

УДК 532.64:532.68

## СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГИИ ГИББСА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И КРАЕВЫМИ УГЛАМИ СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ – ОКСИД

А.В. Иванов

*(кафедра коллоидной химии)*

**Обсуждена возможность существования корреляции между краевыми углами смачивания в системах металл – металлический оксид и изменением энергии Гиббса реакции, протекающей на поверхности раздела фаз. Предложены две модели расчета краевых углов. Приведены примеры расчетов.**

Во многих системах жидкий металл – металлический оксид ван-дер-ваальсовы взаимодействия не способны обеспечить хорошее смачивание (равновесный краевой угол  $\theta < 90^\circ$ ). Оценки вкладов различных взаимодействий в работу адгезии [1] показывают, что для смачивания жидкими металлами необходимы силы, превосходящие как минимум на порядок силы молекулярного взаимодействия. Поэтому смачивание жидкостями с достаточно большим поверхностным натяжением ( $\sigma_{lv} > 100$  мДж/м<sup>2</sup>) может быть в достаточной степени обеспечено лишь химическим взаимодействием [1]. Описание процессов смачивания и растекания при условии параллельного протекания химических реакций на границе жидкость – твердая подложка представляет значительный интерес. Большие споры вызывает сама возможность существования корреляции между краевыми углами смачивания  $\theta$  и изменением энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G$ . Для приближенного описания “химического” смачивания (смачивания, обусловленного химической реакцией) Ю. В. Найдич [1] предложил использовать классическую термодинамическую трактовку, рассматривая псевдоравновесное состояние в контактном слое. Такое приближение возможно, если локальное взаимодействие расплав – твердое тело происходит только между двумя монослоями: один – со стороны жидкой фазы, другой – со стороны твердой фазы. Для расчета полного изменения энергии Гиббса системы за счет реакции (на единицу площади контакта) можно рассматривать химическую реакцию как непрерывный переход от начального состояния ( $\alpha = 0$ ) к состоянию равновесия ( $\alpha = \alpha_0$ ):

$$\Delta_r G = \int_0^{\alpha_0} \Delta G_R d\alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень превращения,  $\Delta G_R = dG/d\alpha$  – изменение энергии Гиббса системы (также в расчете на единицу площади) за счет химической реакции при изменении степени превращения на  $d\alpha$ . Считая, что химическая реакция вносит аддитивный вклад в работу адгезии, Ю.В. Найдич предложил способ, позволяющий связать краевые углы смачивания  $\theta$  с изменением энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G$  [1]. Однако в более поздних работах других авторов высказывались сомнения в корректности такого под-

хода [2–5]. В качестве примера затруднений, возникающих в рамках подхода Найдича, можно привести систему Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Здесь  $\Delta_r G = 0$ , следовательно, и вклад химической реакции в работу адгезии должен быть нулевой, однако краевой угол в такой системе заметно меньше  $180^\circ$  [1]. Более того, для данной системы в уравнении (1) необходимо заменить нижний предел интегрирования, так как в исходной системе уже присутствует продукт реакции в количестве, близком к количеству реагентов (на единицу площади).

Рассмотрим, возможно ли в принципе существование связи между изменением энергии Гиббса химической реакции и краевым углом смачивания. Предположим, что существует некая функция,  $\theta = f(\Delta_r G)$ , описывающая такую связь. Проанализируем, какие условия накладывают свойства тех или иных систем на эту функцию.

1) Если  $\Delta_r G \gg 0$ , то реакция термодинамически невыгодна. Степень протекания такой реакции крайне мала. Это позволяет утверждать, что в таких системах краевой угол никак не связан с  $\Delta_r G$ , т.е.  $f(\Delta_r G) = \text{const}$ .

