

Член-корреспондент АН СССР В. Д. КУЗНЕЦОВ

МЕТОД ВЗАИМНОГО ШЛИФОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГИЙ

Возьмем два кристалла галогенидов щелочных металлов и будем шлифовать их друг о друга с присыпкой между ними какого-либо абразива. Это взаимное шлифование будем производить или при помощи какого-нибудь механизма или просто от руки. При этом шлифовании мы будем затрачивать некоторую энергию U , в результате которой произойдет убыль одного кристалла на объем V_1 , другого кристалла — на объем V_2 .

При взаимном шлифовании кристаллов громадная часть энергии переходит в теплоту. При шлифовании происходят многочисленные упругие деформации выступов, которые после соскакивания зацеплений переходят в теплоту. Но какая-то часть α — пусть очень малая, например порядка 10^{-6} — 10^{-7} — энергии U расходуется на диспергирование, т. е. на обращение кристаллов в порошок. При раздроблении кристалла в порошок поверхность увеличивается, часть внутренних частиц переходит на поверхность, причем при этом переходе возрастает пропорционально поверхности поверхностная энергия всей системы.

Сделаем самое простое предположение, что при взаимном шлифовании кристаллов энергия на диспергирование распределяется между ними поровну, т. е. по αU .

Так как кристаллы галогенидов щелочных металлов принадлежат к кубической системе и имеют плоскость спайности по граням куба (100), то можно предполагать, что все крупинки порошка будут иметь форму кубиков или прямоугольных параллелепипедов. Вообще говоря, эти крупинки порошка одного кристалла будут иметь различные размеры, но мы можем считать их одинаковыми со средним линейным размером b .

Сделаем второе допущение, что размеры крупинок двух кристаллов одинаковы.

Объем каждой крупинки равен

$$v = b^3.$$

Число крупинок в объеме V сошлифованного слоя равно

$$N = \frac{V}{b^3}.$$

Поверхность каждой крупинки

$$s = 6b^2.$$

Для образования каждой крупинки порошка требуется энергия

$$u = s\sigma = 6b^2\sigma,$$

где σ — удельная поверхностная энергия.

На образование всего порошка, т. е. на диспергирование кристалла, затрачивается энергия

$$\alpha U = Nu = \frac{V}{b^3} 6b^2\sigma = \frac{6}{b} \sigma V.$$

Обозначая через V_1 и V_2 объемы слоев, сошлифованных с первого и второго кристаллов, через σ_1 и σ_2 — их удельные поверхностные энергии, имеем

$$\alpha U = \frac{6}{b} \sigma_1 V_1 = \frac{6}{b} \sigma_2 V_2,$$

откуда

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}. \quad (1)$$

Если мы сделаем предположение, что энергия на диспергирование кристаллов распределяется между ними поровну, а линейные размеры крупинок пропорциональны постоянным кристаллическим решеток ($b_1 = na_1$, $b_2 = na_2$, где n — целое число), то получим

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{a_1}{a_2}. \quad (2)$$

Если энергия распределяется поровну, а крупинки имеют различные размеры ($b_1 = n_1 a_1$, $b_2 = n_2 a_2$, где n_1 и n_2 — различные целые числа), то

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{n_1 a_1}{n_2 a_2}. \quad (3)$$

Наконец, если энергия распределяется не поровну, а на долю первого красителя приходится $\alpha_1 U$, на долю второго $\alpha_2 U$, и частицы неодинаковы, то

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \frac{n_1 a_1}{n_2 a_2}. \quad (4)$$

Переходя из объемов сошлифованных слоев к массам и обозначая через α_1 и α_2 плотности кристаллов, вместо (1) получаем

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{V_1 d_1}{V_2 d_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{d_1}{d_2}. \quad (5)$$

Предположим, что мы нашли из опытов отношения

$$\frac{M_1}{M_2} = a, \quad \frac{M_2}{M_3} = b, \quad \frac{M_1}{M_3} = c;$$

тогда должно быть

$$\frac{M_1 M_2}{M_2 M_3} = ab = \frac{M_1}{M_3} = c, \quad (6)$$

т. е. отношение масс M_1/M_3 двух кристаллов можно определять непосредственно или через промежуточный третий кристалл.

