



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 532.614

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

О пределах применимости уравнений Юнга

М. П. Дохов 

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В. М. Кокова,
пр. Ленина, 1 «В», Нальчик 360030, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация

Аннотация

В статье на основе термодинамики межфазных явлений дано обоснование справедливости уравнений Юнга для описания равновесной трехфазной системы с любыми типами межатомной связи.

Смачивание, адгезия, растворение, поверхностная адсорбция и другие поверхностные явления являются важными характеристиками, во многом определяющими качество и долговечность материалов, развитие технологии ряда производств, в том числе сварки, пайки, спекания металлических и неметаллических порошков и другие. Поэтому их изучение является актуальной задачей.

Используя экспериментальные данные поверхностных энергий жидкостей (расплавов) и краевых углов, имевшиеся раньше в литературе, были вычислены поверхностные энергии многих твердых металлов, оксидов, карбидов и других неорганических и органических материалов без учета величины межфазной энергии на границе раздела твердое тело – жидкость (расплав). Одни исследователи, предполагая, что при остром краевом угле межфазная энергия мала, пренебрегали ею, принимая её равной нулю. Другие, зная, что эту величину нельзя измерить, измеряли и вычисляли разность между поверхностной энергией твердого тела и межфазной энергией твердого тела с жидкостью (расплавом), равной произведению поверхностной энергии этой жидкости на косинус краевого угла. Ясно, что эти методики определения поверхностной энергии с такими грубыми допущениями связаны с большими погрешностями.

В настоящей работе на примерах показано, как раньше рассчитывались поверхностные энергии твердых тел и как можно исправить недостатки прежних расчётов.

Ключевые слова: поверхностная энергия, межфазная энергия, угол смачивания, никель, кобальт, графит, карбид титана

Для цитирования: Дохов М. П. О пределах применимости уравнений Юнга. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

For citation: Dokhov M. P. On the limitations of the applicability of Young's equations. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 218–222. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

 Дохов Магомед Пашевич, e-mail: innagubachikova@mail.ru

© Дохов М. П., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

С тех пор как Т. Юнгом были выведены два уравнения, названные его именем, некоторые исследователи межфазных явлений подвергали их ревизии: одни отрицали их справедливость, другие отмечали ограниченную применимость, третьи пытались вывести новые альтернативные уравнения.

Как известно, первое уравнение Юнга связывает работу адгезии W_A с поверхностной энергией жидкости (расплава) $\sigma_{рп}$ и краевым углом Θ :

$$W_A = \sigma_{рп} (1 + \cos \Theta). \quad (1)$$

Уравнение (1) является теоретически и практически обоснованным, тем не менее некоторые авторы не признали его как уравнение Юнга. Вот, что пишет по этому поводу Н. К. Адам в работе [1]: «Юнг не только сформулировал уравнение (1) с адгезией, но он также указал его бессмысленность, когда W_A больше, чем $2\sigma_{рп}$ ».

Другими словами, Юнг указал также пределы применимости уравнения (1), хотя это иногда забывают, незаслуженно критикуя уравнение в целом за его неприменимость при $\Theta = 0$, – пишет Ю. В. Найдич [2].

Второе уравнение, полученное Юнгом, записывают в виде:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тп} - \sigma_{тж}}{\sigma_{рп}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{тп}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{рп}$ – поверхностные энергии на соответствующих трех межфазных границах: твердое – пар, твердое тело – расплав и расплав – пар.

Сложнее обстоит дело с уравнением (2). Несмотря на более чем 215-летнюю давность, многочисленные работы, посвященные теоретическому выводу уравнения (2) и широкое применение его на практике при анализе явлений смачиваемости до настоящего времени сколько-нибудь строгая экспериментальная проверка этого уравнения (для случая твердое тело – жидкость – пар) не проведена. Последнее обстоятельство является следствием того, что до настоящего времени нет достаточно надежных методов определения абсолютных значений величин межфазных энергий. Все это привело к тому что уравнение Юнга (2) с момента появления является предметом периодически возникающих дискуссий [2].

Цель настоящей работы – показать, что в целом уравнения Юнга правильно описывают равновесие трехфазных систем.

2. Методика вычисления поверхностной энергии твердых карбида титана и графита

В работе [3] был проведен анализ существующих методов измерения и результатов, полученных различными авторами поверхностной энергии твердых карбидов с использованием уравнения Юнга (2).

