

УДК 532.632

ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ДВИЖУЩУЮ СИЛУ РАСТЕКАНИЯ КАПЕЛЬ ПО ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

И.Е. Новиков, А.Р. Новосёлов

Тверской государственной университет,
кафедра общей физики

Результаты оценок линейного натяжения периметра смачивания методом термодинамической теории возмущений использованы для теоретического исследования его влияния на растекание капель жидкости по твердой поверхности. Показано, что линейное натяжение может давать заметный вклад в движущую силу растекания сферических и цилиндрических микрокапель.

Под растеканием понимается самопроизвольный процесс течения жидкости по твердой поверхности, который происходит за счет уменьшения избыточной свободной энергии системы. При ограниченном смачивании происходит постепенное изменение краевых углов от некоторого начального значения (при соприкосновении жидкости с твердым телом) до конечного значения, которое в пределе приближается к равновесному краевому углу θ . Краевые углы θ_δ , зависящие от времени t контакта твердого тела с жидкостью, называются динамическими краевыми углами. Скорость растекания (или скорость смачивания) в таких системах можно характеризовать производной $(d\theta_\delta/dt)$. Скорость растекания зависит от соотношения движущих сил и сил сопротивления.

Движущие силы определяются теми составляющими свободной энергии системы, которые уменьшаются при смачивании. Движущую силу растекания, возникшую вследствие уменьшения свободной поверхностной энергии, можно найти, пользуясь силовой трактовкой поверхностного натяжения [1]. В случае макроскопической капли жидкости, растекающейся по гладкой однородной твердой поверхности, движущая сила растекания F (сила, действующая на единицу длины периметра смачивания вдоль поверхности) равна:

$$F = (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) - \sigma \cdot \cos \theta_0,$$

или

$$F = \sigma \cdot (m - \cos \theta_0), \quad (1)$$

где σ , σ_{sv} и σ_{sl} – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ, твердое тело–газ и твердое тело–жидкость соответственно, $m = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl})/\sigma$.

Для микрокапель заметное влияние на движущую силу растекания может оказывать избыточная свободная энергия линии трехфазного контакта κ , возникающего на периметре смачивания (линейное натяжение). Для оценки κ рассмотрим систему, в которой жидкость l заполняет внутреннюю часть двугранного угла θ на плоской твердой поверхности s в окружении пара v . Линейная плотность избыточной свободной энергии κ определяется соотношением

$$\kappa = \lim_{R \rightarrow \infty} \left[\Psi - R(\sigma_{sl} + \sigma_{sv} + \sigma) \right],$$

где Ψ – избыточная свободная энергия части системы, заключенной внутри цилиндра радиуса R , соосного с линией контакта; σ – удельные свободные энергии соответствующих межфазных поверхностей.

Такое определение линейной плотности свободной энергии трёхфазного контакта соответствует предложенному Гиббсом подходу к линейным величинам, как к избыткам, связанным с тем, что состояние веществ в окрестности линии пересечения межфазных поверхностей отличается как от состояния в объеме, так и от состояния вблизи протяженной во всех направлениях границы раздела фаз.

Свободная энергия Ψ определялась с помощью термодинамической теории возмущений [2; 3], в соответствии с которой избыточная свободная энергия в первом приближении равна потенциальной энергии возмущения. В нашем случае возмущение состоит в выделении частей системы из соответствующих массивных фаз и помещении их в новое окружение. Вычисление потенциальных энергий возмущения проводилось с использованием эффективных парных потенциалов межмолекулярного взаимодействия вида

$$\phi(\rho) = \begin{cases} -\frac{B}{\rho^6} & (c > a) \\ \infty & (c < a) \end{cases},$$

где ρ – расстояние между молекулами, a – эффективный диаметр молекул. Константы B выражались через рассчитанные методом термодинамической теории возмущений удельные свободные энергии протяженных межфазных поверхностей σ . Окончательное выражение для κ имеет вид [4]

$$\kappa = 3\sigma a \left[(1+m)\text{ctg}(\theta) - \text{ctg}\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right],$$

где a – диаметр молекул жидкости, $m = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl})/\sigma$. При $|m| < 1$, $m = \cos\theta_\infty$.

Добавка к движущей силе растекания, обусловленная линейным натяжением периметра смачивания, состоит из двух слагаемых. Первое из них ($-\kappa/r$) представляет собой силу, действующую на единицу длины периметра смачивания с натяжением κ и радиусом кривизны r перпендикулярно к нему.

Второе $\left[-\left(\frac{\partial \kappa}{\partial \vartheta}\right) \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right) \right]$ связано с зависимостью $\kappa(\theta)$ и отражает стремление

системы уменьшить свободную энергию, изменяя θ . В дальнейшем будем вместо динамического краевого угла θ использовать его косинус ($\cos \vartheta = x$).