Если одна из формул (1) — (6) будет справедлива для кристаллов, то будет ли она справедлива и для поликристаллов? Можно показать, что эти формулы должны быть справедливы и для поликристаллов, если в них кристаллиты расположены в хаотическом беспорядке. На этом доказательстве мы здесь не останавливаемся.

Нужно было экспериментально решить вопрос о том, какая из формул (1) — (6), полученных в разных предположениях, справедлива. Естественно было начать опыты со взаимным шлифованием кристаллов или поликристаллов галоидных солей щелочных металлов, так как только для них мы имеем теоретически вычисленные значения удельных поверхностных энергий σ .

Образцы отливались в стальную коническую изложницу из расплавленных солей NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr и KJ. Во избежание разложения солей нагревание производилось при температуре, на 10—20° превышающей температуру плавления данной соли. Оказалось, что образцы из NaCl были настолько гигроскопичны, что во время опыта они впитывали влагу и превращались у поверхности в NaJ·2H₂O. Они давали завышенное значение сошлифованной массы. Поэтому опыты с этой солью пришлось прекратить.

Взаимное шлифование производилось от руки с подсыпкой зеленого карборунда КЗ-100. Образцы взвешивались до шлифования и после шлифования. Опыты показали, что отношение масс сошлифованных слоев не зависит от времени шлифования, от частоты подсыпки абразива, от абсолютных значений сошлифованных масс и от характера движения одного кристалла относительно другого.

Мы начали опыты с проверки формулы (1). Большим затруднением при проверке явилось то, что нет определенных теоретически вычисленных значений σ . На основании предыдущих исследований со шлифованием галогенидов абразивными кругами и методом сверления^(1, 2) можно предполагать, что более близкими к действительности являются значения σ , вычисленные Борном и Штерном⁽³⁾, и почти совпадающие с ними значения, данные Я. И. Френкелем⁽⁴⁾. Мы остановились на значениях Борна и Штерна.

При взаимном шлифовании необходимо тщательно следить за тем, чтобы не откалывались крупные осколки, так как они сильно изменяют отношение масс, особенно если абсолютные значения масс малы.

В табл. 1 приведены примеры значений сошлифованных масс и их отношений.

Таблица 1

Абсолютные значения (в г) и отношения сошлифованных масс

$M(KJ) = 0,1880$	$M(KBr) = 0,1449$	$M(KJ)/M(KBr) = 1,30$
$M(NaBr) = 0,6173$	$M(NaCl) = 0,3387$	$M(NaBr)/M(NaCl) = 1,82$
$M(KJ) = 0,5412$	$M(NaCl) = 0,1922$	$M(KJ)/M(NaCl) = 2,82$
$M(KBr) = 0,7765$	$M(NaCl) = 0,3925$	$M(KBr)/M(NaCl) = 1,98$
$M(KJ) = 0,4788$	$M(KCl) = 0,2108$	$M(KJ)/M(KCl) = 1,45$
$M(NaBr) = 2,101$	$M(KBr) = 1,909$	$M(NaBr)/M(KBr) = 1,10$

Для плотностей кристаллов мы приняли следующие значения: NaCl 2,17, NaBr 3,20, KCl 1,99, KBr 2,76 и KJ 3,12 г·см⁻³. Из отношения масс сошлифованных слоев, пользуясь приведенными значениями плотностей, мы по формуле (1) вычисляли отношения объемов. За значения удельных поверхностных энергий мы приняли следующие величины: NaCl 150, NaBr 119, KCl 108, KBr 92, KJ 75 эрг·см⁻².

В табл. 2 приведены теоретические значения отношений и экспериментальные значения обратных отношений объемов.

