УДК 532.64:532.612

МЕХАНИЗМ РАСТЕКАНИЯ ЖИДКОСТИ ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Готовцев В.М., Румянцев А.Н.

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, e-mail:gotovtsev_vm@mail.ru

В работе рассмотрены принципы формирования межфазного слоя жидкость-твердое на основе макроскопической теории строения жидкостей Ван-дер-Ваальса. Установлено, что возникновение поверхностного натяжения жидкость-твердое обусловлено девиаторными компонентами тензора межфазных напряжений. Показано, что выявленные ранее закономерности строения межфазного слоя жидкость-газ справедливы для межфазного слоя жидкость-твердое. Рассмотрены различные случаи смачивания твердой поверхности жидкостью, проведена их классификация, приведены силовые схемы формирования поверхностного натяжения. Обосновано соответствие состояний жидкости в точках межфазного слоя точкам изотермы Ван-дер-Ваальса при различных случаях смачивания. Показано, что классический подход к явлению смачивания не отражает реальной картины взаимодействия твердой и жидкой фаз. Предложен новый подход к описанию этих явлений. Получено выражение для определения коэффициента смачивания с учетом описанного механизма возникновения поверхностных натяжений.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, изотерма Ван-дер-Ваальса, объемныесилы, поверхностные силы, тензор межфазных напряжений, шаровая часть и девиатор напряжений

THE MECHANISM OF SPREADING OF LIQUID ON A SOLID SURFACE

Gotovtsev V.M., Rumyantsev A.N.

Yaroslavl state technical university, Yaroslavl, e-mail: gotovtsev_vm@mail.ru

In this work, the principles of forming of interphase tensions, based on the Van dre Waals`s macroscopic theory of the structure of liquids, have been studied. It has been stated, beginning of surface tension of liquid-solid due to the deviatoric components of interphase tension tensor.It has been shown thatpreviously identified structural features of interfacial layer of liquid-gas hold for the interfacial layer of liquid-solid. Various cases of a solid surface wetting liquid considered, its classification is carried, power schemes of formation of a surface tension are provided. Liquid condition in points of the interfacial layer is accomodated to isotherm points of Van der Waalsat various cases of wetting. It has been shown thatthe classical approach to the phenomenon of wetting doesn't reflect a substantial picture of interaction of rigid and fluid phases. New approachto the description of these phenomenais offered. Expression to determine the coefficient of wetting with the described mechanism of the surface-tension was obtained.

Keywords: surface tension, Van der Waals isotherm, surface forces, volume forces, interphase tension tensor, spherecal part and interfacial deviator

Целью работы является выявление закономерностей строения межфазных слоев на границе раздела жидкой и твердой фаз с позиций теории Ван-дер-Ваальса.

Феноменологическая (капиллярная) теория смачивания была разработана Юнгом (1804 г.) и Лапласом (1805 г.). Количественной мерой смачивания служит краевой угол между касательной к искривленной поверхности жидкости и смоченной площадью [5] Классический подход к описанию явлений смачивания подробно изложен в работе [1] (рис. 1 взят из этой работы). Для количественного описания смачивания жидкостью твердого тела рассматривается равновесие сил, действующих на элемент контура, образованного пересечением трех границ раздела фаз: газа 1, жидкости 2 и твердого тела 3 (см. рис. 1).Указанные на рисунке силы образованы поверхностными натяжениями на границах раздела рассматриваемых фаз.Рассмотрение равновесия изображенных на рисунке сил позволяет получить известное уравнение:

$$cos\theta = \frac{\sigma_{13}-\sigma_{23}}{\sigma_{12}} = k, \qquad (1)$$

где σ_{12}, σ_{13} *и* σ_{23} – поверхностные натяжения на границах раздела газ-жидкость, газ-твердое тело и жидкость-твердое тело. Угол θ носит название краевого угла смачивания, а k – коэффициента смачивания, который может принимать значение – $< k < 1$.

В критической работе [4] отмечено, что за время существования этого теоретического уравнения не было получено достаточно полного его экспериментального подтверждения. В записанном уравнении только один параметр σ_{12} может быть экспериментально измерен методами, справедливость которых ставится под сомнение. Два остальных параметра не поддаются прямому измерению, что сводит к нулю практическую значимость уравнения.

