

№ 2034

Л.А. Андреев

Физикохимия поверхностных явлений

Пропитка пористых материалов

Учебное пособие

№ 2034

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра физической химии

Л.А. Андреев

Физикохимия поверхностных явлений

Пропитка пористых материалов

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета



Москва 2011

УДК 621.76
А65

Рецензент
канд. техн. наук, ст.н.с. *Д.В. Шехурев*

Андреев, Л.А.

А65 Физикохимия поверхностных явлений : пропитка пористых материалов : учеб. пособие / Л.А. Андреев. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 118 с.
ISBN 978-5-87623-546-6

В учебном пособии в сжатой форме изложена теория капиллярных явлений, определяющих технологию пропитки пористых материалов и получения композиционных материалов, рассматриваются типовые задачи по этой тематике с примерами их решения. Из обширного материала по физикохимии поверхностных явлений выделена малая часть, относящаяся лишь к названной теме. Теория изложена в объеме, достаточном для понимания рассматриваемой проблемы и осознанного решения задач.

Задачи составлены в основном по результатам оригинальных работ, выполненных в различных исследовательских лабораториях. Наряду с задачами по теории приводятся также расчетные задания практического характера. На примерах рассматривается методика решения задач каждого типа, а также приемы проведения оценок погрешности вычислений. Наличие многовариантных домашних заданий позволит повысить уровень самостоятельности их выполнения. Подбор задач в основном определялся целями подготовки специалистов, деятельность которых связана с проблемами пропитки и производства композиционных материалов, а также обогащения полезных ископаемых.

Пособие должно способствовать повышению уровня теоретической подготовки специалистов по направлениям 010700 «Физика», 210602 «Нанотехнология», а также 011030, 011020, 070800, 071000, 009030.

УДК 621.76

ISBN 978-5-87623-546-6

© Л.А. Андреев, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. Поверхностное натяжение. Смачивание	6
1.1. Поверхностное натяжение	6
1.2. Смачивание	8
Задача 1.1. Работа и изменение свободной энергии при диспергировании конденсированной фазы.....	11
Задача 1.2. Термодинамика тонких жидких пленок.....	15
Задача 1.3. Условие равновесия на линии контакта трех фаз.....	16
2. Влияние кривизны поверхности на давление внутри фазы.....	18
2.1. Формула Лапласа.....	18
2.2. Глубина лужицы расплавленного металла на плоской горизонтальной подложке	24
Задача 2.1. Давление внутри капли жидкости	27
Задача 2.2. Давление газа в пузырьке, находящемся под слоем жидкости	29
Задача 2.3. Пленка смачивающей жидкости между двумя пластинами	33
Задача 2.4. Пленка несмачивающей жидкости между двумя пластинами	38
Задача 2.5. Капиллярное поднятие уровня жидкости, смачивающей стенки капилляра	42
Задача 2.6. Капиллярное опускание уровня жидкости, не смачивающей стенки капилляра	47
Задача 2.7. Взаимосвязь между глубиной лужицы жидкости на плоской подложке и краевым углом смачивания	50
3. Капиллярная пропитка: кинетика течения жидкостей по капиллярам	51
3.1. Движение вязкой жидкости: закон Ньютона, уравнение Пуазейля.....	51
3.2. Кинетика капиллярной пропитки пористых тел при контакте с жидкостью	55
Задача 3.1. Кинетика пропитки железа серебром.....	61
Задача 3.2. Зависимость константы пропитки от температуры	65
Задача 3.3. Кинетика поднятия жидкости по капилляру	69
Задача 3.4. Капиллярная пропитка: давление газа, захваченного в порах образца	71
Задача 3.5 Капиллярное вытеснение одной жидкости другой	74

Задача 3.6. Вытеснение воды маслом из капилляра.....	77
Задача 3.7. Самопроизвольная пропитка карбида вольфрама медью	80
Задача 3.8. Модель пористости в виде параллельных цилиндрических капилляров, перпендикулярных к плоскости контакта образца с жидким металлом.....	82
Задача 3.9. Принудительная пропитка.....	83
Задача 3.10. Принудительная пропитка. Скорость пропитки при действии внешнего давления	86
4. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от кривизны межфазной поверхности. явление капиллярной конденсации и кинетика заполнения пор-капилляров из газовой фазы.....	90
4.1. Давление насыщенного пара жидкости над искривленной поверхностью. Формула Томсона.....	90
4.2. Кинетика заполнения жидкостью пор-капилляров из газовой фазы.....	93
Задача 4.1. Давление насыщенного пара над жидкостью в капилляре с вогнутым мениском.....	97
Задача 4.2. Коэффициент диффузии пара в капилляре	102
Задача 4.3. Скорость заполнения пор-капилляров пористого материала жидким металлом при контакте с паром	104
Рекомендации по оценке точности результатов вычислений и построению графиков	106
Библиографический список.....	109
Приложение 1.....	110
Приложение 2.....	112
Приложение 3.....	113
Приложение 4.....	114
Приложение 5.....	116

