

01;05

К вопросу турбулизации вязкокристаллической фазы

© С.О. Гладков

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
117977 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 13 октября 1997 г. В окончательной редакции 24 декабря 1999 г.)

Найдена зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы от физических параметров системы (температуры, плотности и скорости звука в веществе). С помощью обобщенного уравнения Фоккера–Планка вычислена функция распределения этих частиц по размерам. Доказано, что в реальных физических случаях полученная бинарная функция распределения может описать большое количество экспериментальных результатов. Строго аналитически показано, что в условиях сдвигового воздействия на вязкокристаллическую структуру образуется мелкодисперсная фаза (порошок). Показано, что вид функции распределения не зависит от внешнего воздействия и является инвариантным как в условиях седиментации, так и в условиях действия перепада давлений.

Интерес к проблеме изучения свойств мелкодисперсных порошков не случаен. Он вызван прежде всего тем, что очень многие технологические разработки напрямую связаны с порошковой технологией и возникающие здесь чисто технические задачи имеют непосредственное отношение в плане практического использования теоретических результатов. Именно в этой связи рассматриваемая ниже задача имеет непосредственное отношение к порошковой технологии, поскольку дает физически обоснованное объяснение ряду технологических операций и позволяет прогнозировать оптимальные пути получения наиболее качественного мелкодисперсного порошка.

Рассмотрим следующую задачу. Имеется вязкокристаллическая фаза, в которой вязкая жидкость занимает примерно 85–95%, а кристаллическая — 5–15%. Такая субстанция подвергается механическому сдвиговому воздействию очень тонкого (порядка 10^{-4} – 10^{-6} см) поверхностного слоя δ (рис. 1). После сдвига этот тонкий слой сбрасывается в область термостата и превращается в порошок. При этом сразу же возникает первый вопрос о том, каким образом и благодаря каким силам образуется такая мелкодисперсная среда. Чтобы ответить на этот вопрос, представим себе такую картину (рис. 2, а). Пусть тонкий слой вязкокристаллической структуры длиной Δx опускается в термостат. В силу того что в термостате имеют место флуктуации температуры δT , каждая локальная часть этой структуры подвергается воздействию своей собственной, отличной от других температуры $T + \delta T(x)$. Причем характерная область изменения x соответствует некоторому очень малому размеру R порядка δ . Как следует из рис. 2, б, сосулькообразные ответвления, образующиеся в результате действия силы тяжести, начинают неравномерно "промерзать" от нижнего конца. Процесс остывания при этом отнюдь не связан с процессом теплопроводности (речь идет о слишком малых временах!), а обязан переносу данной локальной температуры фононами на расстояние порядка R . Это время есть $\tau = R/c_s$, где c_s — скорость звука в твердой фазе (если речь идет о полипропилене, то это скорость звука в нем, а если,

например, о металле, то c_s — скорость звука в металле). Остывшая таким образом за время порядка τ верхняя часть сосульки начинает "тянуть" за собой пока еще жидкую среду, в результате чего появляется гантелеобразная перемычка, которая разрывается. В результате возникает целый поток таких мелкодисперсных частиц с некоторым характерным линейным размером R .

Для того чтобы представленную картину описать математическим языком, нам следует начать решение с выяснения вида функции распределения этих частичек порошкообразной фазы от размера R . Для упрощения вычислений будем предполагать, что все частички сферические. Общность рассуждений при этом, как будет следовать из дальнейшего, не пострадает.

В начальный момент времени частичек не было. Последнее означает, что функция распределения при $t = 0$ (t — время) была равна нулю. Это важное условие говорит нам о том, что никакой равновесной (или квазиравновесной) функции распределения не существовало. Она начала формироваться только на временах порядка τ , когда фононы осуществили термостатирование. Такая ситуация, при которой фононы не успевают взаимодействовать друг с другом, а "проскакивают" от одной границы до другой, называется, как известно [1], кнудсеновской. Это было бы действительно так, если

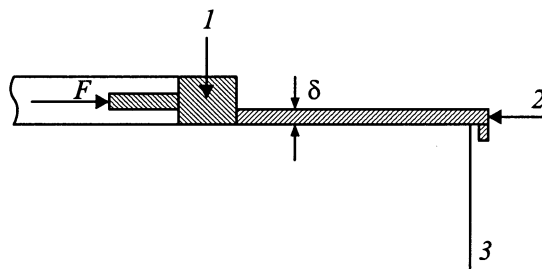


Рис. 1. Схема технологического процесса получения мелкодисперсного порошка: V_n — скорость сдвиговой деформации, δ — толщина снимаемого слоя, 1 — условное изображение сдвигового напряжения, 2 — вязкокристаллическое вещество, 3 — термостат.

