

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 275

**ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, КИНЕТИКА
И РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ**

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ
«ВИЩА ШКОЛА»
1985

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук, С. В. ДУКАРОВ,
И. В. СОРОКИНА

СМАЧИВАНИЕ ОСТРОВКОВЫМИ КОНДЕНСАТАМИ ОЛОВА СВОБОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Для образцов малых размеров, например высокодисперсных порошков, тонких пленок или нитей, физико-химические свойства в значительной мере определяются их поверхностной энергией. Однако если характерный размер тонких образцов становится меньше ~ 10 нм, то уже сама поверхностная энергия начинает зависеть от их размера [1—3].

Экспериментальное определение размерной зависимости поверхностной энергии малых объектов — весьма сложная задача. Один из возможных способов ее решения — исследование смачивания в высокодисперсных системах в зависимости от размера частиц, поскольку краевой угол смачивания определяется соотношением поверхностных энергий контактирующих фаз. Аналогично, изучая смачивание тонких пленок различной толщины, можно, вероятно, получить сведения об их поверхностной энергии.

Толщина пленок углерода изменялась в пределах $5 \div 30$ нм, а размер частиц олова составлял $100 \div 500$ нм, при которых размерная зависимость поверхностной энергии уже не проявляется [3]. Выбор данной системы обусловлен тем, что согласно электронно-микроскопическим данным углеродные пленки сплошные до толщин $\sim 1,5 \div 2$ нм [4] и олово и углерод химически инертны.

Образцы для электронно-микроскопических исследований препарировались конденсацией олова на свободные углеродные пленки в вакууме $10^{-3} \text{—} 10^{-4}$ Па по механизму пар — жидкость с последующим охлаждением до комнатной температуры. Толщину пленок углерода (t) измеряли непосредственно на электронно-микроскопических снимках (рис. 1). Краевые углы Θ определяли по электронно-микроскопическим снимкам профилей закристаллизовавшихся частиц олова (см. рис. 1) методом свертки [3]. При фиксированной толщине пленки углерода находили углы $\bar{\Theta}_i$ и соответствующие им погрешности $\Delta\bar{\Theta}_i$ для 20—30 частиц. Среднее значение $\bar{\Theta}$ для данного образца определяли из соотношения

$$\bar{\Theta} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\bar{\Theta}_i}{\Delta\bar{\Theta}_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\Delta\bar{\Theta}_i}}, \quad (1)$$

где n — количество измеренных капель олова.

Установлено, что краевой угол смачивания оловом углеродной пленки изменяется от 150° до 135° при уменьшении толщины

пленок от 30 до 5 нм и зависимость $\Theta(t)$ в первом приближении линейна (рис. 2).

Анализ профилей микрокапель на свободных пленках показывает, что, когда пленка достаточно тонкая, она деформируется

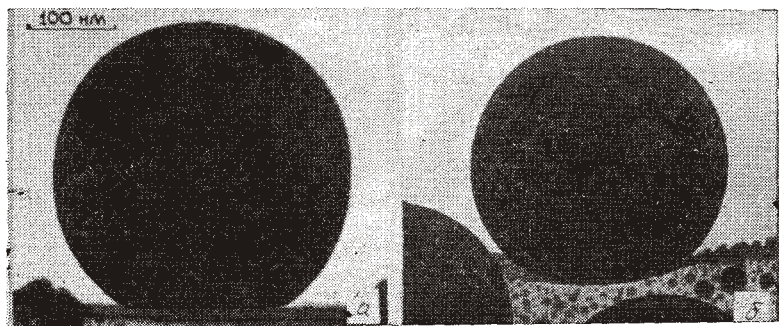


Рис. 1. Микроснимки частиц олова на углеродных пленках толщиной 20 нм (а) и 10 нм (б) ($\times 200000$)

ся каплей. Если предположить, что пленка под частицей прогибается под действием лапласова давления, а вне капли остается плоской, то условия равновесия капли на тонкой пленке запишутся в виде

$$\begin{cases} \sigma_{ж} \sin \theta = (\sigma_{т} + \sigma_{тж}) \sin \alpha + \varphi(t, \delta, r); \\ \sigma_{ж} \cos \theta + (\sigma_{т} + \sigma_{тж}) \cos \alpha + \psi(t, \delta, r) = 2\sigma_{т}, \end{cases} \quad (2)$$

где $\sigma_{т}$, $\sigma_{ж}$ — поверхностные энергии пленки и капли соответственно; $\sigma_{тж}$ — межфазная энергия границы пленка—частица; r — радиус основания капли; α — угол прогиба пленки; δ — значение максимального прогиба (рис. 3); φ, ψ — слагаемые, учитывающие энергию деформации пленки. Конкретный вид функции φ можно получить для предельных случаев в предположении упругой деформации пленки, если воспользоваться выражением для давления на поверхностях капли с различной кривизной:

$$p = \frac{2\sigma_{ж} \sin \theta}{r} - \frac{2(\sigma_{т} + \sigma_{тж}) \sin \alpha}{r}. \quad (3)$$

Рассмотрим два предельных случая, которые отвечают условиям $\sigma \ll t$ (деформация изгиба) и $\sigma \gg t$ (деформация растяжения). Согласно теории упругости размер прогиба под действием давления p может быть записан так [5]:

$$\delta = \begin{cases} Apr^4/t^3, & \text{при } \delta \ll t; \\ (Bpr^4/t)^{1/3}, & \text{при } \delta \gg t, \end{cases} \quad (4)$$

