомов металла друг с другом. Вместе с тем поверхностная активность кислорода зависит и от прочности его связи с металлом в самом комплексе. Чем больше разность энергий связей металл — металл и комплекс — металл, тем больше и поверхностная активность кислорода. Поэтому с повышением энергии связи металла с кислородом поверхностная активность кислорода в металлическом растворе растет. Однако при очень больших энергиях этой связи сильно уменьшается растворимость

кислорода в жидком металле, в результате поверхностное натяжение жидкого металла снижается незначительно.

Анализ взаимодействия на границе раздела фаз жидкий металл — твердый окисел показывает, что между нейтральными атомами расплава и поверхностью окисла, образованной отрицательно заряженными ионами кислорода, не могут возникать прочные (химические) связи. Для образования таких связей нужно, чтобы атомы жидкого металла могли отдавать свои валентные электроны; далее катионы жидкого металла и анионы кислорода твердого окисла вступают в химическое взаимодействие. Ионы кислорода, входящие в состав комплекса O^{2-}—Me^{2+}, и служат своеобразными «стоками» валентных электронов атомов жидкого металла. Отсюда следует, что роль кислорода как вещества, улучшающего смачивание твердых окислов жидкими металлами, не специфична: аналогичное действие могут оказывать и другие металлоиды — сера, галогены, некоторые анионы (SO_4^{2-} и PO_4^{3-}) и т. д. [3].

Растворение металлических примесей в жидком металле также может оказывать существенное влияние на смачивание твердых окислов. Например, при контакте жидкого палладия с окисью алюминия Al_2O_3 при 1600 °C добавление металлов подгруппы железа приводит к увеличению краевых углов. Растворение меди, серебра, свинца и особенно марганца, кремния, алюминия значительно улучшает смачивание: при достаточно высокой концентрации этих компонентов происходит инверсия смачивания с переходом от тупых краевых углов к острым. Улучшение смачивания в этих системах объясняется тем, что марганец, алюминий и кремний имеют более высокое сродство к кислороду, чем палладий; поэтому происходит значительное снижение поверхностного натяжения на границе расплав — окисел [165].

Смачивание графита и алмаза непереходными металлами, как правило, значительно улучшается при растворении в них переходных металлов (ниобия, молибдена, ванадия и др.). Особенно сильно улучшают смачивание добавки хрома и титана [3, 325]: в ряде случаев они обеспечивают полное смачивание. При контакте алмаза и графита с переходными жидкими металлами (например, с железом) для значительного уменьшения краевых углов, вплоть до полного смачивания, также растворяют примеси переходных металлов, например ванадия [327].

Улучшение смачивания при растворении переходных металлов в металлическом расплаве связано с тем, что растворяемые элементы интенсивно взаимодействуют с углеродом. В связи с этим эффективность влияния переходных металлов на смачивание алмаза и графита растет с увеличением степени дефектности *d*- или *f*-уровней этих атомов. Например, в ряду хром, марганец, кобальт, никель дефектность в *d*-уровне уменьшается от хрома к никелю; в той же последовательности уменьшается и влияние этих металлов на смачивание графита жидкой медью [3].

Аналогичные закономерности наблюдаются во многих случаях и при смачивании металлическими расплавами твердых металлов: краевые углы уменьшаются при растворении металлических примесей, которые по отношению к металлу-подложке обладают более высоким сродством, чем жидкий металл [240]. Например, добавление олова к жидкому свинцу резко улучшает смачивание стали (железо и олово образуют прочный интерметаллид); небольшие примеси никеля к свинцу обеспечивают устойчивое смачивание меди и железа, с которыми никель образует твердые растворы [3]. При контакте ртути с алюминием смачивание значительно улучшается при растворении в ртути цинка [131]. Цинк инактивен по отношению к границе ртуть — вакуум, следовательно влияние цинка на смачивание связано только с понижением поверхностного натяжения на границе ртутный раствор — алюминий (цинк образует при взаимодействии с алюминием твердый раствор).

Большой практический интерес представляет использование определенных примесей в припоях для улучшения технологии пайки. Например, при ультразвуковом лужении алюминия легкоплавкими припоями полное смачивание достигается лишь при нагревании до достаточно высокой температуры. Введение в припой металлов, активно взаимодействующих с алюминием, позволяет значительно снизить температуру лужения [326].

При контакте жидких переходных металлов с металлоподобными карбидами металлов IV группы может происходить значительное увеличение краевых углов при увеличении концентрации углерода в жидкой фазе [328].

Рассмотренные примеры показывают, что при смачивании твердых тел жидкими металлами можно в весьма широких пределах изменять статические краевые углы с помощью соответствующих примесей, растворимых в жидкой фазе.

§ 7. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость смачивания

ПАВ могут оказывать сильное влияние не только на конечные (статические) краевые углы и гистерезис смачивания, но и на скорость растекания жидкостей по поверхности твердых тел. Необходимость в управлении скоростью смачивания возникает во многих производственных процессах, например при пайке и нанесении различных покрытий и пленок, при пропитке пористых материалов (в том числе — текстильных тканей, бумаги и т. п.), при очистке воздуха от пыли, дезинфекции, дезинсекции и т. д.

Влияние ПАВ на скорость смачивания может быть связано с различными причинами. Чаще всего основную роль играет снижение поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом или другой окружающей средой. Сравнительно просто анализировать влияние ПАВ в таких системах, в которых поверхностное натяжение раствора $\sigma_{ж г}$ во время растекания не изменяется и

имеет равновесное значение, соответствующее данной концентрации раствора. Однако во многих случаях большую роль играют и другие физико-химические процессы (адсорбция на поверхности твердого тела, испарение ПАВ вблизи линии смачивания, диффузия ПАВ из объема раствора к его поверхности, мицеллообразование, формирование адсорбционного слоя и др.), которые также могут оказывать значительное влияние на скорость смачивания.

Рассмотрим вначале наиболее простой случай. Пусть чистая жидкость смачивает твердое тело: равновесный краевой угол $\theta_0 < 90°$. Пусть растворение ПАВ в жидкости приводит только к уменьшению ее поверхностного натяжения на границе с воздухом, которое далее остается постоянным. Тогда движущая сила растекания возрастет и скорость растекания увеличится.

Ускорение смачивания, вызванное снижением поверхностного натяжения жидкости, проявляется особенно отчетливо при изучении пропитки пористых тел, поскольку этот процесс длится достаточно продолжительное время. Рассмотрим предварительно течение смачивающей жидкости по отдельному цилиндрическому капилляру. Течение происходит под действием капиллярного давления $p_к$, которое возникает благодаря искривлению поверхности жидкости. При ламинарном режиме течения движущая сила уравновешивается силой вязкого (внутреннего) трения:

$$p_к \pi r^2 = 2\pi\eta l\, dl \qquad (V.14)$$

где r и l — радиус и длина трубки; η — вязкость жидкости.

После подстановки значения капиллярного давления $p_к = 2\sigma_{жг} \cos\theta_д / r$ (см. § I.3) и интегрирования получим

$$l = (2\sigma_{жг} r \cos\theta_д / \eta)^{1/2}\, t^{1/2} \qquad (V.15)$$

где $\theta_д$ — динамический краевой угол.

Течение жидкости в пористом теле происходит значительно сложнее из-за неодинакового размера пор, их ветвления, наличия сужений и расширений и т. п., поэтому уравнением (V.15) можно пользоваться лишь в качестве первого приближения. Уравнение (V.15) показывает, что увеличение скорости течения раствора ПАВ по капилляру обусловлено уменьшением краевого угла вследствие уменьшения поверхностного натяжения жидкости.

Уравнение (V.15) позволяет оценивать влияние ПАВ на скорость смачивания пористых тел. Для этого измеряют время, которое требуется для пропитки одинаковых по объему образцов растворами различных ПАВ.

Связь скорости капиллярной пропитки с поверхностным натяжением раствора иллюстрирует следующий пример. Изучалась пропитка порошка целлюлозы водными растворами неионогенных ПАВ — нонилфенолполигликолевыми эфирами с общей формулой $C_9H_{19}—C_6H_4—O(CH_2CH_2O)_nH$ при различном числе n оксиэтилированных групп (6, 10, 20 и 30). Во всех случаях скорость пропитки,

которая определялась по объему поглощенной жидкости, возрастала при увеличении концентрации раствора и соответствующем понижении поверхностного натяжения. Выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (см. § V.5) увеличение концентрации ПАВ уже не вызывает заметного уменьшения поверхностного натяжения. Соответственно в этой области концентраций скорость пропитки целлюлозы практически не изменялась.

Ускорение пропитки при увеличении концентрации ПАВ наблюдалось также при контакте водных растворов бутанола, гексанола, сапонина, олеата натрия, сульфанола, синтетических ПАВ (ОП-7 и ОП-10) с сажей [308].

Во многих случаях влияние ПАВ на скорость смачивания оказывается более сложным. Весьма часто значительную роль играют процессы, влияющие на скорость образования адсорбционного слоя на поверхности контакта жидкости с другими фазами, участвующими в смачивании. В свою очередь скорость формирования адсорбционного слоя зависит от ряда физико-химических факторов и прежде всего от скорости диффузии молекул ПАВ из объема жидкости на ее поверхность.

В соответствии с теорией Эйнштейна (1908 г.) коэффициент диффузии D сферических частиц радиусом a, находящихся в жидкости с вязкостью η, определяется уравнением

$$D = RT / 6\pi\eta a N_A \qquad (V.16)$$

Для молекул и ионов низкомолекулярных веществ коэффициент диффузии при комнатной температуре составляет 10^{-5} см²/с, а для коллоидных частиц и макромолекул он значительно меньше: 10^{-7}—10^{-9} см²/с [329].

В соответствии с уравнением (V.16) увеличение размеров молекулы приводит к замедлению диффузии ПАВ из объема раствора на его поверхность.

Наряду с размерами молекул ПАВ большое влияние на скорость их диффузии из объема на поверхность жидкости оказывает концентрация раствора. В концентрированных растворах начинает сказываться взаимодействие между молекулами растворенного вещества.

В растворах мылообразных ПАВ при концентрациях выше ККМ (см. § V.5) в системе могут возникать рыхлые структуры, которые захватывают значительные объемы дисперсионной среды. В результате может произойти иммобилизация (уменьшение подвижности) растворителя. В таких системах имеет место структурная вязкость, которая значительно превышает вязкость чистых жидкостей и малоконцентрированных растворов и сильно зависит от приложенных извне сдвиговых напряжений. Концентрация ПАВ в поверхностном слое может быть весьма высокой уже при сравнительно малых концентрациях того же вещества в объеме раствора. Поэтому наряду с диффузией ПАВ из объема к поверхности большую роль в формировании адсорбционного слоя могут

играть процессы переориентации и перегруппировки, происходящие в самом поверхностном слое. Из-за структурообразования в поверхностных слоях эти процессы могут протекать с малой скоростью, что значительно удлиняет время, необходимое для достижения равновесной адсорбции. Эти эффекты играют большую роль в биологических системах, например в растворах белковых веществ [330].

Для растворов наиболее эффективных смачивателей (мылообразных ПАВ) также требуется весьма продолжительное время для установления адсорбционного равновесия в поверхностном слое.

Рассмотрим теперь, при каких условиях скорость формирования адсорбционных слоев на поверхности жидкости может оказать существенное влияние на скорость смачивания.

При растекании поверхность жидкости непрерывно увеличивается (в условиях натекания). Соответственно изменяется и удельная адсорбция. Прежнее (до изменения площади) значение адсорбции может восстановиться за счет молекул ПАВ, которые поступят из объема раствора к поверхности вследствие диффузии. Таким образом, фактическое значение адсорбции зависит от соотношения скорости формирования адсорбционного слоя (в простейшем случае — от скорости диффузии молекул ПАВ) и скорости увеличения поверхности жидкости (т. е. от скорости смачивания). В подобных (динамических) условиях поверхностное натяжение раствора может быть значительно выше, чем в статических условиях (при неизменной поверхности жидкости). В результате повышения поверхностного натяжения жидкости изменится и движущая сила растекания.

Зависимость поверхностного натяжения растворов от скорости образования поверхности раздела фаз обнаруживается весьма отчетливо при измерении поверхностного натяжения растворов динамическими методами. Показателен в этом отношении следующий пример [305]. Поверхностное натяжение водных растворов сапонина (смесь глюкозидов) измерялось методом максимального давления пузырька воздуха $P_{макс}$, который выдавливался из капиллярной трубки в жидкость. При малом времени образования пузырька равновесный адсорбционный слой не успевает образоваться и измеренное поверхностное натяжение раствора оказывается выше, чем при термодинамическом равновесии. При увеличении времени формирования пузырька фактическая адсорбция сапонина возрастает (более длительное время происходит диффузия из объема раствора), соответственно поверхностное натяжение уменьшается (рис. V. 13).

