

О проблеме термодинамической устойчивости манжета жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов

© Сдобняков Николай Юрьевич,^{*+} Соколов Денис Николаевич,
Кульпин Денис Александрович, Базулев Анатолий Николаевич,
Самсонов Владимир Михайлович и Цветкова Елена Андреевна

Тверской государственный университет. Ул. Садовый переулок, 35. г. Тверь, 170002. Россия.

Тел.: (4822) 58-53-43. E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

^{*}Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: термодинамическая теория возмущения, удельная избыточная свободная энергия, манжета жидкости, расклинивающее давление.

Аннотация

На основе термодинамической теории возмущений проведены расчеты удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами. Проанализирована стабильность манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

Введение

В природе и технике широко распространены системы, в которых дисперсные твердые частицы или газовые пузыри соединены прослойками (манжетами) жидкости. Прилипая к частицам, жидкость искривляет мениск и, в зависимости от условий смачивания, стягивает или расталкивает их.

Эти капиллярные силы существенно влияют на протекание многих технологических процессов и в значительной мере определяют качество готовой продукции. Из таких процессов достаточно назвать жидкофазное спекание порошков в металллокерамике и силикатной технологии, притяжение кусочков шихты в агломерационном и доменном процессах, укрупнение неметаллических включений в стали и их прилипание к твердым поверхностям, сцепление частиц шликера между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий, чтобы стала очевидной актуальность исследований капиллярных сил [1]. Таким образом, к настоящему проблема экспериментального и теоретического исследования многофазных наносистем далека от решения и сохраняет свою актуальность и остроту.

В наших предыдущих работах [2, 3] в качестве примера применения термодинамической теории возмущений (ТТВ) [4] была проведена оценка избыточной свободной энергии для сферической капли однокомпонентной жидкости в окружении собственного пара (сжиженные инертные газы, металлические расплавы алюминия и натрия), а также в работе [5] произведены расчеты удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела.

Кроме того, в работе [6] условия механической стабильности изолированных наночастиц и наночастиц находящихся в твердой матрице, вытекающие из неотрицательности второй вариации свободной энергии системы «малый объект – среда», были проанализированы для двух случаев:

- нелетучая наноразмерная частица, поверхностное натяжение которой зависит от ее радиуса;
- предельный случай более крупных объектов, когда величина поверхностного натяжения отвечает его макроскопическому значению.

Показано, что для наночастицы в конденсированной среде условие стабильности должно иметь вид:

$$K \leq K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{V_1}{V_2} \frac{1}{\beta_2} \right). \quad (1)$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности для линейной зависимости эффективного поверхностного натяжения малого объекта, β_i – изотермическая сжимаемость i – массивной фазы, V_1 и V_2 – объемы частицы и конденсированной среды, $\nu = 2.67$ – безразмерный параметр.

Согласно (1), жидкая среда и твердая матрица увеличивают стабильность диспергированных в них наночастиц.

К настоящему времени значительно менее исследован случай, когда по обе стороны от искривленной разделяющей поверхности находятся конденсированные фазы.

С учетом сказанного, можно сделать вывод, что, применительно к малым системам проблема экспериментального и теоретического исследования избыточной свободной поверхностной энергии сохраняют свою актуальность. Изучение данной проблемы является важным для разработки физико-химических основ технологии микро и нанoeлектроники. В частности, при создании рабочих элементов нанометрового размера приходится решать две диаметрально противоположные задачи:

- создать микрогетерогенное метастабильное твердое тело с максимальной дисперсностью неравновесных объектов.
- обеспечить стабильную длительную работу всей схемы в целом, подавляя ее стремление к гомогенизации – выравниванию состава.

Экспериментальная часть

1. Методика расчетов

В рамках ТТВ на основе определения равновесной формы манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими наночастицами исследована избыточная свободная энергия такой наносистемы с использованием следующего соотношения:

$$\Psi = \Psi_c + U_{34}^{(ss)}(R, l) = 2U_{13}^{(ls)}(R, l, l_1) - \frac{1}{2}U_{12}^{(ll)}(r, l, l_1) - U_{13}^{(ll)}(R, l, l_1) + U_{34}^{(ss)}(R, l), \quad (2)$$

где фаза 1 – жидкая манжета, фаза 2 – внешняя по отношению к системе среда, фазы 3, 4 – твердые сферические частицы (рис. 1).