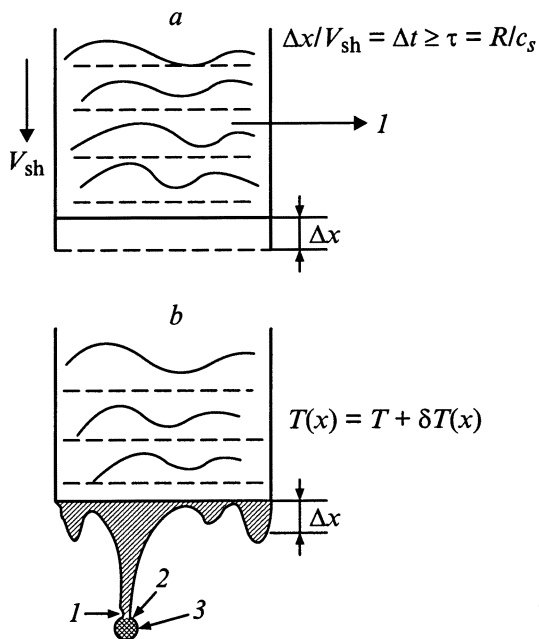


Рис. 2. *a* — схема физического процесса зарождения мелкодисперсного порошка: Δx — очень малое перемещение вязкокристаллической фазы (1), соответствующее времени τ_0 ($\tau_0 = \Delta x/c_s$); R — радиус образовавшейся кристаллической структуры; *b* — начало зарождения "сосулькообразной" субстанции: 1 — перемычка, 2 — кристаллит, 3 — мелкодисперсная фаза.

бы все сформировавшиеся частички дисперсной фазы были примерно одинаковыми по размерам. В реальности же получаемая дисперсная фаза сильно неоднородна и помимо одного сорта частичек содержит и другие, большего размера. Это говорит о том, что помимо кнудсеновского механизма необходимо учесть и реальный процесс взаимодействия фононов друг с другом, что с формальной точки зрения заключается в замене времени τ на τ^* , где $1/\tau^* = \tau_0^{-1} + \tau_1^{-1}$. Мы переобозначили время τ на τ_0 . Что касается времени τ_1 , то оно может быть представлено в виде

$$1/\tau_1 = \lambda R^3, \tag{1}$$

где λ зависит от температуры T окружающей среды.¹

¹ Следует подчеркнуть, что баллистический процесс "проскакивания" фонона от одной границы до другой носит на самом деле n -кратный характер: фононы, сталкиваясь с границей, отдают ей часть своей энергии, а затем, отразившись от нее и долетев до другой границы, отдают еще какую-то часть энергии, и, таким образом, процесс повторяется n раз до тех пор, пока в процессе нужного количества столкновений фононы не термализуются и не приобретут среднюю кинетическую энергию, равную температуре окружающей среды. Такие фононы будут представлять собой не что иное, как термостат. При увеличении размера R частицы мелкодисперсной фазы начинает "включаться" и механизм межфононных столкновений, который, вообще говоря, при вполне определенном критическом размере R_{cr} частицы становится конкурирующим с механизмом τ_0 (условие $\tau_1 \gg \tau_0$ будет нарушаться). В этом случае и будет "работать" формула $1/\tau^* = 1/\tau_0 + 1/\tau_1$, приведенная в тексте.

