

**О. О. Єфремов^{1,2}, О. Г. Гонтар², О. Б. Логінова²,
Г. Д. Ільницька², С. П. Старик^{2,*}**

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України, м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула
НАН України, м. Київ, Україна

*s.starik@ukr.net

Теоретичне та експериментальне дослідження поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях

Проведено порівняльний аналіз отриманих методом лежачої краплі дослідних даних щодо поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях в умовах трансформації форми краплі магнітним полем, її переміщення вздовж поверхні під дією горизонтальної зовнішньої сили, у разі відриву і падіння краплі на тверду поверхню з результатами моделювання методом траєкторій Больцмана у рамках двовимірної моделі. У більшості випадків має місце задовільне якісне узгодження розрахованих та дослідних даних, що доводить придатність і ефективність запропонованого теоретичного підходу під час дослідження широкого кола явищ контактної взаємодії між рідиною та гетерогенною твердою фазою на мезо- і макрорівні.

Ключові слова: траєкторійний метод Больцмана, моделювання, гістерезис змочування, розтікання, гідрофільність, гетерогенна поверхня, наносупензія, пористе середовище, магнітне поле.

ВСТУП

Дослідження поведінки крапель рідини на поверхні твердого тіла є однією з ключових проблем теорії капілярних явищ [1–4]. Започатковане класичними роботами Юнга та Лапласа, це дослідження наразі залишається вельми актуальним і далеким від завершення. Практично важливим, але недостатньо вивченим явищем є гістерезис (залежність від умов формування) статичного крайового кута змочування реальних твердих тіл (наприклад, [5]). Основними причинами гістерезису є шорсткість поверхні твердого тіла, мікрорельєф, неоднорідність хімічного складу, наявність пор та локальні деформації поблизу ліній змочування.

Визначення гістерезисних кутів дає важливу інформацію про поверхневі властивості реальних матеріалів, дозволяючи оцінити гідрофільність поверхні, вплив розміру пор і функціонального складу поверхні, а також можливість її модифікування шляхом адсорбції наночастинок (НЧ). Інкапсуляція НЧ в приповерхневих порах суттєво впливає на фізичні, електрохімічні та каталітичні властивості матеріалів, забезпечуючи можливість створення багатофункціональних та “старт” покриттів і відкриваючи широкі можливості для розробки нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем, препаратів з високою біологічною активністю [6–9]. Тому актуальним питанням є пошук

ефективних методів нанесення НЧ на поверхні матеріалів різної фізико-хімічної природи.

Складність дослідження пористих нанодисперсних фаз (зокрема, вуглецевих матеріалів у вигляді гранул з порошків наноалмазів) пов'язана з неможливістю оцінити характер взаємодії в зоні контакту методом контактного змочування. Це обумовлює необхідність залучення теоретичних методів дослідження, а саме комп'ютерного моделювання з використанням методів і алгоритмів обчислювальної гідродинаміки, до яких належить і мезоскопічний метод ґраткових рівнянь Больцмана – Lattice Boltzmann method (LBM) [10–16]. Відомо [17–26], що LBM є ефективним засобом моделювання рідинного транспорту НЧ в мікроканалах і пористих середовищах, поведінки крапель наносуспензій на складних поверхнях, крапель покритих сурфактантами (поверхнево-активними речовинами) та інших капілярних явищ.

Проведений в даній роботі порівняльний аналіз отриманих методом лежачої краплі дослідних даних щодо поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях в умовах трансформації форми краплі магнітним полем, її переміщення вздовж поверхні під дією горизонтальної зовнішньої сили, під час відриву і падіння краплі на тверду поверхню з результатами моделювання методом ґраток Больцмана має метою довести можливість його застосування в рамках двовимірної моделі до моделювання контактної взаємодії між рідиною та гетерогенною поверхнею твердого тіла.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Експериментальна методика

Всі вимірювання проводили за кімнатної температури та вологості 75 %. Поверхню зразків попередньо очищали кип'ятінням в етанолі ДСТУ 4222.2003 класу “Вища очистка”, а потім обробляли в парах деіонізованої води. Зразок розміщували на предметному столі, вирівняному по горизонталі. Краплі наносили на досліджувану поверхню за допомогою пристрою ручного прямого контрольованого дозування з використанням одно- і багаторазових шприців з внутрішнім діаметром капілярів 0,1–0,8 мм. Реальний діаметр крапель змінювався в межах від 1 до 3 мм. Контрольована мікроподача рідини по капіляру забезпечувала опускання краплі на поверхню зразка в режимі перетікання або вільного падіння з висоти в межах від 1 до 12 см. Пристрій був суміщений з оптичним мікроскопом, що дозволяло проводити вимірювання на вибраній ділянці зразка.

Вивчення кінетики розтікання краплі води на поверхні гідрофільних (пластинки монокристалічного кремнію марки ЭКЭС-0,01-5 (ГОСТ 19658–81) та гідрофобних (графіт марки МПГ-6) твердих фаз проводили методом спостереження зміни в часі форми краплі. Для вимірювання контактного кута (і спостереження за процесом розтікання краплі) використовували метод лежачої краплі. Процес здійснювали за допомогою відеокамери Casio Exilim Pro EXF1 з додатковим об'єктивом для макрозйомки із 3–10-кратним збільшенням, до дозволяло вести покадровий (інтервальний) або швидкісний запис зображення краплі зі швидкістю графічного введення від 10 до 1200 кадр/с. Це забезпечило генерацію зображення краплі в статичному виді та її еволюцію з плинністю часу (режим розтікання на поверхні).

Для утворення капілярних містків рідини між двома поверхнями в якості другої поверхні використовували або ідентичну поверхню, або поліровану кульку зі сталі ISO 3299-1:2014 діаметром 8 мм.

В якості магнітних частинок для суспензій використовували нанодисперсні алмази марок АСУД95 виробництва фірми “АЛІТ”, отримані методом газофазного каталітичного осадження вуглеводнів на нікель-магнієвому каталізаторі [27] з нанесеними на них методом адсорбції з водних розчинів частинками оксиду заліза (Fe_3O_4) різної концентрації (10 і 20 % (за масою)), які містили у своєму складі велику кількість частинок розміром менше 10 нм. В якості дисперсного середовища використовували воду контрольованого складу (СТ-Н МОЗУ 42-3.7:2013) та рицинову олію.

Як джерело неоднорідного магнітного поля використано постійний неодимовий магніт циліндричної форми. Напруженість магнітного поля над краплею оцінювали аналоговим датчиком SS49E від компанії Honeywell, який працює на основі ефекту Холла. Напругу з аналогового виходу датчика перетворювали в дискретний код за допомогою 12-бітного аналогово-цифрового перетворювача, розміщеного на платі WeMos XI, яка побудована на основі мікроконтролера LGT8F328D. Спеціально створене програмне забезпечення мікроконтролера виконує вимірювання сигналу з частотою 1000 Гц та його усереднення методом “Рухоме середнє” для згладжування раптових коливань, демонструє середнє значення на 4-значному семисегментному дисплеї з керуванням за допомогою послідовної шини на драйвері TM1637 та передає це значення до ПК через UART інтерфейс.

Наближення магніту до краплі зверху одним з полюсів збільшувало напруженість магнітного поля і магнітної сили, яка діє на НЧ, водночас наночастинки в краплі починали рухатися і значно змінювали форму останньої.