Данные, приведенные на рис. V. 13, показывают, что для установления адсорбционного равновесия на поверхности водных растворов сапонина требуются интервалы времени порядка нескольких минут. В некоторых системах эти периоды могут возрастать до нескольких часов. Поскольку формирование конечного (статического) краевого угла [illegible] раньше, фактически поверхностное натяжение растворов ПАВ во время смачивания может весьма существенно [illegible] равновесные значения поверхностного натяжения.

Влияние скорости формирования адсорбционных слоев на скорость смачивания показано весьма отчетливо при изучении удаления частиц высокодисперсной кварцевой пыли с помощью орошения ее водными растворами синтетических ПАВ [441]. В качестве ПАВ применялись неионогенные препараты ДБ (полиоксиэтиленовый эфир дитретичного бутилфенола), ОП-10 [полиоксиэтиленовый эфир монооктил-(додецил)-фенола], технические сульфанолы, а также индивидуальные соединения: аэрозоль ОТ (натриевая соль диоктилового эфира сульфоянтарной кислоты), олеат натрия, додециламинацетат и некоторые другие вещества. Количественной характеристикой действия растворов служил коэффициент пылеулавливания — отношение мутности взвеси частиц изучаемого вещества (кварца) в чистой воде и в водном растворе ПАВ. По эффективности действия ПАВ располагаются в такой последовательности: ДБ > ОП-10 > сульфанол > ОТ > сапонин [332]

Коэффициент пылеулавливания тем больше, чем лучше происходит смачивание частиц пыли раствором ПАВ. В свою очередь смачивание происходит тем лучше, чем выше поверхностная активность ПАВ (см. § V. 2). Однако такое соответствие имеет место только в отношении динамических поверхностных натяжений рас-

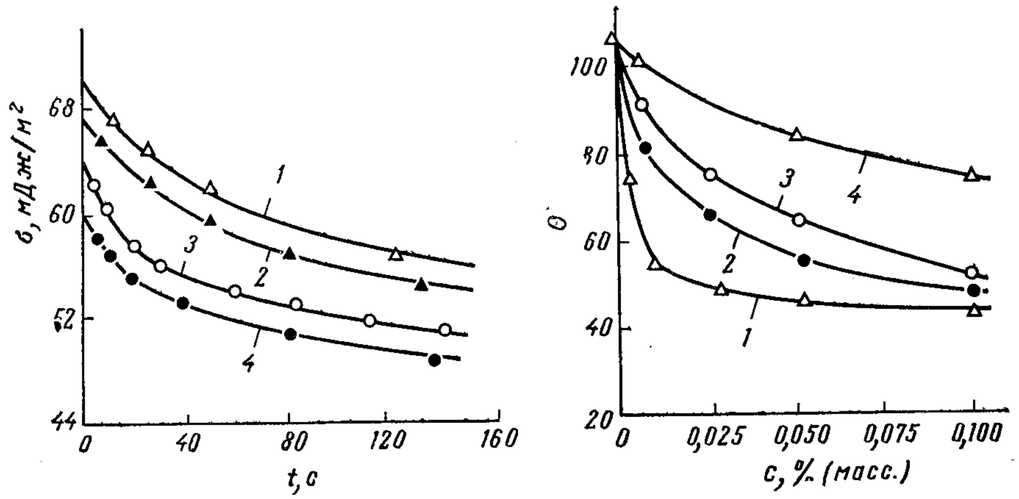


Рис. V. 13. Зависимость поверхностного натяжения σ водных растворов сапонина от времени формирования воздушного пузырька t при разных концентрациях раствора:
1 — 0,084; 2 — 0,167; 3 — 0,334; 4 — 0,668% (масс.).

Рис. V. 14. Зависимость краевых углов при контакте парафина с водными растворами ПАВ от их концентрации:
1 — ОП-7; 2 — сульфанол; 3 — аэрозоль ОТ; 4 — РАС (алкиларилсульфонат).

творов ПАВ, т. е. натяжений, измеренных при достаточно большой скорости образования поверхности раздела жидкость — воздух. Именно в этом случае исследованные вещества располагаются по своей поверхностной активности ($-d\sigma_{жг}/dc$) в той же последовательности, как и при сравнении их пылеулавливающей способности. Если же сравнивать изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ, полученные статическими методами или при очень малых скоростях образования поверхности жидкость — воздух, такой корреляции уже нет. Отсюда следует, что смачивающее (в данном случае — гидрофилизующее) действие ПАВ с достаточно длинной углеводородной цепью проявляется в соответствии с реальным заполнением поверхностного слоя раствора молекулами ПАВ. Иными словами, смачивающее действие зависит от динамического (неравновесного) поверхностного натяжения [331].

Аналогичные результаты получены при сравнении смачивания растворами ПАВ парафина и пористого тела (гидрофобизированной ткани). На парафине изотермы смачивания (в данном случае — зависимости краевых углов от концентрации ПАВ в растворе) располагаются в том же порядке, что и изотермы статических поверхностных натяжений растворов тех же ПАВ (рис. V. 14). Наиболее поверхностно-активные неионогенные соединения ДБ, ОП-7 и ОТ являются и наиболее эффективными смачивателями. Такая же корреляция между расположением изотерм поверхностного натяжения $\sigma_{жг} = f(c)$ и краевых углов $\theta = f(c)$ имеет место и для менее эффективных смачивателей. Характерно, что на парафине краевые углы сильно различаются только в области малых концентраций растворов ПАВ в воде.

Совершенно иначе проявляется эффективность смачивающего действия тех же ПАВ при контакте с тканью. В результате адсорбции ПАВ на развитой поверхности волокон по мере пропитки ткани его концентрация в растворе убывает, поэтому восстановление концентрации в адсорбционном слое замедляется. Соответственно наиболее эффективными смачивателями в этих условиях оказались снова ДБ и аэрозоль ОТ, которые снижают краевой угол практически до нуля и обеспечивают полную пропитку ткани. Резко отличаются от них по своему влиянию на смачивание сульфонол и ОП-10 (рис. V. 15). У растворов ДБ полное смачивание ткани достигается при концентрации $c \approx 0{,}6\%$ (масс.) (кривая 2). Для растворов ОП-10 полное смачивание вообще не реализуется. Аналогично очень слабое влияние растворов аэрозоля ОТ на смачивание парафина сменяется высоко эффективным действием при пропитке ткани растворами того же ПАВ [332].

Рассмотренные результаты показывают, что высокая смачивающая способность мылообразных ПАВ определяется во многих случаях не столько их химическим составом и строением молекулы, сколько большой скоростью формирования адсорбционных слоев на поверхности растворов. Этот вывод относится не только к гидрофилизующим смачивателям, т. е. к условиям физической ад-

сорбции, но и к гидрофобизующим ПАВ, когда важную роль играет процесс хемосорбции (см. § V. 4).

Введение добавок электролитов в растворы ионогенных смачивателей усиливает их адсорбцию из растворов и смачивающее действие. Это влияние обусловлено в основном ионами, противоположными по знаку длинноцепочечным ионам смачивателя (для анионактивных ПАВ — катионами).

Добавки электролитов к растворам ионогенных ПАВ позволяют значительно усилить их смачивающую способность, в особенности в кинетических условиях. Например, соли NaCl и $CaCl_2$ резко усиливают смачивающую способность алкиларилсульфонатов как по отношению к парафину (рис. V. 16), так, в особенности, по отношению к ткани (добавка 4—5% $CaCl_2$ или 10—12% NaCl к 1% раствору позволяет добиться полного смачивания и полной пропитки ткани [332]).

Скорость формирования адсорбционных слоев ПАВ на поверхности жидкости имеет особенно важное значение в тех случаях, когда по каким-либо причинам время соприкосновения жидкости с твердым телом ограничено и поэтому необходимо добиться смачивания за определенный, часто весьма короткий промежуток времени.

В этом отношении характерным примером может служить процесс очистки воздуха от взвешенных в нем частиц пыли с помощью орошения водными растворами соответствующих ПАВ (пылеподавление).

Такая очистка играет чрезвычайно важную роль в обеспечении безопасности подземных работ: при бурении и взрывании породы

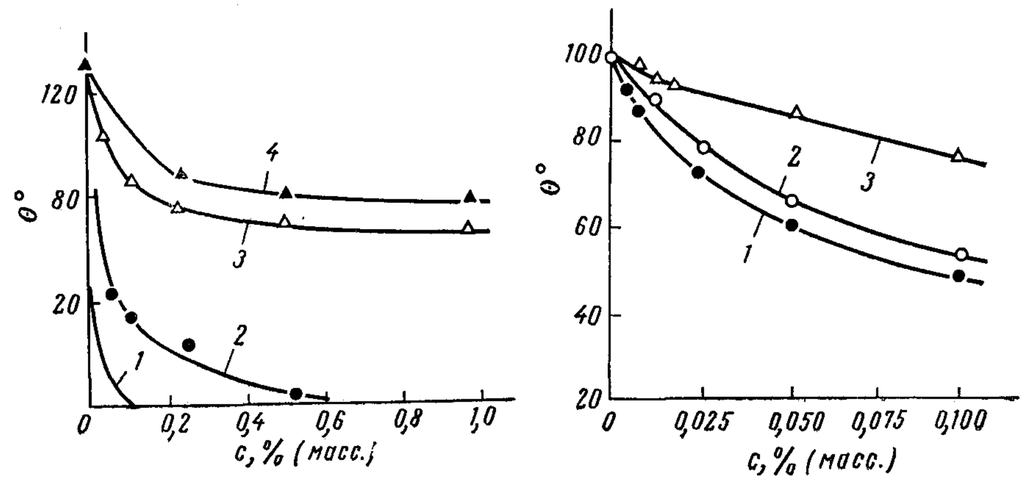


Рис. V. 15. Зависимость краевых углов от концентрации ПАВ при смачивании гидрофобизированной ткани водными растворами ПАВ:
1 — аэрозоль ОТ; *2* — ДБ; *3* — сульфанол; *4* — ОП-10.

Рис. V. 16. Влияние электролитов на смачивание парафина водными растворами алкиларилсульфоната:
1 — 2% $CaCl_2$; *2* — 2% NaCl; *3* — без электролита.

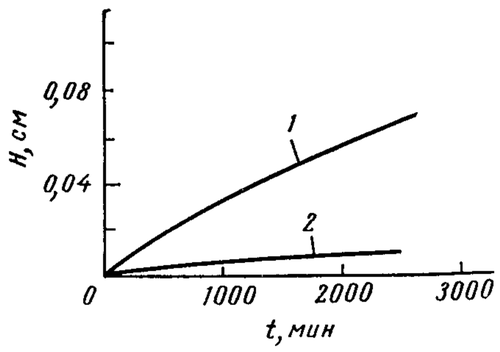


Рис. V. 17. Зависимость высоты H подъема пленки силиконового масла по нержавеющей стали от времени t:
1 — неочищенное масло; 2 — дистиллированное масло.

атмосфера в шахтах загрязняется мельчайшей пылью, которая может резко повысить пожарную опасность. Вместе с тем кварцевая и угольная пыль вызывают при вдыхании тяжелые профессиональные заболевания — силикоз и антракоз [333].

Рассмотрим теперь другой механизм влияния ПАВ на растекание. При контакте предельных и ароматических углеводородов, а также некоторых жидких полимеров с нержавеющей сталью жидкости, тщательно очищенные от примесей, не растекаются совсем или растекаются очень медленно. Однако при растворении веществ, имеющих более высокую летучесть, чем основная жидкость, происходит быстрое растекание (рис. V. 17) [185].

Влияние летучих примесей на возможность растекания объясняется следующими причинами. С помощью интерференционного и эллипсометрического методов измерения толщины жидких пленок установлено, что вблизи линии смачивания существуют очень тонкий первичный слой и более толстый вторичный слой (см. гл. IV, рис. IV. 1). Растворенные в жидкости летучие вещества постепенно испаряются из нее. При этом их концентрация уменьшается, соответственно растет поверхностное натяжение раствора. Весьма существенно при этом, что концентрация ПАВ в первичной пленке уменьшается более резко (из-за ее малой толщины). Поэтому при одинаковой скорости испарения ПАВ поверхностное натяжение первичного слоя будет больше, чем вторичного. В результате возникает разность поверхностных натяжений раствора, под действием которой происходит течение вторичного слоя [185].

Из рассмотренной модели следует, что примеси, которые имеют более высокое поверхностное натяжение и более высокую летучесть, могут предотвратить растекание основной жидкости, поскольку при испарении таких веществ поверхностное натяжение первичного слоя будет ниже, чем у вторичного. Например, растекание неочищенного сквoлана задерживается на несколько суток растворением 5% изопропилбифенила. Добавление небольшого количества метилфенилсилоксана к полиметилсилоксану задерживает его растекание на несколько недель (до полного испарения присадки). Такие задержки растекания имеют большое прикладное значение: благодаря им можно обеспечить присутствие смазочных жидкостей в узлах трения различных механизмов и приборов в течение длительного времени; при хорошем растекании смазки быстро вытекают из этих узлов [34, 185].