Эта функция легко определяется по конкретному механизму взаимодействия фононов друг с другом (см., например, [2]). Здесь следует особо обратить внимание на один очень важный момент. Дело в том, что в "обычном" кристаллическом веществе время τ_1 пропорционально отношению N/V , где N — число атомов в решетке кристалла, V — объем кристалла. Поэтому применительно к нашему случаю сильно неравновесного состояния следует сделать предположение (пока что чисто гипотетическое) о том, что сердцевина формирующейся частицы мелкодисперсной фазы содержит фиксированное число атомов (уже кристаллической структуры!), благодаря чему мы имеем право ввести в рассмотрение газ фононов. Объем же есть тот параметр, который флуктуирует. Именно последнее и учтено в формуле (1). Как увидим далее, данное предположение позволяет получить точное выражение для функции распределения, учитывающее реальный разброс частиц дисперсной фазы по размерам. Забегая несколько вперед, отметим только, что получающаяся в результате решения обобщенного уравнения Фоккера–Планка функция распределения имеет два максимума.

Итак, за времена τ^* средний размер области может вырасти до некоторого критического размера, дальше которого частицы не растут. Последнее может быть описано макроскопическим уравнением вида:

$$dR/dt = \gamma R(\langle R^2 \rangle - R^2), \tag{2}$$

где γ — некоторый параметр (о нем поговорим чуть ниже), $\langle R \rangle$ — предельный (максимальный) радиус частиц.

Вычисление функции распределения

Кинетическое уравнение, учитывающее воздействие либо гравитационных сил (сил тяжести), либо внешних перепадов давлений, для нашей конкретной задачи должно быть представлено в следующем наиболее общем виде:

$$\partial f / \partial t + (dR/dt) \partial f / \partial R + \mathbf{F} \partial f / \partial \mathbf{p} = L_p \{ f \} + f / \tau^*, \tag{3}$$

где $f = f(R, \mathbf{p}, t)$ — искомая функция распределения; \mathbf{F} — внешняя сила, действующая на частицы.

В случае седиментации (движение в поле тяжести)

$$\mathbf{F} = m\mathbf{g} - 6\pi\eta R\mathbf{u}, \tag{4}$$

а в случае, когда движение обусловлено перепадом давлений,

$$\mathbf{F} = (P_1 - P_2)\pi R^2 \mathbf{n}, \tag{5}$$

где \mathbf{n} — нормаль к поверхности сферической частицы; $\mathbf{p} = m\mathbf{u}$ — импульс частицы; m — масса частицы, которая равна ρv , где ρ — плотность структуры, $v = 4\pi R^3/3$ — объем.

Оператор $L_p \{ f \}$ описывает распределение частиц по скоростям (см., например, [3,4]). Он имеет вид, характерный для уравнения Фоккера–Планка,

$$L_p \{ f \} = \partial(D\partial f / \partial \mathbf{p} + k\mathbf{p}f) / \partial \mathbf{p}, \tag{6}$$

где k и D — некоторые коэффициенты.