Метод моделювання

В LBM суцільне середовище моделюють дискретною ґраткою, кожному вузлу якої зіставляли набір мікроскопічних функцій розподілу, або так званих заселеностей $\{f_k\}$ та мікроскопічних швидкостей $\{c_k\}$, які однозначно визначають макропараметри середовища, а саме локальну густину і швидкість потоку. Еволюцію системи описували на мікрорівні зміною в часі набору функцій $\{f_k(\mathbf{x}, t)\}$. Будь-який фізичний процес в LBM моделюють як повторювану низку двох послідовних процесів, успадкованих від рівняння Больцмана – стрімінг та релаксація заселеностей до рівноваги. Якщо перший процес полягає в перенесенні заселеностей в сусідні вузли вздовж векторів ґратки \mathbf{e}_k впродовж кроку за часом Δt , імітуючи молекулярний рух,

$$f_k^*(\mathbf{x} + \mathbf{e}_k \Delta t, t + \Delta t) = f_k(\mathbf{x}, t),$$

то другий описує фізику процесу, який моделюється, в тому числі розподіл густини речовини, сил і швидкостей, в’язкість середовища та інші параметри. У найпростішому випадку єдиного часу релаксації τ проміжні мікроскопічні функції $f_k^*(\mathbf{x}, t)$ на цій стадії трансформуються згідно з рівнянням

$$f_k(\mathbf{x}, t) = f_k^*(\mathbf{x}, t) - \frac{\Delta t}{\tau} [f_k^*(\mathbf{x}, t) - f_k^{eq}(\mathbf{x}, \rho, \mathbf{u}, \mathbf{F}, t)].$$

Вигляд рівноважних функцій і швидкість релаксації $f_k(\mathbf{x}, t)$ до рівноваги залежать від типу фізичного процесу, що моделюється, і докладно описані в [10–26].

Після кожної пари кроків стрімінг-релаксація, у кожному вузлі ґратки з мікропараметрів $\{f_k, c_k\}$ розраховують макрокопічні параметри середовища (поле швидкостей, розподіл густини та тиску тощо), а також задають граничні умови. Однією з переваг LBM є можливість моделювати процеси та явища

всередині та на поверхні складної форми з шорсткими, рельєфними і навіть фрактальними стінками, поверхнями та перешкодами, оскільки граничні умови задають не в термінах макроскопічних параметрів, а для функцій $\{f_k\}$, які легко адаптуються до форми границь.

Під час моделювання розтікання крапель на поверхні використано класичну модель Шаня і Ченя [18, 19] для опису міжмолекулярної взаємодії всередині рідини (газу) та модель Мартіса і Ченя [20] для опису взаємодії між рідиною і твердим тілом. Результати LBM-моделювання є загальними у тому сенсі, що вони поширюються на усі системи рідина–тверде тіло з однаковим граничним (статичним) кутом змочування. Це обумовлено тим, що даний метод не базується на макроскопічній моделі змочування (наприклад, Кассі або Венцеля–Дерягіна), а виходить з рівнянь руху рідини та балансу сил взаємодії між молекулами різних фаз відповідно до закону Юнга.

Для практичних розрахунків використано двовимірну (2D) модель системи крапля–підкладка. Міркування на користь такого вибору полягає в тому, що для визначення локального крайового кута змочування в кожній точці трифазного контакту достатньо знати баланс поверхневих сил у площині двовимірного перерізу, нормального до лінії контакту краплі з твердим тілом. Виходячи з цього, моделювали еволюцію центрального перерізу крапель. Якщо підкладка симетрична відносно площини перерізу (наприклад, має рельєф у вигляді борозен чи регулярно розташованих стовпчиків, смугастий або картатий розподіл поверхневої енергії тощо), то 2D модель є цілком адекватною. Крім іншого, мета роботи полягає у визначенні кола пов'язаних зі змочуванням складних поверхонь і пористих середовищ фізичних проблем, для яких придатна двовимірна модель.

Обчислення проводили за допомогою розробленого авторами спеціалізованого пакету комп'ютерних програм у рамках двовимірної моделі D2Q9, де цифра 9 означає кількість сусідніх вузлів ґратки, між якими відбуваються переходи “частинок” речовини. Вихідний код написано мовою C#, компіляцію та побудову програми виконано в середовищі MS Visual Studio[®]. Розрахунки проведено на 2D-ґратці розміром 400×200 вузлів. Використання власного програмного коду забезпечило доступ до налагодження програми та можливість її налаштування на конфігурації крапля–тверда фаза довільної складності.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розтікання крапель на гетерогенній поверхні. Формування асиметричного капілярного містка

Гетерогенні тверді поверхні складаються з ділянок з різним значенням поверхневої енергії, що зумовлено відмінністю кристалічної структури та хімічного складу цих ділянок. Структурна неоднорідність притаманна полікристалічним матеріалам, поверхня яких є хаотичною мозаїкою різних кристалографічних граней. Композитам та багатофазним сплавам властива також хімічна неоднорідність поверхні.

Для розрахунку кута змочування θ_r бінарної гетерогенної поверхні, що складається з ділянок двох типів – I та II малого (до 0,1 мкм) розміру, справедливе рівняння Кассі [5]

$$\cos \theta_r = \varphi_1 \cos \theta_0' + \varphi_2 \cos \theta_0'',$$

де φ_1 і φ_2 – частки загальної площі, яку займають ділянки I та II, а θ_0' і θ_0'' – рівноважні крайові кути на однорідних поверхнях I і II. В [28] наведено дос-

лідні дані щодо форми крапель розплаву олова та кутів натікання і відтікання у разі змочування оловом неоднорідних поверхонь у вакуумі за температури 900 °С. Ці дані свідчать про значну залежність кутів змочування від напрямку розтікання і, як наслідок, істотну розбіжність між дослідними даними та розрахунками за формулою Кассі. Адекватна модель контактної взаємодії має прогнозувати, крім іншого, орієнтаційну залежність кутів натікання у разі змочування хімічно неоднорідної поверхні твердої фази.

На рис. 1 показано результати розрахунку за допомогою LBM еволюції крапель на двох хімічно неоднорідних в горизонтальному напрямку зразках твердої фази. Права половина поверхні зразка є гідрофільною з кутом змочування 18°, а ліва – гідрофобною з кутом змочування 90°. Початкове положення ($t = 0$) відповідає сферичній краплі, яка контактує з твердим тілом в одній точці. Конфігурація на рис. 1, *a* ілюструє злиття крапель, конфігурація