Авторы [3] рассматривали систему жидкий никель – карбид титана (Ni-TiC). Угол смачивания никеля на карбиде титана равен 4° в вакууме при температуре 1728 К. Предположив, что $\sigma_{тж}$ равна нулю, а поверхностная энергия никеля равным 1934 мДж/м², путем подстановки в уравнение Юнга (2) соответствующих значений величин, авторы находят поверхностную энергию карбида титана:

$$\sigma_{тп} = 0 + 1934 \cdot 0.998 = 1930 \text{ мДж/м}^2. \quad (3)$$

Далее авторы отмечают, что сделанное ими допущение о том, что $\sigma_{тж} = 0$, возможно ошибочно, то для поверхностной энергии карбида титана можно ожидать несколько более высокие значения величины $\sigma_{тп}$.

Путем подобных расчетов авторами [3] также была определена минимальная поверхностная энергия графита. Чистый жидкий кобальт с графитом в вакууме при температуре 1773 К, образует краевой угол, равный 35° . Принимая поверхностную энергию жидкого кобальта равной 1942 мДж/м², а $\sigma_{тж}$ равной нулю, они получили согласно уравнению (2) для минимальной поверхностной энергии графита в атмосфере паров кобальта значение величины 1590 мДж/м². В этом случае эта величина также несколько занижена на неизвестное значение $\sigma_{тж}$.

До недавнего времени исследователи не могли вычислять межфазную энергию $\sigma_{тж}$. Поэтому они вынуждены были довольствоваться тем, что вычисляли либо разность $\sigma_{тп} - \sigma_{тж}$, либо, предполагая, что при краевом угле $\Theta < \pi/2$ межфазная энергия мала, ею пренебрегали, как сказано выше, например, в [3–7].

Ранее в [8] была получена термодинамическая формула, позволяющая вычислить $\sigma_{тж}$ по известным значениям поверхностной энергии жидкости (расплава) $\sigma_{рп}$ и углу смачивания Θ :

$$\sigma_{тж} = \sigma_{рп} \left(\frac{2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta}{4} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Подставляя приведенные выше численные значения величин в формулу (4), или воспользо-

вавшись таблицей, составленной на основании формулы (4), для системы Ni-TiC, получим [8-9]:

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = 1934 \cdot \left(\frac{2 - 3 \cdot 0.9976 + 0.9976^3}{4} \right)^{1/3} = 32 \text{ мДж/м}^2. \tag{5}$$

Аналогичный расчет для системы кобальт-графит даст результат, равный $\sigma_{\text{ТЖ}} = 553 \text{ мДж/м}^2$.

При расчете нами использована ранее составленная таблица относительных значений величин $\sigma_{\text{ТЖ}}/\sigma_{\text{РП}}$ в зависимости от краевого угла.

С учетом последних результатов $\sigma_{\text{ТЖ}}$ поверхностные энергии твердых карбида титана и графита будут равными 1962 и 2144 мДж/м² соответственно.

Работу адгезии никеля к карбиду титана и кобальта к графиту можно вычислить из двух тождественных уравнений - по уравнению (1) и уравнению Дюпре:

$$W_A = \sigma_{\text{ТП}} + \sigma_{\text{РП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \tag{6}$$

Подставляя, например, в (6) численные значения величин, получим:

$$W_{A1}(\text{Ni} - \text{TiC}) = 3864 \text{ мДж/м}^2, \\ W_{A2}(\text{Co} - \text{графит}) = 3532 \text{ мДж/м}^2.$$

Подставляя в (1) численные значения величин убедимся, что с погрешностью $\pm 1 \text{ мДж/м}^2$ получаются результаты, совпадающие с результатами, полученными по уравнению (6).

Рассмотрим еще один пример.

В работе [4] изучалось влияние кремния на межфазные свойства малоуглеродистой жидкой стали. Одновременно измерялись краевые углы, образуемые сталью на подложке оксида хрома Cr₂O₃, в зависимости от концентрации кремния в стали.