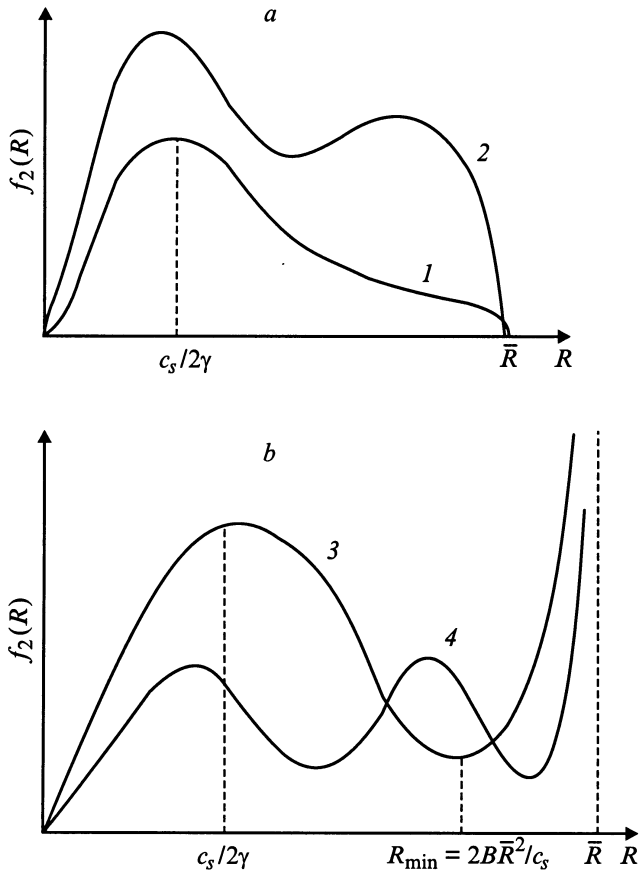


Рис. 3. *a* — функция распределения частиц дисперсной фазы в случае, когда $B < [c_s + \lambda \langle R \rangle^4] / \langle R \rangle$: 1 — максимум при $R_{1\max} = \langle R \rangle (1 - \varepsilon)$, где $\varepsilon = 0.25 + b/4(1 - a)$, $B < 0$, $a < 0$; 2 — $B < 0$, $b \ll 1$, $a < 0$, $R_{1\max} = 4\langle R \rangle b^{1/2}/3$, $R_{2\min} = \langle R \rangle (1 - \varepsilon)$, $R_{3\min} = 3\langle R \rangle/4$; *b* — функция распределения при $B > [c_s + \lambda \langle R \rangle^4] / \langle R \rangle$: 3 — $B > 0$, $a > 0$, $b \ll 1$, $R_{1\max} + 4\langle R \rangle b^{1/2}/3$, $R_{2\min} = \langle R \rangle (1 - \varepsilon)$; 4 — $B > 0$, уравнение (9) имеет 4 действительных корня. В этом случае аналитическое решение найти невозможно, поэтому на рисунке представлена схематическая зависимость функции распределения от радиуса.

Решение уравнения (3) следует искать только для случая $\partial f / \partial t = 0$. Дело в том, что, когда речь идет о временах меньших τ , классическое рассмотрение еще не годится и следует рассматривать чисто квантовую задачу. Когда же речь заходит о временах порядка τ , то функция распределения пылинок уже сформировалась и следует найти решение только в стационарном случае. Положим в этой связи, что $f = f_1\{\mathbf{u}\}f_2\{R\}$, тогда после разделения переменных получаем

$$\begin{aligned} & \left[(\partial f_2 / \partial R) \gamma R (\langle R^2 \rangle - R^2) f_2^{-1} - 1/\tau^* \right] \\ & = f_1^{-1} [L_p\{f_1\} - \mathbf{F} \partial f_1 / \partial \mathbf{p}]. \quad (7) \end{aligned}$$

Уравнение (7) имеет решение, если обе величины слева и справа равны некоторому постоянному числу — B . В результате несложных выкладок, учитывающих

соотношение $1/\tau^* = \tau_0^{-1} + \tau_1^{-1}$, где времена τ_0 и τ_1 определены выше, находим искомую функцию распределения дисперсной фазы по размерам

$$\begin{aligned} f_2\{R\} &= AR^{-B/\gamma} (\langle R \rangle + R)^\mu (\langle R \rangle - R)^\nu \\ &\times \exp\{-(c_s/\gamma R) - (\lambda R/\beta)\}, \quad (8) \end{aligned}$$

где A — нормировочная постоянная, которая находится из условия постоянства массы вещества $\int f_2\{R\} dR = M$ (M — полная масса одного снимаемого слоя); $\mu = (c_s + \lambda \langle R \rangle^4) / 2\gamma \langle R \rangle + B/2\gamma$; $\nu = -\mu$.

Графическая зависимость $f_2\{R\}$ в различных практически интересных случаях показана на рис. 3. Экстремумы функции $f_2\{R\}$ находятся с помощью алгебраического уравнения четвертого порядка

$$x^4 + ax^3 + ax^2 - ax + b = 0, \quad (9)$$

где

$$x = R/\langle R \rangle, \quad a = B/\lambda \langle R \rangle^3, \quad b = c_s/\lambda \langle R \rangle^4.$$

При этом возможны два случая: 1) $B < 0$ ($a < 0$), тогда функция распределения имеет либо один максимум, либо два максимума и один минимум (рис. 3, *a*); 2) $B > 0$ ($a > 0$), тогда функция распределения имеет либо один максимум и один минимум, либо два максимума и два минимума (рис. 3, *b*). Надо заметить, что в обоих этих случаях функция распределения описывает вполне реальную конкретную физическую ситуацию, которая задается чисто технологическим процессом изготовления порошка.