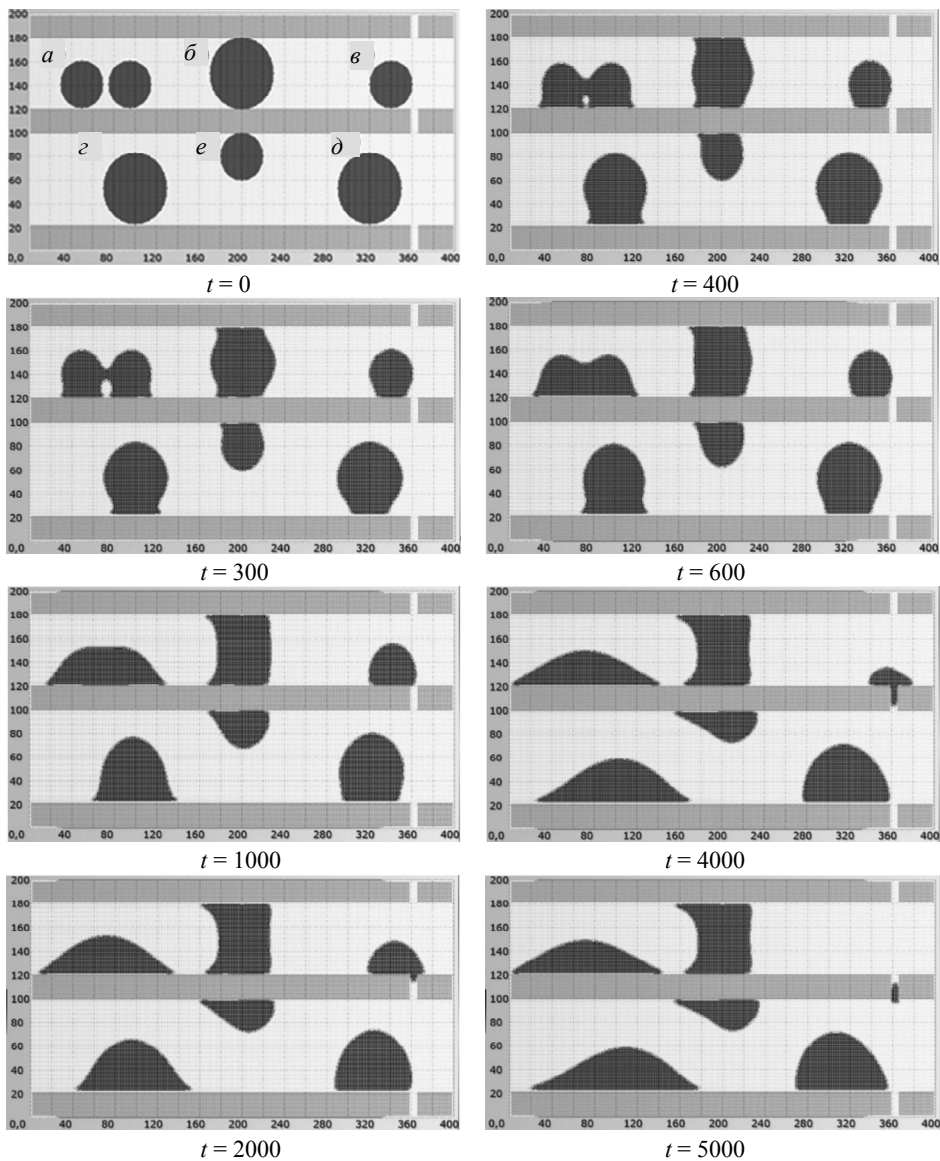


Рис. 1. Форма крапель та капілярного містка в різні моменти часу (у відносних безрозмірних одиницях часу Δt) на хімічно неоднорідній поверхні твердої фази.

на рис. 1, δ – формування капілярного містка, на рис. 1, ϵ – відповідає краплі в околиці пори, на рис. 1, ζ , δ – краплі розташовані на локально однорідних ділянках поверхні, а крапля на рис. 1, e , як і місток на рис. 1, δ , розташована посередині між ділянками з різним кутом змочування.

На рис. 2 наведено порівняння форми рівноважних конфігурацій капілярного містка і крапель ($t = 10000$) для двох кусково-неоднорідних поверхонь з кутами змочування 18° і 90° та 60° і 32° відповідно. Характерною особливістю крапель і містка, розташованих на межі гідрофільної та гідрофобної поверхонь, є їхня асиметрія у кожному перерізі, вздовж якого змінюється крайовий кут. Наведені дані свідчать про вплив значення крайового кута в околі лінії трифазного контакту вздовж периметра краплі на форми рівноважної конфігурації. Крапля поширюється в області кращого змочування, формуючи пелюстки діаграми спрямованості в бік крайового кута з меншим значенням. Спостерігали також зупинку розтікання краплі на гідрофобних ділянках і, у ряді випадків, біля геометричних перешкод.

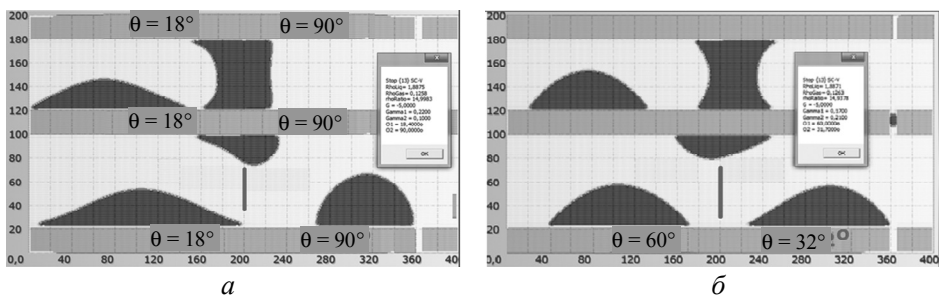


Рис. 2. Рівноважні конфігурації капілярного містка та крапель ($t = 10000$) для двох неоднорідних підкладок, в яких ліва та права половини відрізняються кутом змочування: $\theta = 18^\circ/90^\circ$ (а) і $60^\circ/32^\circ$ (б).

Варто зазначити, що для достатньо гострого (18°) кута моделювання кінетики розтікання краплі передбачає ефект випереджаючого змочування поверхні твердої фази в перехідній стадії (див. рис. 2, а). Даний ефект є відомим [1, 5, 29–33] і має місце завдяки кращій адсорбції із газової фази на більш гідрофільну поверхню. Для більших кутів цей ефект випередження (в динаміці) виражений слабше, але і в цьому випадку має місце деяке випрямлення фронту краплі (див. рис. 2, б) на її межі з поверхнею твердої фази. На сформованому асиметричному капілярному містку між двома поверхнями видно переходи кривизни вздовж його бічної поверхні. На поверхні твердої фази з гідрофобного боку формується кут 90° , проте решта бічної поверхні містка має негативну кривизну, яка відповідає за капілярну силу. Цікавою є також кінетика перебудови геометричної форми об'єму, зайнятого рідиною в процесі формування містка. Має місце просторово-неоднорідна зміна кривизни від позитивної для сферичної краплі до негативної, яка є типовою для меніска. В лабораторному експерименті зафіксувати ці швидкоплинні зміни практично неможливо.

Трансформація форми краплі та її спонтанне переміщення вздовж поверхні з градієнтом кута змочування

Створення активних поверхонь з градієнтом кута змочування було об'єктом низки досліджень, оскільки передбачалося, що такі природні конвейери дозволять легко транспортувати краплі рідини до певного пункту призна-

чення. Втім, дані моделювання свідчать, що градієнт кута змочування суттєво змінює форму краплі, проте мало сприяє її перенесенню як цілого на порівняно великі відстані (рис. 3). Таке перенесення може бути активоване додатковими чинниками, зокрема ультразвуком. Видно також, що на великих проміжках часу відбувається випаровування краплі зі зменшенням її розміру.

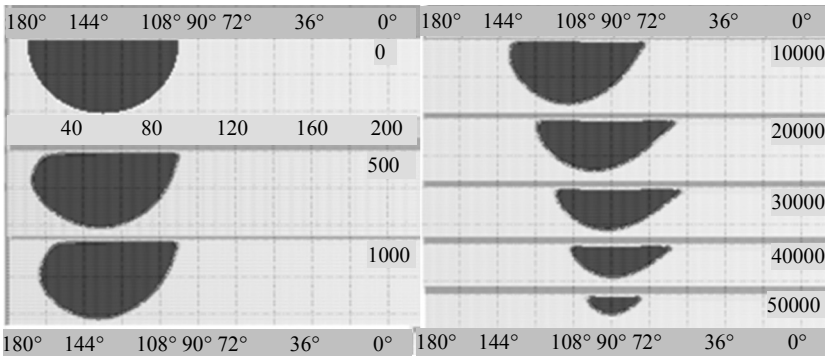


Рис. 3. Еволюція форми краплі на неоднорідній поверхні змочування; цифри на рисунку позначають момент часу стоп-кадру; цифри внизу рисунка – локальний кут змочування θ .