Гидрофилизация твердой поверхности часто связана с хемосорбцией ПАВ (см. § V. 3). Влияние ПАВ на скорость изменения краевых углов при этом весьма специфично. Например, при контакте алюминия, очищенного от окисной пленки, с водой и бензолом растворение в воде муравьиной кислоты приводит к сравнительно быстрому улучшению смачивания водой. Уксусная кислота менее эффективна в этом отношении, а растворение масляной кислоты не приводит к изменению краевых углов и гидрофилизации алюминия [334].

Наряду с обычными ПАВ изменение краевых углов во время контакта жидкости с твердым телом могут вызывать и растворенные в жидкости газы, которые постепенно адсорбируются на твердой поверхности. Например, при контакте воды, содержащей кислород, с халькопиритом краевые углы возрастают за 1 ч от 60 до 86°, с золотом — от 62 до 78° [335].

Приведенные данные показывают, что во многих случаях для управления смачиванием с помощью ПАВ необходимо анализировать не только термодинамические вопросы, но и многие физико-химические неравновесные процессы, происходящие во времени, так как в ряде практических случаев именно эти процессы могут определять характер смачивания.

ГЛАВА VI

ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННЫЕ И ПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Различные случаи смачивания и растекания чрезвычайно широко распространены в природе, в промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине, в повседневном быту. Смачивание оказывает сильное, а иногда решающее влияние на интенсивность многих процессов, происходящих при контакте жидкостей с твердыми телами. Ниже приведен ряд примеров, которые иллюстрируют значение смачивания в различных отраслях промышленности и в природе.

Смачивание играет важную роль во многих металлургических процессах. В порошковой металлургии широко применяется спекание тонкодисперсных керамических материалов в присутствии жидких металлов. Для спекания необходимо, чтобы жидкие металлы могли проникнуть в глубь тонких пор, в том числе непосредственно в места контактов твердых частиц. Поэтому одно из обязательных условий жидкофазного спекания заключается в хорошем смачивании частиц спекаемого материала. От степени смачивания зависит также усадка, происходящая при спекании в присутствии жидкой фазы. Усадка связана с тем, что при образовании жидкой прослойки между двумя частицами возникает (при наличии смачивания) стягивающая сила. Для сферических частиц радиусом R максимальная стягивающая сила равна $2\pi R\sigma_{жг}\cos\theta$. Таким образом, чем лучше смачивание, тем больше усадка. В результате степень смачивания тугоплавких материалов (карбидов, окислов, графита и т. д.) жидкими металлами определяет многие эксплуатационные свойства металлокерамических материалов, в том числе их прочность [3, 128].

Смачивание пористых материалов играет важную роль во многих процессах черной металлургии (агломерация железных руд [287], проникновение железосиликатных расплавов в поры формовочных смесей [134] и др.). Смачивание влияет на очистку стали от неметаллических продуктов раскисления: при хорошем смачивании неметаллические включения не удаляются из жидкой стали, находящейся в мартеновской печи [3]. Хорошее смачивание жидкими металлами графита или других добавок, вводимых в жидкий металл в виде мелких частиц, необходимо для получения сплавов

с однородной структурой. Смачивание оказывает влияние на процесс графитообразования при кристаллизации чугуна: введение в расплав редкоземельных элементов, изменяющих краевой угол, позволяет регулировать форму графитовых включений в чугуне (пластинки или сфероиды) [336].

В гидрометаллургических процессах, в том числе при извлечении благородных металлов с помощью амальгамации, необходимо обеспечить хорошее смачивание [240]. Окисные пленки на поверхности твердых металлов (железа) или адсорбционные слои органических веществ на ртути могут затруднить смачивание и препятствовать амальгамации.

Хорошее смачивание необходимо в технологии процессов соединения различных материалов — при пайке, сварке, склеивании. Как правило, без удаления с поверхности твердого металла окисной пленки, препятствующей смачиванию жидким металлом (припоем), нельзя добиться смачивания. Исключением в этом отношении являются такие системы, в которых возможно проникновение припоя под окисную пленку и дальнейшее распространение под ней (например, при пайке алюминиевых сплавов припоями на основе галлия [285]). Большую роль играет при пайке и растекание. Обычно большая скорость растекания благоприятствует смачиванию. В связи с этим в качестве одной из технологических характеристик растекаемости припоя используется размер площади, которую может смочить капля данной массы. В ряде отраслей промышленности сейчас широко внедряется метод капиллярной пайки, основанный на проникновении расплавленных припоев в узкие зазоры между соединяемыми деталями. Возможность капиллярной пайки, высокая скорость затекания в зазоры и хорошее качество шва после затвердевания припоя возможны лишь при хорошем смачивании поверхности деталей [278].

Важнейшей областью приложения физико-химических закономерностей смачивания является обогащение разнообразных видов минерального сырья (драгоценных и редких металлов, рудных минералов, содержащих медь, железо и другие металлы, многих минералов и т. д.) с помощью флотации. С помощью флотации в настоящее время обогащается более миллиарда тонн различных полезных ископаемых [337].

Возможность флотационного разделения полностью основана на различном смачивании частиц извлекаемого вещества и пустой породы. На единицу длины периметра смачивания частицы, находящейся на поверхности жидкости, действует в вертикальном направлении удельная флотационная сила $f_{фл} = \sigma_{жг}\cos\theta$. Направление этой силы определяется характером смачивания. При отсутствии смачивания эта сила направлена вверх и способствует флотации (всплыванию на поверхность); при хорошем смачивании флотационная сила направлена вниз и способствует оседанию частиц. Поэтому в качестве меры флотируемости используется величина $(1 - \cos\theta)$ [1].

Наиболее распространен процесс пенной флотации. Через водную суспензию измельченной руды пропускают пузырьки воздуха. Частицы, плохо смачиваемые водой, закрепляются на пузырьках и выносятся на поверхность. В большинстве случаев такое закрепление достигается в результате гидрофобизации поверхности частиц, осуществляемой с помощью адсорбции соответствующих ПАВ (собирателей). Гидрофильные частицы не прилипают к пузырькам воздуха и оседают на дно. Сорбция собирателей на поверхности слабо флотирующихся частиц и обеспечение необходимой степени гидрофильности поверхности тех веществ, флотация которых нежелательна, регулируются с помощью флотационных реагентов — модификаторов флотации (активаторов и подавителей).

Обычно при флотации частицы имеют форму неправильных призм, грани которых могут быть наклонены к вертикали под различными углами φ. В этих условиях удельная флотационная сила зависит не только от смачивания, но и от угла наклона: $f_{фл} = \sigma_{жг}\cos(\theta + \varphi)$. Отсюда следует, что флотация частиц в принципе возможна и при смачивании, если угол наклона φ достаточно велик. Только при полном смачивании флотация становится невозможной. В связи с этим большую роль при флотации играют различные микронеровности твердой поверхности, в особенности ребра частиц, возле которых может задерживаться периметр смачивания, что, в свою очередь, приводит к повышению краевого угла натекания и возрастанию флотационной силы [1].

При пенной флотации твердые частицы должны прилипнуть к пузырькам воздуха. Прилипание к плоской твердой поверхности, расположенной горизонтально, определяется поверхностным натяжением жидкости, краевым углом, а также гидростатическим давлением жидкости и давлением газа внутри пузырька. Состояние равновесия описывает уравнение Фрумкина — Кабанова (1932 г.):

$$2\pi r\sigma_{жг}\sin\theta = V\rho_ж g + \pi r^2[(2\sigma_{жг}/R) - H\rho_ж g] \qquad (VI.1)$$

где g — ускорение свободного падения; r и H — радиус основания пузырька и его высота; V — объем пузырька; R — радиус кривизны в его вершине.

Уравнение (VI. 1) подтверждено рядом экспериментальных данных, полученных при изучении прилипания пузырьков воздуха к поверхности ртути и других металлов в растворах электролитов. Из уравнения (VI. 1) следует, что для равновесия на уровне линии смачивания ($H = 0$) краевой угол должен удовлетворять условию:

$$\sin\theta = (Q/2\pi r\sigma_{жг}) + (2r/R) \qquad (VI.2)$$

где Q — вес твердой частицы.

Расчеты, проведенные на основе уравнений (VI. 1) и (VI. 2), показали, что для закрепления твердых частиц обычных флотационных размеров (не более десятых долей мм) на пузырьках воздуха достаточны очень небольшие краевые углы (до 5—10°). Для меньших частиц (несколько мкм, десятки мкм) расчетные значения уменьшаются до десятых долей градуса [338, 339]. Столь малые значения краевых углов, найденные из условий равновесия, в несколько раз меньше обычных реальных значений, которые имеют место при нормально протекающей флотации [338—340]. Эти расхождения связаны со следующими причинами.

Во время флотации пузырьки воздуха вместе с прилипшими к ним частицами находятся в интенсивном движении. Поэтому кроме перечисленных выше сил, действующих на пузырек и частицу в состоянии равновесия, необходимо учитывать и другие силы, которые могут вызвать отрыв пузырька и прекращение флотации. В основном эти силы связаны с интенсивным турбулентным движением жидкой фазы при перемешивании флотационной массы (пульпы). В этих условиях для закрепления твердых частиц на пузырьках необходимо, чтобы их контакт обладал определенным «запасом прочности», т. е. сила прилипания должна быть больше, чем при неподвижном положении прилипшей частицы. Такое повышенное сопротивление отрыву может быть обеспечено при достаточно резко выраженном гистерезисе смачивания, т. е. при прочном закреплении периметра смачивания. Особенно сильное закрепление периметра вызывают химически фиксированные на твердой поверхности монослои гидрофобизующих ПАВ, ориентированные полярными группами в сторону частицы, а углеводородными цепями — в сторону водной фазы. При наличии таких хемосорбированных слоев краевые углы натекания могут значительно превышать равновесные значения (см. § V. 3 и V. 5).

Расчет сил прилипания с учетом гистерезиса смачивания проведен для случая контакта пузырька воздуха со сферической твердой частицей [341]. При действии на частицу внешней силы, которая стремится оторвать ее от пузырька, поверхность раздела фаз твердое тело — газ должна уменьшиться, т. е. должно произойти натекание жидкости на твердую поверхность. Однако при достаточно жестком закреплении периметра смачивания он может оставаться в прежнем положении, но вместо исходного (близкого к равновесному) краевого угла формируется краевой угол натекания $\theta_{нт}$. Максимальное значение силы сопротивления отрыву равно $\pi r\sigma_{жг}(1 - \cos\theta_{нт})$ и отрыв частицы от пузырька произойдет только в том случае, если внешняя сила превысит это значение.

Таким образом, важнейшую роль в обеспечении флотации играет гистерезис смачивания, а именно, отличие краевых углов натекания от равновесного значения. В качестве иллюстрации приведем следующий пример. При флотации в воде частиц кварца размером ~ 50 мкм и равновесном краевом угле $\theta_0 \approx 10°$ сила прилипания составляет $\sim 0{,}17$ мкН. Для частиц кварца, гидрофобизованных с помощью аминов, краевой угол натекания может достигать 60—80°. Приняв для расчета силы прилипания среднее значение краевого угла 70°, получим, что она достигнет 7,2 мкН, т. е. возрастет примерно в 40 раз. Такое возрастание силы при-

липания и обеспечивает надежное протекание флотационного разделения [341].

Другой важный процесс, происходящий при флотации, состоит в прилипании пузырька воздуха к поверхности твердой частицы, находящейся в жидкости. Для возникновения поверхности непосредственного контакта частицы с воздухом необходим разрыв тонкой жидкой пленки между пузырьком и частицей [318]. Здесь снова большое влияние оказывает характер смачивания. Сжатию тонких ($\sim$0,1 мкм и менее) пленок воды на полностью смачиваемой поверхности препятствует расклинивающее давление [186]. При повышении гидрофобности подложки легче преодолеть расклинивающее давление и добиться прилипания.

При вытеснении жидкой пленки с поверхности твердого тела формируется краевой угол оттекания $\theta_{от}$. Максимальное значение силы, препятствующей прилипанию, равно $-\pi r\sigma_{жг}(1-\cos\theta_{от})$ (знак «минус» показывает, что эта сила мешает слипанию). Таким образом, чем меньше краевой угол оттекания, тем труднее осуществить прилипание. Прилипанию должно предшествовать образование отличного от нуля краевого угла, иначе флотация невозможна [342].

Приведенные выше уравнения, которые определяют закрепление твердых частиц на пузырьках газа, можно применять и для расчета закрепления частиц на каплях масла при стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами [341].

Смачивание и возникновение флотационных сил оказывают также большое влияние на скорость гетерогенных реакций на границе твердое тело — жидкость, сопровождающихся выделением газов (продуктов химической реакции). Например, при взаимодействии кальцита $CaCO_3$ с водными растворами сильных кислот на грани кристалла выделяются пузырьки CO_2. Благодаря гидрофильности кальцита краевой угол смачивания очень мал; поэтому пузырьки не прилипают к поверхности кристалла и легко отделяются от нее. При растворении в воде поверхностно-активных веществ (жирных кислот) смачивание ухудшается, краевой угол растет и возникает флотационная сила, под действием которой пузырьки углекислого газа прилипают к поверхности кальцита. Прилипание затрудняет дальнейшее растворение кальцита — происходит так называемое флотационное пассивирование [343]. Аналогичные эффекты играют большую роль при электролизе и коррозии. В подобных процессах весьма часто на характер смачивания сильное влияние оказывают электрокапиллярные явления. Например, на катодной поляризации основан способ обезжиривания металлов (см. § III.6).

