

УДК 539.37

УСЛОВИЯ НА ЛИНИИ КОНТАКТА ТРЕХ СРЕД

Повстенко Ю. З.

Работа посвящена получению общих условий на линии контакта трех сред — твердой, жидкой, газообразной — и использованию их для описания капиллярных явлений. Получено обобщенное уравнение Юнга, учитывающее тензорный характер поверхностных натяжений, линейное натяжение периметра смачивания и скорость перемещения линии контакта по поверхности твердого тела.

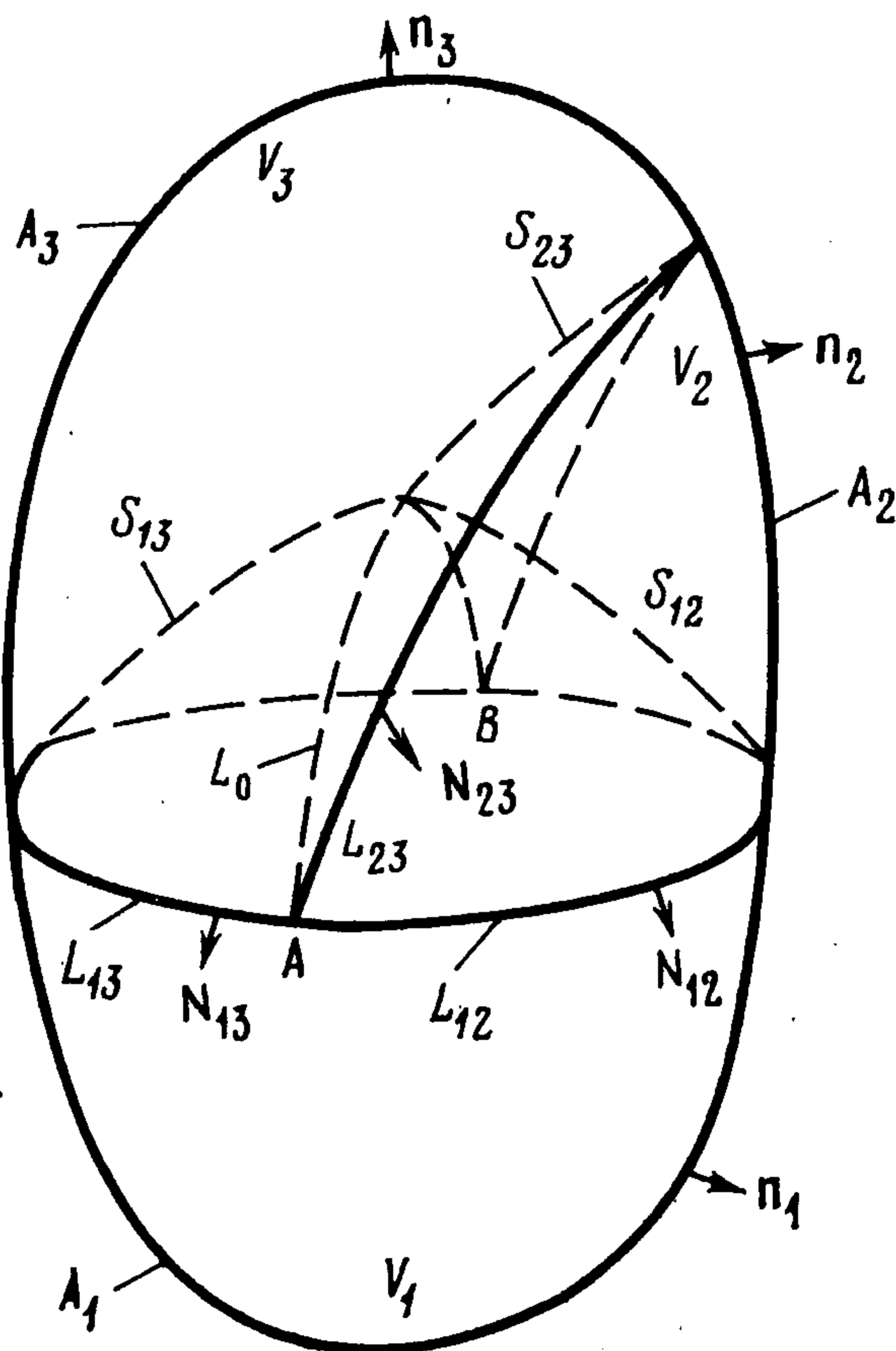
Общие условия на поверхностях сильных разрывов без конкретизации поверхностных распределений физических параметров приведены в [1]. Наделяя границу раздела между двумя средами определенными физико-механическими характеристиками (плотностью, энергией, упругими или вязкими свойствами и т. д.), можно использовать условия на разрывах для описания поверхностных явлений [2—6]. При построении математических моделей рассматривают также линейные объекты с линейными плотностями различных параметров. Например, вводится реберная энергия кристаллов [7], энергия периметра смачивания [8], линейная плотность «шнура» [9] и т. д. Цель настоящей работы — получение общих условий на линии контакта трех сред и использование их для описания капиллярных явлений.