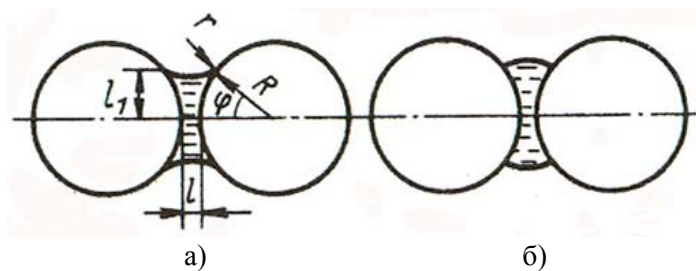


Рис. 1. Схема контакта двух сферических наночастиц, хорошо (а) и плохо (б) смачиваемые манжетой жидкости (φ – угол, зависящий от количества жидкости)

Здесь Ψ_c – избыточная свободная энергия манжеты, $U_{34}^{(ss)}(R, l)$ – вклад в избыточную свободную энергию за счет взаимодействия твердых сферических наночастиц. В наших расчетах потенциал взаимодействия твердой фазы (алюминий) задавался в форме потенциала Шиффа [7], в то время как взаимодействия в пленке декана задавалась потенциалом Леннард-Джонса. Методика определения параметров потенциала Леннард-Джонса подробно изложена в [5] (табл. 1).

Исходя из геометрических соображений для наиболее простого, но, при этом, существенно нетривиального случая полного смачивания ($\theta = 0$), а также при условии непосредственного контакта твердых частиц ($l = 0$) имеем (рис. 2):

$$l_1 = R \cdot \sin \varphi - R \cdot (\sec \varphi - 1) \cdot (1 - \sin \varphi), l_2 = R \cdot (1 - \sec \varphi). \quad (3)$$

Табл. 1. Параметры для расчета удельной свободной избыточной энергии и изотерм расклинивающего давления пленки декана на поверхности алюминия

Вещество	$a, \text{Å}$	$\varepsilon, 10^{-21} \text{ Дж}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$T, \text{ К}$	$n^* = \frac{\rho N_a}{M} a^3$	$T^* = \varepsilon/kT$
$C_{10}H_{22}$	7.37	6.58	729.9	293	1.24	0.61
Al	2.56	16.53	2688.9	293	1.01	0.17

Здесь предполагается, что равновесная форма манжеты задается дугой AA_1 , являющейся дугой окружности с радиусом l_2 , а l_1 – высота манжеты равная половине толщины манжеты в ее наиболее узком (для выпуклой манжеты – наиболее широком) сечении. a и ε – линейный и энергетический параметры парного потенциала, ρ – плотность, T – температура, M – молекулярная масса, N_a – постоянная Авогадро.

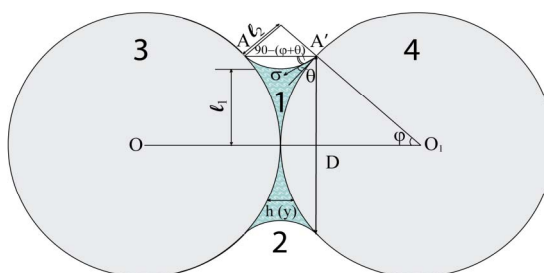


Рис. 2. К рассмотрению размерной зависимости избыточной свободной энергии жидкостной манжеты, расположенной между двумя твердыми сферическими частицами (θ – краевой угол смачивания, σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ).