Таблица 1. Зависимость межфазных характеристик от концентрации кремния в системе твердый оксид хрома – жидкая малоуглеродистая сталь

Si, ат. %	Подложка из Cr ₂ O ₃					W _A , мДж/м ²
	$\sigma_{\text{РП}}$, мДж/м ²	Θ , град	$-(\sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}})$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{ТЖ}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{ТП}}$, мДж/м ²	
1.0	1430	110	490	1297	808	940
4.0	1360	98	190	1150	960	1170
9.5	1300	87	-65	1004	1072	1365
18.0	1200	87	-63	927	990	1263
25.4	1040	76	-250	713	964	1291
34.0	820	62	-385	458	843	1205
45.0	715	48	-460	299	777	1193

В [4] нас интересовали численные значения краевых углов, но авторы представили их в виде графиков, поэтому по разностям $\sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$, приведенными авторами, и по их экспериментальным данным поверхностного натяжения жидкой стали, нами были рассчитаны краевые углы Θ для каждой концентрации кремния в стали. Разности $\sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$ для подложки из Cr₂O₃ не только снижались по мере увеличения концентрации кремния, но даже меняли свой знак, что свидетельствует о хорошей смачиваемости расплавами с участием жидкого кремния, оксида хрома. Затем, зная краевые углы и поверхностные натяжения расплавов, мы смогли вычислить межфазные характеристики: $\sigma_{\text{ТЖ}}$, $\sigma_{\text{ТП}}$ и W_A , причем в случае $\sigma_{\text{ТП}}$, $\sigma_{\text{ТЖ}}$ не как разности, а как отдельные величины.

Далее здесь рассмотрим еще один аспект проблемы определения межфазной энергии на границе раздела твердое тело – жидкость (расплав). С этой целью воспользуемся приведенными в работе [10] данными поверхностной энергии твердого оксида хрома. Авторы приводят значение величины поверхностной энергии оксида хрома при $T = 0 \text{ К}$: $\sigma_{\text{ТП}} = 1400 \text{ мДж/м}^2$. Значение величины температурного коэффициента $d\sigma_{\text{ТП}}/dT = -0.25 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$. Применяя эти данные к данным полученным в [4], а именно к изотерме краевых углов Θ , и используя концентрационную зависимость поверхностного натяжения жидкого кремния при температуре измерения краевых углов $T_{\text{изм}} = 1823 \text{ К}$, получим:

$$\sigma_{\text{ТП}}(1823 \text{ К}) = 1400 - 0.25(1823 - 0) = 1400 - 456 = 944 \text{ мДж/м}^2.$$

Затем найдем межфазную энергию на границе раздела твердый оксид – жидкая сталь по формуле (2) с использованием величины $\sigma_{\text{ТП}} = 944 \text{ мДж/м}^2$ и сравним их с нашими расчетами.

В табл.1 и 2 приведены полученные результаты.

Таблица 2. Отклонение $\Delta\sigma_{\text{ТП}}$ и $\Delta\sigma_{\text{ТЖ}}$ от первоначальных расчетов

1	$\Delta\sigma_{\text{SL1}} = 136$
2	$\Delta\sigma_{\text{SV1}} = 136$
3	$\Delta\sigma_{\text{SL2}} = -86$
4	$\Delta\sigma_{\text{SV2}} = -86$
5	$\Delta\sigma_{\text{SL3}} = -128$
6	$\Delta\sigma_{\text{SV3}} = -128$
7	$\Delta\sigma_{\text{SL4}} = -46$
8	$\Delta\sigma_{\text{SV4}} = -46$
9	$\Delta\sigma_{\text{SL5}} = -20$
10	$\Delta\sigma_{\text{SV5}} = -20$
11	$\Delta\sigma_{\text{SL6}} = 101$
12	$\Delta\sigma_{\text{SV6}} = 101$
13	$\Delta\sigma_{\text{SL7}} = 167$
14	$\Delta\sigma_{\text{SV7}} = 167$

3. Обсуждение результатов исследований

Из изложенного материала следует, что до относительно недавнего времени невозможно было в расчетах поверхностной энергии твердых тел учитывать межфазную энергию $\sigma_{\text{ТЖ}}$, так как она не измерима в эксперименте, а для ее расчета отсутствовала соответствующая формула. Выведенная нами формула позволяет определять $\sigma_{\text{ТЖ}}$ в диапазоне изменения краевого угла, начиная от 1 до 180°. Угол смачивания, равный нулю, является сингулярной точкой, при которой и межфазная энергия $\sigma_{\text{ТЖ}}$ равна нулю, что также вытекает из формулы (4).