1. Балансовые уравнения. Условимся обозначать величины, относящиеся к трем контактирующим фазам — твердой, жидкой и газообразной — индексами 1, 2, 3. Двойные индексы характеризуют соответствующие поверхности раздела; линии контакта (периметру смачивания) присвоим индекс 0. Для сокращения записи введем следующее обозначение:

$$a_{12} + a_{13} + a_{23} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 a_{ij} = \sum_{i,j=1}^3 {}^* a_{ij}$$

Для материального объема, изображенного на фигуре, справедливы интегральные уравнения баланса массы (1.1), количества движения (1.2), полной энергии (1.3), энтропии (1.4):

$$(1.1) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \rho_i dV + \sum_{i,j=1}^3 {}^* \int_{S_j} \rho_{ij} dS + \int_{L_0} \rho_0 dL \right) = 0$$



$$(1.2) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \rho_i v_i dV + \sum_{i,j=1}^3 \int_{S_{ij}}^* \rho_{ij} v_{ij} dS + \int_{L_0} \rho_0 v_0 dL \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \rho_i F_i dV + \sum_{i,j=1}^3 \int_{S_{ij}}^* \rho_{ij} F_{ij} dS + \int_{L_0} \rho_0 F_0 dL +$$

$$+ \sum_{i=1}^3 \int_{A_i} \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\pi}_i dA + \sum_{i,j=1}^3 \int_{L_{ij}}^* \mathbf{N}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{ij} dL + \sigma_0^+ l^+ + \sigma_0^- l^-$$

$$(1.3) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \rho_i E_i dV + \sum_{i,j=1}^3 \int_{S_{ij}}^* \rho_{ij} E_{ij} dS + \int_{L_0} \rho_0 E_0 dL \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \rho_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{v}_i dV + \sum_{i,j=1}^3 \int_{S_{ij}}^* \rho_{ij} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} dS + \int_{L_0} \rho_0 \mathbf{F}_0 \cdot \mathbf{v}_0 dL +$$

$$+ \sum_{i=1}^3 \int_{A_i} \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\pi}_i \cdot \mathbf{v}_i dA + \sum_{i,j=1}^3 \int_{L_{ij}}^* \mathbf{N}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} dL +$$

$$+ \sigma_0^+ l^+ \cdot \mathbf{v}_0^+ + \sigma_0^- l^- \cdot \mathbf{v}_0^- - \sum_{i=1}^3 \int_{A_i} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{n}_i dA -$$

$$- \sum_{i,j=1}^3 \int_{L_{ij}}^* \mathbf{q}_{ij} \cdot \mathbf{N}_{ij} dL - q_0^+ \cdot l^+ - q_0^- \cdot l^-$$

$$(1.4) \quad \frac{d}{d\tau_1} \left(\sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \rho_i s_i dV + \sum_{i,j=1}^3 \int_{S_{ij}}^* \rho_{ij} s_{ij} dS + \int_{L_0} \rho_0 s_0 dL \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^3 \int_{V_i} \eta_i dV + \sum_{i,j=1}^3 \int_{S_{ij}}^* \eta_{ij} dS + \int_{L_0} \eta_0 dL -$$

$$- \sum_{i=1}^3 \int_{A_i} \frac{1}{T_i} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{n}_i dA - \sum_{i,j=1}^3 \int_{L_{ij}}^* \frac{1}{T_{ij}} \mathbf{q}_{ij} \cdot \mathbf{N}_{ij} dL -$$

$$- \frac{1}{T_0^+} q_0^+ \cdot l^+ - \frac{1}{T_0^-} q_0^- \cdot l^-$$

Здесь ρ — плотность, \mathbf{v} — скорость, \mathbf{F} — плотность внешних массовых сил, $\boldsymbol{\pi}$ — трехмерный тензор напряжений, $\boldsymbol{\sigma}$ — двумерный тензор напряжений, σ_0 — линейное натяжение, u и s — плотности внутренней энергии и энтропии, $E = 1/2 v^2 + u$, \mathbf{q} — тепловой поток, η — производство энтропии, T — абсолютная температура, τ — время, \mathbf{n} — внешняя нормаль к поверхности, \mathbf{N}_{ij} — внешняя нормаль к контуру L_{ij} , касательная к соответствующей поверхности, l — касательная к периметру смачивания. Индексами плюс и минус отмечены значения величин в точках A и B соответственно (см. фигуру).