Весьма обширный круг практических приложений физико-химических закономерностей смачивания связан с очисткой твердых поверхностей от всевозможных загрязнений, т. е. с моющим действием. Смачивание первоначально гидрофобных поверхностей водными растворами поверхностно-активных веществ представляет

первую стадию отмывания загрязнений. Поэтому мыла наряду с рядом других свойств (стабилизацией образующихся при отмывании суспензий или эмульсий) должны быть и эффективными смачивателями — гидрофилизаторами.

Улучшение смачивания при отмывке широко используется в быту и в ряде промышленных процессов. Например, важное народнохозяйственное значение имеет очистка емкостей (морских и речных нефтеналивных судов, железнодорожных цистерн и т. п.) от остатков нефтепродуктов. Старые способы (удаление с помощью горячей воды и т. п.) очень трудоемки и приводят к сильным загрязнениям: по данным ЮНЕСКО, в результате очистки танкеров в воды морей и океанов ежегодно выбрасывается около 500 тыс. тонн нефтепродуктов. Для очистки емкостей от загрязнений разработан эмульсионный метод. Он состоит в том, что емкость с остатками вязкого нефтепродукта промывается струей горячего водного моющего раствора под давлением. В результате ударного, теплового и физико-химического воздействия струи происходит дробление массы нефтеостатка на отдельные капли и одновременно — отмывание остатка от поверхности металла (стенок и днища емкости). Образующаяся легкоподвижная эмульсия не загрязняет отмытую поверхность и откачивается в отстойники, где она разрушается и расслаивается. Раствор вновь поступает на промывку, а нефтепродукты используются по назначению, обычно как топливо. Для эффективной очистки емкостей эмульсионным методом необходимо, чтобы в состав моющих растворов наряду с другими компонентами входили и определенные смачиватели [344].

В строительной промышленности смачивание влияет, например, на качество дорожных покрытий. Для объединения битума с минеральными заполнителями (порошками, а также с гравием и щебнем) необходимо, особенно в сырую погоду, обеспечить хорошее прилипание битума ко всем частицам. В свою очередь, для этого нужно, чтобы частицы хорошо смачивались битумом. С этой целью в битум вводят соответствующие поверхностно-активные вещества, которые обеспечивают инверсию смачивания: ранее гидрофильные поверхности начинают лучше смачиваться битумом, а вода при этом вытесняется [117]. Капиллярное проникновение влаги в стены зданий (при наличии смачивания) требует создания надежной гидроизоляции.

В производстве минеральных пигментов и наполнителей необходимо учитывать, что их качество во многом зависит от избирательного смачивания. Хорошее взаимодействие с той средой, в которую вводится наполнитель, достигается только при хорошем смачивании. Поэтому для гидрофобных веществ в качестве наполнителей используются достаточно гидрофобные частицы (сажа для каучука). В текстильной промышленности для получения непромокаемых тканей необходимо резко ухудшить смачивание их водой. Для гидрофобизации ткани пропитывают растворами, содержащими гидрофобизующие поверхностно-активные вещества.

Такие ткани не пропускают воду, но легко пропускают через свои поры воздух и пары воды, испаряемые кожей [117].

При нанесении различных покрытий большую роль играет скорость смачивания. Например, при изготовлении кино- и фотопленки скорость движения пленки лимитируется скоростью ее смачивания фотоэмульсией. Для ускорения смачивания применяют соответствующие поверхностно-активные вещества [345].

Обширная область практических приложений законов смачивания связана с движением жидкости в пористых средах. Сюда входят разнообразные случаи пропитки пористых тел, процессы сушки, фильтрация. В последнее время большое значение приобрели процессы в пористых катализаторах, где на фоне гидродинамических явлений протекают химические или электрохимические реакции (например, в топливных элементах, осуществляющих прямое преобразование химической энергии в электрическую [21]).

Среди других технических приложений смачивания можно отметить также полиграфические процессы (офсетная печать), процессы смазки узлов трения и очистку воздуха от пыли [в том числе — для обеспечения безопасности подземных работ (см. § V. 8)] и ряд других.

Смачивание играет большую роль в сельском хозяйстве и в природе. Капиллярное поднятие глубинных вод в грунтах и почвах обеспечивает существование растительности. Хитиновые покровы оперения водоплавающих птиц предотвращают смачивание перьев; благодаря этому птица не тонет. Смачивание частиц грунта водой и возникновение стягивающих сил возле менисков имеет большое значение для прочности грунтов. Взаимное вытеснение нефти и воды в нефтеносных песках и других породах в значительной мере определяется присутствием в водной среде и в нефти поверхностно-активных веществ, влияющих на избирательное смачивание. Нефти, в которых нет полярных поверхностно-активных веществ, легче вытесняются водой из гидрофильного грунта; при наличии таких веществ избирательное смачивание изменяется в сторону вытеснения воды нефтью [117]. Несмачиваемость сухого торфа представляет большую пожарную опасность [346].

Характер смачивания стенок кровеносных сосудов оказывает большое влияние на процесс кровообращения. Кровь не смачивает стенки сосудов, благодаря этому сравнительно невелико гидравлическое сопротивление разветвленной системы сосудов. Однако попадание в кровь пузырька воздуха (при неудачной инъекции препарата) или азота (кессонная болезнь) резко повышает гидравлическое сопротивление капилляра (см. § II. 1) и в ряде случаев происходит полная закупорка сосуда.

Весьма актуальной задачей медицины является создание искусственных кровеносных сосудов для замены участков, пораженных склерозом. Одно из основных требований к материалу для изготовления протеза заключается в том, что он должен как можно хуже смачиваться кровью [347]. При хорошем смачивании кровь

очень быстро свертывается и на стенках сосуда образуется тромб, который затрудняет или полностью прекращает кровообращение. Аналогичные требования (отсутствие смачивания) предъявляются и к аппаратам искусственного дыхания.

Смачивание оказывает очень сильное влияние на фазовые превращения (кристаллизацию, конденсацию, кипение), которые, в свою очередь, играют важнейшую роль в природе и во многих технологических процессах.

Рассмотрим вначале, как влияет смачивание на процесс конденсации. Пусть капля жидкости конденсировалась на гладкой поверхности твердого тела (например, на стенке конденсатора). При этом образуются две новые поверхности раздела фаз (жидкость — газ и жидкость — твердое тело), а площадь контакта между твердым телом и газовой фазой уменьшается. В целом свободная поверхностная энергия системы возрастает. Поэтому для начала конденсации необходимо создать достаточно большое пересыщение пара, чтобы уменьшение энергии Гиббса при фазовом переходе пар — жидкость скомпенсировало увеличение свободной поверхностной энергии. Соответственно, чем меньше прирост свободной поверхностной энергии $\Delta F_{пв}$ (при данном объеме образовавшейся капли), тем легче осуществить конденсацию пара (меньше необходимое пересыщение).

Для расчета приращения свободной поверхностной энергии $\Delta F_{пв}$ при конденсации пара на поверхности твердого тела воспользуемся соотношениями § I. 2, которые применялись при выводе уравнения равновесного краевого угла (см. также рис. I. 3). В этих условиях $\Delta F_{пв} = (\sigma_{тж} - \sigma_{тг})\,\omega_{тж} + \sigma_{жг}\omega_{жг}$. Поскольку $\sigma_{тж} - \sigma_{тг} = -\sigma_{жг}\cos\theta_0$, $\omega_{тж} = \pi R^2 \sin^2\theta_0$, $\omega_{жг} = 2\pi R^2(1 - \cos\theta)$, получим после соответствующих преобразований уравнение:

$$\Delta F_{пв} = \pi R^2 \sigma_{жг} (1 - \cos\theta_0)^2 (2 - \cos\theta_0) \qquad \text{(VI. 3)}$$

Это уравнение позволяет количественно описать влияние смачивания на конденсацию. При полном смачивании $\Delta F_{пв} = 0$, поэтому конденсация может начаться и без пересыщения пара. Зависимость пересыщения от краевых углов подтверждена экспериментально, например, при изучении конденсации капель из смеси паров воды и соляной кислоты на пластинках, покрытых различными полимерными пленками [348].

Конденсация паров облегчается особенно сильно, когда образующаяся жидкость смачивает твердое тело и вместе с тем на его поверхности имеются узкие трещины или поры. В таких узких зазорах смачивающая жидкость образует вогнутый мениск (см. § I. 3), над которым давление насыщенных паров ниже, чем над плоской поверхностью [см. уравнение (I. 26)]. В соответствии с уравнением (I. 22) радиус кривизны мениска $R = r/\cos\theta_0$, где r — радиус капилляра (ширина зазора). Следовательно, чем лучше смачивание, тем меньше радиус вогнутого мениска, тем ниже пересыщение пара, необходимое для его конденсации.

Облегчение конденсации паров на твердых телах, смачиваемых образующейся жидкостью, играет большую роль во многих природных процессах. Например, конденсация влаги в устьях пор и трещин в почве способствует выпадению росы и питанию растений, что особенно важно для засушливых районов [329].

Характер смачивания оказывает большое влияние на работу конденсаторов выпарных, ректификационных, холодильных, энергетических систем. На хорошо смачиваемой поверхности происходит пленочная конденсация пара: образуется сплошная жидкая пленка. При плохом смачивании происходит капельная конденсация — в виде отдельных капель. При конденсации паров веществ с низкой теплопроводностью (критерий Прандтля $Pr \geqslant 1$) решающее влияние на интенсивность теплообмена оказывает термическое сопротивление жидкой пленки. Поэтому при капельном режиме конденсации паров таких веществ коэффициент теплоотдачи значительно выше, чем при пленочной конденсации. В связи с этим для повышения эффективности работы конденсаторов водяного пара стремятся гидрофобизовать поверхность теплообменника. Гидрофобизующие вещества (жирные кислоты, амины и т. п.) либо предварительно наносят на металл, либо вводят в пар.

Рассмотрим теперь влияние смачивания на фазовый переход жидкость — пар (кипение). Для начала кипения необходим, как правило, более или менее значительный перегрев жидкости выше температуры кипения. Перегрев требуется потому, что при возникновении пузырьков пара образуется новая поверхность раздела фаз пар — жидкость (при гомогенном образовании зародышей), а при гетерогенном образовании зародышей возникает также поверхность раздела фаз твердое тело — пар. Поверхность раздела фаз твердое тело — жидкость при кипении уменьшается. По этой причине влияние смачивания на кипение диаметрально противоположно его влиянию на конденсацию. Именно кипение значительно облегчается при плохом смачивании стенок нагревательного аппарата. Работа образования пузырька критического размера (способного к дальнейшему росту) прямо пропорциональна произведению $(1+\cos\theta_0)^2(2-\cos\theta_0)$ [348]. Соответственно при плохом смачивании кипение может начаться при значительно меньшем перегреве, чем при хорошем смачивании.

Шероховатость поверхности твердого тела также оказывает влияние на кипение. Образование пузырьков происходит легче всего возле впадин с большой кривизной [348]. В сосудах с гладкими стенками тщательно очищенная от примесей жидкость закипает лишь при больших перегревах выше точки кипения.

Как и при конденсации, характер смачивания стенок теплообменной аппаратуры оказывает очень сильное влияние на режим кипения. Если жидкость не смачивает стенку (например, ртуть — легированную сталь), возможен только пленочный режим кипения: пузырьки пара собираются возле стенки в паровую «пленку».

В этом режиме теплоотдача резко ухудшается по сравнению с пузырьковым режимом кипения.

Смачивание может влиять и на процесс выделения газов из жидкости. Например, зарождение пузырьков окиси углерода и обезуглероживание стали в мартеновской ванне зависит от степени смачивания материала подины печи: при хорошем смачивании зарождение пузырьков на границе раздела фаз сталь — подина затрудняется или полностью прекращается [3].

В заключение рассмотрим влияние смачивания на процессы деформации и разрушения твердых тел при проявлении эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности).

Проявление эффекта Ребиндера зависит от многих факторов — химического состава твердого тела и жидкости, реальной структуры твердого тела (в особенности от природы и масштаба дефектов структуры), характера напряженного состояния, температуры и т. д. [121, 349]. Одно из необходимых условий резкого понижения прочности и пластичности заключается в хорошем смачивании поверхности твердого тела и быстром растекании жидкости внутри трещин, которые развиваются в твердом теле при достижении определенного (для данной системы) уровня растягивающих напряжений. Необходимость в смачивании подтверждают следующие примеры. Ртуть может сильно снизить прочность латуни, однако если на поверхности латуни имеется неповрежденная окисная пленка, препятствующая смачиванию, прочность образца не снижается. Чистая ртуть плохо смачивает алюминий и его сплавы и лишь незначительно снижает их прочность (примерно на 20% по сравнению с испытаниями на воздухе). Добавление к ртути 2% цинка резко улучшает смачивание алюминиевых сплавов, при этом их прочность снижается примерно на 50% [251].

