

УДК 532.614

## К ТЕОРИИ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ И КРАЕВОГО УГЛА

Дохов М.П.

*Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия, Нальчик*

Подробная информация об авторах размещена на сайте  
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**В статье обсуждены некоторые вопросы, связанные с возникновением, ростом и плавлением зародышей новой фазы в объеме и на поверхности исходных фаз. Установлены причины противоречий, существующие в литературе по данной проблеме.**

**Показано, что в указанных процессах основное значение имеют асимметричные неравенства поверхностной энергии твердого тела и его расплава. Между тем, роль межфазной энергии на границе раздела твердое – жидкое и краевого угла, состоит в выравнивании этих неравенств при равновесии всех трех фаз однокомпонентной системы.**

Опираясь на литературные и собственные данные, полученные ранее, проведен анализ состояния вопроса о роли межфазных энергий при образовании зародышей новой фазы в поверхностном слое и в объеме конденсированной системы.

Показано, что при образовании зародышей новой фазы, важное значение имеют асимметричные неравенства поверхностной энергии твердого тела и его расплава.

В то же время, роль межфазной энергии на границе твердое – жидкое и краевого угла заключается в выравнивании этих неравенств при равновесии всех трех фаз однокомпонентной системы.

Проблема возникновения зародышей новой фазы не нова. Одни авторы убежде-

ны, что зародышам новой фазы легче возникнуть на поверхности, другие утверждают, что этот процесс протекает в объеме с меньшей затратой энергии, третьи считают этот процесс равновероятным в объеме и на поверхности исходной фазы. Так, например, в работе [1], рассматривая образование зародышей кристаллов в переохлажденной жидкости и плавление кристаллов отмечает, что известно бесчисленное множество переохлажденных жидкостей, но нет перегретых кристаллов. Однако это асимметрия связана, по мнению автора, со свойствами поверхностей раздела с газообразной фазой: расплав смачивает поверхность кристалла, что указывает на несимметричное соотношение

$$\sigma_{тп} > \sigma_{тж} + \sigma_{рп} \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_{тп}$  - поверхностная энергия твердого тела с насыщенным паром,  $\sigma_{тж}$  – межфазная энергия твердого тела на границе с расплавом (жидкостью),  $\sigma_{рп}$  – поверхностная энергия расплава с насыщенным паром. Вследствие соотношения (1) образование пленки жидкости на свобод-

ной поверхности твердого тела термодинамически выгодно: оно происходит без энергетического барьера, без задержки, при температуре плавления. Напротив, на поверхности расплава – пар образование твердой пленки требовало бы затраты энергии, равной

$$\sigma_{тп} + \sigma_{тж} - \sigma_{рп} > 2 \sigma_{тж} \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что энергетический барьер на поверхности больше, чем в объеме, а следовательно, в объеме расплава зародышу легче возникнуть, чем на поверхности расплава – пар. Такого же мнения придерживался и автор работы [2].

При неполном смачивании кристалла собственным расплавом, как показано в [3], возникновение зародыша новой фазы в процессе фазового перехода должно легче происходить не в объеме, а на границе раздела с паровой фазой.

В связи с обсуждаемыми вопросами важное значение приобретает знание межфазных энергий  $\sigma_{тп}$  и  $\sigma_{тж}$ . Однако эти величины трудно измерять экспериментально. Поэтому в литературе неоднократно предпринимались попытки выразить межфазную энергию  $\sigma_{тж}$  через поверхностные энергии отдельных фаз  $\sigma_{тп}$  и  $\sigma_{рп}$ . Были разработаны методы определения поверхностной энергии твердых тел по экспериментальным данным поверхностной энергии расплава  $\sigma_{рп}$  и углу смачивания твердого тела расплавом (жидкостью)  $q$  [4-8].

Суть различных вариантов метода, предложенного авторами, состоит в том, что поверхностная энергия твердого тела отождествляется с поверхностной энергией такой жидкости, которая полностью его смачивает, полагая, что при  $q = 0^0$ , межфазная энергия  $\sigma_{тж} = 0$ .

Основной вывод, вытекающий из этих и подобных им работ, состоит в том, что при  $q = 0^0$ ,  $\sigma_{тж} = 0$ , а следовательно  $\sigma_{тп} = \sigma_{рп}$ .

