

УДК 539.6:621.926

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

И. И. ЗЛОТНИКОВ, П. А. ХИЛО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Ключевые слова: технологическая жидкость, молекулярные силы, диспергирование, диэлектрическая проницаемость.

Введение

В настоящее время тонкодисперсные порошки различной природы широко применяются в качестве наполнителей полимерных материалов, компонентов керамики, пигментов, катализаторов, сорбентов и др. Одним из наиболее распространенных способов получения высокодисперсных сред является механическое измельчение исходного сырья. Поэтому успешный поиск способов интенсификации процесса механического диспергирования материалов с одновременным уменьшением энергоёмкости этого процесса является важной и актуальной задачей.

Одним из наиболее перспективных направлений в совершенствовании процесса разрушения и диспергирования материалов является использование технологических жидкостей и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Жидкость, проникая в микротрещины, имеющиеся в материале, а также возникающие в твердом теле при воздействии рабочего инструмента, создает в них расклинивающее давление (эффект Ребиндера [1]), способствуя снижению усилия разрушения материала, что в итоге приводит к увеличению производительности и снижению энергозатратности процесса.

Технологическая жидкость, используемая при механическом разрушении твердого тела, должна обладать не только высокой смачивающей способностью (низкой поверхностной энергией), но и снижать силы молекулярного взаимодействия между образующимися при прорастании микротрещин поверхностями, способствуя тем самым снижению механической прочности материала.

Цель работы – на основе электромагнитной теории молекулярных сил проанализировать поведение технологической жидкости в микротрещине, образующейся при воздействии механических нагрузок на твердое тело, и использовать полученные результаты для прогнозирования перспективности использования конкретных жидкостей в процессах диспергирования.

О теории молекулярных сил

Наиболее общим способом расчета молекулярных сил взаимодействия двух твердых поверхностей является электромагнитная теория, развитая в [2], [3]. В данных работах было получено общее выражение для силы F , действующей на единицу площади каждого из двух конденсированных тел, которые разделены зазором шириной l , заполненным третьей средой.

Хотя формулы, приведенные в [2] и [3], сложны, современные методы вычислительной техники позволяют рассчитать силу F , если известны зависимости диэлек-

трических проницаемостей рассматриваемых веществ $\varepsilon_{1,2,3}(i\xi)$ от мнимой частоты. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(i\xi)$ связана с мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega)$ соотношением Крамерса–Кронига [2], [3]:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)\omega}{\omega^2 + \xi^2} d\omega. \quad (1)$$

Таким образом, функции $\varepsilon''(\omega)$ являются достаточно полными характеристиками твердых тел, которые определяют силу молекулярного притяжения между ними. Однако эти аналитические зависимости плохо известны для большинства материалов. Поэтому для прогнозирования взаимодействия между твердыми телами используют различные приближенные формулы.

Когда зазор между телами l мал по сравнению с длинами волн λ , характерными для спектров поглощения взаимодействующих тел (нет запаздывания электромагнитных волн), и температуры малы, т. е. выполняется условие $\frac{lkT}{\hbar c} \ll 1$, формула для силы взаимодействия согласно данной теории имеет вид [2]:

$$F(l) = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)]}{[\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)]} d\xi. \quad (2)$$

Как отмечалось выше, зависимости $\varepsilon''(\omega)$, а следовательно, и $\varepsilon_{1,2,3}(i\xi)$ плохо известны для большинства материалов, поэтому в различных исследованиях предлагаются различные приближенные формулы для расчета силы взаимодействия. Так, в монографии [4] были получены приближенные формулы для расчета ван-дер-ваальсовых сил, действующих между двумя телами, разделенными зазором l , заполненным жидкостью, в которых принимается во внимание поглощение только в области оптических частот (видимая, ультрафиолетовая и инфракрасная области спектра). С учетом изложенного была получена формула, удобная для практического применения [4]:

$$F(l) = \frac{\hbar}{16\pi l^3 \sqrt{2}} \frac{\omega_0(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30})(\varepsilon_{20} - \varepsilon_{30})}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})^{1/2} (\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})^{1/2} [(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})^{1/2} + (\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})^{1/2}]}, \quad (3)$$

где ω_0 – главная частота поглощения в спектрах всех трех диэлектриков; ε_{10} , ε_{20} – статические диэлектрические постоянные двух твердых тел, а ε_{30} – диэлектрическая постоянная пленки жидкости.