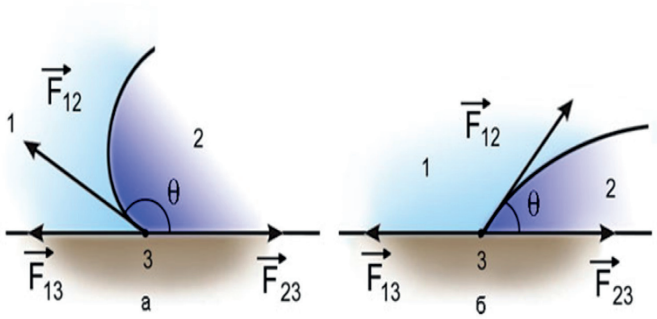

Рис. 1. Схемы к расчету равновесия капли на поверхности твердого тела для случаев несмачивающей (а) и смачивающей (б) жидкостей. 1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое тело

В работе [2] было высказано предположение о том, что напряжения, формирующие поверхностные натяжения, представляют собой девиаторные компоненты тензора межфазных напряжений. Кроме того, показано, что сумма давления и нормального к разделяющей поверхности напряжения, создаваемого объемными силами, постоянна в каждой точке межфазного слоя и равна давлению в объемной фазе жидкости. Установим, справедливы ли эти закономерности для межфазного слоя жидкость-твердое. Для этого рассмотрим равновесие жидкой капли на твердой поверхности.

Представим каплю жидкости на твердой подложке в виде сферического сегмента, форма которого определяется значением телесного угла φ_0, равного краевому углу смачивания. По форме сегмента судят о степени смачивания твердой поверхности жидкостью. Сферическая часть поверхности сегмента представляет собой границу раздела жидкой и газовой фаз, а плоская часть является пятном контакта твердой и жидкой фаз. Вдоль этих поверхностей образуются межфазные слои, по толщине которых происходит глобальное изменение параметров состояния среды, одним из которых является давление.

Найдем соотношение между давлениями, действующими на сферическую и плоскую поверхности, при котором обеспечивается равновесие жидкостного сферического сегмента. Не вдаваясь в детали, будем пока называть напряжения, действующие по поверхности сферического сегмента, давлениями. В рассматриваемой ситуации это название отражает только тот факт, что напряжения перпендикулярны к поверхностям, по которым они действуют. Расчетная схема представлена на рис. 2.

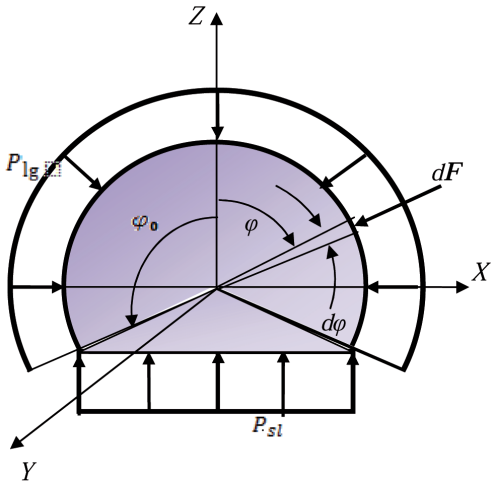

Рис. 2. Схема к расчету равновесия сферического сегмента. Индексы: l – жидкость; g – газ; s – твердое

Обозначим давление на границе раздела жидкой и газовой фаз P_{lg}, а твердой и жидкой фаз – P_{ls} (см. рис. 2). Выделим элемент сферической поверхности, ограниченный углами $d\varphi$ и $d\psi$. Угол φ лежит в плоскости ZX, а угол ψ – в плоскости, параллельной XY. Площадь элемента будет равна:

$$dS = R^2 sin\varphi d\varphi\, d\psi.$$

Значение элементарной силы dF, создаваемой давлением P_{lg} на этой площадке, равно:

$$dF = P_{lg} R^2 sin\varphi d\varphi\, d\psi,$$

а ее проекция на ось Z:

$$dF_z = \frac{1}{2} P_{lg} R^2 \sin 2\varphi d\varphi\, d\psi.$$

Интегрируя значение силы по сферической поверхности, получим:

$$F_z = \frac{1}{2} P_{lg} R^2 \int_0^{\varphi_0} \sin 2\varphi d\varphi \int_0^{02\pi} d\psi = P_{lg} \pi R^2 \sin^2 \varphi_0 .$$