Трансформація форми краплі та її переміщення вздовж поверхні під дією горизонтальної зовнішньої сили

Під час вимушеного руху краплі вздовж поверхні має місце характерна зміна її форми. Крапля намагається “зачепитися” за інтерфейс із твердим тілом, водночас кут нагікання зменшується, а кут відтікання зростає. Реальне переміщення з помітною швидкістю можливе лише на досить гідрофобній поверхні ($\theta \sim 130^\circ$), інакше домінує деформація та розтікання (рис. 4, *а*). У разі зміни знаку сили та/або її відключенні крапля відновлює вихідну форму. На рис. 4, *б* показано результати експериментального дослідження зміни форми краплі води шляхом волочіння за допомогою зовнішнього містка на поверхні кремнієвої пластинки, тобто рушійною силою є капілярна сила. Як видно на рис. 4, *б*, на початковому етапі волочіння має місце задовільне узгодження з розрахунковою еволюцією форми краплі на рис. 4, *а*.

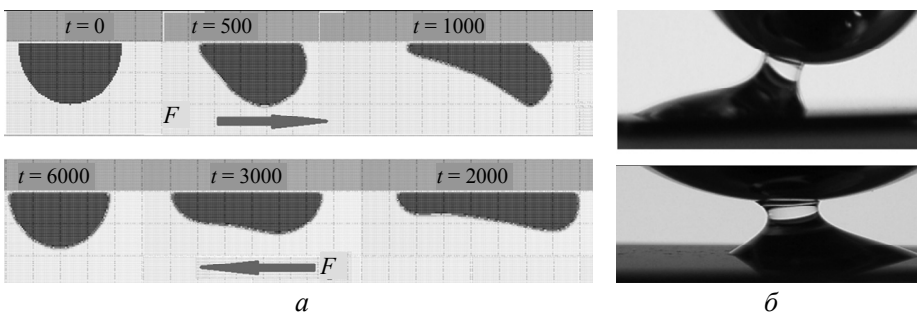


Рис. 4. Форма краплі в різні моменти часу під час її переміщення вздовж підкладки під дією горизонтально прикладеної знакозмінної сили: розрахунок (*а*), експеримент (*б*).

Відрив та падіння краплі на тверду поверхню

Падіння краплі на тверду поверхню з наступним розтіканням на поверхні твердого тіла є однією з класичних задач гідродинаміки, які успішно

розв'язуються за допомогою LBM. Цю задачу розглядали багато авторів і вона має ряд практичних застосувань – від моделювання процесу нанесення мікрокрапель наносуспензії на поверхню різних матеріалів методом розпилення до струменевого друку в принтерах. Нижче розглянуто випадок, коли крапля падає з малої висоти, відривається від верхньої площини та залишає на ній малу краплю. Водночас основна крапля перед падінням на площину не встигає набути сферичної форми. На рис. 5 більш темно-сірим кольором показана рідина в нормальному стані, а світло-сірим – рідина в стислому стані (стрибок тиску в середині краплі).

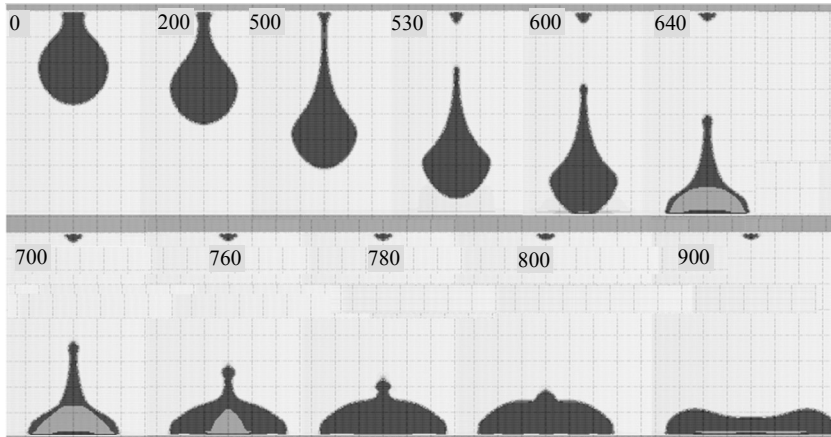


Рис. 5. Еволюція форми краплі під час її відриву та падіння на тверду поверхню, цифри на малюнку позначають момент часу стоп-кадру у безрозмірних одиницях.

На рис. 6 подано кадри деформації сферичної краплі води під час падіння на гідрофобну поверхню пластинки з кутом змочування 90° . Це можна встановити за початковими кадрами процесу розтікання краплі до моменту її сплюснення. Має місце добра якісна узгодженість розрахункової еволюції форми краплі (див. рис. 5) з дослідними даними в момент торкання крапель нижньої площини з формуванням початкової перемички та у разі вертикальних коливань (крайні положення) краплі, що вже розтеклася.

Розтікання краплі на шорсткій поверхні за наявності геометричного поверхневого рельєфу

Відомо, що залежність кута змочування $\theta_{ш}$ від коефіцієнта шорсткості K за значення $K < 5$ задовольняє рівнянню Венцеля–Дерягіна [5]:

$$\cos \theta_{ш} = K \cos \theta_0,$$

де θ_0 – рівноважний кут змочування. З рівняння випливає, що за відсутності змочування ($\theta_0 > 90^\circ$) збільшення шорсткості призводить до збільшення кута змочування. Якщо ж рідина змочує тверде тіло з кутом ($90^\circ > \theta_0 > 0^\circ$), ($90 \gg \theta_0$), то збільшення коефіцієнта шорсткості викликає зменшення кута змочування. У разі $K > 5$ шорстку поверхню можна розглядати як гетерогенну, вважаючи, що одна частина поверхні припадає на тверду фазу, а інша – на пори, в які не проникла рідина. Водночас слід взяти до уваги, що за наявності на поверхні геометричного рельєфу поведінка краплі, що розтікається, залежить від відстані між виступами, їхньої ширини і кута змочування.

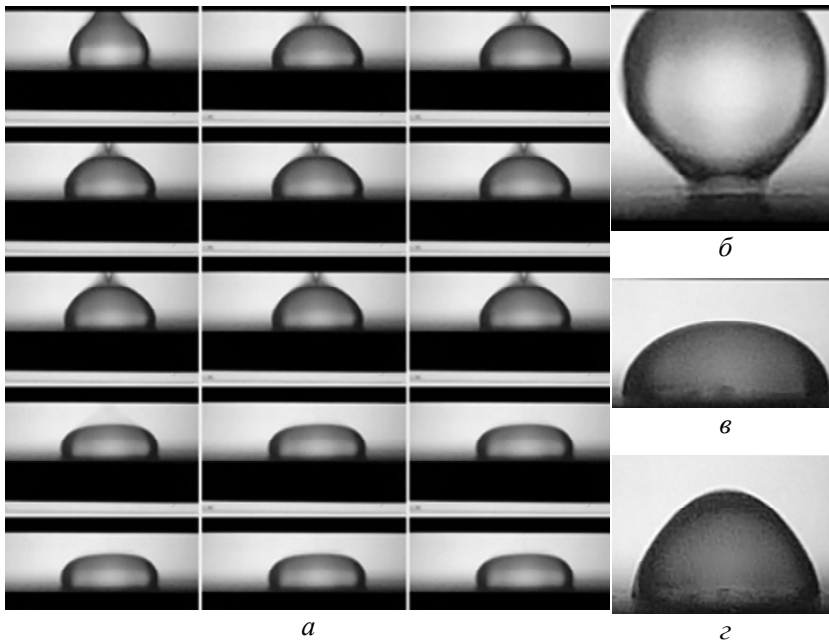


Рис. 6. Кадри деформації краплі води під час падіння на гідрофобну поверхню з кутом змочування 90° : початкова стадія розтікання краплі до моменту її сплюснення (*a*); момент торкання крапель нижньої площини з формуванням початкової перемички (*b*); вертикальні коливання (крайні положення) краплі, що вже розтеклася (*v* і *z*).