Нами вновь рассмотрен вопрос о возможности вычисления  $\sigma_{тп}$  и  $\sigma_{тж}$  из известных значений  $\sigma_{рп}$  и  $q = 0^0$  в рамках макроскопической термодинамики поверхностных явлений [9]. В отличие от предыдущих авторов мы заранее не делаем предположение о равенстве нулю межфазной энергии  $\sigma_{тж}$  при  $q = 0^0$ . Справедливость последнего утверждения вытекает из полученной расчетной формулы для  $\sigma_{тж}$  [9].

Попытаемся объяснить этот, казалось бы невероятный, на первый взгляд, результат о равенстве нулю  $\sigma_{тж}$  с позиции межфазных равновесий. Равенство нулю межфазной энергии  $\sigma_{тж}$  равносильно отсутствию межфазной границы между твердым телом и жидкостью. Возможны два варианта объяснения этого явления. При полном смачивании  $q = 0^0$  жидкая фаза на поверхности твердого тела может отсутствовать в макроскопическом масштабе. Этот тезис отпадает, так как в таком случае в системе отсутствует термодинамическое равновесие. Если же жидкость полностью смачивает твердую поверхность, находящуюся в равновесии, то на последней образуется не адсорбцион-

ная, а макроскопически толстая жидкая пленка. В результате пар будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностная энергия между твердым телом и паром вообще выпадет из рассмотрения [10].

Иначе говоря, создается впечатление как будто в системе отсутствует твердое тело. В системе нет также и межфазной границы между жидкостью и твердым телом. Вернее, в системе имеются и твердое тело, и межфазная граница, но они оказываются как бы «погруженными» под жидкостью. Неудивительно поэтому, при всех термодинамических расчетах, проведенных в литературе, при  $q = 0^0$ ,  $\sigma_{тж}$  принимается равной нулю. Из уравнения Юнга при  $q = 0^0$  и  $\sigma_{тж} = 0$  вытекает, что  $\sigma_{тп} = \sigma_{рп}$ . Последний результат свидетельствует только о полной занятости поверхности твердого тела жидкостью, а не об отсутствии твердого тела в системе вообще. Аналогичная картина наблюдается также в системе жидкость-жидкость, когда одна из жидкостей полностью смачивается другой жидкостью.

Например, бензин или керосин растекается по поверхности воды, т.е. имеется как бы только пленка либо бензина, либо керосина, а вода в системе присутствует неявно и граница раздела между жидкостями находится внутри системы, как и в случае наличия в системе твердого тела. Межфазную энергию  $\sigma_{ж-ж}$  или  $\sigma_{т-ж}$  таких систем уместно назвать внутренней межфазной энергией. Она, т.е. внутренняя межфазная энергия не равна нулю и при  $q = 0^0$ , если фазы не полностью смешиваются. Таковы причины того, что при  $q = 0^0$ , получается  $\sigma_{тж} = 0$ .

В случае однокомпонентной системы, обсуждаемые вопросы имеют непосредственное отношение к процессам плавления кристаллов и кристаллизации расплавов. Поскольку при  $q = 0^0$ ,  $\sigma_{тж}$  при термодинамических расчетах получается равной нулю, а в точке плавления твердое тело сосуществует в равновесии с жидкостью и паром, то отсюда с необходимостью вытекает, что в действительности,  $\sigma_{тж}$  физически не должна быть равной нулю, даже при  $q = 0^0$ . Отсюда, в свою оче-

редь следует, что, для того чтобы  $\sigma_{тж}$  была отличной от нуля, угол смачивания твердой кристаллической фазы собственным расплавом, по-видимому должен быть отличным от нуля. Тщательно поставленные эксперименты по выяснению смачиваемости различных классов кристаллических тел собственными расплавами подтверждают правильность последнего предположения [3]. Наблюдается также анизотропия краевого угла.

Как известно, средняя поверхностная энергия кристаллической однокомпонентной системы  $\sigma_{тп}$  всегда больше её поверхностной энергии в расплавленном состоянии, т.е.  $\sigma_{тп} > \sigma_{рп}$ .

При доведении до точки плавления такому твёрдому телу термодинамически выгодно самопроизвольно уменьшать свою поверхностную энергию, оставаясь больше поверхностной энергии его же расплава.

