

УДК 536.77:532.11

## ЗАВИСИМОСТЬ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ ОТ ФОРМЫ МАНЖЕТЫ ЖИДКОСТИ МЕЖДУ ДВУМЯ СФЕРИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов, А.Н. Базулев  
Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый переулок, 35  
nsdobnyakov@mail.ru

**Аннотация:** На основе термодинамической теории возмущений проведены расчеты избыточной свободной энергии и расклинивающего давления манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами с учетом различных приближений для описания формы манжеты. Проанализирована стабильность манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

**Ключевые слова:** манжета, избыточная свободная энергия, расклинивающее давление.

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 (жидкофазное спекание порошков в металлокерамике и силикатной технологии, сцепление частиц между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий) [1]. В рамках термодинамической теории возмущений на основе определения равновесной формы манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими наночастицами исследована избыточная свободная энергия такой наносистемы с использованием следующего соотношения [2,3]:

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

где фаза 1 – жидкая манжета, фаза 2 – внешняя по отношению к системе среда, фазы 3, 4 – твердые сферические частицы (см. рис. 1). Здесь  $\Psi_c$  – 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 [4], в то время как взаимодействия в пленке декана задавалась потенциалом Леннард-Джонса. Методика определения параметров потенциала Леннард-Джонса подробно изложена в [5].

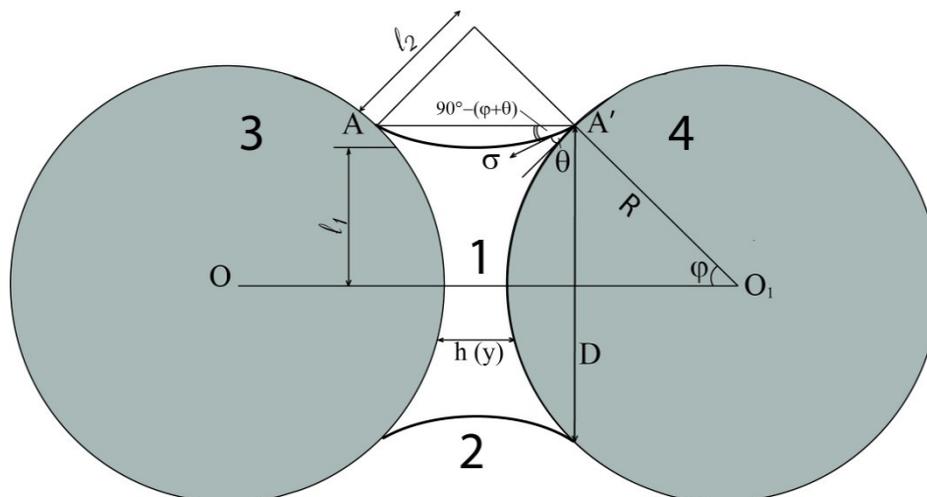


Рис. 1. К рассмотрению зависимости избыточной свободной энергии жидкостной манжеты, расположенной между двумя твёрдыми сферическими частицами ( $\theta$  - краевой угол смачивания,  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе жидкость-газ)

Одной из проблем рассматриваемой модели является выбор поверхности манжеты между двумя частицами. В качестве таких поверхностей нами было рассмотрено два случая: 1. в качестве профиля выбирается дуга окружности  $AA'$ , задаваемая уравнением  $y = y_c - \sqrt{\rho^2 - x^2}$ , где параметры  $y_c$  - центр окружности,  $\rho$  - радиус окружности. Модельная поверхность получается вращением дуги  $AA'$  вокруг оси  $Ox$ . 2. Профилем является дуга  $AA'$ , являющейся цепной линией и задающейся уравнением  $y = A \operatorname{ch}(Bx)$ . В результате вращения дуги  $AA'$  вокруг оси  $Ox$  получается поверхность, называемая катеноидом. Параметры данных кривых должны определяться как функции радиуса частиц  $R$ , углов  $\varphi$  и  $\theta$ , а также расстояние между центрами частиц  $L$ , которое мы определим в единицах радиуса частиц  $L = \lambda R$ . Из геометрических соображений, можно составить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} y(x_0) = R \sin(\varphi), \\ \frac{dy}{dx}(x_0) = \operatorname{ctg}(\varphi + \theta). \end{cases} \quad (1)$$