Результати моделювання взаємодії крапель рідини з поверхнею твердого тіла в залежності від часу розтікання краплі на поверхні з геометричним рельєфом типу “щітки” для ряду значень відстані між виступами, ширини виступів та кута змочування представлено на рис. 7.

Початкова конфігурація (див. рис. 7, *a*) відповідає сферичній краплі. Видно, що гідрофобний рельєф виштовхує краплю з себе нагору і вона лежить на стовпчиках (див. рис. 7, *b*). На рельєфі з широкими западинами (див. рис. 7, *в*) рідина на початковому етапі формує чітко помітні меніски, спрямовані вгору. На пізніх етапах у разі помірного змочування ($\theta \geq 45^\circ$) крапля змочує рельєф та проникає всередину (див. рис. 7, *д*, *е*). У разі хорошого змочування ($\theta = 18^\circ$) вона додатково розтікається вздовж поверхні всередині самого рельєфу, утворюючи форму типу “капелюшок гриба” (див. рис. 7, *ж*, *з*). Для неоднорідної поверхні (див. рис. 7, *г*) асиметрія краплі зберігається, якщо її периметр спирається на плоскі вершини рельєфу.

Дослідженням встановлено [26, 33, 34], що у разі досить великого коефіцієнта шорсткості також можна отримати ситуацію, коли крапля рідини не конформна з топографією гідрофільної поверхні та торкається лише вершин виступів на поверхні. Явище, коли крапля не торкається гідрофільної поверхні, називається “ефектом факіра”. Щоб відтворити цей ефект під час LBM-моделюванні, необхідно зробити додаткові припущення про властивості бічних стінок рельєфу, які можуть мати іншу кристалографію поверхні, або інший функціональний покрив. Це питання потребує додаткових експериментальних досліджень. Зазначимо також, що отримані авторами в рамках 2D моделі розрахункові дані є близькими до результатів [26], де викладено алгоритми та деталі імплементації LBM, а також розглянуто проблеми змочування супергідрофобних поверхонь у тривимірній постановці.

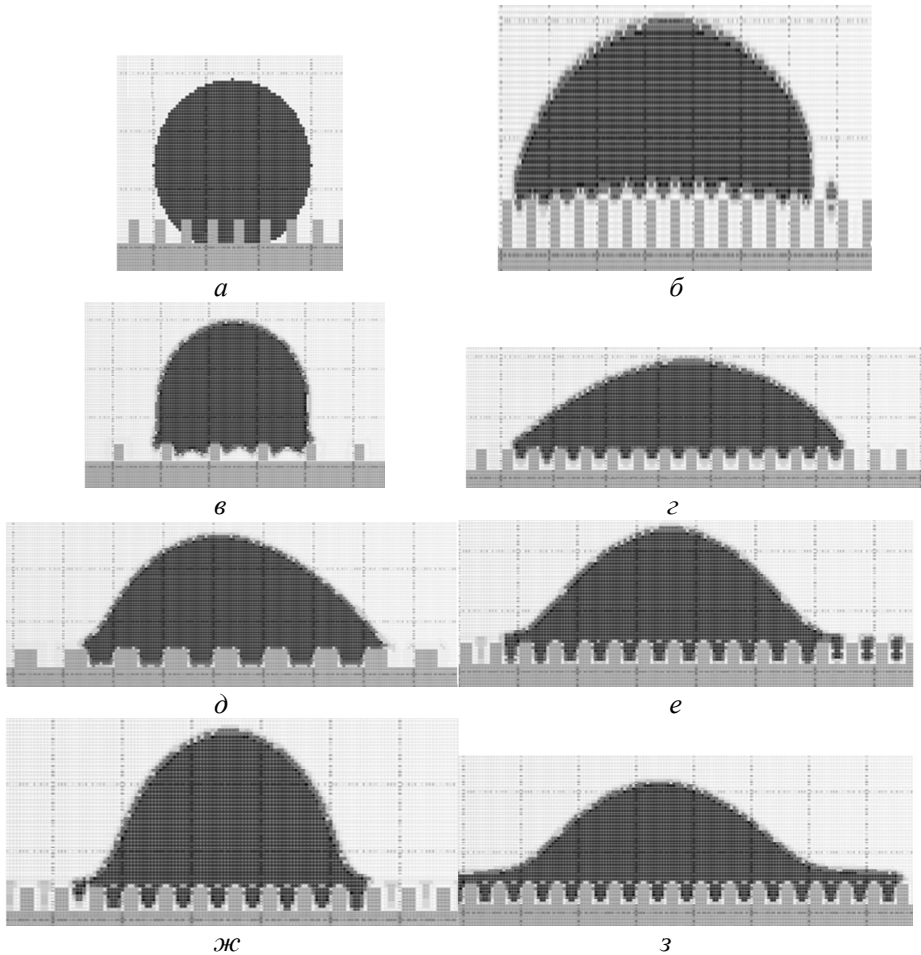


Рис. 7. Розтікання краплі на геометричному рельєфі типу “щітки”: *a* – початкова конфігурація; *б* – гідрофобний рельєф поверхні, “ефект факіра”; *в* – рельєф з широкими западинами; *д*, *е* – рельєф з широкими западинами у разі помірного змочування ($\theta \geq 45^\circ$); *ж*, *з* – рельєф з широкими западинами у разі гарного змочування ($\theta = 18^\circ$).

Розтікання краплі на поверхні пористого тіла

На рис. 8 наведено результати моделювання процесу розтікання краплі на поверхні зі змінним кутом змочування та проникнення рідини в тверду фазу, яка містить капіляри різної форми. Розрахунки прогнозують значний вплив кута змочування і геометрії пор на еволюцію форми краплі та динаміку проникнення її в пористе середовище. В пористому тілі з вузькими капілярами за кута змочування 85° відбувається блокування проникнення рідини всередину (див. рис. 8, *a*). Для геометричного рельєфу з гідрофільною поверхнею за кута змочування 60° вже на початковій стадії спостерігається ефект проникнення рідини всередину (див. рис. 8, *б*).

У разі розтікання рідини на поверхні волокнисто-пористого тіла з вузькими капілярами за менших значень кутів змочування ($\theta = 45^\circ$ і 18° , див. рис. 8, *в*, *г*) спостерігали повне просочення, а верхівка краплі на стадії повного просочення набуває характерної форми “капельюшка гриба”. Крім того, у разі гарного змочування має місце проникнення рідини в дуже тонкі капіляри. На рис. 8 меніск усередині капіляра не видно через недостатню просторову роз-

дільну здатність, однак є непрямі ознаки того, що капілярний тиск розтягує стовпчик рідини в капілярі та утворює передумови процесу його “закипання”. Про це, зокрема, свідчить значна частка перехідного шару рідина–пар, помічена світло-сірим кольором на рис. 8, *з*. Крім того, в умовах гарного змочування спостерігали “згущення” пари всередині “сухих” капілярів (що відображено темно-сірим кольором). Останнє відповідає початковим стадіям капілярної конденсації у порах. Під час гарного змочування ($\theta = 45^\circ$) у разі, коли капіляри досить широкі (див. рис. 8, *д, е, ж*), моделювання прогнозує формування чіткого меніска вже на ранніх стадіях проникнення (див. рис. 8, *д, е*).

