

УДК 532.696

© 1996 г. О.В. ВОИНОВ

УРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИИ В ГИДРОДИНАМИКЕ СМАЧИВАНИЯ

Рассматривается ползущее течение со свободной границей вблизи движущейся линии контакта трех фаз. Для решения проблемы замыкания гидродинамической теории смачивания привлекается уравнение энергии.

Асимптотическая формула для угла наклона свободной границы [1], объясняющая экспериментально наблюдаемое явление динамического краевого угла смачивания, справедлива при малых капиллярных числах и является промежуточной асимптотикой при относительно больших расстояниях точки свободной границы от твердой поверхности. Асимптотика включает одну постоянную, определяемую из решения гидродинамической задачи на малом масштабе течения при растекании по поверхности, покрытой тонкой пленкой [2], и течения тонкой прекурсионной пленки при малых краевых углах под действием сил Ван-дер-Ваальса [2]¹. Однако в наиболее важных случаях смачивания сухой поверхности указанный малый масштаб сравним с размером молекулы и применение гидродинамической теории на этом масштабе невозможно. Приближенное условие замыкания асимптотической теории предложено в [1, 2] и подтверждено сравнением теории с экспериментами в [1, 3]. Асимптотический подход, рассматривающий течение вдали от области микроскопического масштаба, имеет преимущество перед точным анализом поля скоростей, так как значительно уменьшает трудности замыкания теории, сводя проблему к определению единственного параметра асимптотики. Детали течения в области предельно малого масштаба оказываются несущественными.

В данной работе получено уравнение энергии для малой окрестности линии трехфазного контакта с учетом вязкой диссипации в двух фазах и на его основе предложен вывод условия замыкания асимптотической теории динамического краевого угла.

1. Уравнение энергии для окрестности линии контакта двух жидкостей и твердого тела. При смачивании жидкостью поверхности твердого тела форма свободной границы при малых капиллярных числах контролируется балансом капиллярных сил и вязких напряжений. В малой окрестности линии контакта достаточно рассмотреть плоскую задачу стационарного движения с постоянной скоростью u границы раздела S_{12} двух вязких сред (индексы 1 и 2) вдоль твердой поверхности в направлении ее части, контактирующей со средой 2.

Введем лагранжеву цилиндрическую поверхность S_0 , внутри которой содержится линия смачивания. В рассматриваемый момент времени t без ограничения общности можно принять, что поверхность S_0 пересекает границу S_{12} ортогонально (фигура). Контуры L_1 и L_2 пересечения S_0 с первой и второй средами считаем дугами окружности.

Расстояние h от твердой поверхности точки пересечения свободной границы S_{12} с контуром L_1 поверхности S_0 должно быть достаточно большим, чтобы можно было

¹ С результатами [2] согласуются аналогичные результаты П.Ж. де Жена и его коллег, полученные позднее (УФН, 1987. Т. 151. Вып. 4).

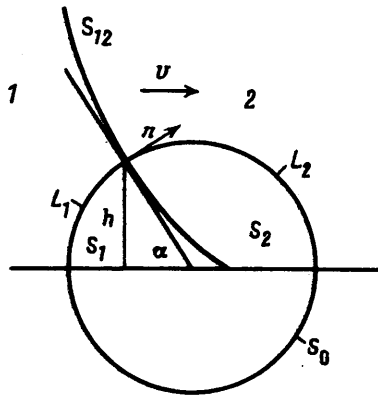


Схема с обозначениями в задаче течения
вблизи движущейся линии контакта трех
фаз

применять подход сплошной среды. Благодаря малой толщине переходного слоя между фазами возможно эффективное описание динамики границы раздела фаз. Характерная толщина переходного слоя имеет порядок диаметра молекулы жидкости [4, 5].