Переход к пределу при стягивании объема к точке на линии L_0 , аналогичный переходу к пределу при получении условий на поверхности раз-

рива [1, 4], приводит к следующим уравнениям:

$$(1.5) \quad \frac{d\rho_0}{d\tau} + \rho_0 \nabla_0 \cdot \mathbf{v}_0 = \sum_{i,j=1}^3 m_{ij}^*$$

$$(1.6) \quad \rho_0 \frac{d\mathbf{v}_0}{d\tau} = \rho_0 \mathbf{F}_0 + \frac{d(\sigma_0 \mathbf{l})}{dl} + \sum_{i,j=1}^3 [N_{ij}^0 \cdot \sigma_{ij} + m_{ij} (\mathbf{v}_{ij} - \mathbf{v}_0)]$$

$$(1.7) \quad \rho_0 \frac{dE_0}{d\tau} = \rho_0 \mathbf{F}_0 \cdot \mathbf{v}_0 - \nabla_0 \cdot \mathbf{q}_0 + \frac{d}{dl} (\sigma_0 \mathbf{l} \cdot \mathbf{v}_0) + \\ + \sum_{i,j=1}^3 [N_{ij}^0 \cdot \sigma_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} - \mathbf{q}_{ij} \cdot N_{ij}^0 + m_{ij} (E_{ij} - E_0)]$$

$$(1.8) \quad \rho_0 \frac{ds_0}{d\tau} = -\nabla_0 \cdot \frac{\mathbf{q}_0}{T_0} + \eta_0 + \sum_{i,j=1}^3 \left[-\frac{1}{T_{ij}} \mathbf{q}_{ij} \cdot N_{ij}^0 + m_{ij} (s_{ij} - s_0) \right] \\ \left(\nabla_0 \equiv \mathbf{l} \frac{d}{dl}, \quad m_{ij} = -\rho_{ij} (\mathbf{v}_{ij} - \mathbf{v}_0) \cdot N_{ij}^0 \right)$$

Здесь N_{ij}^0 — внутренняя нормаль к L_0 , касательная к поверхности S_{ij} , $i < j$.

Из уравнений (1.6) и (1.7) следует баланс внутренней энергии

$$(1.9) \quad \rho_0 \frac{du_0}{d\tau} = -\nabla_0 \cdot \mathbf{q}_0 + \sigma_0 \nabla_0 \cdot \mathbf{v}_0 + \sum_{i,j=1}^3 [-\mathbf{q}_{ij} \cdot N_{ij}^0 + \\ + N_{ij}^0 \cdot \sigma_{ij} \cdot (\mathbf{v}_{ij} - \mathbf{v}_0) + m_{ij} (E_{ij} - u_0 - \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{v}_0 + 1/2 v_0^2)]$$

2. Принцип локального равновесия. При изучении поверхностных явлений в сплошных средах принцип локального равновесия в «двумерной» форме использовался во многих работах, например в [4, 5, 10]. В дальнейшем допускается справедливость «одномерного» соотношения

$$(2.1) \quad du_0 = T_0 ds_0 + \gamma_0 d(1/\rho_0), \quad \gamma_0 = \sigma_0 - \sigma_0^*$$

Здесь σ_0^* — вязкая составляющая линейного натяжения.

На основании принципа локального равновесия можно получить следующее выражение для возникновения энтропии:

$$(2.2) \quad \eta_0 = \mathbf{q}_0 \cdot \nabla_0 \frac{1}{T_0} + \frac{\sigma_0^*}{T_0} \nabla_0 \cdot \mathbf{v}_0 + T_0^{-1} \sum_{i,j=1}^3 \{ N_{ij}^0 \cdot \sigma_{ij} \cdot (\mathbf{v}_{ij} - \mathbf{v}_0) + \\ + T_0 (T_{ij}^{-1} - T_0^{-1}) \mathbf{q}_{ij} \cdot N_{ij}^0 + \\ + m_{ij} [E_{ij} - u_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v}_{ij} + 1/2 v_0^2 + \gamma_0/\rho_0 + T_0 (s_0 - s_{ij})] \}$$

В данной работе не выписывается полная система линейных феноменологических соотношений между термодинамическими силами и потоками, а принимаются простейшие зависимости

$$(2.3) \quad \mathbf{q}_0 = -\lambda_0 \nabla_0 T_0$$

$$(2.4) \quad \sigma_0^* = \zeta_0 \nabla_0 \cdot \mathbf{v}_0$$

где λ_0 — коэффициент теплопроводности, ζ_0 — коэффициент вязкости.