Вычисляя значение вертикальной силы, действующей на плоскую часть сегмента, получим:

$$F_z = P_{ls}\pi R^2 \sin^2 \varphi_0 ,$$

Отсюда следует равенство давлений, действующих на сферическую и плоскую поверхности сегмента, т.е. $P_{lg} = P_{ls}$. Полученный результат на первый взгляд кажется тривиальным, но является основанием для дальнейших рассуждений. Используем прием, рассмотренный в работе [2], о равновесии целого объекта и его части. Его использование позволяет поместить разделительную плоскость, представленную на рисунке, в произвольной точке межфазного слоя жидкость-твердое. Отсюда следует, что равенство $P_{lg} = P_{ls}$ справедливо для каждой точки рассматриваемого межфазного слоя. В работе показано, что в каждой точке межфазного слоя жидкость-газ выполняется условие постоянства нормальных к поверхности слоя напряжений, т.е. $\sigma_{zz} = const = P_{от1}$. В рассматриваемом случае в давления вкладывался смысл нормальных напряжений, откуда следуют равенства: $\sigma_{zz} = P_{lg} = P_{ls} = P_{от1}$; $\sigma_{zz} = P_{отм} + \sigma_{zz}'$. Здесь $P_{отм}$ – давление в произвольной точке М межфазного слоя, определяемое из уравнения Ван-дер-Ваальса, σ_{zz}' – компонента девиатора напряжений для данной точки.Таким образом, закономерности межфазного слоя жидкость-газ остаются в силе для межфазного слоя жидкость-твердое.

Для иллюстрации механизма формирования девиаторных компонентов тензора напряжений воспользуемся аналогией. Рассмотрим деформацию одноосного растяжения-сжатия твердого образца цилиндрической формы (см. верхнюю строку рис. 3). Действие сжимающего напряжения σ_{zz} (рис. 3, а) приводит к искажению формы образца – он принимает бочкообразную форму. При растягивающем напряжении (рис. 3, в) образец принимает форму обратного бочонка.

Напряженное состояние, отвечающее этим схемам, может быть представлено двумя способами со следующими значениями компонент тензора:

1. $\sigma_{zz} = \sigma_{zz}$; $\sigma_{xx} = \sigma_{xy} = 0$.

2. $\sigma = \frac{\sigma_{zz}}{3}$; $\sigma_{zz}^{?} = \frac{2}{3}\sigma_{zz}$; $\sigma_{xx}^{?} = \sigma_{yy}^{?} = -\frac{1}{3}\sigma_{zz}$

При втором способе записи тензора σ определяет шаровую часть, а компоненты, обозначенные штрихами, составляют девиатор напряжений. Шаровая часть тензора удовлетворяет закону Паскаля и может рассматриваться как давление сил отталкивания в жидкости. Для записи компонент тензора необходимо установить правило знаков. В теории Ван-дер-Ваальса положительными считаются давления сил отталкивания, в то время как в механике сплошных сред положительными принято считать растягивающие напряжения. В дальнейшем будем пользоваться правилом знаков из механики сплошных сред. В соответствии с этим записанные выше компоненты тензора отвечают деформации растяжения, а для деформации сжатия напряжения будут иметь противоположные знаки.