Подставляя в (1) уравнение дуги окружности или дуги цепной линии можно получить выражения для параметров  $y_c(R, \varphi, \theta, \lambda)$ ,  $\rho(R, \varphi, \theta, \lambda)$  для окружности, или  $A(R, \varphi, \theta, \lambda)$ ,  $B(R, \varphi, \theta, \lambda)$  для цепной линии. Данные параметры будут иметь следующий вид:

$$\begin{cases} y_c(R, \varphi, \theta, \lambda) = Y(\varphi, \theta, \lambda)R, \\ \rho(R, \varphi, \theta, \lambda) = HR \sec(\varphi); \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} A(R, \varphi, \theta, \lambda) = a(\varphi, \theta, \lambda)R, \\ B(R, \varphi, \theta, \lambda) = \frac{b(R, \varphi, \theta, \lambda)}{R}. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь и далее коэффициент  $H$  определяется из соотношения  $x_0 = (\lambda/2 - \cos(\varphi))R = HR$ . Видно, что коэффициенты в уравнениях (2), (3) являются функциями вида  $F(R, \varphi, \theta, \lambda) = f(R)w(\varphi, \theta, \lambda)$ . Выпишем явный вид функций вида  $w(\varphi, \theta, \lambda)$  уравнений (2), (3) (ограничимся случаем полного смачивания  $\theta = 0$ ):

$$Y(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) + H(\varphi, \lambda) \operatorname{tg}(\varphi) \quad (4)$$

$$a = \frac{\sin(\varphi)}{ch(H(\varphi, \lambda)b)}, \quad b = \frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} \left( 1 + \operatorname{cth} \left( \frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} H(\varphi, \lambda) \right) \left( \frac{\frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} H(\varphi, \lambda)}{sh^2 \left( \frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} H(\varphi, \lambda) \right)} + 1 \right)^{-1} \right) \quad (5)$$

Зная параметры (2), (3) объем манжеты можно вычислить по формуле:

$$V = \pi \int_{-x_0}^{x_0} y^2(x) dx - 2\pi R^3 \left( 2 \sin^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right). \quad (6)$$

Соответственно выражение (6) для дуги окружности и цепной линии принимают вид:

1.  $V_{neck} = 2\pi R^3 W(\varphi, \lambda)$ , где функция  $W(\varphi, \lambda)$  имеет вид

$$W(\varphi, \lambda) = Y^2 H + H^3 \left( \sec^2(\varphi) - \frac{1}{3} \right) - Y H^2 \sec^2(\varphi) \left( \operatorname{tg}(\varphi) + \left( \frac{\pi}{2} - \varphi \right) \sec^2(\varphi) \right) - 2 \sin^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) + \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)).$$

Следует отметить, что при  $\lambda = 2$  данное выражение существенно упрощается

$$W(\varphi) = (\sec(\varphi) - 1)^2 \left( 1 - \left( \frac{\pi}{2} - \varphi \right) \operatorname{tg}(\varphi) \right).$$

2.  $V_{neck} = \pi R^3 W(\varphi, \lambda)$ , где функция  $W(\varphi, \lambda)$  имеет вид

$$W(\varphi, \lambda) = \frac{a^2}{2} \left( H(\varphi, \lambda) + \frac{1}{b} sh(2bH(\varphi, \lambda)) \right) - 2 \left( 2 \sin^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right).$$

Нами в рамках данной работы исследовались размерные эффекты, связанные изменением размера твердых сферических частиц при условии постоянства объема манжеты жидкости, наличием линейных эффектов мы пренебрегали, предполагая наличие точечного контакта между твердыми частицами и жидкостной манжетой в направлении угла  $\varphi$ . Анализируя рис. 2-3 приходим к выводу, что при увеличении размера твердых сферических частиц (уменьшении угла  $\varphi$ ) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты нелинейно увеличивается до некоторого предельного значения соответствующего максимальному радиусу твердых частиц (или минимальному значению угла  $\varphi$ ).