2) Если  $\Delta_r G \ll 0$ , то реакция протекает (при отсутствии кинетических барьеров) с высокой степенью превращения. В случае, если растворением продукта реакции в жидкой фазе можно пренебречь, смачивание происходит фактически в новой системе, образованной исходной жидкой фазой и продуктом реакции. В противном случае конечная система будет иной, но краевой угол будет также определяться свойствами продукта реакции [2–5]. Эта схема подробно представлена в работе [3]. В данном случае может и не происходить уменьшения краевого угла за счет протекания химической реакции. Таким образом, можно сделать следующие выводы:

а) в такого рода системах так же, как и в случае (1), нет связи между краевым углом смачивания и  $\Delta_r G$ ;

б) краевой угол смачивания характеризуется поверхностными свойствами продукта реакции.

С точки зрения влияния химической реакции на краевой угол, оба эти случая идентичны и краевой угол не подвержен непосредственному влиянию со стороны химической реакции.

При отсутствии побочных процессов реакция влияет только на образование новой (по составу) твердой фазы и, возможно, на изменение состава жидкой фазы. Поэтому в состоянии равновесия краевой угол зависит от свойств “ко-

нечной” системы, но не должен зависеть от предыстории ее формирования.

Таким образом, на данном этапе величина  $\Delta_r G$  может быть использована только в качестве некоторого критерия выбора конечной системы. При отсутствии кинетических барьеров можно качественно, а иногда и количественно описать состав изучаемой системы.

Рассмотрим теперь системы, для которых  $\Delta_r G$  принимает значения, отвечающие степени превращения в состоянии равновесия, близкой к 0,5. Они представляют значительный интерес по следующим причинам:

1) именно в таких системах химические реакции, протекающие во время смачивания, должны играть основополагающую роль при формировании краевого угла;

2) часто в них отсутствуют многие из побочных процессов, свойственных для систем, где  $\Delta_r G \ll 0$ .

В данной работе мы рассмотрим возможность существования связи между изменением энергии Гиббса реакции и крайевыми углами смачивания для систем со степенью превращения, близкой к 0,5, и проведем ее качественную и количественную оценку.

Можно предложить два подхода к описанию смачивания в указанных системах.

### 1. Работа адгезии определяется суммой вкладов индивидуальных взаимодействий

Запишем закон Юнга для работы адгезии ( $W_a$ ):

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{lv}} - 1, \quad (2)$$

где  $\sigma_{lv}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Если химическая реакция не оказывает существенного влияния на величину  $\sigma_{lv}$ , можно рассчитать работу адгезии из экспериментальных данных о крайевых углах и поверхностном натяжении ( $\sigma_{lv}$ ) [6].

Расчеты работы адгезии ( $W_a$ ) для некоторых систем жидкий металл – оксид приведены в табл. 1. Отметим, что работы адгезии различаются более чем на порядок.

Следуя подходу Ю. В. Найдича, будем считать, что работа адгезии определяется индивидуальными аддитивными вкладами различных типов взаимодействий. Ограничившись в первом приближении дисперсионным ( $W_a^d$ ) и химическим ( $W_a^{ch}$ ) вкладами, работу адгезии можно представить в виде:

$$W_a = W_a^d + W_a^{ch}. \quad (3)$$

Дисперсионный вклад ( $W_a^d$ ) обусловлен физическим взаимодействием веществ подложки и жидкой фазы за счет сил Ван-дер-Ваальса. Химический вклад ( $W_a^{ch}$ ) обусловлен изменением энергии системы за счет химической реакции на поверхности раздела твердой и жидкой фазы.

Дисперсионный вклад  $W_a^d$  определяется числом взаимодействий  $n$ , приходящихся на единицу площади, и энергией индивидуального взаимодействия  $E$ :

$$W_a^d = n \cdot E. \quad (4)$$

Энергия индивидуального ван-дер-ваальсового взаимодействия может быть оценена по уравнению (5) [1]:

$$E = \frac{3 \alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{2 R_6 I_1 + I_2}, \quad (5)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  – поляризуемости взаимодействующих атомов (ионов),  $I_1, I_2$  – их потенциалы ионизации,  $R$  – расстояние между атомами (ионами). Взаимодействием между ионами металла в кристалле и расплаве можно пренебречь из-за малой поляризуемости и высоких потенциалов ионизации.  $R \approx R_1 + R_2$ , где  $R_1, R_2$  – радиусы атома металла и иона кислорода.

