



УДК 538

Академік НАН України Л. А. Булавін, С. В. Храпатий,
М. І. Лебовка, М. В. Вигорницький, Н. С. Пивоварова

Моделювання утворення структури типу кавового кільця при випаровуванні краплі, що має у складі суспендовані частинки

Методом Монте-Карло (МК) досліджено процес утворення структури типу кавового кільця при випаровуванні краплі суспензії, наповненої колоїдними частинками. Розрахунки проведені для двовимірної моделі краплі з урахуванням радіального потоку суспендованих частинок, що спрямований до лінії трифазного контакту. Досліджено залежності ширини кавового кільця від початкової концентрації частинок і коефіцієнта радіального потоку.

Проблема випаровування крапель суспензій, наповнених мікро- або наночастинками, останнім часом привертає велику увагу. Це пов'язано з можливостями практичного застосування технологій струменевого друку для отримання мікролітографічних плівок, що використовуються в мікроелектронних і сенсорних пристроях, а також виготовлення мікролінз [1–3]. Зазвичай, при випаровуванні крапель, наповнених суспендованими частинками, можуть утворюватися різноманітні структури зі складною морфологією. Найбільш відомими є структури типу кавового кільця, радіально орієнтовані та дендритоподібні. Утворення структур типу кавового кільця часто пов'язують з існуванням радіальних потоків, спрямованих до лінії трифазного контакту.

Для моделювання процесів самоорганізації і утворення фрактальних структур при випаровуванні суспензій, наповнених наночастинками, було розроблено ряд комп'ютерних моделей [4–7]. Зокрема, було показано, що ефект гідродинамічного сповільнення може істотно впливати на самоорганізацію при сушінні мікрокраплин [8]. У роботі [9] застосовано кінетичний підхід Монте-Карло з урахуванням анізотропії броунівського руху, що виникає внаслідок радіальних потоків, спрямованих до лінії трифазного контакту. Нещодавно для моделювання процесів випаровування крапель суспензій було застосовано також методи молекулярної динаміки [5] та броунівської дисипативної динаміки [9], однак ці методи потребують використання досить значних “обчислювальних ресурсів”.

© Л. А. Булавін, С. В. Храпатий, М. І. Лебовка, М. В. Вигорницький, Н. С. Пивоварова, 2014

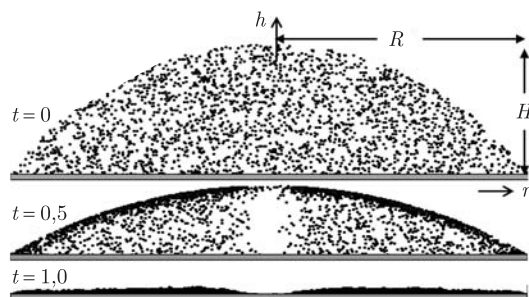


Рис. 1. Приклад моделювання процесу сушіння лежачої краплі суспензії, наповненої колоїдними частинками. Тут H — висота краплі в центрі; R — радіус контактної лінії змочування. Значення, що відповідають часу сушіння краплі t , наведені в одиницях повного часу висихання t_d . Наявність радіальних конвекційних потоків ($\gamma \neq 0$) призводить до поступової концентрації частинок поблизу контактної лінії та утворення кільця в кінці висихання краплі

Мета даної роботи — дослідження методом Монте-Карло процесу утворення структури кавового кільця при сушінні лежачої краплі суспензії, наповненої колоїдними частинками. Розрахунки проводилися при врахуванні радіального потоку суспендованих частинок, що спрямований до лінії трифазного контакту.

Процес висихання лежачої краплі колоїдної суспензії моделювався на квадратній ґратці. Геометрична форма краплі описувалася за допомогою такого рівняння (рис. 1):

$$h = \sqrt{\frac{(R^2 + H^2)^2}{4H^2} - r^2} - \frac{R^2 + H^2}{2H} + H, \quad r \leq R, \quad (1)$$

де $H = h(0, t)$ — висота краплі в центрі; R — радіус контактної лінії змочування.

Обчислення проводилися у припущенні фіксованої границі трифазного контакту, що зазвичай виконується при сушінні краплі колоїдної суспензії [10]. Висота краплі в центрі H змінювалася з часом за лінійним законом [8].

$$H = H_0 - ut, \quad (2)$$

де u — лінійна швидкість випаровування, яка залежить від деталей проведення експерименту (тиск насичених парів, температура); $H_0 = h(0, 0)$ — початкова висота краплі в центрі. Повний час сушіння може бути обчислений як $t_d = H_0/u$.