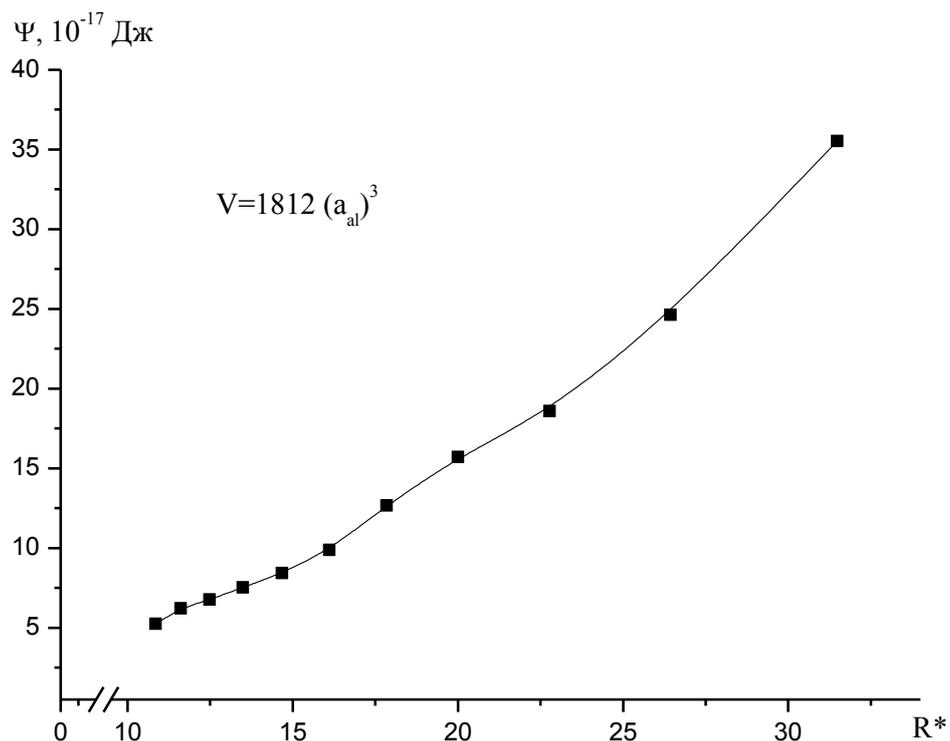


Рис. 2. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана (приближение формы - сфера), расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях  $R^* = R/\alpha$  и угла  $\varphi$