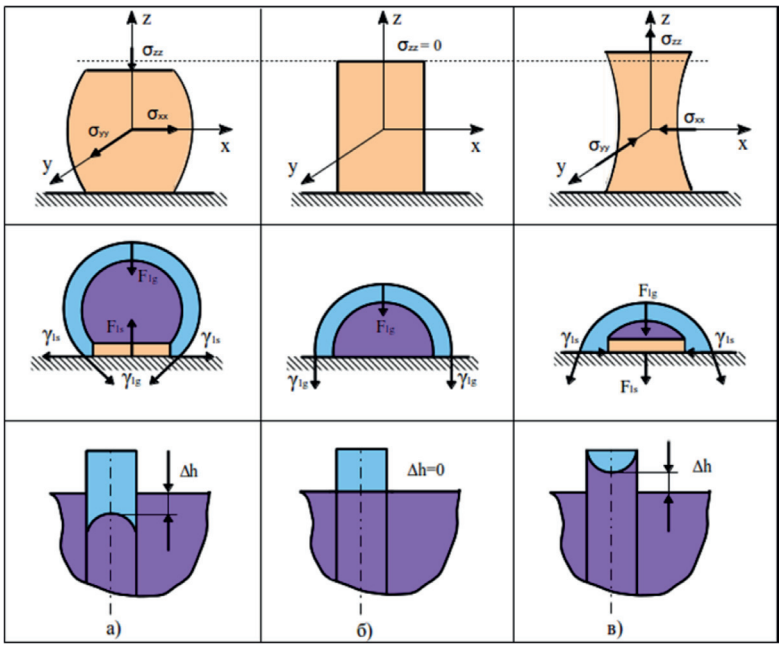

Рис. 3. Схемы формирования поверхностных натяжений и их проявление в капиллярном эффекте: σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz} – нормальные компоненты тензора напряжений; γ_{ij} – поверхностное натяжение между i-й и j-й – фазами; F_{ij} – объемная сила между i-й и j-й – фазами

В средней строке рис. 3 показаны схемы межфазных слоев жидкость-газ и жидкость-твердое, в основу которых положено предположение о формировании поверхностных натяжений девиаторными компонентами тензора межфазных напряжений.

Как показано выше, закономерности напряженного состояния среды в межфазном слое жидкость-газ справедливы и для слоя жидкость-твердое. Такое соответствие является вполне закономерным, т.к. в обоих случаях межфазный слой формируется из жидкой фазы, уравнением состояния которой является уравнение Ван-дер-Ваальса. При этом наличие в системе твердой или газовой фазы рассматривается как внешнее воздействие, формирующее межфазный слой.

Таким образом, межфазному слою жидкость-твердое должен отвечать определенный участок изотермы Ван-дер-Ваальса. В работе [3] установлено (может быть, несколько преждевременно) соответствие между точками межфазного слоя и точками изотермы Ван-дер-Ваальса для различных случаев смачивания твердой поверхности. На рис. 3 представлены три случая смачивания твердой поверхности жидкостью.Отметим, что до настоящего времени не принято единой терминологии по степени смачивания твердой поверхности жидкостью. В различных литературных источниках применяют такие термины, как частичное и полное смачивание или несмачивание, ограниченное смачивание и т.п. Для исключения недоразумений в рамках настоящей работы будем использовать такую терминологию по степени возрастания смачивания: полное несмачивание → ограниченное смачивание → равновесное смачивание → частичное смачивание → полное смачивание.

Очевидно, что степень смачивания определяется соотношением между адгезионными (силы притяжения молекул жидкости и твердого) и когезионными (силы молекулярного притяжения в жидкости) силами. Каждому уровню смачивания отвечает определенная точка или участок изотермы Ван-дер-Ваальса, протяженностью которого определяется толщина соответствующего межфазного слоя. Рассмотрим более подробно каждое из состояний в обозначенной схеме.

Полное несмачивание. Краевой угол смачивания $\theta = \pi$, силы адгезии равны нулю, т.е. отсутствует межмолекулярное взаимодействие жидкой и твердой фаз. Такому состоянию соответствует точка изотермы Ван-дер-Ваальса с минимальным значением давления *P*. Межфазному слою отвечает участок изотермы от точки со значением давления *P_min* до точки $P = 0$. Толщина межфазного слоя максимальна и равна толщине слоя жидкость-газ. Во всех остальных случаях смачивания толщина слоя будет определяться положением точки М на изотерме Ван-дер-Ваальса (см. [3]).

Ограниченное смачивание. $\pi > \theta \frac{\pi}{2}$. При ограниченном смачивании точка М межфазного слоя на границе жидкой и твердой фаз располагается на участке изотермы со значениями удельных объемов $V_2 > V_M > V_1$ (см. рис. 2 в работе [2]). В этом случае когезионные силы больше адгезионных, объемная сила в каждой точке межфазного слоя направлена в сторону объемной фазы жидкости, что эквивалентно дополнительному сжатию межфазного слоя. Толщина межфазного слоя соответствует участку изотермы от точки М до точки с давлением *P* на изотерме равным нулю. Этому случаю отвечает рис. 3, а).