Для данной трехфазной системы чем меньше краевой угол, тем меньше межфазная энергия на границе раздела твердая фаза жидкость (расплав). В случае ($\Theta < 90^\circ$) величина поверхностной свободной энергии твердого тела на границе с насыщенным паром жидкости определяется как сумма межфазной энергии $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и $\sigma_{\text{РП}} \cdot \cos \Theta$, причем с ростом краевого угла вклад $\sigma_{\text{ТЖ}}$ гораздо быстрее растет, чем $\sigma_{\text{РП}}$. При ($\Theta > 90^\circ$), наоборот, чем ближе к 180°, тем поверхностная энергия твердого тела становится меньше. Если бы угол смачивания равный 180° был достижим, поверхностная энергия такого твердого тела равнялась бы нулю.

Из табл. 2 следует самое интересное, что рост $\sigma_{\text{ТЖ}}$ увеличивает на столько же $\sigma_{\text{ТП}}$. Уменьшение $\sigma_{\text{ТЖ}}$ на столько же снижает $\sigma_{\text{ТП}}$. При этом работа адгезии не изменяется. Это и понятно, так как в

выражении Дюпре поверхностная энергия твердого тела и межфазная энергия на границе твердое тело – жидкость (расплав) входят с разными знаками. Изменение поверхностной энергии твердого тела компенсируется межфазной энергией. Это удивительное явление возможно связано с влиянием адсорбции паров жидкости на поверхностную энергию твердого тела, изменяющей в свою очередь $\sigma_{\text{РП}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ одновременно при изменении краевого угла.

4. Выводы

1. На примерах контактов высокоэнергетических поверхностей показана справедливость уравнений Юнга.

2. Впервые проведены расчеты межфазных энергий карбида титана на границе с жидким никелем и графита с жидким кобальтом.

3. Определены поверхностные энергии твердых карбида титана и графита с учетом межфазных энергий соответствующих систем.

4. Вычислены работы адгезии жидких металлов к карбиду титана и графиту соответственно.

5. Вычислены также отклонения межфазных энергий $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и поверхностных энергий $\sigma_{\text{ТП}}$ при использовании постоянного значения величины $\sigma_{\text{ТП}}$ по сравнению с нашими расчетами.

6. Показано, что чем больше краевой угол, тем больше вклад межфазной энергии в поверхностную энергию твердых тел в пределах острого краевого угла.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Adam N. K. Use of Term “Young’s Equation” for contact angles. *Nature*. 1957;180(4590): 809-810. <https://doi.org/10.1038/180809a0>
2. Найдич Ю. В. *Контактные явления в металлических расплавах*. Киев: Наук. Думка; 1972. 196 с.
3. Керметы / Под ред. Дж. Р. Тинккло и У. Б. Крэндалла; перевод с англ. В. Н. Вигдоровича. М.: Изд-во иностр. лит.; 1962. с. 18-85.
4. Ватолин Н. А., Ухов Ф. В. *Влияние кремния на межфазные свойства малоуглеродистой стали. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел*. Киев; Наук. Думка; 1972. с. 186-189.
5. Zisman W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in*

Chemistry. 1964;43: 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>

6. Good J. R., Girifalco L. A. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *The Journal of Physical Chemistry*. 1960;64(5): 561–565. <https://doi.org/10.1021/j100834a012>

7. Kingery W. D. Metal-ceramic interactions: IV, Absolute measurement of metal-ceramic interfacial energy and the interfacial adsorption of silicon from iron-silicon alloys. *Journal of the American Ceramic Society*. 1954;37(2): 42–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb14002.x>

8. Дохов М. П., Кокоева М. Н. Межфазные энергии некоторых полимеров на границе с водными растворами спиртов. *Журнал современные наукоемкие технологии*. 2014;55(9): 64–66. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22025127>

9. Дохов М. П. О связи межфазной энергии на границе раздела твердое тело-расплав с поверх-

ностной энергией отдельных фаз. *Успехи современного естествознания*. 2007;10: 85–87. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9935322>

10. Ватолин Н. А., Тимофеев А.И. Свободная поверхностная энергия твердых кристаллических оксидов. *Доклады Академии Наук СССР*. 1988;302(2): 358–362.

Информация об авторе

Дохов Магомед Пашевич, д. т. н., профессор кафедры технической механики и физики Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В. М. Кокова, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация; e-mail: innagubachikova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3224-9850>.

Поступила в редакцию 05.04.2021; одобрена после рецензирования 17.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.