На основании формул (2.1) и (2.4) можно записать уравнения состояния

$$(2.5) \quad T_0 = \left(\frac{\partial u_0}{\partial s_0} \right)_{\rho_0}, \quad \sigma_0 = -\rho_0^2 \left(\frac{\partial u_0}{\partial \rho_0} \right)_{s_0} + \zeta_0 \nabla_0 \cdot \mathbf{v}_0$$

Используя соотношения Максвелла между термодинамическими потенциалами [11] и формулы (1.8) и (2.3), приходим к обобщенному уравнению теплопроводности

$$(2.6) \quad \lambda_0 \nabla_0^2 T_0 = \rho_0 C_0 \frac{dT_0}{d\tau} - T_0 B_0 \beta_0 \rho_0^{-1} \frac{d\rho_0}{d\tau} - \Phi_0$$

$$\Phi_0 = T_0 \left\{ \eta_0 - q_0 \cdot \nabla_0 \frac{1}{T_0} + \sum_{i,j=1}^* [-T_{ij}^{-1} q_{ij} \cdot N_{ij}^0 + m_{ij} (s_{ij} - s_0)] \right\}$$

Здесь C_0 — теплоемкость, B_0 — изотермический модуль линейной упругости, β_0 — изобарический коэффициент линейного расширения.

Таким образом получены уравнения неразрывности (1.5), движения (1.6), состояния (2.5) и теплопроводности (2.6) для линейного объекта, моделирующего область контакта трех сред (периметр смачивания).

3. Связь с уравнением Юнга. Наиболее известные соотношения теории капиллярных явлений — это уравнение Лапласа [12] и уравнение Юнга [13] (в принятых здесь обозначениях)

$$(3.1) \quad 2H\sigma_{13} = -n \cdot (\pi_1 - \pi_3) \cdot n, \quad \sigma_{23} \cos \theta = \sigma_{13} - \sigma_{12}$$

Здесь σ_{ij} — поверхностные натяжения, H — средняя кривизна поверхности, θ — краевой угол (угол между N_{12}^0 и N_{23}^0).

Влияние линейного натяжения σ_0 на краевой угол в условиях осевой симметрии было учтено в [8, 14]:

$$(3.2) \quad \sigma_{23} \cos \theta = \sigma_{13} - \sigma_{12} - (\sigma_0 \cos \varphi)/R$$

где R — радиус основания жидкой капли, φ — угол наклона поверхности S_{13} на линии трехфазного контакта (в [8] рассматривался случай $\varphi = 0$).

В настоящее время общепризнанно, что для поверхностей твердых тел тензоры σ_{12} и σ_{13} в общем случае не сводятся к скалярам — поверхностным натяжениям σ_{12} и σ_{13} . Соответствующее обобщение формулы Лапласа (первой формулы (3.1)) известно в литературе [10, 15]. Уравнение (1.6) является обобщением уравнения Юнга (вторая формула (3.1)). В случае $m_{ij} = 0$, $N_{12}^0 = -N_{13}^0 = t$ спроектируем уравнение (1.6) на координатные оси t, l, n . С учетом формул Серре — Френе [16] получим

$$(3.3) \quad \begin{aligned} \rho_0 a_0^t &= \rho_0 F_0^t + \sigma_{12}^{tt} - \sigma_{13}^{tt} + \sigma_{23} \cos \theta + \sigma_0 \kappa \cos \varphi \\ \rho_0 a_0^l &= \rho_0 F_0^l + \sigma_{12}^{ll} - \sigma_{13}^{ll} + d\sigma_0/dl \\ \rho_0 a_0^n &= \rho_0 F_0^n + \sigma_{23} \sin \theta - \sigma_0 \kappa \sin \varphi \end{aligned}$$

Здесь φ — угол между главной нормалью к периметру смачивания и осью t , κ — кривизна линии контакта, $a_0 = dv_0/d\tau$. В формуле (3.3) предполагается, что на поверхности S_{23} тензор поверхностных напряжений σ_{23} сводится к поверхностному натяжению σ_{23} , т. е. что можно пренебречь эффектами поверхностной вязкости.