В соответствии с термодинамикой необратимых процессов при ползущем движении жидкости в малой окрестности линии смачивания работа внешних сил в единицу времени W_{Σ} и скорость изменения свободной энергии F соответствуют полной диссипации энергии E_{Σ} в единицу времени внутри контрольной поверхности S_0

$$W_{\Sigma} - \frac{dF}{dt} = E_{\Sigma} \quad (1.1)$$

Входящие сюда величины вычисляются для единицы длины вдоль линии смачивания. Предполагаем, что выделяющееся за счет диссипации энергии тепло достаточно мало и процесс может считаться изотермическим.

Скорость изменения свободной энергии F определяется скоростью изменения суммарной поверхностной свободной энергии на границах раздела внутри S_0

$$\frac{dF}{dt} = \sigma \frac{dl_{12}}{dt} + (\sigma_1 - \sigma_2)v \quad (1.2)$$

Здесь σ_1 и σ_2 – поверхностные плотности свободной энергии [4] на границах первой и второй сред с твердым телом, σ – то же на границе раздела первой и второй сред S_{12} . Скорость изменения длины l_{12} контура поверхности S_{12} внутри S_0 находим с учетом стационарности формы поверхности S_{12}

$$\frac{dl_{12}}{dt} = u_{\tau} + v \cos \alpha \quad (1.3)$$

Здесь α – угол наклона касательной к S_{12} в точке ее пересечения с S_0 , u_{τ} – касательная скорость жидкости в этой точке. Работа внешних сил над средами внутри S_0 определяется поверхностными силами

$$W_{\Sigma} = \sigma u_{\tau} + W, \quad W = \int_{L_1 \cup L_2} p_{ij} n_j u_i dl \quad (1.4)$$

Здесь $L_1, L_2 \in S_0$, p_{ij} – тензор напряжений, n_j – вектор нормали, u_i – скорость в системе неподвижного твердого тела; по повторяющимся индексам $i, j = 1, 2$ производится суммирование.

Из (1.1)–(1.4) вытекает основное уравнение энергии для малой окрестности линии контакта трех фаз

$$-\sigma \nu \cos \alpha + (\sigma_2 - \sigma_1) \nu + W = E_{\Sigma} \quad (1.5)$$

Если пренебречь вязкой диссипацией в вытесняемой среде 2 (см. фигуру), то (1.5) перейдет в уравнение энергии [1] для смачивания жидкостью первоначально сухой поверхности.

Обозначим S_i область плоского сечения части объема i -й среды внутри контрольной поверхности S_0 ; эта область ограничена дугой L_i , которая зависит от h .

Макроскопическое описание течения жидкости ограничено минимальным расстоянием от свободной границы h_m до твердой поверхности, которое должно существенно превосходить размер молекулы a . В пределе очень малых динамических углов из-за действия сил Ван-дер-Ваальса возможно увеличение минимального масштаба h_m [2], если в уравнениях движения эти силы не учитываются.

Диссипацию энергии E_{Σ} представим аналогично [2] в виде суммы вязкой диссипации E в объеме жидкости и диссипации E_m на линии смачивания (внутри области S_m , с которой совпадает $S_1 \cup S_2$ при минимальном значении $h = h_m$)

$$E_{\Sigma} = E + E_m, \quad E_m = G\nu | = E'_m + G'\nu | \quad (1.6)$$

Здесь E'_m – вязкая диссипация в области S_m малого масштаба, недоступной для макроскопического описания, коэффициент G' может зависеть от скорости ν . Источником диссипации энергии на микроскопическом уровне $G'\nu |$ могут быть кинетические процессы на линии смачивания [6], связанные, например, с адсорбцией-десорбцией молекул. Зависимость краевого угла смачивания от скорости в определенных опытах [7] может формироваться без существенного влияния гидродинамики.