Влияние скорости растекания на развитие макроскопических трещин при проявлении эффекта Ребиндера удобно изучать с помощью следующей методики. На поверхность образца наносится небольшая капля. Образец растягивается или изгибается до тех пор, пока под каплей не появится трещина. Скорость развития трещины зависит от нескольких факторов. Большую роль играет напряжение, при котором возникает трещина. Если жидкость очень сильно снижает прочность твердого тела, трещины оказываются очень узкими (0,01 мм). Такие трещины возникают, например, в цинке и латуни при растяжении или изгибе в присутствии жидкого галлия, в алюминиевых сплавах в присутствии раствора цинка в ртути и в ряде других случаев [251]. Обычно кинетика роста узких трещин удовлетворительно описывается соотношением $l = \alpha t^{1/2}$ (l — длина трещины, t — время). Течение жидкости в целиком заполненной трещине можно рассматривать как течение по капилляру. В соответствии с уравнением (V. 15) длина смоченного участка $l = (2\sigma_{жг} r \cos\theta_д/\eta)^{1/2} t^{1/2}$, где r — радиус капилляра (в данном случае — ширина трещины). Это уравнение объясняет экспе-

риментальное соотношение между длиной трещины и временем ее роста.

При ухудшении смачивания трещины растут медленнее. Например, жидкий галлий не полностью смачивает цинк (краевой угол $\theta > 0°$). Соответственно трещины, возникающие в цинке в присутствии галлия, растут медленнее, чем в присутствии ртути.

Из уравнения (V. 15) следует, что при увеличении температуры узкие трещины должны расти быстрее из-за уменьшения вязкости жидкости. Такое ускорение наблюдалось, например, при развитии трещин в дюралюминии в присутствии ртути при повышении температуры от —28 до +90 °С [251].

Скорость растекания влияет на развитие трещин не только при адсорбционном понижении прочности металлов в присутствии металлических расплавов, но и в ряде других систем. Например, при растяжении пленок аморфного полиэтилентерефталата в присутствии ацетона, метилэтилкетона, уксусной и пропионовой кислот и некоторых других органических жидкостей средняя скорость роста трещины обратно пропорциональна вязкости жидкости. При добавлении к ацетону всего 5% воды, что значительно ухудшает смачивание, скорость роста трещины резко уменьшается [350].

Более сложно происходит распространение широких ($\sim 0{,}1$ мм) трещин, которые возникают при напряжениях выше макроскопического предела текучести.

В широких трещинах капиллярное течение происходит сравнительно недолго — до тех пор, пока объема капли хватает для заполнения всей полости трещины. Возможность дальнейшего развития трещины зависит от степени смачивания. При ограниченном смачивании течение жидкости в полости трещины становится невозможным и рост трещины прекращается. Такой случай реализуется, например, при изгибе дюралюминиевых пластин в присутствии ртути. Конечная длина таких трещин L определяется из условия равенства объемов полости трещины и исходной капли: $LbH = m/\rho$, где b — ширина трещины; H — толщина образца; m — масса капли; ρ — плотность жидкости.

При полном смачивании жидкость может растекаться по стенкам трещины в виде постепенно утоньшающегося слоя. Тогда трещина может расти длительное время. Этот процесс во многом аналогичен растеканию капли по «дорожке» постоянной ширины a (см. § IV. 3). В соответствии с уравнением (IV. 14) длина смоченного участка $x \propto t^{1/3}$. Такая же кинетическая зависимость наблюдается и при развитии трещин в цинке в присутствии ртути [221, 254, 255].

Для оценки конечной длины трещины можно воспользоваться теми же представлениями, которые использовались для расчета зависимости длины смоченного участка от массы капли (см. § IV. 4). Одновременно с растеканием происходит процесс поглощения жидкости внутрь деформируемого твердого материала. Чем интенсивнее это поглощение, тем раньше прекратится рост трещины. Поглощение осуществляется разными механизмами: капиллярным течением по сетке микротрещин, которые образуются вдоль основной, магистральной трещины, диффузией в объем твердого тела и т. д. Во всех случаях поглощенная масса пропорциональна $t^{1/2}$ (t — время). Поэтому процесс поглощения можно описывать как квазиобъемную диффузию с эффективным коэффициентом D_*, который значительно превышает коэффициент диффузии в неискаженную кристаллическую решетку того же твердого тела. Тогда по аналогии с расчетом, приведенным в § IV. 4, конечная длина трещины определяется уравнением

$$L \approx \left(cD_*^{1/2}\right)^{-2/5} (\Delta\sigma/\eta\rho)^{1/5} (m/2H)^{3/5} = \beta m^{3/5}$$

где c — концентрация жидкости в поверхностном слое твердого металла; $\Delta\sigma$ — движущая сила процесса растекания [254].

Это соотношение хорошо согласуется с рядом экспериментальных данных [221, 254, 255].

Влияние смачивания на эффект Ребиндера имеет в ряде случаев большое прикладное значение, в особенности при механической обработке высокопрочных материалов. Например, в присутствии расплавов индия и галлия скорость сверления дюралюминия повышается в десятки раз по сравнению со сверлением на воздухе. С помощью легкоплавких жидких металлов, вносимых в качестве наполнителей в алмазные круги, можно значительно повысить скорость шлифования твердых сплавов и одновременно значительно уменьшить износ алмаза. Скорость механической обработки в таких условиях (скорость перемещения инструмента) не должна, однако, превышать скорость растекания жидкости, иначе жидкость не будет своевременно поступать к свежей поверхности и не будет облегчать процесс обработки. Следует отметить, что процесс механического разрушения, в свою очередь, может оказывать влияние на характер смачивания. Например, расплавы висмута, кадмия и некоторых других легкоплавких металлов хорошо смачивают свежую поверхность, образующуюся при разрушении алюмооксидной керамики в присутствии этих расплавов, тогда как в других условиях не удается добиться столь хорошего смачивания. При шлифовании твердых сплавов (например, карбида вольфрама) алмазными кругами, в которых в качестве наполнителей используются легкоплавкие металлы, твердый сплав оказывается смоченным, хотя в обычных условиях смачивание в подобных системах отсутствует [351].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П. А. и др. Физико-химия флотационных процессов. М.. Металлургиздат, 1933. 230 с.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Пер. с англ. Под ред. В. К. Семенченко. М. — Л., Гостехиздат, 1950. 492 с.
3. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев, «Наукова думка», 1972. 196 с.
4. Johnson R. E., Dettre R. H. In: Surface and Colloid Science. Ed. by E. Matijevic. New York e. a., Wiley Interscience, 1969, v. 2, p. 85—153.
5. Швиндлерман Л. С. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Изд-во АН УССР, 1963. См. с. 30—37.
6. Johnson R. E. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 10, p. 1655—1658.
7. Френкель Я. И. Собрание избранных трудов. В 3 томах. Т. 3. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1959. 460 с.
8. Zettlemoyer A. C., Aronson M. P., Wilkinson M. C. J. Phys. Chem., 1974, v. 77, № 3, p. 318—322.
9. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., «Химия», 1974. 416 с.
10. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. Изд. 2-е. М., «Химия», 1976. 432 с.
11. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М., «Наука», 1973. 279 с.
12. Fowkes F. M. In: Wetting. Soc. Chem. Ind. Monograph № 25, London, 1967, p. 3—30.
13. Good R. J. In: Advances in Chemistry Series. Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 74—87.
14. Good R. J. Col. Interf. Sci., 1973, v. 44, № 1, p. 63—72.
15. Голгер Ю. Я., Русанов А. И., Классен В. И. ДАН СССР, 1968, т. 179, с. 617—620.
16. Русанов А. И., Голгер Ю. Я. Коллоидн. ж., 1970, т. 32, № 4, с. 616—619.
17. Orowan E. Proc. Roy. Soc., 1970, A. 316, p. 473—491.
18. Щербаков Л. М., Рязанцев П. П. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Изд. АН УССР, 1963. См. с. 152—157.
19. Дерягин Б. В., Щербаков Л. М. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, № 1, с. 40—52.
20. Железный Б. В. ДАН СССР, 1972, т. 207, № 3, с. 647—650.
21. Чизмаджев Ю. А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., «Наука», 1971. 363 с.
22. Хантадзе Д. В., Оникашвили Э. Г., Тавадзе Ф. Н. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов. Тбилиси, «Мецниереба», 1971. 114 с.
23. Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н. Основы прецизионных измерений поверхностной энергии расплавов методом лежащей капли. Киев, «Наукова думка», 1972. 234 с.
24. Лыков А. В. Теплообмен. М., «Энергия», 1972. 560 с.

25. Шулейкин В. В. ДАН СССР, 1962, т. 147, № 1, с. 92—95; № 5, с. 1075—1078.
26. Melrose J. C. In: Advances in Chemistry Series. Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 158—179.
27. Fox H. W., Zisman W. A. J. Col. Sci., 1950, v. 5, № 6, p. 514—531; 1952, v. 7, № 4, p. 428—442.
28. Melrose J. C. In: Wetting. Soc. Chem. Ind. Monograph № 25, London, 1967, p. 123—143.
29. Harkins W. D. Physical Chemistry of Surface Films. New York, Reinhold, 1952. 413 p.
30. Everett D. H. In: Wetting. Soc. Chem. Ind. Monograph № 25, London, 1967, p. 157—161.
31. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е. М., «Химия», 1975. 512 с.
32. Межфазовая граница газ — твердое тело. Под ред. Э. Флада. Пер. с англ. Под ред. А. В. Киселева. М., «Мир», 1970. 434 с.
33. Zisman W. A. In: Advances in Chemistry Series. Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 1—51.
34. Фукс Г. И., Берлин Л. И. В кн.: Исследования по физико-химии контактных взаимодействий. Уфа, Башкирское книжное изд-во, 1971. См. с. 45—70.
35. Фрумкин А. Н. ЖФХ, 1938, т. 12, № 4, с. 337—345.
36. Дерягин Б. В., Кусаков М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1937, № 5, с. 1119—1152.
37. Городецкая А. В., Фрумкин А. Н. ДАН СССР, 1938, т. 18, № 9, с. 649—653.
38. Дерягин Б. В., Зорин З. М. ЖФХ, 1955, т. 29, № 10, с. 1755—1770.
39. Цеттлемойер А., Нарайан К. В кн.: Межфазовая граница газ — твердое тело. Пер. с англ. Под ред. А. В. Киселева. М., «Мир», 1970. См. с. 129—149.
40. Наумов В. А. Химия коллоидов. Изд. 3-е. Л., ГНТИ, 1932. См. Ребиндер П. А. Поверхностные явления и адсорбция. Гл. IX, с. 184—284.
41. Bikerman J. J. Surface Chemistry. New York, Academic Press, 1958. 501 p.
42. Boyd G. E., Harkins W. D. J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 5, p. 1190—1194; 1195—1204.
43. Zettlemoyer A. C., Chessick J. J., Hollabaugh C. M. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 3, p. 489—490.
44. Pethica B. A., Pethica T. J. Proc. Sec. Intern. Congress Surface Activity, London, 1957, v. 3, p. 131—135.
45. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957. 491 с.
46. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер. с англ. Под ред. А. С. Ахматова. М. — Л., Госхимиздат, 1947. 552 с.
47. Adamson A. W., Ling J. In: Advances in Chemistry Series. Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 57—73.
48. Фрумкин А. Н. и др. ЖФХ, 1932, т. 3, № 5—6, с. 351—367.
49. Johnson R. E., Dettre R. H. J. Col. Sci., 1966, v. 21, № 6, p. 610—622.
50. Fowkes F. M., Sawyer W. M. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 10, p. 1650.
51. Michaels A. S., Dean S. W. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 10, p. 1790—1798.
52. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1948, т. 18, № 7, с. 659—667.
53. Olsen D. A., Joyner P. A., Olson M. D. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 5, p. 883—886.
54. Kawasaki K. J. Col. Sci., 1962, v. 17, № 3, p. 288—289.
55. Арон Я. Б., Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1950, т. 20, вып. 5, с. 453—457.
56. Bailey A. I., Daniels H. Kolloid. Z. u. Z. Polymere, 1972, Bd. 250, № 2, S. 148—151.
57. Bargeman D. J. Col. Interf. Sci., 1972, v. 40, № 3, p. 344—348.