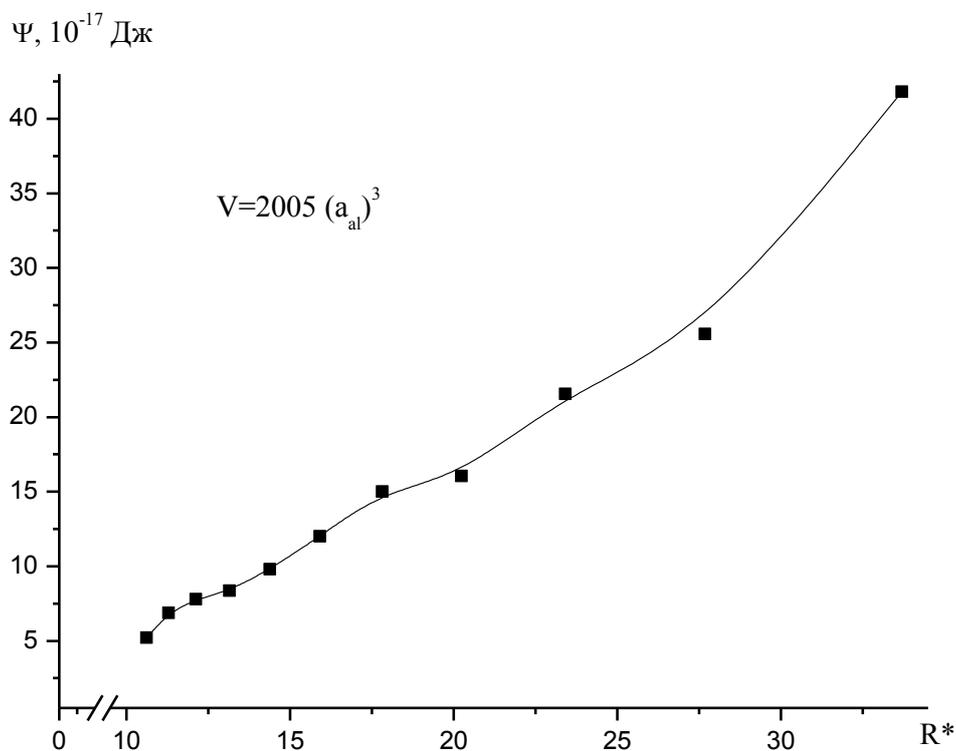


Рис. 3. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана (приближение формы - катеноид), расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях  $R^* = R/\alpha$  и угла  $\varphi$

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

$$\Pi^*(\bar{h}) = -\partial(\Psi / S_c) / \partial \bar{h}, \quad (7)$$

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

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

здесь  $y$  - вертикальная координата.

На рис. 4-5 представлены зависимости изотерм «условного» расклинивающего давления манжеты расплава  $\Pi^*$  от величины приведено средней толщины манжеты  $h^* = \bar{h} / a$ . Используя критерий устойчивости для манжеты

$$\partial \Pi^*(\bar{h}) / \partial \bar{h} < 0 \quad (8)$$

можно установить область размеров, в которой подобная система должна быть устойчива.