В той же монографии [4] рекомендуется при расчетах вместо статических значений диэлектрических постоянных использовать их значения в рассматриваемом оптическом диапазоне $\varepsilon = n^2$:

$$F(l) = \frac{\hbar}{16\pi l^3 \sqrt{2}} \frac{\omega_0(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} [(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}]},$$

где $n_{1,2,3}$ показатели преломления соответствующих диэлектриков на частоте ω_0 .

Ранее авторами данной статьи в [5] была предпринята попытка экспериментальной проверки пригодности данной формулы для прогнозирования перспективности использования различных жидкостей в качестве расклинивающих жидкостей, при-

меняемых при резке стекла. В таком случае оба взаимодействующих твердых тела одинаковы (стенки микротрещины, образующиеся в стекле под режущим инструментом) и формула (3) принимает простой вид:

$$F(l) = \frac{\hbar}{32\pi l^3 \sqrt{2}} \frac{\omega_0 (n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}, \quad (4)$$

где n_1 – показатель преломления стекла; n_3 – показатель преломления расклинивающей жидкости в области рассматриваемых частот поглощения. Из данной формулы следует, что при условии $n_1 = n_3$ сила взаимодействия образующихся при резке новых поверхностей стекла будет минимальна и жидкость обеспечит максимальный расклинивающий эффект.

Если сравнить известные коэффициенты преломления стекла, а также некоторых минералов и жидкостей, приведенные в табл. 1, то можно сделать вывод, что в качестве технологической жидкости для измельчения, например, стекла и кварца наиболее подходит глицерин.

Таблица 1

Значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 и показателя преломления n_D веществ при температуре 20 °С

Вещество	ϵ_0	n_D
Стекло листовое	4,9-5,8	1,47
Кварц плавленный	3,85	1,46
Вода	80,5	1,33
Глицерин	42,5	1,47
Этиленгликоль	37,7	1,43
Ацетон	20,8	1,36
Этиловый спирт	24,3	1,36
Парафин жидкий (фракция C ₁₀ -C ₁₃)	1,95	1,48
Керосин (фракция C ₁₂ -C ₁₅)	2,10	1,44
Бензол	2,28	1,50
Толуол	2,38	1,50

Однако из литературных источников известно, что глицерин не пригоден для этих целей, в то же время керосин хорошо зарекомендовал себя при резке стекла, хотя его показатель преломления ($n = 1,44$) значительно сильнее отличается от показателя преломления стекла [6]. Из вышеизложенного следует, что формула (4) является слишком приближенной, не отражает всех особенностей молекулярного взаимодействия, происходящего в узком зазоре между стеклянными поверхностями, заполненном технологической жидкостью, и требует дальнейшего уточнения.

Таким образом, была предпринята попытка более детального анализа поведения жидкости в узком зазоре и вывода более точных аналитических зависимостей, связывающих силу молекулярного взаимодействия поверхностей и их диэлектрические и оптические характеристики.

Анализ поведения жидкости в узком зазоре

Как отмечалось выше, спектры поглощения диэлектриков имеют вид полос, где наряду с широкими областями прозрачности существуют зоны поглощения. Если пренебречь имеющимся малым поглощением на участках прозрачности, а в полосе поглощения функцию $\epsilon''(\omega)$ аппроксимировать достаточно простой, но близкой к

реальной аналитической зависимостью, то по формуле Крамерса–Кронига (1) можно вычислить зависимость $\varepsilon(i\xi)$, по которой найти силу взаимодействия поверхностей. Физически обоснованным будет представление зависимости $\varepsilon''(\omega)$ в виде известной формулы Дебая:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau, \quad (5)$$

где ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость; ε_∞ – высокочастотный предел, к которому стремится действительная часть диэлектрической проницаемости с увеличением частоты; τ – время релаксации, которое связано с резонансной частотой ω_0 формулой $\tau = 1/\omega_0$. Изложенное выше иллюстрирует рис. 1.