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель данного пособия – выработать у учащихся, специализирующихся в области технологии пропитки пористых материалов и получения композиционных материалов, способности ориентироваться в теории, лежащей в основе названных процессов, а также навыков выполнения соответствующих теоретических оценок и профессиональных расчетов на этой базе. Пособие содержит как задачи учебного типа, так и задачи, предполагающие углубленный анализ экспериментальных данных со сравнительно большим объемом вычислений. В сжатой форме изложены вопросы теории в объеме, достаточном для самостоятельного решения предлагаемых задач. Чтобы лишний раз подчеркнуть важность информации о точности полученного результата вычислений, целесообразно решение каждой задачи сопроводить оценкой погрешности расчетов. На конкретных примерах рассматриваются методики решения задач каждого типа и оценки погрешности вычислений.

Задачи, представленные в пособии, составлены в основном по результатам оригинальных работ, выполненных в различных исследовательских лабораториях. Задачи распределены по четырем разделам. В первом разделе рассматриваются вопросы, связанные с понятием поверхностного натяжения, и предлагаются задачи по этой теме. Второй раздел посвящен теории явлений, обусловленных искривлением межфазных поверхностей, а также смачиванию. Раздел содержит большое число задач теоретического характера и примеры их решения. Третий раздел содержит ряд задач, непосредственно относящихся к процессу пропитки пористых материалов жидкими средами. В четвертом разделе рассматривается влияние искривления межфазной поверхности на давление насыщенного пара конденсированной фазы. Этот раздел содержит задачи, относящиеся к явлению капиллярной конденсации паров в порах пористых материалов.

В пособии содержится большое число индивидуальных домашних заданий, что позволяет повысить уровень самостоятельности их выполнения. Подбор задач в основном определялся целями подготовки специалистов, деятельность которых связана с проблемами пропитки и получения композиционных материалов. Справочный материал, необходимый для решения задач, взят из источников [6, 8, 9, 11].

Автор выражает признательность И.М. Исаеву за прочтение рукописи и ряд полезных советов по методике изложения материала.

1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ. СМАЧИВАНИЕ

1.1. Поверхностное натяжение

Понятие «поверхностное натяжение» [1, 2, 3, 4] естественным образом возникает при рассмотрении следующего простого опыта, порядок проведения которого показывает схема, приведенная на рис. 1.1. Здесь показана пленка мыльной воды, натянутая на рамку из проволоки (вид сверху). В начале опыта на поверхности пленки размещается тонкая нить из резины. При этом сплошность пленки нигде не нарушена (рис. 1.1, *а*).

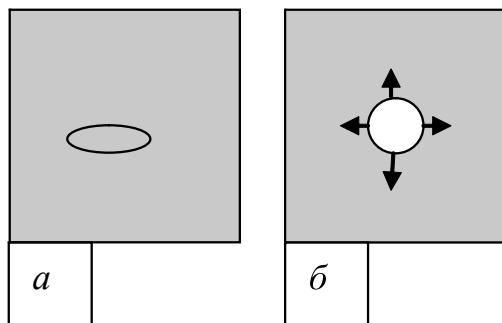


Рис. 1.1. К определению понятия «поверхностное натяжение»

Если затем пленку из области, находящейся внутри резинки, удалить, проткнув ее иголкой, то нить приобретет форму окружности и несколько удлинится (рис. 1.1, *б*). Мы видим, что на нить, при отсутствии внутренней части пленки, со стороны жидкости и тангенциально к ее поверхности, в сторону жидкости действует сила. Эта сила растягивает нить. В исходном же состоянии системы «жидкая пленка – упругая нить» (см. рис. 1.1, *а*), когда пленка является сплошной, силы, действующие со стороны жидкости по обе стороны нити, равны друг другу и не могут влиять на ее форму. Если суммарную силу, действующую на нить, разделить на ее удвоенную длину, то получим величину, именуемую поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение обозначают буквой σ . Размерность σ – Н/м или Дж/м². Мы приходим к определению:

Поверхностным натяжением называется сила, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости, направленная нормально к контуру и тангенциально к поверхности жидкости в сторону последней.