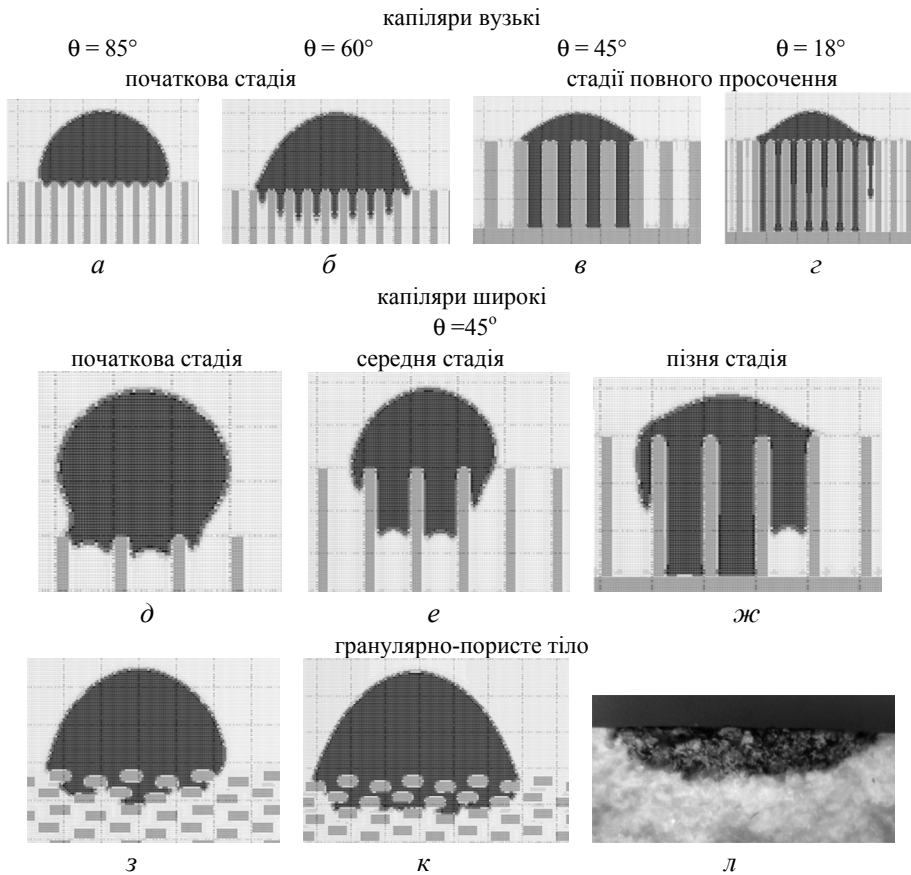


Рис. 8. Розтікання краплі на поверхні та проникнення рідини в пористе тіло, сформоване капілярами різної форми: розрахунок (*а–к*), експеримент (*л*).

Для пористих середовищ із випадковою гранульованою структурою ефект “опуклого фронту проникнення” виражений слабше (див. рис. 8, *з, к*), а сама форма фронту проникнення визначається низкою випадкових факторів, зокрема поєднанням локального змочування та діаметром просвіту пори в місці контакту двох середовищ. Має місце добра узгодженість отриманого дослідним шляхом профілю краплі (див. рис. 8, *л*) з розрахунковою еволюцією форми краплі на рис. 8, *з, к*.

Маніпуляція формою краплі з магнітними наночастинками зовнішнім магнітним полем

Маніпуляція формою та положенням краплі за допомогою зовнішніх полів має багато потенційних практичних застосувань. Серед них легування порис-

того середовища, коли завдяки силам, прикладеним до НЧ, наносуспензія інтенсивніше проникає в об'єм матеріалу, створення методів фіксації крапель магнітних суспензій у заданому місці (у тому числі в живому організмі), контрольованих динамічних мікролінз, датчиків магнітного поля тощо.

На рис. 9 показано результати моделювання еволюції форми краплі магнітної суспензії в постійному неоднорідному магнітному полі. Як видно, НЧ втягуються в зону сильного поля, перетягуючи рідку фазу. Вони рухаються від інтерфейсу до об'єму краплі, а потім збираються в районі її вершини, тому на першому етапі крапля набуває характерної конічної форми. На цій стадії є можливість неодноразово перемикаючи краплю з конічної на сферичну форму, послаблюючи або посилюючи магнітне поле. На другому етапі у разі, коли прикладена до частинок магнітна сила перевищує певне порогове значення, відбувається розрив з утворенням невеликої краплі більш концентрованої суспензії. Водночас материнська крапля релаксує до початкової форми, і процес повторюється знову до того часу, коли всі НЧ буде з неї вилучено.

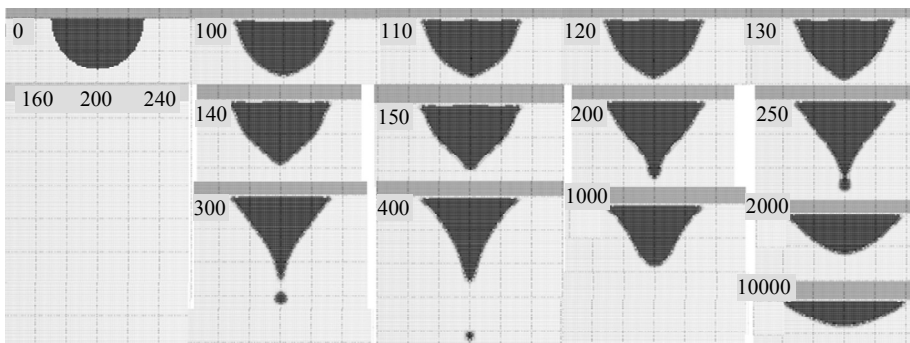


Рис. 9. Еволюція форми краплі магнітної суспензії в гетерогенному магнітному полі, цифри на малюнку вказують час зупинки.

На рис. 10 представлено дослідні дані щодо еволюції форми краплі магнітної суспензії (нанодисперсні алмази з нанесеними на них НЧ оксиду заліза) у неоднорідному магнітному полі для двох різних суспензій (вода та олія), які змочують поверхню твердої фази з кутами 45° та $\sim 7^\circ$ відповідно. В обох випадках має місце добра узгодженість з розрахунковою еволюцією форми краплі (див. рис. 9). На рис. 10, а за більшого кута змочування спостерігається початок збирання магнітних частинок поблизу вершини вихідної краплі (перший ряд), момент відриву малої краплі зі згустком магнітних частинок та після відриву цієї вторинної краплі (нижній ряд).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Результати моделювання поведінки рідини на поверхні пористого твердого тіла підтверджуються даними про перебіг адсорбційних та капілярних процесів на поверхні твердої фази з різним рівнем поруватості. Відповідно до системи найменувань хімічних сполук IUPAC, макропори – це пори діаметром більше 50 нм, мікропори – до 2 нм. Мезопористими матеріалами є такі, діаметр пор яких варіюється в діапазоні 2–50 нм [35]. Енергія адсорбції в мікропорах є значно більшою, ніж в мезо- і макропорах, що обумовлює високу сорбційну активність мікропористих матеріалів за малої концентрації речовини, що сорбується. Адсорбція в макропорах не відрізняється від адсорбції на плоскій поверхні. Макропористі матеріали мають відносно малу питому площу поверхні, тому макропори виконують лише роль транспортних пор

для молекул, які сорбуються і проникають всередину пористої матриці. На відміну від макро- та мікропористих матеріалів, на ізотермах адсорбції мезопористих систем спостерігали гістерезис, пов'язаний з особливістю адсорбційного потенціалу в мезопорах, та приводить до капілярної конденсації. Тому, крім високої адсорбційної ємності по відношенню до різних речовин, мезопористі матеріали можуть бути використані для тривалого зберігання речовин, в тому числі НЧ, без порушення їхніх біологічних властивостей [35–39].