Равновесное смачивание. $\theta = \frac{\pi}{2}$ (см. рис. 3, б). Этому случаю смачивания отвечает точка изотермы с координатами: $V = V_1$; $P = 0$. Силы адгезии равны силам когезии, в связи с чем, объемной силы не возникает, а твердая фаза не вносит возмущения в жидкость. При этом межфазный слой не формируется, т.е. его толщина равна нулю.

Частичное смачивание. $\frac{\pi}{2} > \theta > 0$ (рис. 3, в). В этом случае граничная точка между жидкой и твердой фазами располагается на участке изотермы в области значений удельного объема $V_M < V_1$. Силы адгезии больше сил когезии, объемная сила направлена в сторону твердой поверхности, а межфазный слой испытывает растягивающее воздействие.

Полное смачивание. $\theta = 0$. Такая ситуация возможна чисто теоретически, а знак строгого равенства в предыдущем выражении, по-видимому, недостижим. В рассматриваемом случае силы когезии должны быть пренебрежительно малы в сравнении с силами адгезии, а ситуация выходит за рамки данного исследования.

Одной из наиболее наглядных демонстраций различных случае всмачивания является возникновение капиллярного эффекта, наблюдаемого в тонких трубках. В нижней строке рис. 3 показано проявление капиллярного эффекта для трех случаев:

а) – ограниченное смачивание;

б) – равновесное смачивание;

в) – частичное смачивание.

Традиционные представления, объясняющие возникновение капиллярного эффекта, весьма туманны. Так, в работе [1] эффект поднятия и опускания уровня жидкости в капилляре в различных случаях

смачивания объясняется уменьшением или увеличением давления жидкости в капилляре «по сравнению с внешним». При этом непонятно, о каком внешнем давлении идет речь. Возможно, имеется в виду изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости, определяемое уравнением Кельвина.

Однако все объясняется достаточно просто с позиций рассмотренных представлений. Прежде всего необходимо определиться с началом отсчета, т.е. определить уровень жидкости, по отношению к которому отсчитывается давление.Очевидно, что за начало отсчета давлений следует принять уровень жидкости в трубке для случая, показанного на рис. 3, б), когда воздействие твердой поверхности на окружающую ее жидкость отсутствует. Опускание мениска ниже обозначенного уровня означает снижение давления жидкости, а его поднятие – возрастание. Отметим, что речь идет об изменении гидростатического давления в сечении трубки с нулевым уровнем. С учетом того, что точки межфазного слоя при ограниченном смачивании (рис. 3, а) располагаются на изотерме Ван-дер-Ваальса в области давлений, ниже равновесного – мениск опускается. Противоположная картина наблюдается для случая частичного смачивания. Еще раз подчеркнем, что добавление к тензору девиатора напряжений, формирующего поверхностное натяжение, не сказывается на значении давления в рассматриваемой точке изотермы. При этом проявление капиллярного эффекта в конечном счете определяется изменением внутреннего давления жидкости в межфазном слое.

Основным показателем смачивания материала, как указывалось выше, является краевой угол смачивания, косинус которого определяет значение коэффициента смачивания. Проанализируем уравнение (1), приведенное в начале работы. В нем присутствуют три межфазных поверхностных натяжения, из которых только одно поддается прямому измерению. Здесь речь идет о поверхностном натяжении жидкость-газ, методы измерения которого не внушают доверия. Два других поверхностных натяжения являются «вещью в себе». Более того, вызывает сомнение сам факт существования поверхностного натяжения твердое-газ, т.е. σ_{13} в выражении (1). При любом из рассмотренных уровней смачивания переход от газовой фазы к твердой в соответствии с изотермой Ван-дер-Ваальса должен осуществляться через жидкую фазу. Исключение составляет только случай полного несмачивания, когда граничная точка межфазного слоя жидкость-твердое совпадает с точкой на границе твердой и газовой фаз. Однако такой случай вряд ли может представить практический интерес.