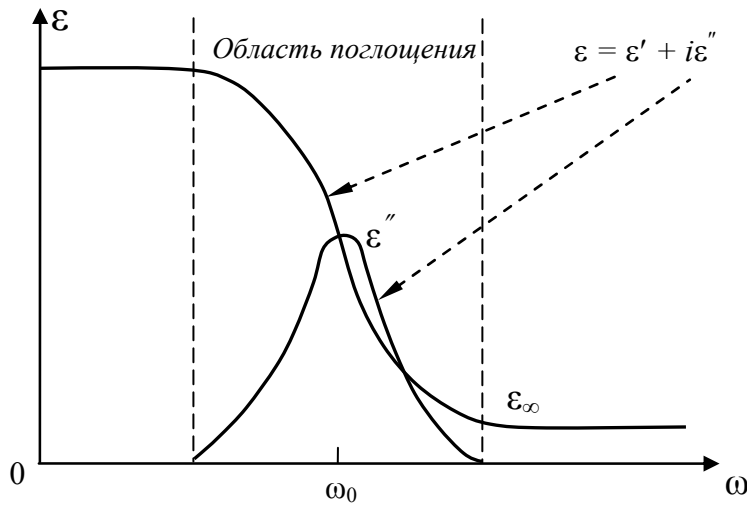


Рис. 1. Зависимость действительной ε' и мнимой частей ε'' комплексной диэлектрической проницаемости ε от частоты

Будем считать, что взаимодействующие тела имеют одну общую интенсивную полосу поглощения ω_0 . Обозначив для краткости $\varepsilon^* = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ и подставив выражение (5) в формулу (1), проведем интегрирование:

$$\begin{aligned} \varepsilon(i\xi) &= 1 + \frac{2\varepsilon^*}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\omega}{\omega^2 + \xi^2} = 1 + \frac{2\varepsilon^*}{\pi} \frac{\tau}{1 + \tau^2 \xi^2} \left(\int_0^\infty \frac{d\omega}{1 + \omega^2 \tau^2} - \int_0^\infty \frac{\xi^2 d\omega}{\omega^2 + \xi^2} \right) = \\ &= 1 + \frac{2\varepsilon^*}{\pi} \frac{\tau}{1 + \tau^2 \xi^2} \left(\frac{1}{\tau} \arctg \omega \tau \Big|_0^\infty - \xi \arctg \frac{\omega}{\xi} \Big|_0^\infty \right) = 1 + \frac{\varepsilon^*}{1 + \tau \xi}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если в спектрах взаимодействующих тел присутствует несколько полос сильного поглощения, то в полученной формуле их вклад будет суммироваться:

$$\varepsilon(i\xi) = \sum_n \left(1 + \frac{\varepsilon_n^*}{1 + \tau_n \xi} \right). \quad (7)$$

Подставив полученное выражение (6) в формулу (2), т. е. ограничившись предположением об одной полосе сильного поглощения, и учитывая, что при разрушении тела $\varepsilon_1(i\xi) = \varepsilon_2(i\xi)$, получаем:

$$F(l) = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)}{\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)} \right)^2 d\xi = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \frac{(\varepsilon_1^* - \varepsilon_3^*)^2}{2\tau} \frac{1}{\varepsilon_1^* + \varepsilon_3^* + 2}.$$