Для металлов:

$$\alpha \approx \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2 h^2}{m I^2}, \quad (6)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $e$  – заряд электрона,  $m$  – его масса,  $I$  – потенциал ионизации металла,  $1/4\pi\epsilon_0$  – электрическая постоянная [1].

Для оценки количества взаимодействующих пар на единицу площади ( $n$ ) примем, что для каждого иона кислорода на поверхности кристалла оксида возможен только один акт взаимодействия. Можно привести следующие обоснования: 1) плотность упаковки атомов в жидкой фазе достаточна для того, чтобы вблизи каждого иона кислорода разместился атом металла; 2) энергия взаимодействия (уравнение 5) быстро убывает с ростом расстояния между взаимодействующими частицами, так что можно пренебречь всеми взаимодействиями, кроме взаимодействий с ближайшим атомом металла из жидкой фазы. В этом случае величина  $n$  соответствует поверхностной плотности ионов кислорода. Если известно строение поверхности твердой фазы, можно рассчитать дисперсионный вклад в работу адгезии. Основную погрешность в расчет  $W_a^d$  в рамках данной модели вносит именно точность определения поверхностной плотности ионов кислорода  $n$ . Величину  $n$  можно оценить, исходя из данных о строении кристаллической решетки подложки [1, 7, 8]. Необходимые для расчетов данные об атомных и ионных радиусах, поляризуемости иона кислорода и потенциалах ионизации иона кислорода и металлов взяты из справочной литературы [9]. Результаты расчетов для некоторых систем приведены в табл. 1. Для систем, в которых  $\Delta_r G/RT < 30$ , вклад химической составляющей в работу адгезии пренебрежимо мал.

Величина  $W_a^d$ , очевидно, не зависит от  $\Delta_r G$ . Таким образом, для установления связи между  $\Delta_r G$  и крайевым углом  $\theta$  необходимо установить связь между  $\Delta_r G$  и вкладом химических взаимодействий в работу адгезии. Эта зависимость может быть охарактеризована через количество единичных химических взаимодействий, которое можно оценить, зная состав реагирующих фаз и термодинамические параметры системы. Для этого выделим вблизи поверхности раздела фаз слой толщиной  $\delta$ . Если диффузионные процессы не влияют на реакционную способность, тогда можно считать, что величина  $\delta$  составляет несколько атомных размеров ( $\delta \approx b$ ) [1]. Будем считать, что выбранный слой

Т а б л и ц а 1

Дисперсионный вклад  $W_a^d$  в работу адгезии  $W_a$  в системах жидкий металл – оксид

Оксид	Металл	$E \cdot 10^{20}$ , Дж	$n \cdot 10^{-19}$ , 1/м <sup>2</sup>	$W_a^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$	$\sigma_{lv}$ , мДж/м <sup>2</sup> [6]	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a / W_a^d$	$-\Delta_r G / RT$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	3,27	1,21	395	48 [1]	805	1343	3,40	0,0
	Si	2,31	1,21	279	82 [1]	730	831	2,98	-14,6
	Sn	1,75	1,21	212	127 [19]	435	173	0,81	-46,0
	Pb	1,34	1,21	162	132 [1]	410	135	0,84	-34,0
	Au	1,97	1,21	238	138 [16]	910	233	0,98	-144,7
BeO	Fe	3,42	1,04	355	147 [1]	1850	298	0,84	-44,2
	Ni	3,72	1,04	386	152 [1]	1750	204	0,53	-27,2
	Pb	1,34	1,04	139	132 [1]	410	135	0,97	-44,1
MgO	Si	2,31	1,13	261	101 [1]	730	590	2,26	-13,4
	Ni	3,72	1,13	421	152 [1]	1750	204	0,49	-21,6
	Sn	1,75	1,13	199	139 [1]	440	107	0,54	-52,5
	Cu	3,43	1,13	388	133 [19]	1330	422	1,09	-31,5
	Ag	2,41	1,13	273	136 [1]	885	248	0,91	-40,1