Для исследуемого нами случая объем жидкостной манжеты выражается зависимостью (рис. 3):

$$V = 2\pi R^3 \cdot (\sec \varphi - 1)^2 \cdot [1 - (\pi/2 - \varphi) \operatorname{tg} \varphi]. \quad (4)$$

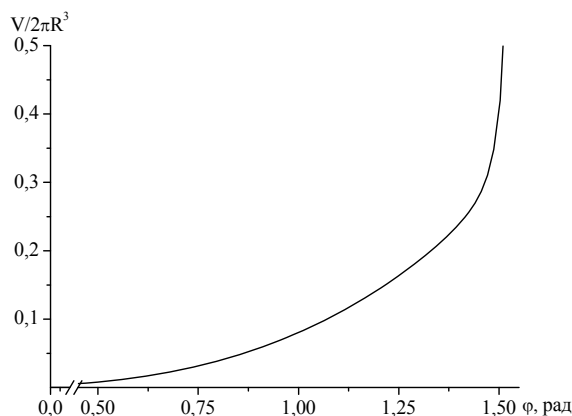


Рис. 3. Зависимость объема манжеты от угла φ , согласно формуле (4)

Результаты и их обсуждение

Нами в рамках данной работы исследовались размерные эффекты, связанные изменением размера твердых сферических частиц при условии постоянства объема жидкостной манжеты (4), наличием линейных эффектов мы пренебрегали, предполагая наличие точечного контакта между твердыми частицами и жидкостной манжетой в направлении угла φ .

Анализируя рис. 4 приходим к выводу, что при увеличении размера твердых сферических частиц (уменьшении угла φ) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты имеет последовательные локальные экстремумы (причем с увеличением объема манжеты число экстремумов может увеличиваться), а после нелинейно увеличивается до

некоторого предельного значения соответствующего максимальному радиусу твердых частиц (или минимальному значению угла φ).

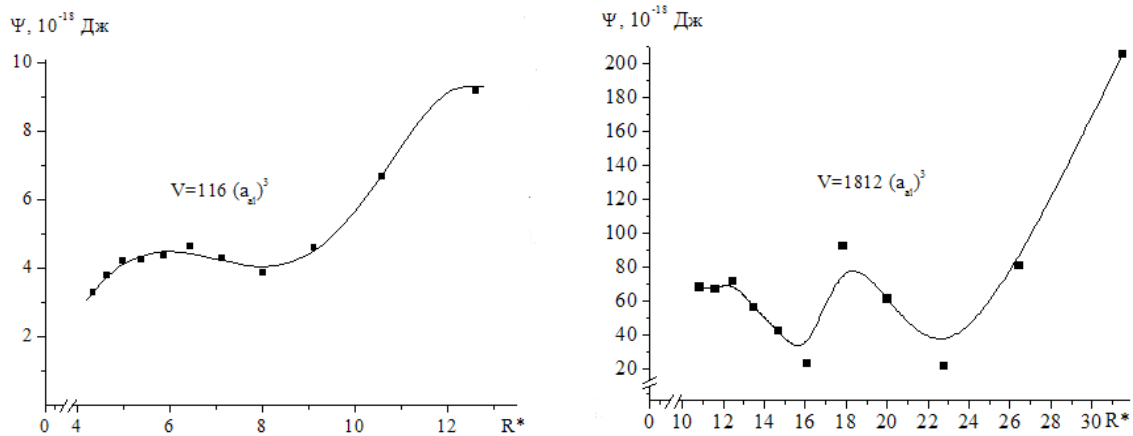


Рис. 4. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана, расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях $R^* = R/a_{al}$ и угла φ . V – объем манжеты жидкости, a_{al} – эффективный диаметр алюминия. Крайняя левая точка на графиках соответствуют $\varphi_{max} = 80^\circ$, правая - $\varphi_{min} = 30^\circ$. Сплошная линия аппроксимация расчетных данных.

На основе полученных зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования стабильности такой системы, вводя в рассмотрение «условное» расклинивающее давление

$$\Pi^*(\bar{h}) = -\partial(\Psi/S_c)/\partial\bar{h}, \quad (5)$$

где $S_c = \pi D^2/4 = \pi R^2 \sin^2 \varphi$ – площадь контакта манжеты с твердыми сферическими наночастицами, \bar{h} – эффективная средняя толщина манжеты, определяемая соотношением.

$$\bar{h} = \int_{-l_1}^{l_1} h(y)dy = R \cdot \left[2 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{l_1^2}} - \frac{R^2}{l_1} \arcsin\left(\frac{l_1}{R}\right) \right], \quad (6)$$

здесь y – вертикальная координата.