Возвращаясь к обозначению $\varepsilon^* = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ и $\tau = 1/\omega_0$, окончательно получаем:

$$F(l) = \frac{\hbar\omega_0}{16\pi^2 l^3} \frac{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30} + \varepsilon_{3\infty} - \varepsilon_{1\infty})^2}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30} - \varepsilon_{1\infty} - \varepsilon_{3\infty} + 2)}. \quad (8)$$

При проведении количественных вычислений вместо высокочастотного предела ε_∞ можно использовать квадрат оптического показателя преломления n^2 [4]:

$$F(l) = \frac{\hbar\omega_0}{16\pi^2 l^3} \frac{(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30} + n_3^2 - n_1^2)^2}{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30} - n_1^2 - n_3^2 + 2)}. \quad (9)$$

Сравнение формул (4) и (9) показывает, что сила взаимодействия двух поверхностей твердого тела, разделенных тонким слоем жидкости, в равной степени зависит как от соотношения между показателями преломления, так и от значений статических диэлектрических проницаемостей твердых тел и жидкости. Исходя из формулы (9), становится понятным, почему такие жидкости, как вода, глицерин (табл. 1) не пригодны в качестве технологических жидкостей для измельчения минеральных веществ. С другой стороны, из формулы (9) и данных табл. 1 следует, что для измельчения, например, стекла и кварца наименьшую силу притяжения, а соответственно и максимальный расклинивающий эффект обеспечивают углеводородные жидкости – керосин, жидкий парафин.

Для проверки полученных закономерностей были проведены эксперименты по диспергированию стекла с использованием различных жидкостей (вода, жидкий парафин, ацетон). Для измельчения образцов использовали лабораторную мельницу МЛ-1. В размольный стакан засыпали порошок стекла фракции 200–315 мкм, который смачивали выбранной жидкостью. С помощью набора сит определяли фракционный состав порошков после 5 мин помола. Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фракционный состав продуктов, мас. %

Фракция, мкм	Используемая технологическая жидкость			
	Без жидкости	Вода	Ацетон	Жидкий парафин
200–315	3	2	1	Следы
140–200	8	6	5	1
100–140	26	28	24	14
80–100	22	25	31	29
63–80	17	20	18	31
50–63	12	11	10	21
Менее 50	10	8	11	14

Как следует из представленных данных, использование жидкого парафина в качестве технологической жидкости позволяет интенсифицировать процесс диспергирования (значительно увеличить выход более мелких фракций).

Заключение

Таким образом, чтобы находящаяся в узком зазоре технологическая жидкость обеспечивала минимальную силу притяжения твердых поверхностей (в частности поверхности, растущей под обрабатывающим инструментом трещины при разрушении твердого тела), необходимо отсутствие взаимно перекрывающихся полос поглощения в спектрах твердого тела и жидкости, а при невозможности обеспечения этого условия ширина зоны перекрытия полос должна быть минимальной. Если имеется выраженное взаимное перекрытие полос, то сила взаимодействия зависит от соотношения между показателями преломления и значениями статических диэлектрических проницаемостей твердого тела и жидкости. Перспективными технологическими жидкостями, ускоряющими процесс разрушения и диспергирования минеральных веществ, являются жидкие парафины линейного строения.

Литература

1. Физическое металловедение / С. В. Грачев [и др.]. – Екатеринбург : УГТУ, 2001. – 534 с.
2. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 9. Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М. : Физматлит, 2004. – 496 с.
3. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 8. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Физматлит, 2005. – 651 с.
4. Израелашвили, Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы / Дж. Израелашвили. – М. : Науч. мир, 2011. – 457 с.
5. Хило, П. А. Учет молекулярного взаимодействия при разработке расклинивающих жидкостей для резки стекла / П. А. Хило, И. И. Злотников // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2011. – № 4. – С. 53–58.
6. Овчинникова, Е. И. Оптимальные параметры резки стекла твердосплавным роликом / Е. И. Овчинникова, В. А. Литвинов, Т. А. Хазова // Стекло и керамика. – 1984. – № 1. – С. 12–14.

Получено 28.02.2018 г.