Т а б л и ц а 2

Сравнение экспериментальных значений краевых углов ( $\theta_{эксп}$ ) [1] и рассчитанных по предложенным методам ( $\theta_I$  и  $\theta_{II}$ )

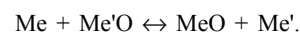
Оксид	Металл	$K_{равн}$	$W_a^{ch}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{lv}$ , мДж/м <sup>2</sup> [6]	$\theta_{эксп}$	$\theta_I$	$\theta_{II}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	1,00	948	805	48	51	62
	Si	$4,5 \cdot 10^{-5}$	451	730	82	124	126
CoO	Co	1,00	2080	1830	70	66	73
	Ni	0,14	2265	1750	58	95	100
	Sn	7,39	846	520	0	0	52
MgO	Si	$1,5 \cdot 10^{-6}$	329	730	101	127	130
NiO	Ni	1,00	500	1750	70	74	72
	Sn	200,3	830	510	0	0	25
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sn	0,03	627	510	52	64	97

включает все атомы металла из расплава и ионы кристаллической подложки, которые могут вступать в химическую реакцию, т.е. реакция протекает только в данном слое.

Введем еще одно ограничение: предположим, что отсутствует массоперенос между выбранным поверхностным слоем и твердой или жидкой фазами. Тогда в первом приближении можно считать выбранный слой некоей самостоятельной фазой. Ограничим межфазный слой со стороны твердой фазы и жидкости одним монослоем каждой из контактирующих фаз.

Зная механизм протекания реакции на поверхности раздела фаз, в рамках данных предположений можно рассчитать константу равновесия реакции  $K$ . Для дальнейших

расчетов будем считать, что реакция между металлом и оксидом является реакцией замещения следующего вида:



В табл. 2 приведены значения констант равновесия для некоторых из рассматриваемых систем, рассчитанные по изменению энергии Гиббса реакции ( $K = \exp(-\Delta_r G / RT)$ ).

Обозначим энергетический вклад в работу адгезии  $x$  молей атомов кислорода, вступивших в реакцию на поверхности раздела фаз  $E^{ch}$ . Зная константу равновесия реакции, можно рассчитать величину  $x$ , а следовательно, и химическую составляющую работы адгезии:

$$W_a^{ch} = E^{ch} \cdot x \tag{7}$$

Таким образом, комбинация уравнений (2) и (7) устанавливает зависимость краевого угла  $\theta$  от изменения энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G$ . Используя предположение о том, что в реакцию как со стороны подложки, так и из расплава вовлекается только первый монослой ионов или атомов, можно оценить величину  $x$ . Работу адгезии можно рассчитать по уравнениям (3)–(7). Основная сложность данного подхода состоит в том, что величина  $E^{ch}$  не может быть определена экспериментально и не является постоянной для различных систем. Тем не менее можно предположить, что для схожих систем энергетический вклад индивидуального взаимодействия будет одинаков. Рассчитанные по этому методу краевые углы смачивания представлены в табл. 2. Существенные отклонения от литературных данных наблюдаются только для систем, в которых константа равновесия меньше 0,2. Однако мы не оценивали иные вклады (кроме вклада химической реакции) в работу адгезии, например, особо следует отметить большую роль ионов кислорода, которые, попадая в жидкую фазу, способны значительно влиять на поверхностное натяжение, а также оказывать влияние на коэффициент активности металла в расплаве [17, 18]. Весьма приблизительная оценка энергетического вклада индивидуального взаимодействия также может служить причиной отклонений рассчитанных значений от литературных данных.

## 2. Влияние химической реакции на свойства поверхности

Второй из предлагаемых подходов базируется на предположении, что химическая реакция изменяет свойства поверхности раздела следующим образом: если растворимость продукта реакции в жидкой фазе сравнительно мала, то образование в контактном слое третьего вещества фактически приводит к образованию гетерогенной твердой поверхности. Термин “гетерогенный” в данном случае означает химическую неоднородность поверхности, на кото-

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 00-15-97428 и 02-03-32128.