Часть области $S_1 \cup S_2$ за вычетом малой области S_m находится на достаточном для макроскопического описания расстоянии от линии смачивания, поэтому диссипация энергии внутри нее вычисляется через инвариант тензора скоростей деформаций

$$E = \sum_{k=1}^2 2\mu_k \int_{S_k \setminus S_{km}} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} dS \quad (1.7)$$

Здесь μ_k – коэффициент динамической вязкости k -й среды, S_{km} – область S_k при $h = h_m$. Интегрирование вне области S_{km} в (1.7) связано с сингулярностью напряжений [8, 9] при течении жидкости в угле, из-за которой предел E при уменьшении диаметра S_{km} не существует.

2. Асимптотическая форма уравнения энергии. Поле скоростей \mathbf{u} вне S_m определяется из задачи для уравнений Стокса со следующими условиями на границе раздела S_{12} :

$$(\mathbf{u}\mathbf{n}) = \nu \mathbf{n}_1, \quad p_{\tau 1} = p_{\tau 2}, \quad p_{n1} - p_{n2} = -\sigma \frac{d \cos \alpha}{dh} \quad (2.1)$$

где $p_{\tau 1}$, $p_{\tau 2}$ и p_{n1} , p_{n2} – касательные и нормальные напряжения в средах 1 и 2 на S_{12} (см. фигуру); ось x_1 направлена вдоль твердой поверхности, x_2 ортогональна ей. На твердой поверхности $u_1 = u_2 = 0$, $x_2 = 0$.

В пользу условия прилипания на твердом теле указывают результаты сравнения теории, использующей это условие, со многими экспериментами по смачиванию сухой поверхности [1, 3].

Принимается, что малы капиллярные числа и велико характерное максимальное расстояние h_0 точек S_{12} от твердой поверхности

$$|\text{Ca}| = \frac{\mu \nu |}{\sigma} \ll 1, \quad \frac{\mu_2 \nu |}{\sigma} \ll 1, \quad \ln \frac{h_0}{h_m} \gg 1$$

Здесь $\mu = \mu_1$. При условии, что кривизна S_{12} убывает с удалением от области малого масштаба

$$\frac{d \cos \alpha}{dh} \rightarrow 0, \quad \frac{h}{h_m} \rightarrow \infty \quad (2.2)$$

справедлива асимптотическая зависимость угла наклона границы [1, 3, 10], соответствующая медленному изменению угла α с расстоянием h . Скачок нормального напряжения на S_{12} с учетом (2.2) асимптотически равен

$$p_{n1} - p_{n2} = 2\mu\nu Q(\alpha) \sin \alpha / h \quad (2.3)$$

$$Q^{-1} = \alpha / \sin \alpha - \cos \alpha = \omega(\alpha), \quad \mu_2 = 0 \quad (2.4)$$

$$Q = \frac{(\varphi + \alpha \mu_*)^2 - (1 - \mu_*)^2 \sin^2 \alpha}{(\varphi^2 - \sin^2 \varphi) \omega(\alpha) + \mu_* (\alpha^2 - \sin^2 \alpha) \omega(\varphi)} \quad (2.5)$$

$$\varphi = \pi - \alpha, \quad \mu_* = \mu_2 / \mu$$

Если рассматривается область течения, ограниченная кроме поверхностей раздела ортогональными к ним малой и большой дугами окружностей, то асимптотическое решение определено на относительно большом удалении от этих дуг. Значения скорости на дуге промежуточного радиуса r_1 не зависят от деталей значений скорости на дуге малого радиуса r ($r/r_1 \rightarrow 0$) или большой дуге ($r/r_1 \rightarrow \infty$), как указано в [1].

Это вытекает из того, что компоненты скорости на удаленных граничных дугах не превосходят по порядку величины скорости смачивания – характерной величины скорости для всего течения. Малый вклад в поле скоростей при $r \sim r_1$ значений скорости, задаваемых на малой (большой) дуге, с ростом отношения радиусов убывает по степенной зависимости в случае прямолинейной свободной границы. Этот малый вклад несуществен при определении главного члена асимптотического решения, описывающего медленное изменение угла наклона границы с расстоянием.