Вводя безразмерную движущую силу растекания $f = F/\sigma$, можно записать

$$f = m - x - \frac{\kappa}{\sigma \cdot r} - \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right). \quad (2)$$

Объем капли V , выраженный через r и x , равен

$$V = \frac{\pi \cdot r^3 \cdot (1-x) \cdot (2+x)}{3 \cdot (1+x) \cdot \sqrt{1-x^2}}.$$

Тогда

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V \cdot (1+x) \cdot \sqrt{1-x^2}}{\pi(1-x) \cdot (2+x)}}.$$

Выполняя дифференцирование при условии постоянства объема и подставляя выражение для r , получим

$$f(x, m, \alpha) = m - x - \alpha \cdot \sqrt[3]{9\pi \cdot (1-x) \cdot \frac{(2+x)}{(1+x) \cdot \sqrt{1-x^2}}} \cdot \left[(1+m) \cdot \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{1+x}{\sqrt{2 \cdot (1-x)}} \right] - \\ - \alpha \cdot \sqrt[3]{9\pi \cdot (1-x) \cdot \frac{(2+x)}{(1+x) \cdot \sqrt{1-x^2}}} \cdot \frac{2+x}{\sqrt{1-x}} \cdot \left[\frac{1+m}{\sqrt{1+x}} - \frac{(3-x) \cdot (1+x)}{2\sqrt{2}} \right].$$

Здесь параметр $\alpha = a \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{V}} \approx \frac{1}{\sqrt[3]{N}}$ характеризует размер капли, состоящей из N молекул. Для макроскопической капли $\alpha = 0$.

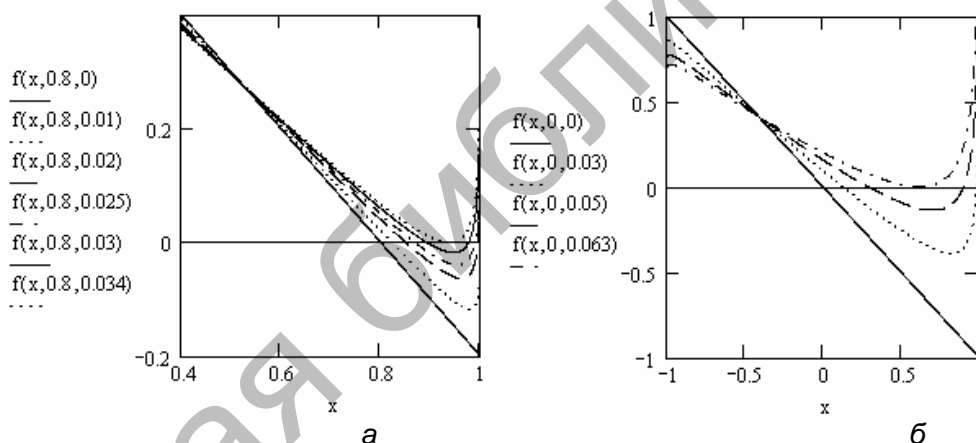


Рис. 1. Зависимость движущей силы растекания от косинуса краевого угла для нескольких значений параметра m , характеризующего смачивание макроскопической каплей, и α , характеризующего размер капли

Графики на рис. 1, *а* построены для параметра $m = 0.8$, что соответствует $\theta_\infty = 37^\circ$. Видно, что влияние линейного натяжения для краевых углов, близких к равновесному, приводит к увеличению движущей силы растекания. Это увеличение становится все более заметным по мере уменьшения размера капли, сопровождаясь уменьшением равновесного краевого угла (увеличением $\cos\theta = x$). При достижении каплей критического размера движущая сила растекания становится положительной при всех x , что соответствует полному смачиванию. Как видно из рис. 1, *а*, полное смачивание наступает при $\alpha > 0.034$, или при $N < 25000$.

Если динамический краевой угол удаляется от равновесного, то относительное увеличение f становится менее заметным и сменяется уменьшением. В случае, когда начальная величина краевого угла меньше равновесного, влияние линейного натяжения приводит к уменьшению движущей силы оттекания.

Графики на рис. 1, б относятся к случаю безразличного смачивания ($m=0, \theta_\infty$), когда при уменьшении размера капли влияние линейного натяжения на движущую силу растекания возрастает.

Представляет интерес рассмотреть растекание цилиндрической капли по плоской твердой подложке. Такие капли могут возникать в процессах микропайки. Размер цилиндрической капли будем характеризовать числом молекул N , приходящимся на единицу ее длины.

В случае цилиндрической капли периметр смачивания прямолинеен и влияние линейного натяжения на движущую силу растекания f_1 связано только

с зависимостью $\kappa(x)$:
$$f_1 = m - x - \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right).$$

Выполняя дифференцирование при $V = \text{const}$, получим

$$f_1(x, m, \alpha) = m - x - 3\alpha \cdot \frac{a \cdot \cos x - x \cdot \sqrt{1-x^2}}{\sqrt{1-x^2} - x \cdot a \cdot \cos x} \cdot \left[\frac{1+m}{\sqrt{1-x^2}} - \frac{(3-x)(1+x)}{2 \cdot \sqrt{2(1-x)}} \right] \cdot \sqrt{\frac{a \cdot \cos x - x \cdot \sqrt{1-x^2}}{1-x^2}}.$$

Здесь параметр $\alpha = (N \cdot a)^{-1/2}$ характеризует поперечный размер капли.

Влияние линейного натяжения на движущую силу растекания цилиндрической капли аналогично сферической, хотя и несколько слабее. Данный случай интересен тем, что влияние κ обусловлено только зависимостью $\kappa(\theta)$ и не связано с кривизной периметра или с изменением его длины. Отметим, что при уменьшении размера цилиндрической капли (как и сферической) равновесный краевой угол уменьшается и при достижении некоторого критического размера устанавливается полное смачивание.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-32198), а также Министерства образования и науки РФ (гранты 52-850 и УР 05.01.390).

Список литературы

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
3. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168, № 2. С. 388–391.
4. Новиков И.Е., Новоселов А.Р. Влияние линейного натяжения на размерные эффекты при смачивании в пористых средах / Механика и физика фрикционного контакта. Тверь: ТГТУ, 2003.