рой присутствуют “вкрапления” продукта реакции, причем размер их достаточно мал (вплоть до молекулярного) по сравнению с капиллярной длиной  $a = (2\sigma/\rho g)^{1/2}$  ( $g$  – ускорение свободного падения,  $\rho$  – плотность). Для расчета краевого угла при смачивании гетерогенной поверхности можно воспользоваться уравнением Ребиндера–Касси–Бакстера:

$$\cos\theta = \chi \cos\theta_1 + (1-\chi) \cos\theta_2, \quad (8)$$

где  $\theta_1, \theta_2$  – краевые углы на каждом из типов поверхности,  $\chi$  – доля площади, занимаемая исходным веществом. Величина  $\chi$  непосредственно связана с константой равновесия, которая, в свою очередь, является функцией  $\Delta_r G$ . Преимуществом данного подхода является отсутствие необходимости определять энергетический вклад индивидуального взаимодействия. Однако необходимо делать оценки краевого угла при отсутствии химических реакций на поверхности раздела. Это можно делать исходя из предположения, что краевой угол определяют только силы Ван-дер-Ваальса. В тех же случаях, когда такая оценка неправомерна, необходимо проведение специальных экспериментальных исследований. Примеры рассчитанных величин краевых углов приведены в табл. 2. Важно отметить, что, несмотря на использование весьма грубых приближений, полученные результаты не только качественно, но и количественно (для некоторых систем) описывают наблюдаемые процессы.

Таким образом, связь между краевыми углами и изменением энергии Гиббса реакции может быть обусловлена влиянием химических взаимодействий на работу адгезии. Фактически в указанных моделях краевой угол зависит от степени превращения продукта реакции, и связь между  $\Delta_r G$  и  $\theta$  определена только в том случае, когда трехфазная система достигает состояния равновесия. В общем случае, пользуясь этими подходами, мы можем рассматривать системы, химическое равновесие в которых не было достигнуто. Краевой угол при этом будет определяться непосредственно через степень превращения продукта реакции, а не через  $\Delta_r G$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев, 1972.
2. Nakae H., Fujii H., Sato K. Materials transactions. JI.M., 1992. **33**. P. 400.
3. Eustathopoulos N. Oxide systems. Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity. 1994. P. 11.
4. Eustathopoulos N. // Acta mater. 1998. **46**. P. 2319.
5. Landry K., Rado C., Voitovich R., Eustathopoulos N. Acta mater. 1997. **45**. P. 3079.
6. Ниженко В.М., Флока Л. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М., 1981.
7. Domingos H.S., Dristowe P. D. Computational Materials Science. 2001. **22**. P. 38.
8. Carlsson J.M. Computational Materials Science. 2001. **22**. P. 24.
9. Гуревич Л.В., Корачевцев Г.В., Кодратьев В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. А.В. Гуревич, И.В. Вейц. Т. 3. М., 1981.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. А.В. Гуревич, И.В. Вейц. Т. 2. М., 1981.
12. Yoshimi N., Nakae H., Fujii H. Materials transactions. JI.M., 1990. **31**. P. 400.
13. Zhou X. B., De Hosson J. Th. Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates. // Acta mater. 1996. **44**. P. 421.
14. Saiz E., Tomsia A. P., Cannon R. M. // Acta mater. 1998. **46**. P. 2349.
15. Fujii H., Nakae H. Acta mater. 1996. **44**. P. 3567.
16. Grigorenko N. F., Stegny A. I., Kasich-Pilipenko I. E. // Proc. Int. Conf. High temperature capillarity. 1994. P. 123.
17. Дашевский В. Я., Макарова Н. Н., Григорович К. В. // Расплавы. 1999. № 4. С. 52.
18. Григорович К. В., Красовский П. В. // Расплавы. 1999. № 4. С. 32.
19. Найдич Ю. В. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. Киев, 1991.
20. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж. Квантовая химия. М., 1948.