Значения скорости на малой дуге, ограничивающей недоступную для гидродинамики область S_m , вдали от нее оказывают некоторое влияние на форму свободной границы через слабое влияние на постоянную в асимптотике угла наклона касательной.

Граничное условие для нормальных напряжений удовлетворяется известным методом [1] при помощи дифференциального уравнения, которое дает асимптотическую зависимость $\alpha(h)$ [1, 3, 10]

$$\int_0^\alpha \frac{d\beta}{Q(\beta)} = 2Ca \ln h + \text{const} \quad (2.6)$$

Радиальная плотность E_r диссипации энергии E в (1.7) при течении с прямолинейной границей раздела S_{12} равна

$$E_r = \frac{dE}{dr} = 2\mu \frac{v^2}{r} Q \sin \alpha \quad (2.7)$$

Работа распределенных внешних сил (1.4) находится с использованием (2.3)–(2.5)

$$W = -2\mu v^2 Q \sin \alpha \quad (2.8)$$

Из (2.1), (2.3) и (2.7) можно записать в главном приближении

$$\frac{dE}{dh} = -\sigma v \frac{d \cos \alpha}{dh}$$

что в главном соответствует производной по h от обеих частей (1.5). Если α в уравнении энергии (1.5) определять по асимптотике (2.6), а W по (2.8), то (1.5) даст

выражение диссипации энергии E . Необходимо согласовать неизвестный параметр в асимптотике (2.6) с постоянной в уравнении энергии.

3. Краевое условие для асимптотики $\alpha(h)$. В соответствии с (2.6) для больших значений расстояния h на основе (1.5) (или (2.7)) имеет место расходимость диссипации энергии (1.7)

$$E \rightarrow \infty, \quad h/h_m \rightarrow \infty \quad (3.1)$$

В силу (3.1) для определения постоянной в (2.6) следует положить $E'_m = 0$ в (1.5), (1.6) при конечных значениях динамического угла или неполном смачивании в статике.

Вклад вязкой диссипации на масштабе h_m пренебрежимо мал благодаря расходимости (3.1). Поэтому угол α_m при $h = h_m$ находится из (1.5) в виде

$$\cos \alpha_m = (\sigma_2 - \sigma_1 - G' \operatorname{sign} v) / \sigma \quad (3.2)$$

Если коэффициент $G' = 0$, то угол α_m равен статическому краевому углу α_s ; для $G' \neq 0$ и G' , не зависящего от скорости v , формула (3.2) соответствует статическому гистерезису краевого угла смачивания аналогично [1].

Рассмотрим более подробно вывод краевого условия в важном случае, когда угол α медленно меняется с расстоянием h в области малого масштаба ($h \sim h_m$) и течение жидкости на этом масштабе близко к течению с прямолинейной границей раздела. Для этого достаточно [1, 2, 10], чтобы

$$|\operatorname{Ca}| \ll \min(\alpha_m, \pi - \alpha_m) / 2Q(\alpha_m) \quad (3.3)$$

Здесь α_m – угол смачивания, определенный по (3.2) без учета вязкой диссипации ($E'_m = 0$). Если вторая среда – газ, то с учетом (2.4) условие медленного изменения угла есть $3|\operatorname{Ca}| \ll \alpha^3$.

Вязкая диссипация энергии E в жидкости происходит в основном на макроскопическом масштабе течения и исчезает на масштабе размера одной молекулы a . Поэтому диссипацию энергии можно оценить по формулам гидродинамической теории, используя их на расстояниях h больших, чем малый масштаб

$$h_e = Ka \quad (3.4)$$

где коэффициент $K = 2-3$. Если вязкая диссипация происходит в обеих средах, то для простоты примем, что характерные размеры их молекул имеют один порядок величины и что значение a равно наибольшему размеру из двух.