где A, B — постоянные. Подставив (4) в уравнение (3) и сравнив с (2), для функции φ получим

$$\varphi_{t\delta r} = \begin{cases} t^3 \delta / 2 A r^3 & \text{при } \delta \ll t; \\ t \delta^3 / 2 B r^3 & \text{при } \delta \gg t. \end{cases} \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что в зависимости от механизма деформации будет различный вид функции φ . Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в соответствии с (4) зависимость $\delta(r)$ линейна при $\delta \gg t$ в координатах $r - \delta$, а при $\delta \ll t$ — в координатах $r^3 - \delta$. Изменение θ от тол-

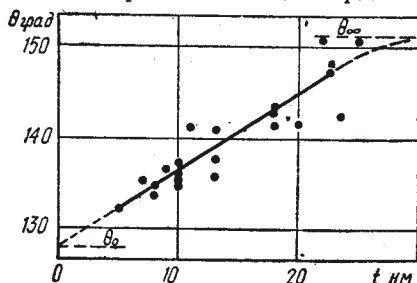


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания оловом углеродных пленок от их толщины t

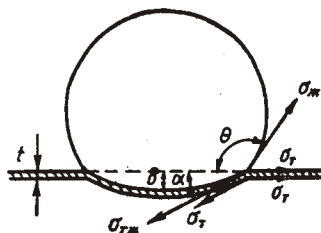


Рис. 3. Схематическое изображение жидкой капли на тонкой пленке

щины пленки в первом приближении определяется деформацией последней. При уменьшении толщины энергия деформации становится малой по сравнению с поверхностной энергией. Поэтому при малых t слагаемыми φ и ψ в условиях (2) можно пренебречь, и тогда получается система уравнений:

$$\begin{cases} \sigma_{ж} \sin \theta_0 = (\sigma_T + \sigma_{ТЖ}) \sin \alpha; \\ \sigma_{ж} \cos \theta_0 + (\sigma_T + \sigma_{ТЖ}) \cos \alpha = 2\sigma_T; \\ \sigma_{ж} \cos \theta_\infty = \sigma_T - \sigma_{ТЖ}, \end{cases} \quad (6)$$

где θ_∞ — угол смачивания оловом массивного углерода, т.е. $\theta_\infty = \theta(t) |_{t \rightarrow \infty}$, а θ_0 соответствует условию $\theta_0 = \theta(t) |_{t \rightarrow 0}$. Третье соотношение в (6) представляет уравнение Юнга для большой капли на толстой пленке. На основании экспериментальных данных по зависимости угла смачивания металлическими каплями тонкой пленки от ее толщины можно определить значения θ_∞ , θ_0 и поверхностной энергии свободной пленки.

Действительно, решение системы (6) относительно σ_T дает для поверхностной энергии тонкой свободной пленки следующее выражение:

$$\sigma_T = \frac{\sigma_{ж} \sin^2 \theta_\infty}{4 (\cos \theta_0 - \cos \theta_\infty)}. \quad (7)$$

Для системы Sn/C найдено, что поверхностная энергия углеродной пленки толщиной $10 \div 20$ нм составляет 120 ± 30 мДж/м² ($\sigma_{ж} = 540$ мДж/м², $\theta_{\infty} = 151^{\circ}$, $\theta_0 = 128^{\circ}$). Это значение хорошо согласуется со значением поверхностной энергии твердого углерода, вычисленным с учетом дисперсионного взаимодействия [6].

В соответствии с теоретическими [1] и экспериментальными данными по размерному эффекту смачивания [3] и испарению малых частиц [2] размерная зависимость поверхностной энергии проявляется при размерах, существенно меньших 10 нм. Поэтому для определения размерной зависимости σ_t необходимо исследовать смачивание для более тонких пленок, и так как зависимость $\sigma_t(t)$ является эффектом второго порядка по сравнению с деформацией, то следует знать конкретный вид функций ϕ и ψ .

Таким образом, в результате проведенных исследований смачивания малыми каплями олова тонких пленок углерода различной толщины установлено, что краевой угол смачивания зависит от толщины пленки. Этот эффект обусловлен деформацией пленки углерода жидкой каплей. На основании полученной экспериментальной зависимости $\theta(t)$ определена поверхностная энергия тонкой углеродной пленки, что невозможно сделать другими известными методами.

Список литературы: 1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях.—М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—240 с. 2. Определение зависимости поверхностного натяжения металлических частиц от их размеров/И. Д. Морохов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких и др.—Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 6, с. 159—172. 3. Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек/С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др.—Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с. 73—79. 4. Иезлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А. Структурные превращения в тонких пленках.—М.: Металлургия, 1982.—130 с. 5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости.—М.: Наука, 1965.—256 с. 6. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание.—М.: Химия, 1974.—280 с.

Поступила в редколлегию 09.12.83.

УДК 543.241.5

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук, А. В. ЛЕБЕДЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИССОЦИАЦИИ KCl В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В широком интервале температур экспериментально определены предельные молярные электропроводности (λ_0) и константы диссоциации хлорида калия в этиленгликоле (ЭТГ).

ЭТГ марки ч. д. а. очищали по известной методике [1], KCl квалификации ос. ч. сушили до постоянной массы при температуре 200 °С. Растворы KCl готовили весовым методом.