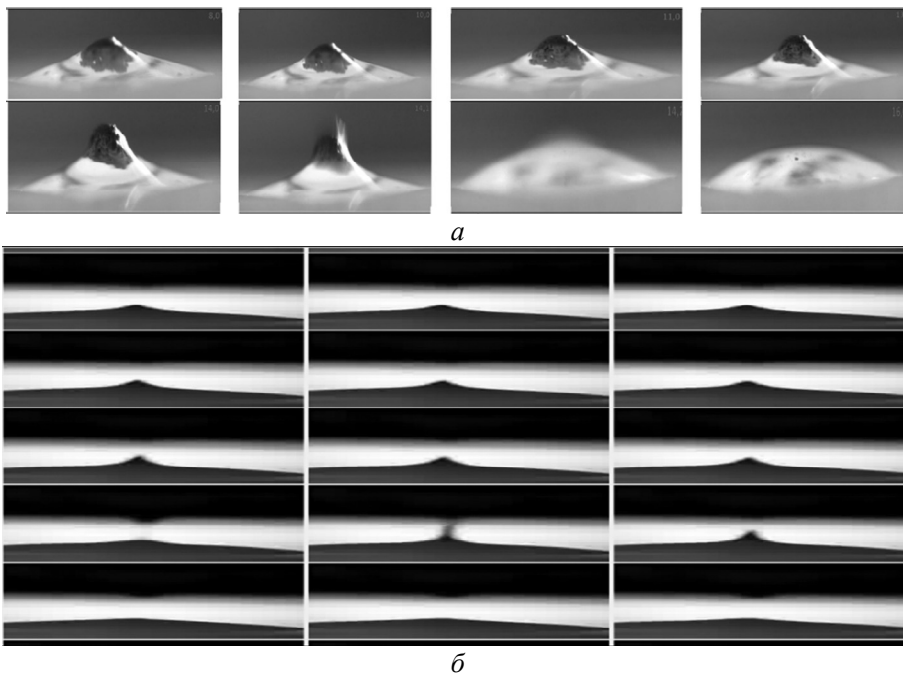


Рис. 10. Експериментальні дослідження еволюції форми краплі магнітної суспензії у неоднорідному магнітному полі у разі змочування підкладки з кутом 45° (а) і $\sim 7^\circ$ (б); стоп-кадри на (а) відповідають часу в секундах (зліва направо): верхній ряд – 8, 10, 11, 13 с, нижній ряд – 14, 14,1 с (момент відриву малої краплі зі згустком магнітних частинок), 14,2 с (відразу після відриву згустку), 16 с (відрелаксована крапля).

Дослідження підтверджує, що адсорбція в макропорах аналогічна адсорбції на плоскій поверхні і суттєво залежить від характеру змочування. У разі помірного змочування ($\theta \geq 45^\circ$) крапля повністю проникає та змочує рельєф, а у разі гарного змочування ($\theta = 18^\circ$) розтікається вздовж поверхні всередині самого рельєфу. В той же час, під час моделювання поведінки рідини на поверхні пористого тіла з вузькими капілярами встановлено наявність передумов процесу капілярної конденсації, яка відбувається в мезопористих матрицях. Процес капілярної конденсації було передбачено теорією, але не реєстрували в лабораторному експерименті. Це є ще одним аргументом на користь LBM-моделювання як ефективного способу дослідження взаємодії крапель з поверхнею нанопористого тіла.

Аналіз поведінки суспензій, в складі яких є магнітні НЧ, в магнітному полі дозволяє наглядно проілюструвати процес магнітної сепарації алмазних порошоків різних марок, які містять на поверхні магнітні НЧ. Так, нанесення НЧ заліза на пористу поверхню порошоків наноалмазів різних марок методом адсорбції з розчинів, суттєво (на три – чотири порядки) підвищує їхні магнітні характеристики. Це дозволяє значно покращити ефективність їхнього роз-

ділення в магнітному полі та виділяти діаманітні фракції з високою однорідністю [40]. Якщо розташувати магніт не над краплею, а під пористою підкладкою, то профіль фронту проникнення наносуспензії вглиб під дією додаткової магнітної сили також буде набувати конічної форми, що істотно відрізняється від показаного на рис. 8 спонтанного розтікання краплі. Це дозволяє більш точно легувати пористу матрицю та блокувати бічне поширення НЧ в об'ємі твердого тіла, тобто виникає можливість для більш локальної інкапсуляції НЧ у порах. Крім того, може бути реалізована своєрідна капілярна літографія пористих поверхонь, коли насичені НЧ області під поверхнею формують той чи інший малюнок відповідно до заданого розташування мікрокрапель на поверхні.

Отже, можна стверджувати, що адсорбційна здатність пористої матриці залежить від величини питомої поверхні, шорсткості та хімічного складу поверхні. Для інкапсуляції НЧ методом адсорбції з розчинів матриця повинна мати оптимальну кількість мікро-, мезо- та макропор. Мікропори обумовлюють основний вклад у величину питомої поверхні, надають високу сорбційну активність матриці, але лише по відношенню до газів та парів. У випадку гарного змочування, вони також значною мірою визначають шорсткість поверхні, яка позитивно впливає на процес змочування відповідно до рівняння Венцеля–Дерягіна. За умов гарного змочування збільшення кількості мезопор в структурі матричного матеріалу сприяє перетворенню гомогенної пористої поверхні в гетерогенну завдяки здійсненню процесу капілярної конденсації. Відповідно до рівняння Кассі, сформована таким способом гетерогенна поверхня (рідина–тверде тіло) краще змочується рідиною, ніж гомогенна (тверде тіло–пора). Це явище спостерігали для природного сорбенту – шунгіту [41]. Адгезія НЧ в мезопорах під дією капілярних сил, які помітно перевищують всі інші сили, що приймають участь у формуванні контакту, забезпечує використання мезопористих матеріалів для тривалого зберігання НЧ без порушення їхніх біологічних властивостей. Водночас ступінь локальності інкапсуляції та глибина залягання інкапсульованих НЧ можна регулювати за допомогою зовнішнього неоднорідного магнітного поля.

ВИСНОВКИ

Проведено порівняльний аналіз отриманих методом лежачої краплі дослідних даних щодо поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях в умовах трансформації форми краплі магнітним полем, її переміщення вздовж поверхні під дією горизонтальної зовнішньої сили, під час відриву і падіння краплі на тверду поверхню з даними моделювання методом ґраток Больцмана у рамках двовимірної моделі.

Більшість наведених розрахункових даних якісно узгоджується як з отриманими авторами дослідними даними, так і з наявними в літературі результатами. Це свідчить про придатність розглянутої двовимірної моделі до прогнозування широкого кола явищ контактної взаємодії між рідиною та твердою фазою на мезо- і макрорівні. Зокрема, 2D-моделювання за допомогою LBM є ефективним засобом дослідження капілярної конденсації в мезопорах, випереджального змочування твердої фази, проникнення рідини в пористе середовище з різною топологією, формування анізотропних крапель та анізотропних містків, трансформації форми крапель наносуспензій під дією полів та інших явищ контактної взаємодії.