На рис. 5 представлены зависимости изотерм «условного» расклинивающего давления манжеты расплава Π^* от величины приведено средней толщины манжеты $h^* = \bar{h}/a$.

Используя критерий устойчивости для манжеты

$$\partial\Pi^*(\bar{h})/\partial\bar{h} < 0 \quad (7)$$

можно установить, что при увеличении объема манжеты от $V_1 = 116(a_{al})^3$ до $V_2 = 1812(a_{al})^3$ область размеров, в которой подобная система должна быть устойчива, смещается от $0.75 - 1.05h^*$ до двух участков $1/95 - 2.40h^*$ и $2.70 - 2.55h^*$.

Согласно рис. 5, в обоих случаях при малых толщинах выполняется условие устойчивости пленки (7). Следует также отметить, что в целом изотермы «условного» расклинивающего давления похожи на изотермы, наблюдавшиеся плоских смачивающих слоев [8]. Это касается, в частности роста $\Pi^*(h^*)$ и положительности «условного» расклинивающего давления при малых h^* , наличия области толщин, где $\Pi^*(h^*) < 0$ и уменьшения $\Pi^*(h^*)$ по модулю в области «больших» толщин. При увеличении объема манжеты на зависимости

$\Pi^*(h^*)$ (рис. 5) более отчетливо проявляется еще один участок, соответствующий промежуточным значениям h^* , для которых также выполняется условие (7). Кроме того, наличие локального максимума, физические предпосылки существования которого пока не ясны и требуют дополнительного исследования, предполагает существование некоей области неустойчивости манжеты.

Очевидно, что при наличии некоторого зазора между частицами угол φ будет изменяться, так чтобы объем жидкостной манжеты оставался постоянным. При этом в соотношение (2) также войдет расстояние между твердыми наночастицами l .

Предварительные оценки для случая, когда существует дополнительный «зазор» между твердыми частицами показывают, что основным геометрическим фактором для проявления размерных эффектов будет являться соотношение между расстоянием между твердыми наночастицами l и высотой манжеты l_1 .

При этом нельзя забывать, что устойчивость такой системы в первую очередь будет определяться соотношением именно энергетических характеристик твердой и жидкой фаз соответственно.

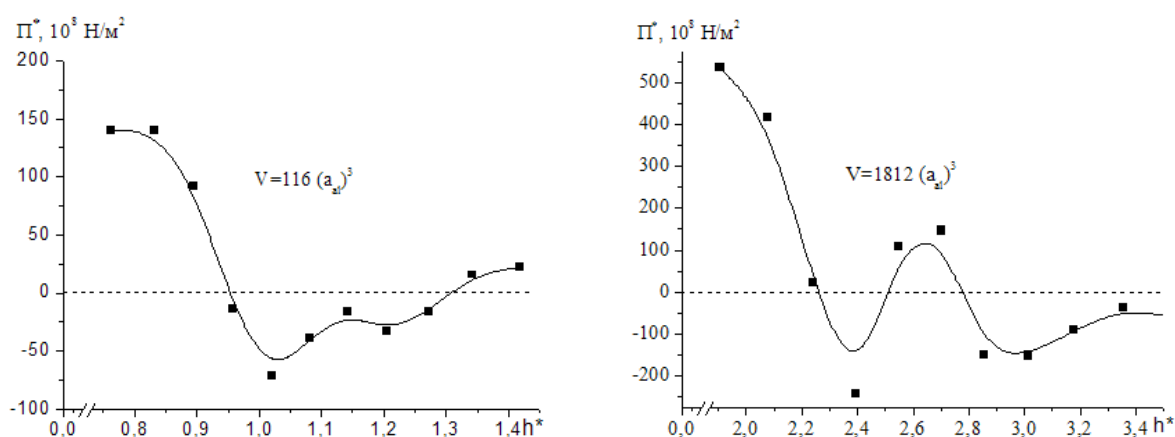


Рис. 5. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана $\tilde{\Pi}$, найденная по формуле (5), от величины эффективной средней толщины манжеты \bar{h} для систем соответствующих рис. 4.