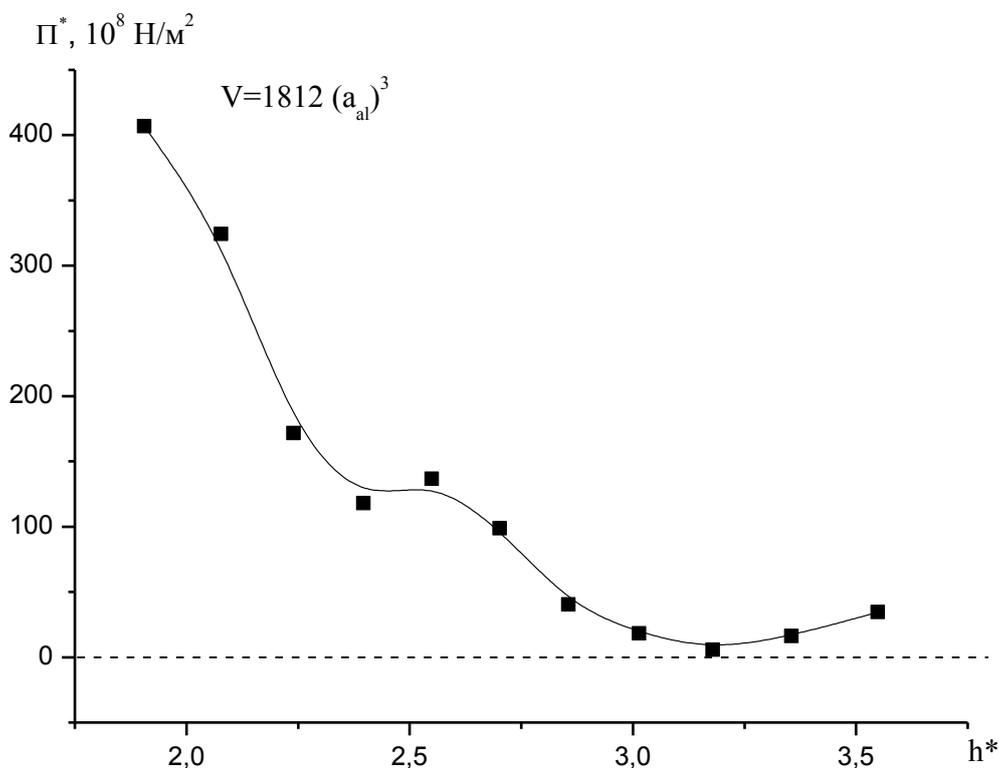


Рис. 4. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана (приближение формы - сфера), от величины эффективной средней толщины манжеты для системы соответствующей рис. 2

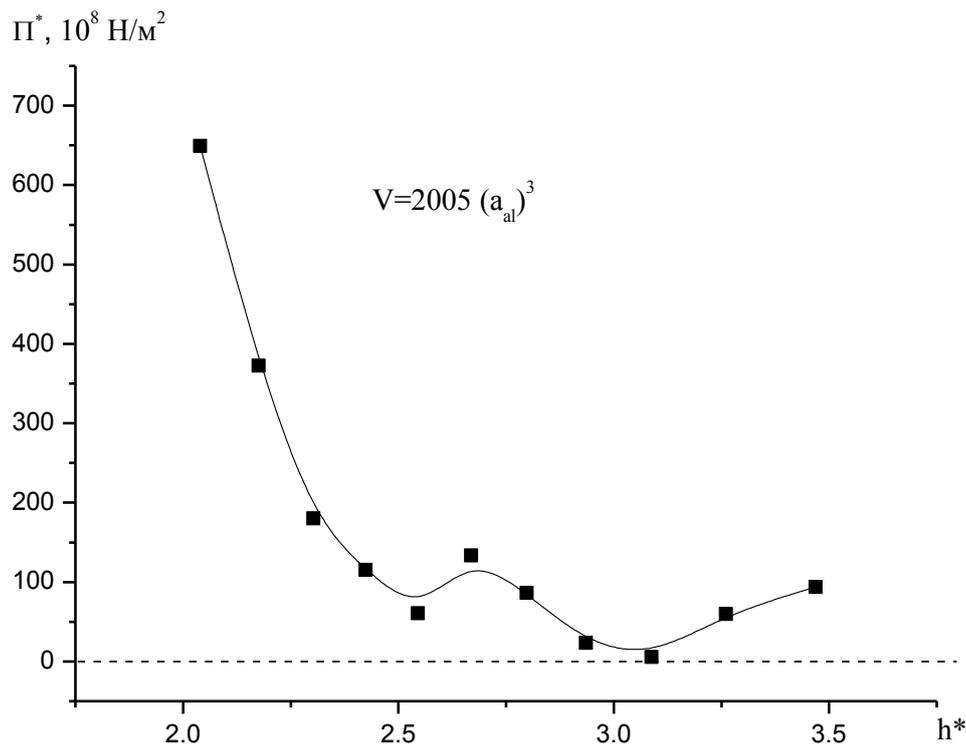


Рис. 5. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана (приближение формы - катеноид), от величины эффективной средней толщины манжеты для системы соответствующей рис. 3

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и гранта РФФИ (проект № 12-03-31593).

### Библиографический список:

1. **Степанов, Ю.Н.** Влияние моделирования формы перешейка спекаемых сферических частиц на точность расчета роста перешейка / Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов // *Металлы*. – 2005. – № 1. – С. 34-36.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование проблемы термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 196-202.
3. **Сдобняков, Н.Ю.** О проблеме термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин и др. // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т. 25. – № 7. – С. 29-34.
4. **Schiff, D.** Computer experiments on liquid metals / D. Schiff // *Physical Review*. – 1969. – V. 186. – № 1. – P. 151-154.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов и др. // *Известия РАН, Серия физическая*. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1198-1202.