Во-вторых, на основании рис. 1.1, б можно сделать вывод, что для некоторого увеличения площади поверхности пленки (некоторого уменьшения площади просвета внутри нити) внешние силы должны затратить работу для преодоления действия сил поверхностного натяжения. В связи со сказанным можно дать следующее определение:

Поверхностным натяжением жидкости σ называется величина, равная работе, которую следует затратить, чтобы увеличить ее межфазную поверхность при обратимом изотермическом процессе на единицу площади.

Это определение, строго говоря, справедливо лишь в тех случаях, когда речь идет о чистых веществах, кривизна межфазной поверхности которых сравнительно невелика и ее можно, не внося существенных ошибок, рассматривать как плоскую. Для растворов, состав которых можно в определенных пределах изменять, данное определение следует уточнить. Действительно, если, например, в растворе присутствует примесь некоторого поверхностно-активного вещества, молекулы которого преимущественно находятся на межфазной поверхности «раствор – воздух», то очевидно, что изменение площади межфазной поверхности (ее увеличение или уменьшение) должно приводить к изменениям концентрации раствора. В свою очередь, это должно приводить к изменениям величины его поверхностного натяжения σ . Понятно, что приведенное выше определение будет применимо и для растворов, если его дополнить условием, что увеличение площади межфазной поверхности осуществляется при соблюдении постоянства состава раствора.

Определив поверхностное натяжение как работу, совершаемую при обратимом изотермическом процессе, мы фактически устанавливаем термодинамический смысл этого понятия. Действительно, термодинамика утверждает, что работа, совершаемая над системой при обратимом изотермическом процессе, равна приращению ее свободной энергии ΔA . Тогда для приращения площади межфазной поверхности $\Delta\Omega$ можно записать:

$$\Delta A = \sigma \cdot \Delta\Omega, \quad (1.1)$$

или

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta \Omega}. \quad (1.2)$$

Уравнение (1.2) позволяет сформулировать следующее определение:

Поверхностное натяжение σ представляет собой величину, равную приращению свободной энергии системы при обратимом изотермическом увеличении межфазной поверхности на единицу площади.

Рассмотренный выше опыт приводит нас к очень важному качественному заключению. Мы отметили, что если нарушить равновесие сил, действующих на нить (удалить пленку, находящуюся внутри нити), то происходит самопроизвольное сокращение площади поверхности пленки. В результате, очевидно, частицы жидкости самопроизвольно переходят с межфазной поверхности вглубь жидкости. Это однозначно указывает, что на поверхности они обладают более высокой энергией, чем в объеме. Таким образом, с молекулярной точки зрения, самопроизвольное сокращение площади поверхности жидкости обусловлено стремлением молекул перейти в состояние с меньшей энергией.

1.2. Смачивание

Термин «смачивание» объединяет совокупность явлений, связанных с процессом растекания жидкости по поверхности подложки из какого-либо не растворимого в ней конденсированного вещества. Способность какой-либо жидкости растекаться, например, по поверхности твердого тела зависит от их химического состава и состояния поверхности подложки. Линейную границу, вдоль которой одновременно соприкасаются (контактируют) три фазы: твердая, жидкая и газообразная, называют периметром смачивания.

Способность жидкости растекаться по поверхности твердого тела принято характеризовать так называемым краевым углом смачивания. Это – угол между касательной к межфазной границе раздела «жидкость – газ» в точке на периметре смачивания и поверхностью твердого тела, который принято отсчитывать в сторону жидкости (рис. 1.2).

В зависимости от природы жидкости и подложки, измеренные значения краевого угла могут находиться в пределах $0 \leq \theta < 180^\circ$. На рис. 1.2. показаны характерные случаи, которые иллюстрируют следующую классификацию:

1. Несмачивание (иначе – плохое смачивание) – краевой угол тупой ($90^\circ < \theta < 180^\circ$).

Например, вода на тефлоне: $\theta = 112^\circ$ – самое большое измеренное значение.

2. Смачивание (иначе – ограниченное смачивание) – краевой угол острый ($0 < \theta < 90^\circ$).