Заключение

Заметим, что в ряде работ вводятся существенно упрощающие рассмотрения модели формы манжеты. Например, в [9] уравнение образующей мениска аппроксимировалось параболой, что позволяло существенно упростить определение поверхностного натяжения пленки и расклинивающего давления в ней. В то время как в работе [1] при моделировании формы перешейка между спекаемыми сферическими частицами форма профиля мениска манжеты описывалась уравнением окружности. Однако стоит заметить, что рост манжеты происходит и использованием вещества твердых частиц. Таким образом, в рамках этой модели применение метода термодинамической теории возмущений фактически становится невозможным.

К сожалению, для проверки и уточнения самой методики вычисления удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления для подобных систем необходимы экспериментальные данные в заданном диапазоне размеров, а также данные по параметрам межмолекулярного взаимодействия в таких системах. Например, для оценки значений ε_{sl} и a_{sl} мы использовали правило смещения Лоренца-Бертло: $\varepsilon_{sl} = \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_l}$, $a_{sl} = (a_s + a_l)/2$. Отметим, что в обзорах [10, 11] представлены только теоретические результаты, которые не сопоставляются и не апробированы экспериментальными данными и носят скорее фундаментальный характер.

При этом в [11] рассмотрены различные определения расклинивающего давления и их использование для включения расклинивающего давления в термодинамику фазовых равно-

весий, а также возникающее при этом термодинамическое определение толщины в тонкой пленки.

Необходимо также отметить, что к настоящему проблема экспериментального и теоретического исследования устойчивости многофазных наносистем далека от решения и сохраняет свою актуальность и остроту. Впервые в рамках ТТВ на основе определения равновесной формы манжеты декана между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия исследована избыточная свободная энергия такой системы.

Анализируя избыточную свободную энергию манжеты декана, расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия, мы пришли к выводу, что при увеличении размера твердых сферических частиц (уменьшении угла смачивания) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты имеет последовательные локальные экстремумы, число которых с увеличением объема манжеты может увеличиваться.

Далее с ростом средней толщины манжеты избыточная свободная энергия нелинейно увеличивается до некоторого предельного значения, соответствующего максимальному радиусу твердых частиц (или минимальному значению угла смачивания).

Выводы

На основе полученных зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования устойчивости манжеты декана, расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия было введено в рассмотрение «условное» расклинивающее давление. Было установлено, что при увеличении объема манжеты область размеров, в которой подобная система должна быть устойчива также смещается в область больших толщин.

Благодарности

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература

- [1] Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Влияние моделирования формы перешейка спекаемых сферических частиц на точность расчета роста перешейка. *Металлы*. **2005**. №1. С.34.
- [2] Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. Size dependence of the Surface tension and the Problem of Gibbs Thermodynamics extension to nanosystems. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2004**. Vol.239. P.113.
- [3] Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point. *Central European Journal of Physics*. **2005**. Vol.1. No.3. P.474.
- [4] Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов. В кн: Исследования в области поверхностных сил. *М.: Наука*. **1964**. С.17.
- [5] Сдобняков Н.Ю., Кульпин Д.А., Самсонов В.М., Зубков В.В., Базулев А.Н. Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела. *Известия РАН. Серия физическая*. **2009**. Т.73. №11. С.1652.
- [6] Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. **2004**. №2. С.73.
- [7] Schiff D. Computer experiments on liquid metals. *Physical Review*. **1969**. Vol.186. No.1. P.51.
- [8] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. *М.: Наука*. **1985**. 398с.
- [9] Иванов И.Б., Тошев Б.В. К термодинамике тонких жидких пленок конечной толщины. В кн.: Поверхностные явления в жидкостях. *Л.: ЛГУ*. **1975**. С.20.
- [10] Старов В.М., Чураев Н.В. Толщина и устойчивость пленок жидкости на неплоских поверхностях. *Коллоидный журнал*. **1978**. Т.40. №5. С.909.
- [11] Русанов А.И. Равновесные тонкие жидкие пленки. *Коллоидный журнал*. **2007**. Т.69. №1. С.43.