Оценим разность полной вязкой диссипации $E + E'_m$ и результата ее приближенного вычисления по (1.7) и (2.7) при $r > r_e$, где r – радиус регуляризации ($h_e = r_e \sin \alpha$)

$$E + E'_m - \int_{h_e}^r E_r dr = O(1)rE_r = O(1)\mu v^2 Q \sin \alpha \quad (3.5)$$

Коэффициент $O(1)$ в (3.5) учитывает большую погрешность формулы вязкой диссипации на микроскопическом масштабе, когда $\operatorname{Ca} \rightarrow 0$ и $h \gg h_e$.

Из уравнения энергии (1.5) и формул (2.7), (2.8) и (3.5) при малых значениях Ca и макроскопических значениях расстояния $h \gg h_e$ следует

$$\alpha - \alpha_m = 2\operatorname{Ca}Q(\alpha_m) \left[\ln \frac{h}{h_e} + O(1) \right], \quad h = r \sin \alpha \quad (3.6)$$

Сравним с (3.6) асимптотическую формулу угла (2.6). Линеаризация (2.6) при $\alpha \sim \alpha_m$ дает

$$\alpha = \alpha_m + 2\operatorname{Ca}Q(\alpha_m) \ln \frac{h}{h'_m} \quad (3.7)$$

Из требования совпадения (3.6) и (3.7) вытекает краевое условие для (2.6)

$$\alpha = \alpha_m, \quad h = h'_m = h_\epsilon \exp(O(1)) \quad (3.8)$$

Здесь различие h'_ϵ и h_ϵ не выходит за пределы точности определения h_ϵ по (3.4). Поэтому на большом расстоянии от твердой поверхности ($\ln(h/h_m) \gg 1$) для определения постоянной в (2.6) при помощи условия (3.8) следует положить $h'_m = h_\epsilon$ в главном приближении по $\ln(h/h_m)$. Такое условие (3.8) используется в работах [1–3, 10]. Это условие ранее проверялось, исходя как из уравнения энергии [1], так и из анализа порядков изменения угла наклона границы в различных областях [2]. Подобное условие для угла наклона границы использовалось при численных расчетах в [11], однако оно задавалось на большом и достаточно произвольном расстоянии.

Важно отметить, что благодаря энергетическому смыслу условия (3.8) в приведенном обосновании удалось избежать применения формул макроскопической теории на микроскопическом масштабе, хотя (3.8) содержит относительно малую величину h'_m . В этом состоит новизна вывода для случая, когда одна из сред – газ.

Вывод соотношения (3.8) ограничен условием (3.3) медленного изменения угла α . Однако его можно распространить и на случай сильного изменения α с расстоянием h при $h \sim h_m$, так как он дает оценки по порядку величины и имеет место расхожимость диссипации.

В случае статически полного смачивания, когда $\alpha_m = 0$, в уравнении (1.5) $\sigma_2 - \sigma_1 \geq \sigma$. При этом положительная разность поверхностных энергий $\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma$ не оказывает существенного влияния на вязкое течение в объеме, так как минимальное значение микроскопического угла в (3.8) составляет $\alpha_m = 0$. Поэтому для полного смачивания следует положить $G \approx \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma$ аналогично [1], где на основе гидродинамики объяснено отсутствие влияния величины $\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma$ на скорость растекания жидких капель при полном смачивании.