На початку моделювання вузли ґратки з координатами всередині області, що визначається рівнянням (1), заповнювалися колоїдними частинками з ймовірністю p . Ця величина фактично відповідає об'ємній концентрації твердих частинок. На кожному кроці МК частинки зміщувались випадковим чином у найближчі незайняті вузли. Ці зміщення частинок були обмежені границею краплі, яка описувалася за допомогою рівняння (1) і динамічно змінювалася у процесі сушіння. Інтенсивність радіального потоку суспендованих частинок, який спрямований до лінії трифазного контакту, враховувалася за допомогою коефіцієнта радіального потоку γ ($0 \leq \gamma \leq 1$). При цьому ймовірність зміщення частинки в напрямку від центра, або до центра краплі становила $0,25(1 + \gamma)$ і $0,25(1 - \gamma)$ відповідно, а вгору і вниз — $0,25$.

Значення $\gamma = 0$ відповідає відсутності радіальних потоків всередині краплі. В цьому випадку частинка здійснювала випадкові блукання всередині області, що описується рівнянням (1). Випадок $\gamma = 1$ відповідає направленому потоку частинок до лінії трифазного контакту.

Випаровування враховувалося шляхом зміни параметрів $h(r, t)$ і H (рівняння (1) і (2)). Час сушіння в кроках МК нормувався на повний час сушіння t_d , лінійні розміри краплі вимірювалися в одиницях діаметра колоїдних частинок. В алгоритмі були враховані додаткові поверхневі сили, що не дозволяли вихід частинок за межі краплі. Чисельні розрахунки були виконані для випадку $H_0/R = 0,5$, що відповідає контактному куту змочування $\theta = 2 \arctg(H_0/R) \approx 53^\circ$. Взаємозв'язок між параметрами комп'ютерної моделі та реальними фізичними величинами може бути встановлений з використанням рівняння $R/u = t_B(R_c/u_c)$, де $t_B = 4\pi\eta a^3/kT$ — це броунівський час, необхідний для переміщення частинки на відстань, що дорівнює її діаметру $2a$, а індекс c відповідає параметрам комп'ютерної моделі. Тут η — в'язкість рідини, а kT — теплова енергія. Основні розрахунки в даній роботі проводилися при таких значеннях параметрів: $u_c = 10^{-1}$; $R_c = 256$. Реальний радіус колоїдної частинки та радіус краплі водної суспензії, які відповідають даним комп'ютерним величинам, може бути оцінений за допомогою такої формули [8]:

$$a = \sqrt{\frac{kT u_c}{2\pi\eta u}}. \quad (3)$$

Враховуючи, що для води швидкість випаровування $u \approx 3,76 \cdot 10^{-7}$ м/с [11] в'язкість $\eta \approx 0,8 \cdot 10^{-3}$ Па/с при $T = 303$ К, отримаємо $a \approx 0,5$ мкм та $R \approx 0,25$ мм.

При розрахунках обчислювалися профілі густини частинок $\rho(x)$ та профілі максимальної висоти частинок у суспензії $f(x)$ (величина нормувалася на радіус краплі R) від нормованої відстані $x = r/R$. У початковий момент часу $t = 0$ розподіл $\rho(x)$ є однорідним, тобто густина частинок не залежить від x , $\rho(x) = p$. Обчислювався також добуток $A(x) = \rho(x)f(x)$, що характеризує величину, пропорційну поглинаючій здатності суспензії при пропусканні світла [10]. Отримані дані усереднювалися за 100 статистично незалежними комп'ютерними експериментами.

Приклади радіальних профілів $\rho(x)$, $f(x)$ і $A(x) = \rho(x)f(x)$ наведено на рис. 2. В процесі сушки краплі утворення структури типу кавового кільця супроводжується зміною вказаних профілів. Для характеристики товщини кільцевої структури використовувався другий момент розподілу $A(x)$:

$$\delta^2 = \int_0^1 (x - \bar{x})^2 A(x) dx / \int_0^1 A(x) dx, \quad (4)$$

$$\text{де } \bar{x} = \int_0^1 x A(x) dx / \int_0^1 A(x) dx.$$

Рис. 3 ілюструє залежності нормованої товщини кільця δ/δ_0 (тут $\delta_0 \approx 0,2482$ відповідає $t = 0$) від часу сушіння t для декількох значень коефіцієнта радіального потоку γ і фіксованої величини початкової концентрації частинок $p = 0,1$. Величина δ/δ_0 зменшується в процесі випаровування, що відповідає утворенню структури типу кавового кільця. При посиленні радіальних потоків, тобто при збільшенні γ , спостерігалася інтенсифікація цього процесу.