3. Полное смачивание – $\theta = 0$. Капля растекается в тонкую пленку.
Пример: ртуть на поверхности меди, очищенной от окисной пленки.

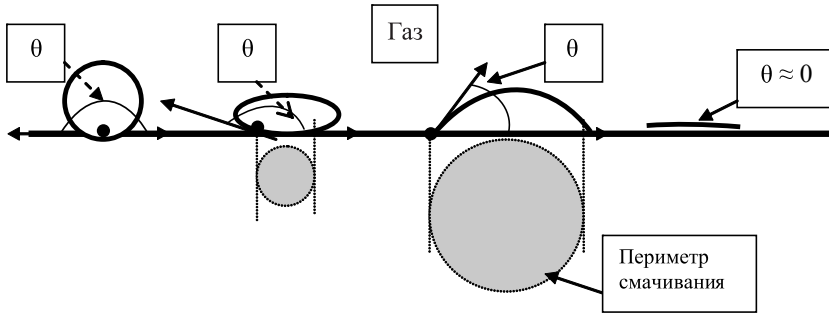


Рис. 1.2. Типичные краевые углы для различных случаев смачивания поверхности твердого тела жидкостью

Способность жидкости растекаться по поверхности твердого тела можно также характеризовать величиной $\cos \theta$, которую именуют смачиванием.

Избирательное смачивание. Мы рассмотрели поведение капли жидкости на поверхности твердой подложки, которая окружена газовой атмосферой. Теперь рассмотрим систему, в которой на твердой подложке находятся две взаимно нерастворимые, химически невзаимодействующие жидкие фазы. Газообразная фаза здесь заменена жидкой. Подобная система показана на рис. 1.3, где жидкость 1 ($Ж_1$) и жидкость 2 ($Ж_2$) разделены межфазной поверхностью с краевыми углами θ_1 и θ_2 соответственно.

На рис. 1.3 показан случай, когда $Ж_1$ лучше смачивает подложку, чем $Ж_2$ ($\theta_1 < \theta_2$).

Та жидкость (из двух), которая лучше смачивает поверхность твердой подложки, называется избирательно смачивающей. Обычный краевой угол смачивания, измеренный для системы «газ – жидкость – твердое тело», в общем случае отличается от соответствующего краевого угла, полученного при избирательном смачивании.

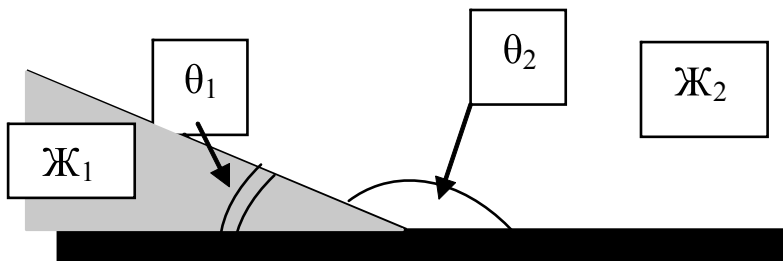


Рис. 1.3. Избирательное смачивание поверхности твердого тела жидкостью Ж₁

Рассмотрим особо важную для теории и практики смачивания взаимосвязь между межфазными поверхностными натяжениями контактирующих фаз и краевым углом смачивания. Требуется найти условие равновесия, при котором будет оставаться неизменной форма капли на твердой подложке (равновесный краевой угол) и периметр смачивания не будет перемещаться по поверхности подложки. Это условие устанавливает так называемая формула Юнга (1805 г.). Рассмотрим методику, использованную для вывода этого уравнения самим Юнгом. Это так называемый силовой метод вывода. В данном случае воспользуемся определением поверхностного натяжения как силы, действующей на единицу длины периметра смачивания по касательной к соответствующей межфазной поверхности. Тогда, если на элемент периметра смачивания действует сила, составляющая которой на плоскости контакта равна $\delta l \cdot \sigma_{жг} \cdot \cos\theta$, то, поскольку при равновесии капля не движется по поверхности, следует принять, что на контур со стороны других фаз также действуют силы, нормальные к контуру. Равновесию соответствует состояние, при котором равнодействующая этих сил равна нулю. На рис. 1.4 показаны силы, действующие на бесконечно малый элемент периметра смачивания δl .

При равновесии для выделенного направления должно выполняться условие

$$\delta F_{тг} = \delta F_{тж} + \delta F_{жг} \cdot \cos \theta$$

или, после сокращения на δl ,

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}. \quad (1.3)$$