Таким образом, для любого случая смачивания, за исключением одного, переход среды от газовой фазы к твердой должен сопровождаться скачкообразным изменением свойств среды, при котором выбрасывается из рассмотрения целый участок изотермы, отвечающий жидкому состоянию. Такое поведение противоречит начальным посылкам работы, основанным на плавном изменении параметров состояния в соответствии с изотермой Ван-дер-Ваальса. Кроме того, формирование межфазного слоя происходит под действием сил межмолекулярного притяжения, радиус действия которых ограничен. В межфазном слое жидкость-газ толщина слоя равна радиусу дальнодействия сил притяжения в жидкости. Совокупность состояний среды в слое определяется участком изотермы Ван-дер-Ваальса со значениями удельных объемов $V_2 > V > V_1$. Протяженность участка изотермы, соответствующего газовой фазе, существенно больше – на нем может уложиться несколько межфазных слоев жидкость-газ. В соответствии с этим механизм межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе не может привести к образованию межфазного слоя, аналогичного слою жидкость-газ. С учетом сказанного существование межфазного слоя твердое-газ и поверхностного натяжения, формируемого этим слоем, вызывает серьезные сомнения.

При этом создается впечатление, что межфазная сила F_{13}, изображенная на рис. 1, была введена в классической теории только для того, чтобы замкнуть уравнение равновесия. Подтверждением этогому служит тот факт, что направление межфазной силы F_{23} остается неизменным независимо от характера смачивания твердой поверхности жидкостью. В соответствии со сказанным, поверхностное натяжение между твердой и газовой фазами может быть исключено из рассмотрения при описании поверхностных явлений. Значение коэффициента смачивания, имеющего традиционный смысл, может быть определено из схем в средней строке рис. 3:

$$k = cos\theta = -\frac{\gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}.$$

При вычислении коэффициента смачивания значения поверхностных натяжений должны учитываться в соответствии с используемым правилом знаков (+ – растяжение, – – сжатие).

В заключение отметим, что выдвинутые в работе положения вносят существенные

коррективы в традиционные представления теории поверхностных явлений и требуют предоставления серьезных доказательств, подтверждающих их справедливость.

Список литературы

1. Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика. – Т. 2. Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела / Электронный учебник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002, [Электронный ресурс]. – URL:http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/tom2/ (дата обращения: 19.10.2012).

2. Готовцев В.М., Румянцев А.Н. Межфазный слой жидкость-газ с позиций теории Ван-дер-Ваальса // Фундаментальные исследования. – 2013. – №11 (ч. 7). – С. 1338-1343.

3. Готовцев В.М., Шатунов А.Г., Румянцев А.Н., Сухов В.Д. Механизм формирования межфазных напряжений // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 11. – С. 45-49

4. Иголкин С.И. Критический анализ опытов по измерению углов смачивания и сил поверхностного натяжения // Прикладная физика. – 2007. – №4. – С. 43 – 52.

5. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №7. – С. 98 – 102.

References

1. Glagolev K.V., Morozov A.N. Fizicheskaja termodinamika. T. 2. Javlenija na granice razdela gaza, zhidkosti i tverdogo tela. Jelektronnyj uchebnik MGTUim. N.Je. Baumana., 2002., URL: http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/tom2/ (date: 19.10.2012)

2. Gotovcev V.M., Rumyantsev A.N. Gas – fluid interfacial layer in terms of the Van der Waals theory // Fundamental Research., 2013., no. 11 (part 7)., – pp. 1338-1343

3. Gotovcev V.M., Shatunov A.G., Rumyantsev A.N., Sukhov V.D. The mechanism of interphase tension forming., So vremennyenaukoemkietehnologii., 2012., no. 11., pp. 45-49

4. Igolkin S.I. Kriticheskijanalizopytovpoizmerenijuuglov smachivanijaisilpoverhnostnogonatjazhenija.,Prikladnajafizika., 2007., no. 4., pp. 43 – 52.

5. Summ B.D. Gisterezissmachivanija., Sorosovskijobrazovatel'nyjzhurnal., 1999., no. 7., pp. 98 – 102.

Рецензенты:

Епархин О.М., д.т.н., профессор, директор Ярославского филиала государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет путей сообщения», г. Ярославль;

Бачурин В.И., д.ф-м.н., профессор, профессор кафедры Ярославского филиала государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет путей сообщения», г. Ярославль;

Виноградова М.Г., д.х.н., профессор, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин, Тверской институт экологии и права, г. Тверь.

Работа поступила в редакцию 10.06.2014.