Предельный случай очень малых углов имеет свои особенности из-за того, что на микроскопическом уровне могут проявляться силы Ван-дер-Ваальса, которые при конечных динамических углах всегда несут существенны [2]. Условие (3.8) остается в силе, только масштаб h'_m может намного превышать молекулярный благодаря действию сил Ван-дер-Ваальса. Так, для полного смачивания жидкостью поверхности, граничащей с газом ($\alpha_m = 0$) [2]

$$h'_m = (3Ca)^{-1/3} \left(\frac{A'}{2\pi\sigma} \right)^{1/2}, \quad \alpha^3 = 9Ca \ln \frac{h}{h'_m}, \quad h \gg h'_m$$

Постоянная A' равна разности постоянных Гамакера для молекулярного взаимодействия единицы объема жидкости с единицами объемов твердого тела и самой жидкости. Масштаб h'_m возрастает как α_0^{-1} с уменьшением динамического краевого угла α_0 [2]. При очень малых динамических краевых углах α_0 и наличии прекурсионной пленки контрольная поверхность S_0 (разд. 1), вообще говоря, должна отличаться от кругового цилиндра, чтобы линия смачивания содержалась внутри нее. При этом кривая L_1 может быть дугой окружности. Вязкая диссипация существенна только в среде l , если вязкости фаз сравнимы.

Возможные неравновесные процессы в микроскопически малой области вблизи линии смачивания могут влиять на динамический краевой угол в соответствии с уравнением энергии (1.5) за счет дополнительной (невязкой) диссипации энергии. Согласно асимптотическому описанию, это влияние осуществляется через микроскопический краевой угол α_m , определяемый (3.2), который может отличаться от равновесного значения или от угла статического гистерезиса смачивания. В рамках гидродинамического подхода микроскопический угол следует считать заданным.

Заключение. Полученное уравнение энергии (1.5) позволяет вычислять угол наклона границы раздела двух жидкостей вблизи линии контакта через диссипацию энергии в единицу времени. Возможна эквивалентная форма записи этого уравнения, в которой диссипация энергии известным образом выражена через производство энтропии.

Указаны асимптотические выражения для диссипируемой энергии в ползущем течении и работы распределенных внешних сил, справедливые при малых капиллярных числах и относительно большом расстоянии от твердого тела. Интеграл по полуокружности от диссипируемой в единицу времени и в единице объема энергии дает (2.7).

Предложенный способ определения постоянной в асимптотике угла наклона границы раздела основан на ее сопоставлении с аналогичным выражением угла, следующим из уравнения энергии. Приближенное условие замыкания асимптотической теории, согласно которому задается микроскопический угол, имеет смысл для определения значений угла на достаточно большом расстоянии от твердого тела, в главном приближении для больших значений $\ln(h/h_m)$. Важно, что в главном приближении асимптотической теории влияние гидродинамики на краевой угол смачивания может определяться без использования эмпирической информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воинов О.В. Гидродинамика смачивания // Изв. АН СССР. МЖГ. 1976. № 5. С. 76–84.
2. Воинов О.В. Об углах наклона границы в движущихся жидких слоях // ПМТФ. 1977. № 2. С. 92–99.
3. Воинов О.В. Асимптотика свободной поверхности при ползущем движении и зависимость краевого угла смачивания от скорости // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1422–1425.
4. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
5. Davis H.T., Scriven L.E. Stress and structure in fluid interfaces // Adv. Chem. Phys. N.Y., 1982. V. 49. P. 357–454.
6. Blake T.D., Haynes J.M. Kinetics of liquid/liquid displacement // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 30. P. 421–423.
7. Ablett R. An investigation of the angle of contact between paraffin wax and water // Philos. Mag., Ser. 6. 1923. V. 46. № 272.
8. Moffatt H.K. Viscous and resistive eddies near a sharp corner // J. Fluid Mech. 1964. V. 18. Pt. 1. P. 1–18.
9. Huh C., Scriven L.E. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line // J. Colloid and Interface Sci. 1971. V. 35. № 1. P. 85–101.
10. Воинов О.В. Гидродинамическая теория смачивания: Препринт № 179. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1988. 31 с.
11. Hansen R.J., Toong T.Y. Dynamic contact angle and its relationship to forces of hydrodynamic origin // J. Colloid and Interface Sci. 1971. V. 37. P. 196–207.

Москва

Поступила в редакцию
15.IX.1994