Крім того, з аналізу поведінки наведених залежностей можна зробити висновок про присутність декількох різних режимів формування структури кільця. В режимі росту (I) відбувається початкова реструктуризація частинок, в режимі компактизації (II) спостерігається утворення компактної структури в області кільця і в режимі насичення (III) не

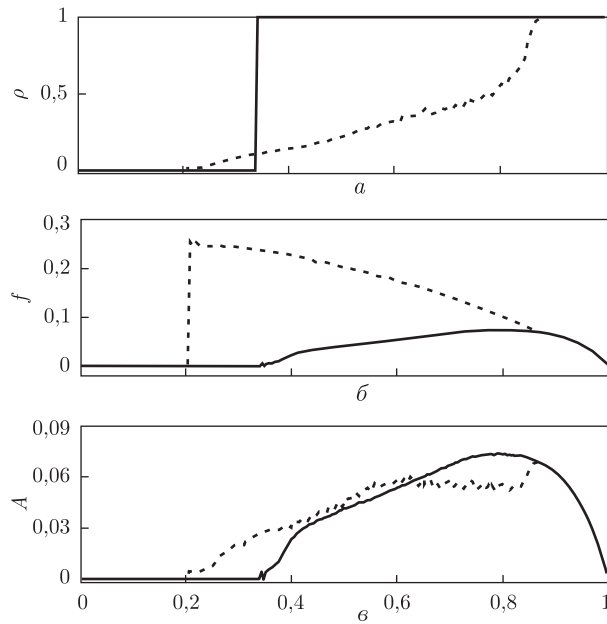


Рис. 2. Приклади профілів густини $\rho(x)$ (а), максимальної висоти $f(x)$ (б) та добутку $A(x) = \rho(x)f(x)$ (в) при $t = 0,5$ (штрихова крива) і $t = 1$ (суцільна крива). Початкова густина частинок становить $p = 0,1$

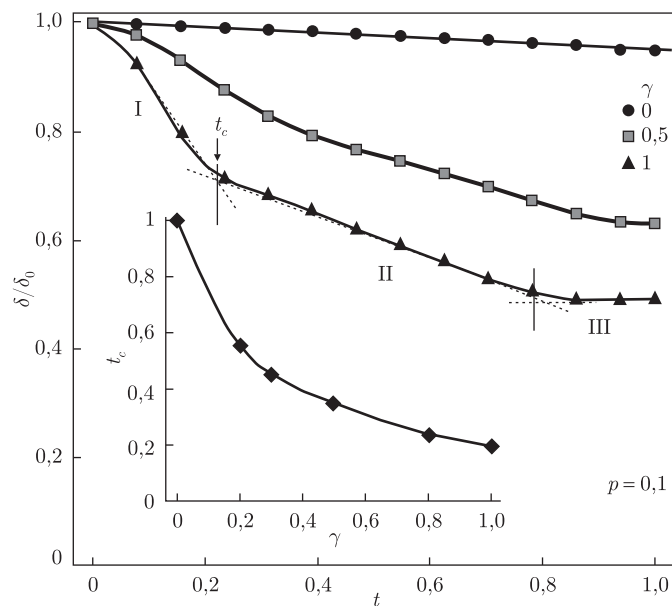


Рис. 3. Залежності нормованої товщини кільця δ/δ_0 від часу сушіння t для декількох значень коефіцієнта радіального потоку γ та сталої концентрації частинок $p = 0,1$. На вставці — залежності часу формування кільця t_c від концентрації частинок p

фіксується істотних змін. Час переходу в режим компактизації t_c зменшується зі збільшенням коефіцієнта радіального потоку γ (див. рис. 3).

На рис. 4 показано залежності нормованої товщини кільця δ/δ_0 в кінці випаровування від коефіцієнта радіального потоку γ для декількох значень початкової концентрації частинок p . При фіксованому значенні p величина δ/δ_0 зменшувалася зі збільшенням кое-