58. Nakamura Y. e. a. J. Col. Interf. Sci., 1973, v. 44, № 3, p. 517—529.
59. Wolfram E. Croatica Chem. Acta, 1973, v. 45. № 1, p. 137—148.
60. Петрянов И. В., Розенблюм Н. П. ДАН СССР, 1948, т. 61, № 4, с. 661—664.
61. Everett D. H., Whitton W. J. Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, part 8, p. 749—757.
62. Арон Я. Б., Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1949, т. 19, вып. 9, с. 807—813.
63. Furmidge C. G. L. J. Col. Sci., 1962, v. 17, № 4, p. 309—324.
64. Веселовский В. С., Перцов В. Н. ЖФХ, 1936, т. 8, вып. 2, с. 245—259.
65. Schwartz A. M., Rader C. A., Huey E. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 250—267.
66. Ройх И. Л., Ордынская В. В., Болотин И. П. ДАН СССР, 1962, т. 146, № 6, с. 1316—1317.
67. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 1946, т. 51, № 7, с. 357—360.
68. Wenzel R. N. Ind. Eng. Chem., 1936, v. 28, № 8, p. 988—994.
69. Tamai Y., Aratani K. J. Phys. Chem., v. 76, № 22, p. 3267—3271.
70. Whelan P. F. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 4, p. 375—379.
71. Fontana A., Winand P. J. Nucl. Mater., 1970, v. 35, № 1, p. 87—93.
72. Зайт В. Диффузия в металлах. Пер. с нем. Под ред. Б. И. Болтакса. М., Издатинлит, 1958. 381 с.
73. Горюнов Ю. В. и др. ДАН СССР, 1962, т. 146, № 3, с. 638—641.
74. Книжник Г. С., Голубов В. М. Материалы IX Всесоюзн. конф. по электронной микроскопии. М., 1973. См. с. 204—205.
75. Shuttleworth R., Bailey G. L. J. Disc. Faraday Soc., 1948, v. 3, № 1, p. 16—23.
76. Schwartz A. M., Minor F. W. J. Col. Sci., 1959, v. 14, № 6, p. 572—597.
77. Johnson R. E., Dettre R. H. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 112—135.
78. Bikerman J. J. J. Phys. Chem., 1950, v. 54, № 4, p. 653—658.
79. Bartell F. E., Shepard J. W. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 2, p. 211—215; 415—458; 458—463.
80. Allan A. J. G., Roberts R. J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 135, p. 1—8.
81. Dettre R. H., Johnson R. E. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 136—144.
82. Bankoff S. G. Am. Ind. Chem. Eng. J., 1958, v. 4, № 1, p. 24—26.
83. Patrick R. L., Brown J. A. J. Col. Interf. Sci., 1971, v. 35, № 2, p. 362—364.
84. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. Пер. с нем. Под ред. Е. Д. Щукина и Б. Д. Сумма. М., «Металлургия», 1972, См. с. 276—279.
85. Авраамов Ю. С. ДАН СССР, 1968, т. 180, № 1, с. 78—81.
86. Engelhardt W. V., Hinrichsen H. P. Z. Elektrochem., 1961, Bd. 65, № 9, S. 793—801.
87. Cassie A. B. Disc. Faraday Soc., 1948, v. 3, № 1, p. 14—16.
88. McNutt J. E., Andes G. M. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, is. 145, p. 255—257.
89. Shepard J. W., Ryan J. R. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 10, p. 1729—1736.
90. Johnson R. E., Dettre R. H. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 7, p. 1744—1750.
91. Dettre R. H., Johnson R. E. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 5, p. 1507—1515.
92. Bartell F. E., Ray B. R. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 3, p. 778—783.
93. Ray B. R., Anderson J. R., Scholz J. J. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 10, p. 1220—1227.
94. Bartell F. E., Wooley A. D. J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, № 9, p. 3518—3527.
95. Neumann A. W., Good R. J. J. Col. Interf. Sci., 1972, v. 38, № 2, p. 341—358.

96. Bewig K. W., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 12, p. 4238—4242.
97. Nietz A. H. J. Phys. Chem., 1928, v. 32, № 2, p. 255—269.
98. Cassie A. B. D., Baxter S. Trans. Faraday Soc., 1944, v. 40, № 275, p. 546—551.
99. Dettre R. H., Johnson R. E. In: Wetting, Soc. Chem. Ind. Monograph № 25, London, 1967, p. 144—155.
100. Adam N. K. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 52—56.
101. Перельман И. М. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 1, с. 153—156.
102. Гегузин Я. Е. Капля. М., «Наука», 1973. 160 с.
103. Bailey A. I. In: II Intern. Congress of Surface Activity, London, Butterworth, 1957, v. III, p. 189.
104. Bikerman J. J. Chemistry Surface. New York, Academic Press, 1958, p. 501.
105. Lester G. R. In: Wetting. Soc. Chem. Ind., Monograph № 25, London, 1967, p. 57—98.
106. Michaels A. S., Dean S. W. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 10, p. 1790—1798.
107. Braudo E. E., Michailow E. N., Tolstogusow W. B. Z. phys. Chem. (Leipzig), 1973, Bd. 253, S. 369—378.
108. Мазанец К., Каменская Е. Физика металлов и металловед., 1961, т. 12, вып. 1, с. 91—96.
109. Кроуэлл А. В кн.: Межфазовая граница газ — твердое тело. Пер. с англ. Под ред. А. В. Киселева. М., «Мир», 1970. См. с. 150—171.
110. Елютин В. П., Костиков В. И., Маурах М. А. Изв. вузов. Черн. металлург., 1964, № 11, с. 5—10.
111. Кинджери В. Д. Процессы керамического производства. Пер. с англ. Под ред. П. П. Будникова. М., Издатинлит, 1960. 280 с.
112. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. Змочування рідкими металами твердых поверхонь тугоплавких сполук. Киев, Изд. АН УССР, 1958. 60 с.
113. Жуховицкий А. А., Григорян В. А. Михалик Е. ДАН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 392—394.
114. Задумкин С. Н. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Изд. АН УССР, 1963. См. с. 7—18.
115. Щукин Е. Д., Ющенко В. С. Физ.-хим. механика материалов, 1966, т. 2, № 2, с. 133—142.
116. Ребиндер П. А. ЖФХ, 1930, т. I, вып. 4—5, с. 533—551.
117. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества. М., «Знание», 1961. 45 с.
118. Rehbinder P. A. Z. Phys., 1931, Bd. 72, H. 3—4, S. 191—205.
119. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 303 с.
120. Чувствительность механических свойств к действию среды. Под ред. А. Вествуда и Н. Столова. Пер. с англ. Под ред. Е. Д. Щукина. М., «Мир», 1969. 352 с.
121. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Усп. физ. н., 1972, т. 108, вып. 1, с. 3—42.
122. Синевич Е. А., Перцов Н. В., Щукин Е. Д. ДАН СССР, 1971, т. 197, № 6, с. 1376—1377.
123. Надич Ю. В. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 7—12.
124. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 32—37.
125. Bailey G. L. J., Watkins H. C. J. Inst. Metals, 1951, v. 80, Part 2, p. 57—76.
126. Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1971. 299 с.
127. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Под ред. В. Н. Еременко и Ю. В. Найдича. Киев, «Наукова думка», 1972. 348 с.

128. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев, «Наукова думка», 1968. 123 с.
129. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев, «Наукова думка», 1967. 89 с.
130. Фролов В. В. В кн.: Защита металлов от коррозии и образования накипи. М., Машгиз, 1953. См. с. 48—61.
131. Гавзе М. Н. Коррозия и смачиваемость металлов ртутью. М., «Наука», 1969. 208 с.
132. Jordan D. O., Lane J. E. Austr. J. Chem., 1966, v. 19, № 7, p. 1093—1102.
133. Bondi A. Chem. Rev., 1953, v. 52, № 2, p. 417—458
134. Царевский Б. В., Попель С. И., Доможиров Б. Ф. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, Кабард.-Балк. кн. изд-во, 1965. См. с. 316—319.
135. Найдич Ю. В., Журавлев В. С. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 74—78.
136. Костиков В. И., Сумм Б. Д. «Физика и химия обработки материалов», 1971, № 2, с. 149—151.
137. Wall A. J., Milner D. R. J. Inst. Metals, 1961—1962, v. 90, part 10, p. 394—402.
138. Должикова В. Д. и др. Физ.-хим. механика материалов, 1973, т. 9, № 6, с. 643—645.
139. Колесниченко Г. А. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 71—74.
140. Eberhart J. G. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 12, p. 4125—4126.
141. Shafrin E. G., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, № 8, p. 1046—1053.
142. Fort T. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 302—309.
143. Hoernschmeyer D. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 8, p. 2628—2633.
144. Schonhorn H., Ryan F. W. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 12, p. 3811—3815.
145. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Пер. с англ. Под ред. С. Я. Френкеля. Л., «Химия», 1968. 551 с.
146. Adam N. K., Elliot G. E. P. J. Chem. Soc., 1962, № 6, p. 2206—2209.
147. Ellison A. H., Fox H. W., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 5, p. 622—627.
148. Shafrin E., Zisman W. A. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 145—157.
149. Fowkes F. M. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 99—111.
150. Girifalco L. A., Good R. J. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, № 7, p. 904—909.
151. Adamson A. W., J. Col. Interf. Sci., 1968, v. 27, № 2, p. 180—187.
152. Adamson A. W. J. Col. Interf. Sci., 1973, v. 44, № 2, p. 273—281.
153. Степанов В. Г., Воляк Л. Д., Тарлаков Ю. В. ЖФХ, 1972, т. 46, № 9, с. 2397—2399.
154. Яргин В. С. и др. ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1826—1828.
155. Jones J. B., Adamson A. W. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 2, p. 646—650.
156. Neumann A. W., Haage G., Renzow D. J. Col. Interf. Sci., 1971, v. 35, № 3, p. 379—385.
157. Johnson R. E., Dettre R. E. J. Col. Interf. Sci., 1965, v. 20, № 2, p. 173—176.
158. Воляк Л. Д., Степанов В. Г., Тарлаков Ю. В. ЖФХ, 1972, т. 46, № 6, с. 1620—1621.
159. Padday J. E. J. Col. Interf. Sci., 1968, v. 28, № 3—4, p. 557—564.

160. Fowkes F. M., Harkins W. D. J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 12, p. 3377—3386.
161. Adamson A. W., Shirley F. P., Kunichika K. T. J. Col. Interf. Sci., 1970, v. 34, № 3, p. 461—468.
162. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 61—63.
163. Матвеев Г. М. и др. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 279—281.
164. Вяткин А. П., Федоров К. Н., Кулиш У. М. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 56—58.
165. Ухов В. Ф. и др. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 139—142.
166. Ниженко В. И., Скляренко Л. И., Еременко В. Н. Укр. хим. ж., 1965, т. 31, № 6, с. 559—563.
167. Петрунин И. Е. Физико-химические процессы при пайке. М., «Высшая школа», 1972. 280 с.
168. Neumann A. W., Tanner W. J. Col. Interf. Sci., 1970, v. 34, № 1, p. 1—8.
169. Rhee S. K. J. Am. Ceram. Soc., 1971, v. 54, № 7, p. 332—334.
170. Shafrin E. G., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 22, p. 3259—3267.
171. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966. 222 с.
172. Фрумкин А. Н. и др. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
173. Кабанов Б. Н., Фрумкин А. Н. ЖФХ, 1933, т. 4, вып. 5, с. 529—537.
174. Быховский А. И. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 174—176.
175. Быховский А. И. «Порошковая металлургия», 1974, № 1, с. 50—62.
176. Гульдин И. Т., Бужинская А. В. Ж. прикл. хим., 1966, т. 39, № 12, с. 2711—2714.
177. Плаксин И. Н., Кожухова М. А. Изв. Сектора по изучению платины АН СССР, 1938, вып. 15, с. 101—111.
178. Сумм Б. Д., Поспелова К. Б., Горюнов Ю. В. Коллоидн. ж., 1973, т. 4, № 4, с. 705—709.
179. Heumann Th., Forch K. Z. Metallkunde, 1963, Bd. 54, № 12, S. 704—709.
180. Классен В. И. ДАН СССР, 1966, т. 166, № 6, с. 1383—1385.
181. Кикоин А. К. и др. ЖФХ, 1962, т. 36, вып. 1, с. 237.
182. Попель С. И. и др. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1968. См. с. 86—105.
183. Hardy W. B. Collected Works, Cambridge, 1936. 922 p.
184. Schwartz A. M., Tejada S. B. J. Col. Interf. Sci., 1972, v. 38, № 2, p. 359—375.
185. Bascom W. D., Cottington R. L., Singleterry C. R. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 355—379.
186. Дерягин Б. В. Свойства тонких жидких слоев и их роль в дисперсных системах. М., Изд. Всесоюзн. совета научн.-инж. техн. о-в., 1937. 22 с.
187. Дерягин Б. В., Федякин Н. Н. ДАН СССР, 1968, т. 182, № 4, с. 1300—1302.
188. Bangham D. H., Saweris Z. Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, part 4, p. 554—570.
189. Ющенко В. С., Сумм Б. Д. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 36—40.
190. Гегузин Я. Е. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. М., «Наука», 1969. См. с. 11—77.
191. Минаев Ю. А., Иксанов Б. А., Жуховицкий А. А. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, вып. I, с. 167—170.