Как видно из табл. 2, теоретические значения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

Вычисления по формуле (2) дали значительные расхождения между теорией и опытом. Из этого мы можем сделать заключение, что справедливо наше предположение о распределении

Теоретические и экспериментальные значения отношений
поверхностных энергий галогенидов

	NaCl		NaBr		KCl		KBr		KJ	
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
NaCl	—	—	0,793	0,787	0,720	0,727	0,613	0,640	0,500	0,508
NaBr	1,26	1,27	—	—	0,901	0,888	0,773	0,784	0,630	—
KCl	1,39	1,37	1,10	1,12	—	—	0,958	—	0,695	0,69
KBr	1,63	1,56	1,30	1,27	1,17	—	—	—	0,813	0,870
KJ	2,00	1,97	1,58	—	1,44	1,45	1,23	1,15	—	—

энергии на диспергирование поровну между кристаллами и о равенстве крупинок порошков обоих кристаллов.

Из табл. 2 можно сделать заключение, что справедлива формула (6), т. е. отношение сошлифованного объема V_1 (или массы) первого кристалла к объему V_2 второго кристалла, полученное непосредственно, равно произведению двух отношений: 1) объема V_1 первого кристалла к объему V_3 третьего кристалла и 2) объема V_3 третьего кристалла к объему V_2 второго кристалла:

$$\frac{V_1 V_3}{V_3 V_2} = ab = \frac{V_1}{V_2} = c.$$

Например:

1) $\text{NaCl} / \text{KCl} = 0,793$, $\text{KCl} / \text{NaBr} = 0,700$, $\text{NaCl} / \text{NaBr} = 0,793 \cdot 0,790 = 0,555$ вместо 0,550;

2) $\text{KJ} / \text{KCl} = 2,27$, $\text{KCl} / \text{NaCl} = 1,26$, $\text{KJ} / \text{NaCl} = 2,27 \cdot 1,26 = 2,86$ вместо 2,82*.

Сибирский физико-технический институт при
Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
7 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Д. Кузнецов, Н. А. Бессонов и Н. Ф. Пиченин, Журн. прикл. физ., 4, в. 3, 21 (1927). ² В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, 1, 1937, стр. 395—401 и 404—412. ³ M. Born u. O. Stern, Ber. d. Preuss. Akad., 48, 901 (1919). ⁴ Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 1924, стр. 185—210. ⁵ Л. А. Шрейнер, Твердость хрупких тел, 1949, стр. 112. ⁶ P. J. Holmquist, Geol. Fören. Stockholm. Forhandl., 23, N. 5, 281 (1911); 36, N. 6, 404 (1914).

* После того как метод взаимного шлифования для определения относительных значений удельных поверхностных энергий галогенидов щелочных металлов был разработан теоретически и были проведены вышеописанные опыты, я в книге Л. А. Шрейнера (⁵) встретил описание опытов Хольмквиста (⁶), который «брал два испытуемых кристалла с естественными или предварительно пришлифованными на агате плоскостями и между ними помещал густую водную суспензию абразива; образцы прижимались друг к другу и затем шлифовались в течение нескольких минут от руки». «Как показывают многочисленные опыты Хольмквиста, несмотря на большие колебания абсолютных значений сошлифованных объемов от опыта к опыту, отношение объемов сохраняло примерно постоянную величину даже при разных давлениях шлифования».

Мне не удалось прочитать работу Хольмквиста в подлиннике, но Л. А. Шрейнер приводит таблицу его результатов, которая дает очень пеструю картину. При сравнении со шкалой Мооса такие минералы, как тальк и гипс, флюорит и апатит, кварц и топаз, дают обратный ход твердости. Вероятно, здесь сказалось влияние воды. Конечно, в то время, когда проводились опыты Хольмквиста, нельзя было объяснить их результаты с точки зрения поверхностной энергии, так как только в 1919 г. появилась работа Борна и Штерна с вычислением σ . Вероятно, этим объясняется то, что опыты Хольмквиста как-то не обратили на себя внимание и в литературе по шлифованию не упоминались.