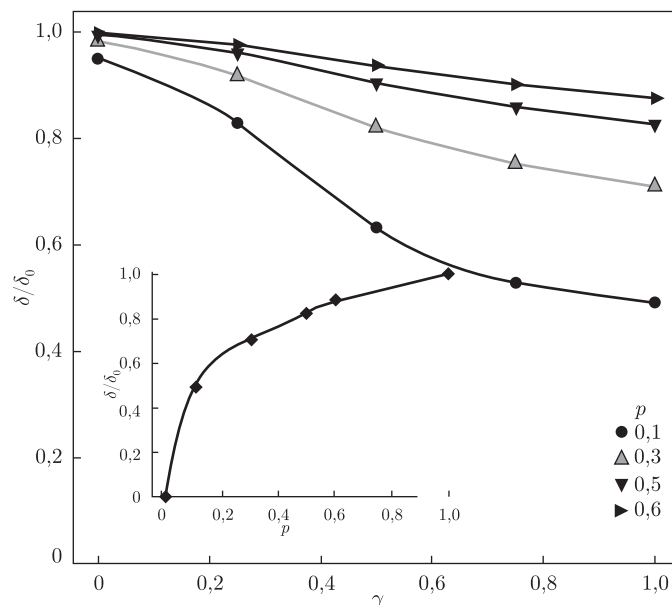


Рис. 4. Залежності нормованої товщини кільця δ/δ_0 в кінці випаровування ($t = 1$) від коефіцієнта радіального потоку γ для декількох значень початкової концентрації частинок p . На вставці — залежності δ/δ_0 від p при фіксованому значенні $\gamma = 1$

фіцієнта радіального потоку γ . Крім того, при фіксованому γ величина δ/δ_0 збільшувалася зі збільшенням p . Приклад залежності δ/δ_0 від p при фіксованому значенні $\gamma = 1$ наведено на рис. 4 (вставка).

На закінчення при використанні спрощеної двовимірної моделі випаровування лежачої краплі проаналізовано процеси формування структури типу кавового кільця. Показано, що в процесі випаровування може проявлятися декілька різних режимів формування структури кільця (росту, компактизації і насичення). Продемонстровано, що час переходу в режим компактизації зменшується зі збільшенням коефіцієнта радіального потоку. Проаналізовано залежності товщини кавового кільця від початкової концентрації і інтенсивності радіального потоку.

1. Sefiane K. Patterns from drying drops // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – **206**. – P. 372.
2. Routh A. F. Drying of thin colloidal films // *Reports on Progress in Physics*. – 2013. – **76**. – 046603, 30 p.
3. Erbil H. Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2012. – **170**. – P. 67.
4. Kim H.-S., Park S. S., Hagelberg F. Computational approach to drying a nanoparticle-suspended liquid droplet // *J. of Nanoparticle Research*. – 2011. – **13**. – P. 59.
5. Chen W., Koplik J., Kretzschmar I. Molecular dynamics simulations of the evaporation of particle-laden droplets // *Phys. Rev. E*. – 2013. – **87**. – P. 52404.
6. Crivoi A., Duan F. Evaporation-induced formation of fractal-like structures from nanofluids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – **14**. – P. 1449.
7. Crivoi A., Duan F. Fingering structures inside the coffee-ring pattern // *Colloids and Surfaces A*. – 2013. – **432**. – P. 119.
8. Lebovka N. I., Khrapatiy S. V., Melnyk R. M., Vygorovitskii N. V. Effects of hydrodynamic retardation and interparticle interactions on the self-assembly in a drying droplet containing suspended solid particles // *Phys. Review E*. – 2014. – **89**. – P. 52307.
9. Lebedev-Stepanov P., Vlasov K. Simulation of self-assembly in an evaporating droplet of colloidal solution by dissipative particle dynamics // *Colloids and Surfaces A*. – 2013. – **432**. – P. 132.

10. Lebovka N. I., Gigiberiya V. A., Lytvyn O. S. et al. Drying of sessile droplets of laponite-based aqueous nanofluids // Colloids and Surfaces A. – 2014. – **462**. – P. 52.
11. Kroger D. G., Branfield G. R. Evaporation from a water surface: Theory and experiment // J. of the South African Inst., of Mech. Eng. – 2007. – **23**. – P. 5–11.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка
НАН України, Київ
Національний університет біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 01.09.2014

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, С. В. Храпатый, Н. И. Лебовка,
Н. В. Выгорницкий, Н. С. Пивоварова

Моделирование образования структуры типа кофейного кольца при испарении капли, содержащей взвешенные частицы

Методом Монте-Карло исследован процесс образования структуры типа кофейного кольца при испарении капли суспензии, наполненной микро- или наночастицами. Расчеты проведены для двумерной модели капли с учетом радиального потока взвешенных частиц, направленного к линии трехфазного контакта. Исследованы зависимости ширины кофейного кольца от начальной концентрации частиц и коэффициента радиального потока.

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, S. V. Khrapaty, N. I. Lebovka,
N. V. Vygoritskii, N. S. Pyvovarova

Simulation of the formation of a coffee ring structure during drying a droplet containing suspended particles

The Monte-Carlo method is applied to study the process of formation of a coffee ring structure during drying a droplet containing suspended particles. The calculations are performed for the two-dimensional model of droplet, by accounting for the radial flow of suspended particles directed toward the line of the three-phase contact. The dependencies of the coffee ring width on the initial concentration of particles and the coefficient of radial flow are investigated.