192. Хлынов В. В., Сорокин Ю. В., Есин О. А. ЖФХ, 1967, т. 41, вып. 7, с. 1764—1768.
193. Сорокин Ю. В., Хлынов В. В., Есин О. А. ЖФХ, 1966, т. 40 вып. 7, с. 1598—1603.
194. Сорокин Ю. В., Хлынов В. В., Есин О. А. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1968. См. с. 359—364.
195. Ишимов В. И. и др. ЖФХ, 1968. т. 42, вып. 10, с. 2628—2630.
196. Ишимов В. И., Хлынов В. В., Есин О. А. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 213—218.
197. Боксер Э. Л., Никитин Ю. Л., Хлынов В. В. Изв. вузов. Черн. металлург., 1973, № 4, с. 13—17.
198. Ченцов В. П. и др. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 298—301.
199. Попель С. И., Захарова Т. В., Павлов В. В. В кн.: Адгезия расплавов. Киев, «Наукова думка», 1974. См. с. 53—58.
200. Yin T. P. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 7, p. 2413—2417.
201. Lau W. Y., Burns C. M. Surface Sci., 1972, v. 30, № 2, p. 497—498.
202. Костиков В. И., Митин Б. С., Сумм Б. Д. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1972, т. 8, № 7, с. 1190—1193.
203. Щукин Е. Д. и др. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, вып. 1, с. 108—114.
204. Сумм Б. Д., Рауд Э. А., Щукин Е. Д. ДАН СССР, 1973, т. 209, № 1, с. 164—166.
205. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. Пер. с англ. Под ред. В. К. Семенченко. М., Издатинлит, 1954. 120 с.
206. Blake T. D., Haynes J. M. J. Col. Interf. Sci., 1969, v. 30, № 3, p. 421—423.
207. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. М., Издатинлит, 1948. 535 с.
208. Blake T. D., Everett D. H., Haynes J. M. In: Wetting. Soc. Chem. Ind. Monograph № 25. London, 1967, p. 164—173.
209. Rose W., Heins R. W. J. Col. Sci., 1962, v. 17, № 1, p. 39—48.
210. Friz G. Z. ang. Phys., 1965, Bd. 19, № 4, S. 374—378.
211. Найдич Ю. В., Неводник Г. М. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 238—241.
212. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М. «Порошковая металлургия», 1972, № 7, с. 51—55.
213. Костиков В. И., Митин Б. С. В кн.: Высокотемпературные материалы. М., «Металлургия», 1968. См. с. 114—124.
214. Хлынов В. В., Сорокин Ю. В., Горновой В. А. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 234—238.
215. Huh Chun, Scriven L. E. J. Col. Interf. Sci., 1971, v. 35, № 1, p. 85—101.
216. Рауд Э. А., Сумм Б. Д., Щукин Е. Д., ДАН СССР, 1972, т. 205, № 5, с. 1134—1137.
217. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1946, т. 16, вып. 1, с. 29—38.
218. Должикова В. Д., Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Вестн. МГУ, Хим., 1975, № 4, с. 457—461.
219. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В., Щукин Е. Д. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 133—138.
220. Горюнов Ю. В. Усп. хим., 1964, т. 33, вып. 9, с. 1062—1084.
221. Щукин Е. Д., Сумм Б. Д. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. М., «Наука», 1969. См. с. 161—187.
222. Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Вестн. МГУ, Хим., 1973, № 3, с. 259—270.
223. Елютин В. П., Костиков В. И., Маурах М. А. Изв. вузов, Черн. металлург., 1965, № 3, с. 5—8.

224. Бабкин В. Г., Царевский Б. Г., Попель С. И. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 91—93.
225. Быховский А. И. и др. ДАН СССР, 1969, т. 184, № 1, с. 85—88.
226. Bernett M. K., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 11, p. 2309—2312.
227. Schräder M. E. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 11, p. 2313—2317.
228. Good R. J., Ferry G. V. Advances Cryog. Eng., 1963, v. 8, p. 306—310.
229. Neumann A. W. Z. phys. Chem. (BRD), 1964, Bd. 43, № 1—2, S. 71—83.
230. Gretz R. D. Surface Sci., 1966, v. 4, № 4, p. 494—497.
231. Bernett M. K., Zisman W. A. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 332—430.
232. Cottington R. L., Murphy Ch. M., Singleterry C. R. In: Advances in Chemistry Series, Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 341—354.
233. Сумм Б. Д. и др. ДАН СССР, 1961, т. 137, № 6, с. 1413—1415.
234. Тамман Г. Металловедение. М., ОНТИ, 1935. 440 с.
235. Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Смачивание. М., «Знание», 1972. 62 с.
236. Щукин Е. Д. и др. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, вып. 2, с. 253—259.
237. Быховский А. И., Пролесковская А. Ю. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. М., «Наука», 1969. См. с. 193—199.
238. Должикова В. Д., Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Межвуз. конф. по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики. Нальчик, Кабард.-Балкар. кн. изд-во, 1972, См. с. 68.
239. Быховский А. И., Глущенко А. А., Пролесковская А. Ю. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 177—178.
240. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. М., Металлургиздат, 1958. 366 с.
241. Heumann Th., Forsch K. Naturwis., 1961, Bd. 48, № 17, S. 566.
242. Горюнов Ю. В. и др. ДАН СССР, 1962, т. 146, № 3, с. 638—641.
243. Patrick R. L., Brown J. A. J. Col. Interf. Sci., 1971, v. 35, № 2, p. 362—364.
244. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 5 томах. Т. 3. М. — Л., Гостехиздат, 1944, 624 с.
245. Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. Пер. с англ. Под ред. А. В. Лыкова, М., Гостехиздат, 1956. 280 с.
246. Гребенник И. П., Тонкопряд А. Г. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 58—61.
247. Должикова В. Д., Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 194—196.
248. Вильсон Д. Р. Строение жидких металлов и сплавов. Пер. с англ. Под ред. В. М. Глазова. М., «Металлургия», 1972. 247 с.
249. Григорьев Г. А. и др. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 80—83.
250. Горюнов Ю. В., Рауд Э. А., Сумм Б. Д. В кн.: Адгезия расплавов. Киев, «Наукова думка», 1974. См. с. 11—15.
251. Ростокер У., Мак-Коги Дж., Маркус Г. Хрупкость под действием жидких металлов. Пер. с англ. Под ред. Е. Д. Щукина. М., Издатинлит, 1962. 192 с.
252. Никитин В. И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М., Атомиздат, 1967. 442 с.
253. Горюнов Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. М., «Наука», 1966. 128 с.
254. Сумм Б. Д. и др. ДАН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1392—1395.
255. Сумм Б. Д. и др. Физ. металлов и металловед., 1962, т. 14, вып. 5, с. 757—765.
256. Деньщикова Г. И. и др. Физ.-хим. механика материалов, 1965, т. 1, № 3, с. 350—354.

257. Елютин В. П., Костиков В. И., Харитонов А. В. Изв. вузов. Черн. металлург., 1969, № 3, с. 10—12.
258. Еременко В. Н. и др. В кн.: Смачивание и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 38—39.
259. Heumann Th., Forsch K. Z. Metallkunde, 1963, Bd. 53, № 2, S. 122—130.
260. Aksay I. A., Hoge C. E., Pask J. A. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 12, p. 1178—1183.
261. Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Физ. металлов и металловед., 1963, т. 16, вып. 2, с. 209—226.
262. Плетенева Н. А., Федосеева Н. П. ДАН СССР, 1963, т. 151, № 2, с. 384—387.
263. Галь В. В., Грузин П. Л. Физика и химия обработки материалов, 1970, № 5, с. 49—54.
264. Сумм Б. Д. Физ. металлов и металловед., 1965, т. 21, вып. 1, с. 28—32.
265. Быховский А. И. Физ. металлов и металловед., 1963, т. 15, вып. 1, с. 95—99.
266. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и в сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960. 564 с.
267. Alty T., Clark A. C. Trans. Faraday Soc., 1931, v. 31, part 4, № 167, p. 648—659.
268. Горюнов Ю. В. и др. Физ. металлов и металловед., 1970, т. 30, вып. 6, с. 1151—1156.
269. Горюнов Ю. В. и др. ДАН СССР, 1970, т. 191, № 6, с. 1312—1315.
270. Горюнов Ю. В. и др. В кн.: Адгезия расплавов. Киев, «Наукова думка», 1974. См. с. 65—69.
271. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1960. 322 с.
272. Вук Р. В кн.: Чувствительность механических свойств к действию среды. М., «Мир», 1969. См. с. 217—233.
273. Brandt R. C., Adams K. H., Vreeland T. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 3, p. 587.
274. Стромберг А. Г., Захарова Э. А. ЖФХ, 1966, т. 40, № 1, с. 81—87.
275. Стромберг А. Г., Захарова Э. А. «Электрохимия», 1965, т. 1, вып. 9, с. 1036—1043.
276. Човных Н. Г., Ващенко В. В. ЖФХ, 1963, т. 37, № 3, с. 538—543.
277. Рабкин Д. М. и др. «Автоматическая сварка», 1967, № 11, с. 10—12.
278. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Вопросы теории и технологии пайки. Саратов, изд-во Саратовского гос. ун-та, 1974, 248 с.
279. Перцов А. В. и др. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 4, с. 699—704.
280. Перцов А. В. и др. В кн.: Адгезия расплавов. Киев, «Наукова думка», 1974. См. с. 69—73.
281. Траскин В. Ю. и др. Физ.-хим. механика материалов, 1965, т. 1, № 6, с. 643—647.
282. Флегонтова Н. И., Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физ. металлов и металловед., 1964, т. 18, вып. 5, с. 724—729.
283. Миркин Л. И. Физ.-хим. механика материалов, 1966, т. 2, № 5, с. 518—521.
284. Перцов А. В. и др. ДАН СССР, 1964, т. 158, № 5, с. 1166—1168.
285. Спасский А. Г., Смирнов Г. Н. Сварочное произв., 1970, № 8, с. 41.
286. Дерягин Б. В., Мельникова М. К. В кн.: Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М., изд-во АН СССР, 1950. См. с. 482—487.
287. Быховский А. И., Пролесковская А. Ю. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 71—75.
288. Быховский А. И., Порфирьева Л. А. Укр. физ. ж., 1971, т. 16, № 10, с. 1669—1675.
289. Быховский А. И., Пролесковская А. Ю. Укр. физ. ж., 1971, т. 16, № 7, с. 1143—1147.

290. Карпачев С. В., Стромберг А. Г. ЖФХ, 1937, т. 10, вып. 4—5, с. 739—746.
291. Коновалов Е. Г., Германович И. Н. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, изд-во АН УССР, 1963. См. с. 192—198.
292. Cherry B. W., Holmes C. M. J. Col. Interf. Sci., 1969, v. 29, № 1, p. 174—176.
293. Newman S. J. Col. Interf. Sci., 1968, v. 26, № 2, p. 209—213.
294. Kwei T. K., Schonhorn H., Frisch H. L. J. Col. Interf. Sci., 1968, v. 28, № 3—4, p. 543—548.
295. Dyba K. U. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 9, p. 2040—2041.
296. Арсланов В. В., Иванова Т. И., Огарев В. А. ДАН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1113—1116.
297. Огарев В. А. и др. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 1, с. 92—96.
298. Иванова Т. Н., Огарев В. А. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 3, с. 462—467.
299. Райдил Э. К. Химия поверхностных явлений. Пер. с англ. М., ОНТИ, 1936. 421 с.
300. Шулейкин В. В. Физика моря. В 2 томах. Т. 2. М. — Л., ОНТИ, 1938. 362 с.
301. Shafrin E. G., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 5, p. 1309—1316.
302. Brockway L. O., Jones R. L. In: Advances in Chemistry Series. Washington, Am. Chem. Soc., № 43, 1964, p. 275—294.
303. Smolders C. A. In: Wetting. Soc. Chem. Ind. Monograph № 25, London, 1967, p. 318—327.
304. Lucassen-Reynders E. H. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 5, p. 969—972.
305. Таубман А. Б. ЖФХ, 1930, т. 1, № 4—5, с. 563—571.
306. Fowkes F. M., Harkins W. D. J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 12, p. 3377—3386.
307. Löring A., Lelkes M., Wolfram E. Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 1973, v. 77, № 1, p. 155—161.
308. Ямпольский Б. Я., Лежнев Н. Н. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 2, с. 299—303.
309. Ter-Minassian-Saraga L. In: Advances in Chemistry Series. Washington, Am. Chem. Soc., 1964, № 43, p. 232—249.
310. Seimiya T., Saito S., Sasaki T. J. Col. Internf. Sci., 1969, v. 30, № 20, p. 153—158.
311. Tsunoda T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, № 4, p. 445—450.
312. Tsunoda T., Sasaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, № 4, p. 450—455.
313. Соловьева Л. Р. Коллоидн. ж., 1939, т. 5, № 10, с. 905—923.
314. Соловьева Л. Р. Коллоидн. ж., 1939, т. 5, № 10, s. 925—932.
315. Wolf F., Holzweissig J. Chem. Techn., 1968, v. 20, № 8, p. 477—480.
316. Billett D. F., Ottewill R. H. In: Wetting. Soc. Chem. Ind. Monograph № 25, London, 1967, p. 253—266.
317. Matura R., Kimizuka H., Yamamua Y. Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1964, v. 5, № 4, p. 117—124. (Цит. по реф. ж. «Химия», 1965 г. № 21Б692).
318. Фрумкин А. Н. Физико-химические основы теории флотации. Л., Изд-во АН СССР, 1932. 12 с.
319. Sarkar N., Gaudin A. M. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 8, p. 2512—2517.
320. Herzberg W. J., Marian J. E. J. Col. Interf. Sci., 1970, v. 33, № 1, p. 164—171.
321. Levine O., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, № 9, p. 1188—1196.
322. Timmons C. O., Zisman W. A. J. Col. Interf. Sci., 1960, v. 22, № 2, p. 165—171.

323. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. М., Металлургиздат, 1955. 304 с.
324. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. Харьков, изд. Харьковского ун-та, 1961. 315 с.
325. Медведева Ю. А. и др. «Сварочное производство», 1973, № 7, с. 35—36.
326. Алиева М. П. и др. «Физика и химия обработки материалов», 1973, № 1, с. 130—137.
327. Костиков В. И., Маурах М. А., Ножкина А. В. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев, «Наукова думка», 1971. См. с. 142—145.
328. Самсонов Г. В. и др. В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972. См. с. 95—98.
329. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л., «Химия», 1974. 351 с.
330. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М., «Наука», 1974. 268 с.
331. Никитина С. А. и др. Ж. прикл. хим., 1961, т. 34, № 12, с. 2658—2664.
332. Таубман А. Б., Никитина С. А., ДАН СССР, 1956, т. 110, № 4, с. 600—602; № 5, с. 816—819.
333. Ребиндер П. А., Серб-Сербина Н. Н., Кордюкова С. А. В кн.: Борьба с силикозом. М., Изд-во АН СССР, 1953. См. с. 57—69.
334. Мирлис Д. И. ДАН СССР, 1938, т. 19, № 6—7, с. 483—488.
335. Плаксин И. Н., Бессонов С. В. ДАН СССР, 1948, т. 61, № 5, с. 865—868.
336. Моисеев Ю. В., Борисов Г. П. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев, «Наукова думка» 1971. См. с. 160—162.
337. Горловский С. И., Рыбкина В. В. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, № 4, с. 422—426.
338. Волкова З. В. ЖФХ, 1946, т. 20, № 10, с. 1213—1224.
339. Эйгелес М. А. Основы флотации несульфидных минералов. М., «Недра», 1964. 407 с.
340. Классен В. И. Флотация углей. М., Госгортехиздат, 1963. 396 с.
341. Корецкий А. Ф. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н., 1973, № 14, вып. 6, с. 3—9.
342. Дерягин Б. В. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974. См с. 5—13.
343. Ребиндер П. А., Ребиндер К. П. ЖФХ, 1930, т. 1, вып. 2, с. 175—187.
344. Корецкий А. Ф., Нестерова М. П. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. II, № 4, с. 408—413.
345. Дерягин Б. В., Леви С. М. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. М., Изд-во АН СССР, 1959. 208 с.
346. Чапек М. В., Сакун Н. Е. Ж. прикл. хим., 1937, т. 7, № 1—2, с. 197—204.
347. Baïer R. E., Datton R. C., Gott V. L. In: Advances in Experimental Medicine and Biology. New York — London, Plenum Press, 1970, v. 7, p. 235—260.
348. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М., «Наука», 1972. 312 с.
349. Щукин Е. Д., Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. ДАН СССР, 1966, т. 167, № 3, с. 631—634.
350. Сумм Б. Д. и др. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 2, с. 33—37.
351. Перцов Н. В., Щукин Е. Д. Физ. и хим. обработка материалов, 1970, № 2, с. 60—82.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автофобность 184
Адгезии работа 22, 102 сл.
  влияние температуры 110
Адсорбция
  влияние на смачивание 31 сл.
  зависимость от давления паров 33 сл.
  физическая из разбавленных растворов ПАВ 166
Активность поверхностная 166

Блазиуса уравнение 162
Бонда критерий 30

Венцеля — Дерягина уравнение 54

Гиббса уравнение 32 сл.
Гидрофильность, количественная характеристика 41
Гидрофильные материалы 14
  смачивание избирательное 168 сл.
Гидрофобизация 169, 180 сл.
Гидрофобность, количественная характеристика 41
Гидрофобные материалы 14
  смачивание избирательное 168 сл.
Гистерезис смачивания 8, 46 сл.
  критический 46 сл.
  порядковый 47, 188 сл.
  статический 47, 188 сл.
  физико-химический 48
Группы функциональные, влияние на смачивание 97

Давление
  двухмерное (поверхностное) 31 сл.
  капиллярное 26 сл.
  — уравнение 28
Деформация твердых тел, влияние на смачивание 75 сл., 215
Диспергаторы 166
Диффузия, влияние на растекание 134 сл., 139 сл.
Дюкло — Траубе правило 167

Жидкости с высокой вязкостью, растекание 155 сл.

Изотермы
  избирательного смачивания 169 сл.
  теплот смачивания 39 сл.

Капиллярная постоянная 7, 27
Капля, расчет формы 29
Кипение, влияние смачивания 214
ККМ (критическая концентрация мицеллообразования) 185 сл.
Когезии работа 22
Конденсация
  влияние смачивания 213 сл.
  капиллярная 31
Коэффициент
  растекания 23, 33
  — зависимость от адсорбции 34 сл.
  — по поверхности жидкости 158 сл.
  шероховатости 53, 55 сл.
Кривая электрокапиллярная 113

Лапласа уравнение 27
Линия смачивания см. Периметр смачивания
Липпмана уравнение 113
Лэнгмюра уравнение 34

Металлы
  жидкие, растекание 154 сл.
  смачивание 111
  — металлическими расплавами 197
Микрорельеф, влияние на растекание 129 сл., 151 сл.
Мицеллообразования критическая концентрация (ККМ) 185 сл.

Нагревание, влияние на скорость растекания 153 сл.
Напряжение поверхностное 20
Натекание 49 сл.
  зависимость от доли хорошо смачиваемых участков 68 сл.
  — — коэффициента шероховатости 61 сл.
  — — температуры 108 сл.
  краевой угол 47 сл.
Натяжение
  адгезионное 25

Натяжение
поверхностное см. Поверхностное натяжение
Несмачивание 13

γ-Облучение, влияние на смачивание 116

Окислы
смачивание жидкими металлами 88 сл.
тугоплавкие, смачивание 195
Олеофильные материалы 14
Олеофобные материалы 14
Освещение, влияние на скорость растекания 152
Оттекание 50
зависимость от доли хорошо смачиваемых участков 68 сл.
— — коэффициента шероховатости 61 сл.
краевой угол 47 сл.

ПАВ
влияние на смачивание 164 сл.
гидрофобизирующее действие 181
мылообразные 185 сл.
растворы, смачивающая способность 174 сл.
Пайка 111, 207
Пары
адсорбция 32
давление 34
— над искривл. поверхностью 31
Периметр (линия) смачивания 12, 32
равновесие в четырехфазной системе 21
силы сопротивления 51 сл.
Пленка(и)
адсорбционные 107
— краевые углы 98
вторичная 120 сл.
двухсторонние 35 сл.
окисные металлов 140 сл.
первичная 120
Площадь смоченная, расчет 134 сл.
Поверхности
высокоэнергетические 104
жидкостей в невесомости 30
— расчет формы 29
низкоэнергетические 99 сл.
твердых тел
взаимодействие с жидкостями 14
растекание при смачивании 118, 129 сл., 138 сл.
смачивание 46 сл.
— неоднородных 64, 119
— пористых 71 сл.
характеристики энергетические 14 сл.
шероховатые 129

Поверхности
— смачивание 119
энергия свободная, влияние на смачивание 81
Поверхностное натяжение 14, 19 сл.
критическое смачивание 93 сл., 112
межфазное 102 сл.
подложки, зависимость от площади, занимаемой 1 моль адсорбата 36
Покрытия скорость 126 сл.
Поле магнитное, влияние на смачивание 116
Полимеры
гидрофобные, взаимодействие с ПАВ 187
жидкие, растекание 155 сл.
натяжение поверхностное критическое 96 сл., 99
смачивание 105 сл.
Поляризация электрическая
влияние на растекание 154
— — смачивание 113 сл.
Полярность
правило уравнивания 8, 84 сл., 168
характеристика количественная 41
Пористые материалы
пропитка 24
смачивание 206
Порог смачивания, температурный 106, 111
Порошки
пропитка 24
теплоты смачивания 40 сл.
Поры, влияние на смачивание 73 сл.
Потенциал электрический, влияние на поверхностное натяжение 112 сл.
Правило уравнивания полярностей 8, 84 сл., 168
Признаки смачивания 83 сл.
Примеси
влияние на растекание 146
— — смачивание 194 сл.

Растворимость твердых тел в жидкостях
влияние на межзеренное проникновение 148
— — растекание 138 сл.
Растекание 49 сл., 118 сл.
влияние взаимодействия жидкости с твердыми телами 134 сл.
— ПАВ 204 сл.
вторичное 120 сл.
движущие силы 118 сл.
коэффициент, см. Коэффициент растекания
неравновесное 119, 122
первичное 120
по границам зерен 144 сл.

Растекание
по поверхности жидкости 158 сл.
под окисными пленками металлов 140 сл.
равновесное (квазистатическое) 119
режим вязкий 126, 128 сл.
— гидродинамический 119
— инерционный 125 сл.
кинетический 119 сл., 125
скорость 121 сл., 151 сл.
Ребиндера эффект 9, 86, 215
Рейнольдса число 130
Рэлея теорема 24 сл.

Сварка 207
Системы
жидкий металл — графит и алмаз 90
жидкий металл — твердый материал 90 сл.
жидкий металл — тугоплавкие ковалентные кристаллы 92 сл.
жидкий металл — тугоплавкий окисел 88 сл.
неравновесные 87 сл.
равновесные 83 сл.
Скатывание капли 44 сл.
Склеивание 207
Слои полимолекулярные, равновесие 35 сл.
Смачивание
безразличное 14
влияние на промышленные и природные процессы 206 сл.
избирательное 12, 168 сл.
иммерсионное 11
классификация 13 сл., 79 сл.
контактное 11
обратимое 80
ограниченное 118
полное 118 сл., 128
скорость, влияние ПАВ 197 сл.
управление с помощью ПАВ 164 сл.
условно-физическое 80
условно-химическое 80
Смачиватели слабые 166
Стабилизаторы 166, 173

Таммана температура 111
Температура, влияние на смачивание 106 сл.
Теории молекулярные 102 сл.
Теплота смачивания 38 сл., 112
Термодинамика смачивания 11 сл.
Течение под действием капиллярных сил 28
Томсона уравнение 31

Углы краевые 8, 11 сл.
влияние ПАВ 174
— хемосорбции 180 сл.

Углы
динамические 12
— при растекании [illegible]
зависимость от [illegible] твердых поверхностей [illegible]
— — потенциала [illegible]
— — скорость перемещения линии смачивания [illegible]
— — температуры [illegible]
контактные 12
макрокраевой (равновесный) 84
— влияние пористости тел 71 сл.
максимальный, зависимость от поверхностного натяжения 101
«наступающий» 47
натекание, в присутствии ПАВ 191 сл.
— зависимость от поверхностного натяжения жидкости 94 сл.
неравновесные 12 сл.
«отступающий» 47
при избирательном смачивании 85 сл., 169 сл.
равновесные 12, 14
— влияние деформации тела 76 сл.
— расчет 33
статические 13
уравнение 15 сл.
— экспериментальная проверка 41 сл.
Ультразвук, влияние на скорость растекания 155
Упаковка молекул, плотность, влияние на смачивание 98 сл.

Флотация 207 сл.
Фрумкина уравнение [illegible]
Фрумкина — Кабанова уравнение [illegible]
Функциональные группы, влияние на смачивание 103

Хемосорбция, влияние на смачивание 180 сл.

Шероховатость 53 сл., [illegible]
влияние на кинетику [illegible]
— скорость растекания [illegible]
Шишковского уравнение [illegible]
Шлаки, растекание [illegible]

Щербакова уравнение [illegible]

Энергия свободная, поверхностная [illegible]
удельная 14
Эффект(ы)
капиллярные 26
Ребиндера 9, 86, [illegible]
термокапиллярный [illegible]
фотокапиллярный [illegible]
электрокапиллярный [illegible]

Юнга уравнение 16 сл.
проверка экспериментальная [illegible]

БОРИС ДАВИДОВИЧ СУММ,
ЮРИЙ ВАЛЕРЬЯНОВИЧ ГОРЮНОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СМАЧИВАНИЯ И РАСТЕКАНИЯ

Редактор В. И. Щеголева
Технические редакторы В. В. Коган, В. И. Косачева
Художник Б. Г. Дударев
Корректоры М. С. Хрипунова, Л. П. Волкова

Т-11511. Сдано в наб. 13/II 1976 г. Подп. к печ. 27.5. 1976 г. Формат бумаги 60 × 901/16. Бумага тип № 2. Усл. печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 16,47. Тираж 5200 экз. Зак. 69 Изд. № 41. Цена 1 р. 81 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.