Несколько слов следует сказать о постоянной γ , фигурирующей в уравнении (1). Процесс формирования кристаллической структуры, как известно (см., например, [5]), является сильно неравновесным. Кристаллизация при этом с формальной точки зрения осуществляется на игре двух температурных параметров: температуры термостата T и температуры кристаллизации T_{cr} . В данном случае, поскольку обе температуры близки друг к другу, коэффициент γ , характеризующий скорость роста зародыша, зависит от их разности. Скорость этого роста может быть связана только с вязкостью системы. Как известно [6,7], она описывается зависимостью

$$\eta = \eta_0 \exp(+\Delta/k_B(T - T_{cr})), \quad (10)$$

где Δ — энергетическая щель, η_0 — вязкость при $T = \infty$.

Скорость формирования зародыша (налипание на основную кристаллическую структуру гидродинамического вязкого неравновесного потока) должна быть обратно пропорциональна η . Единственная такая комбинация имеет вид

$$\gamma = u_0^2/\nu, \quad (11)$$

где кинематическая вязкость ν связана с динамической вязкостью обычным соотношением $\eta = \nu\rho$, ρ — плотность.

Скорость u_0 определяется двумя параметрами: обменным взаимодействием J_{ex} и средним межатомным расстоянием $\langle a \rangle$, т.е.

$$u_0 = J_{\text{ex}} \langle a \rangle / \hbar, \quad (12)$$

\hbar — постоянная Планка.

Следовательно, для искомой скорости роста микроскопического зародыша получаем формулу

$$\gamma = (J_{\text{ex}} \langle a \rangle / \hbar)^2 / \nu. \quad (13)$$

Данное выражение вполне соответствует реальности, поскольку включает в себя все основные физические параметры микроскопического и макроскопического описания процесса роста.

Влияние высокочастотного электрического поля на процесс формирования мелкодисперсной структуры

При воздействии на расплавленный материал внешнего переменного электрического поля, частота которого удовлетворяет неравенству

$$\omega \gg K, \quad (14)$$

где K — скорость химической реакции, определяющей обменное взаимодействие, имеет место эффект уменьшения обменного интеграла, который начинает проявляться в процессе кристаллизации (см., например, [8,9]). Последнее связано с тем, что обменная связь формируется благодаря перекрытию волновых функций электронов соседних атомов. Поскольку электроны весьма сильно взаимодействуют с переменным электрическим полем, то, как следствие этого, обменная энергия становится зависящей от частоты. Важно отметить, что диапазон частот, при которых это происходит, весьма ограничен, и здесь надо помнить, что только определенные частоты осциллирующего электрического поля будут влиять на обменную энергию. С физической точки зрения условие (14) указывает лишь на то, что за период электрического поля химическая реакция не успевает осуществиться, а значит, обменная связь ослабевает.

Если поле начнет действовать с момента, когда вся субстанция представляет собой вязкокристаллическую структуру, то оно должно действовать до конца процесса кристаллизации. Только в этом случае следует ожидать достижения описанного выше эффекта: частицы мелкодисперсной фазы будут становиться еще меньше (обменная связь ослабевает), а сам их конгломерат в целом должен стать более однородным.

Как следует из полученных выше формул, качество однородности структуры может быть достигнуто, например, следующими путями: 1) для измельчения следует выбирать такие вещества, в которых скорость звука

наименьшая; 2) времена релаксации τ_1 максимальные; 3) температура плавления (кристаллизации) наибольшая; 4) частота прикладываемого переменного электрического поля должна быть такой, чтобы обменное взаимодействие еще не сработало [8,9]. Эта частота определяется условием, что электронные связи не успевают образоваться, т.е. частота поля ω должна быть больше K , где K — скорость химической реакции.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 96-03-03237.

Список литературы

- [1] Займан Д. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1982.
- [2] Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980.
- [3] Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987.
- [4] Gladkov S.O. // Phys. Rep. 1989. Vol. 182. N 4, 5. P. 211–365.
- [5] Frenkel J. // Z. Phys. 1924. Vol. 26. P. 117–123.
- [6] Fogel H. // Z. Phys. 1921. Vol. 22. P. 645–646.
- [7] Fulcher G.S. // J. Amer. Ceram. Soc. 1925. Vol. 8. P. 339–341.
- [8] Gladkov S.O. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 174. N 6. P. 636–640.
- [9] Gladkov S.O. // Phys. Lett. A 1992. Vol. 163. N 5. P. 460–464.