Вследствие тензорного характера σ_{12} и σ_{13} возможно отклонение формы капли, лежащей или растекающейся по плоской поверхности, от осевой симметрии. Градиент линейного натяжения позволяет описать эффекты типа известного эффекта Марангони, связанного с градиентом поверхностного натяжения.

4. Возможные приложения теории. Полученные выше результаты уточняют условия равновесия между тонкими пленками и объемными фазами [17, 18] и между двумерными фазами [19, 20]; могут быть использованы при дальнейшем развитии теории зарождения конденсированной фазы [21] и капиллярной теории флотации [22], основанных на анализе ситуации на линии раздела трех сред с привлечением концепции линейного натяжения. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал о зависимости угла смачивания от скорости движения периметра, в частности о «наступающих» и «отступающих» краевых углах. В обзоре [23] экспериментов и механизмов, предложенных для их объяснения, отмечается необходимость привлечения новых представлений. Динамические характеристики, входящие в уравнение (1.6), описывают один из таких механизмов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1976. 535 с.
2. Scriven L. E. Dynamics of a fluid interface. Equations of motion for Newtonian surface fluids.— Chem. Engng Sci., 1960, v. 12, No. 2, p. 98.
3. Ghez R. A generalized Gibbsian surface.— Surface Sci., 1966, v. 4, No. 2, p. 125.
4. Delhaye J. M. Jump conditions and entropy sources in two-phase systems.— Internat. J. Multiphase Flow, 1974, v. 1, No. 3, p. 395.
5. Vedeaux D., Albano A. M., Mazur P. Boundary conditions and non-equilibrium thermodynamics.— Physica, 1976, v. A82, No. 3, p. 438.
6. Повстенко Ю. З. О поверхностных явлениях в упругих твердых телах.— Физико-химическая механика материалов, 1979, № 4, с. 56.
7. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.
8. Щербаков Л. М., Рязанцев П. П. О влиянии энергии параметра смачивания на краевые условия.— В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964, с. 26.
9. Крайко А. Н. О поверхностях разрыва в среде, лишенной «собственного» давления.— ПММ, 1979, т. 43, вып. 3, с. 500.
10. Ghez R. Equilibre mécanique et de forme de petits cristaux.— Helvetica Physica Acta, 1968, v. 41, No. 3, p. 287.
11. Герстон Р. Распространение волн в жидкостях и твердых телах.— В кн.: Физическая акустика. Т. 1. Ч. А. М.: Мир, 1966, с. 13.
12. Laplace P. S. Mécanique Céleste. Supplément au X-e livre.— In: Oeuvres complètes. v. 4. Paris: Gauthier-Villars, 1880.
13. Young T. An essay on the cohesion of fluids.— Philos. Trans. Roy. Soc., 1805, v. 94, p. 74.
14. Русанов А. И. К теории смачивания упругодеформируемых тел. 5. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению.— Коллоидный ж., 1977, т. 39, вып. 4, с. 704.
15. Подстригач Я. С., Шевчук П. Р. Исследование напряженного состояния твердых тел с инородными включениями и тонкими покрытиями при изменении температуры.— Проблемы прочности, 1970, № 11, с. 37.
16. Сокольников И. С. Тензорный анализ. М.: Наука, 1971. 374 с.
17. De Feijter J. A., Vrij A. Transition regions, line tensions and contact angles in soap films.— J. Electroanal. Chem., 1972, v. 37, No. 1, p. 9.
18. Мартынов Г. А., Иванов И. Б., Тошев Б. В. Термодинамика тонких жидких пленок. Об условиях механического равновесия пленок.— Годишник Софийск. унив. Хим. фак., 1977, т. 68, с. 23.
19. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
20. Lane J. E. Stability and transitions of surface phases.— Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, No. 541, pt 1, p. 221.
21. Gretz R. D. Line-tension effects in a surface energy model of a cap-shaped condensed phase.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, No. 8, p. 3160.
22. Шелудко А., Тошев Б. В., Бояджиев Д. Т. О закреплении частиц к поверхности жидкости (капиллярная теория флотации).— Годишник Софийск. унив. Хим. фак., 1978, т. 69, кн. 2, с. 81.
23. Грибанов Е. В., Молчанова Л. И. Исследование зависимости угла смачивания от скорости движения мениска.— Коллоидный ж., 1978, т. 40, вып. 1, с. 30; вып. 2, с. 217.