Допустим, что в точке плавления твердого тела  $\sigma_{тп}$  остается большей  $\sigma_{рп}$ , как сказано выше. Если при этом не воз-

$$\sigma_{тп} = \sigma_{рп} + \sigma_{тж}. \quad (3)$$

Для образования кристаллического зародыша из расплава ему необходимо преодолеть энергетический барьер, так как в этом случае  $\sigma_{рп} < \sigma_{тп}$ , т.е. чтобы преодолеть указанный барьер, поверхностная энергия расплава должна увеличиться до значения  $\sigma_{тп}$ . Это увеличение  $\sigma_{рп}$  при отсутствии остальных факторов, достигается за счет переохлаждения расплава. При этом  $\sigma_{рп}$  растёт приближаясь к  $\sigma_{тп}$ , а  $\sigma_{тж}$  убывает. По достижению максимального переохлаждения в результате флуктуации в некоторых местах расплава может оказаться, что  $\sigma_{рп}$  даже больше, чем  $\sigma_{тп}$  при той же температуре. В этот момент и в этом месте как раз и возникает критический зародыш новой фазы. Конечно, этот процесс носит вероятностный характер. Этот вопрос более детально обсуждался в работе [11]. Доказательство равновероятности образования зародышей плавления и кристаллических зародышей на поверхности и в объеме конденсированной однокомпонентной системы при  $q \neq 0$ , проведено в [12].

никает межфазной границы с положительной межфазной энергией  $\sigma_{тж} > 0$ , а  $\sigma_{тж}$  принимается равной нулю, как это имеет место в литературе, то в точке плавления твердое тело непрерывно растворялось бы в собственной жидкости до тех пор, пока оно полностью не превратится в жидкость. В действительности, так не бывает, потому что в трёхфазной системе твердое тело – расплав – пар все три фазы могут сосуществовать, находясь в равновесии.

Реальным, на наш взгляд, является следующий процесс. Если в точке плавления  $\sigma_{тп} > \sigma_{рп}$ , то должен безбарьерно образоваться зародыш плавления с межфазной границей и  $\sigma_{тж} > 0$ , даже при  $q = 0^0$ . Эта межфазная энергия вместе с поверхностной энергией расплава уравнивает поверхностную энергию твердого тела и дальнейший процесс плавления прекращается, т.е. при равновесии становится справедливым правило Антонова

Таким образом, наши исследования приводят к выводу о том, что для идеально чистых жидкостей и без дислокационных кристаллов зародыши новых фаз могут появиться на поверхности и в объеме с равной вероятностью. Последнее утверждение подтверждено в опыте с атомарно чистым кремнием [13]. Кажущееся несоответствие этой гипотезы с данными эксперимента для других элементов и веществ, по видимому, объясняется тем, что формулы описывают поведение идеальных систем, а в опытах не всегда удается достичь условий идеальности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Зельдович Я.Б. // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1942. Т. 12, №11. С. 525.
2. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1961. С. – 315с.
3. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кри-

- сталлов. Киев: Наук. Думка, 1983. С. – 100с.
4. Antonoff G.N. // *Phyl Mag.* 1926. V. 1, №6. P. 1258.
  5. Zisman W.A. // *Advan. Chem. Ser.* 1964. №43. P. 1.
  6. Rhee S.K. // *Mater. Sci. and Eng.* 1977. V. 16. №1. P. 45.
  7. Good R.J., Girifalco L.A. // *j. phys. Chem.* 1960. V. 64. P. 561.
  8. Good R. J., // *j. of colloid and inter-face Sci.* 1977. V. 59, №3. P. 398.
  9. Дохов М.П. // *ЖФХ.* 1981. Т. 55, №5. С. 1324.
  10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Ста-тистическая физика.* М.: Наука, 1976. Т. 5, Часть 1. С. 584с.
  11. Дохов М.П. // *Письма в ЖТФ.* 1992. Е. 18., №22. С. 15.
  12. Дохов М.П. // *Металлы.* 1994, №4. С. 42.
  13. Jun – ichi chirawa, Shozo shirai. // *J. Cryst. Growth.* 1977. V. 39, №2. P. 328.

### TO THE THEORY OF THE INTERFACIAL ENERGY AND OF THE EQUILIBRIUM CONTACT ANGLE

Dokhov M.P.

*Kabardino-Balkarian State Agricultural Academy, Nalchik*

The primary purpose of this paper is the analysis relations between interfacial energies in case the surface and bulk melting. It is shown, that probability melting in surface solids and bulk melting are one and the same things. It is shown also that probability crystallization in sur-face liquid and bulk are one and the same things.