Результати LBM-моделювання є загальними у тому сенсі, що цей метод дозволяє абстрагуватися від конкретної природи рідкої та твердої фаз у гетерогенній системі. Геометрія рідких утворень (крапель, містків) у контакті з твердим

тілом залежить лише від співвідношення між адгезією і когезією. Якщо підібрати це співвідношення відповідним способом для гладкої поверхні та отримати заданий крайовий кут, можна потім довільно змінювати геометрію поверхні, додавати рельєф, фрактальність, пористість, змінне змочування та інші риси, що відрізняють реальну поверхню від ідеальної. Водночас рідина “сама знаходить” свою оптимальну форму, яку можна визначити за рівняннями руху та балансу сил між молекулами різних фаз згідно із законом Юнга. Оскільки цей метод не базується на якійсь макроскопічній моделі змочування (наприклад, Касі або Венцеля–Дерягіна), він не потребує додаткових припущень щодо характеру рельєфу та не має обмежень, притаманних цим моделям.

За допомогою моделювання поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях та залучення даних про перебіг адсорбційних та капілярних процесів на поверхні твердої фази з різним рівнем поруватості, шорсткості та функціонального складу встановлено роль мікро-, мезо- та макропор у разі інкапсуляції наночастинок методом адсорбції з розчинів. Запропоновано спосіб керованої модифікації поверхні наночастинками з допомогою магнітного поля.

Практичне значення розвинутого підходу та отриманих теоретичних і дослідних результатів полягає в їхній застосовності під час дослідження інкапсуляції наночастинок у порах та пористих середовищах зі складною топологією, в атомно-силовій мікроскопії капілярних сил, а також для тонкої діагностики складних гетерогенних поверхонь методами змочування та розтікання.

ПОДЯКА

Автори щиро вдячні докт. фіз.-мат. наук Володимирі Кущу (Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України) за плідну дискусію щодо результатів дослідження і допомогу в підготовці рукопису.

ФІНАНСУВАННЯ

Ця робота була підтримана постійним інституційним фінансуванням. Жодних додаткових грантів на проведення чи керівництво цим дослідженням отримано не було.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори цієї роботи заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

A. A. Efremov^{1, 2}, O. G. Gontar², O. B. Loginova², H. D. Illytska²,
S. P. Staryk²

¹Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Theoretical and experimental study of the behavior of liquid
drops on heterogeneous surfaces

A comparative analysis of the experimental data on the behavior of liquid drops on heterogeneous surfaces obtained by the sessile drop method with the results of modeling by the Boltzmann lattice method in the framework of a two-dimensional model is carried out. We have studied the transformation of the drop shape by a magnetic field, the movement of a drop along a surface under the action of a horizontal external force, and the case of a drop detachment and falling on a solid surface. In most cases, there is a satisfactory qualitative agreement between the calculated and experimental data, which proves the applicability and effectiveness of the proposed theoretical approach in studying a wide range of phenomena of

contact interaction between a liquid and a heterogeneous solid phase at the meso- and macrolevel.

Keywords: lattice Boltzmann method, modeling, wetting hysteresis, spreading, hydrophilicity, heterogeneous surface, nanosuspension, porous medium, magnetic field.

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. Москва: Химия, 1976. 232 с.
2. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. 6th ed. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1997. 784 p.
3. Adam N.K. The Physics and Chemistry of Surfaces. 3rd ed. London: Oxford University Press, 1941. 436 p.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія. ВТФ “Перун”, 2007. 512 с.
5. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания. *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 7. С. 98–102.
6. Foster L.E. Nanotechnology: Science, Innovation and Opportunity. Pearson Education Inc. Publishing as Prentice Hall, 2006. 336 p.
7. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 134 с.
8. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Москва: МГУ, 2007. 148 с.
9. Williams L., Adams W. Nanotechnology Demystified. New-York: A Self-training Guide, McGraw-Hill, 2007. 362 p.
10. Krueger T., Kusumaatmaja H., Kuzmin A., Shardt O., Silva G., Viggen E. M. The Lattice Boltzmann Method. Switzerland: Springer Int. Publ., 2017. 293 p.
11. Mohamad A.A. Lattice Boltzmann Method: Fundamentals and Engineering Applications with Computer Codes. 2nd ed, Springer, 2019. 222 p.
12. Huang H., Sukop M., Multiphase X. Lu. Lattice Boltzmann Methods: Theory and Application. Wiley-Blackwell, 2015. 373 p.
13. Shu Zh., Guo, Ch. Lattice Boltzmann Method and its Applications in Engineering. World Scientific Publishing Company, 2013. 404 p.
14. Farhat H., Lee J. S., Kondaraju S. Accelerated Lattice Boltzmann Model for Colloidal Suspensions: Rheology and Interface Morphology. Springer US, 2014. 158 p.
15. Sukop M. C., Thorne D. T. Lattice Boltzmann Modeling. Introduction for Geoscientists and Engineers. Springer, 2006. 173 p.
16. Succi S. The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond. Oxford: Oxford University Press, 2001. 285 p.
17. Succi S. The Lattice Boltzmann Equation: For Complex States of Flowing Matter. Oxford University Press, USA, 2018. 761 p.
18. Shan X., and Chen H. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Phys. Rev. E*. 1993. Vol. 47, no. 3. P. 1815–1819.
19. Shan X., Chen H. Simulation of non-ideal gases and liquid-gas transitions by the lattice Boltzmann equation. *Phys. Rev. E*. 1994. Vol. 49, no. 4. P. 2941–2948.
20. Martys N.S., Chen H. Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the lattice Boltzmann method. *Phys. Rev E*. 1996. Vol. 53, iss. 1. P. 743–751.
21. Huang H., Lu X-Y, Sukop M. C. Multiphase lattice Boltzmann methods: theory and application. Wiley-Blackwell, 2015. 373 p.
22. Kupershtokh A. L. Three dimensional simulations of two-phase liquid-vapor systems on GPU using the lattice Boltzmann method. *Numer. Meth. Program*. 2012. Vol. 13. P. 130–138.
23. Raiskinmäki P., Koponen A., Merikoski J., Timonen J. Spreading dynamics of three-dimensional droplets by the lattice-Boltzmann method. *Comput. Mat. Sci*. 2000. P. 18–27.
24. Wilson M.C.T., Kubiak K.J. Simulation of drops on surfaces. Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets / ed. S.D. Hoath. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published, 2016. P. 281–312.
25. Hyväluoma J., Raiskinmäki P., Jäsberg A., Koponen A., Kataja M., Timonen J. Simulation of liquid penetration in paper. *Phys. Rev. E*. 2006. Vol. 73, art. 036705.
26. Kusumaatmaja H., Yeomans J.M. Lattice Boltzmann simulations of wetting and drop dynamics. Simulating Complex Systems by Cellular Automata / eds. A.G. Hoekstra et al. Berlin: Springer-Verlag, 2010. P. 241–274.
27. Новиков Н.В., Даниленко В.В., Богатырева Г.П., Падалко В.И. Наноалмазы: синтез, свойства, применение. *Научно-технический и гуманитарный сборник “Контенант”*. 2010. С. 4–22.

28. Naidich Yu. V., Voitovich R. P., Zabuga V.V. Wetting and spreading in heterogeneous solid surface–metal melt systems. *J. Colloid Interface Sci.* 1995. Vol. 174. P. 104–111.
29. Де Жен П. Ж. Смачивание. Статика и динамика. *Успехи физических наук.* 1987. Т. 51. № 4. С. 619–678.
30. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B. Wettability at High Temperatures. Oxford: Pergamon, 1999. 415 p.
31. Kaplan W. D., Chatain D., Wynblatt P., Craig Carter W. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 5681–5717.
32. Shastry A., Case M.J., Böhringe K.F. Engineering surface roughness to manipulate droplets in microfluidic systems. *Proc. 18th IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2005.
33. Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval Ph. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Proc. 12th Int. Conf. on Metrology & Properties of Engineering Surfaces*, 8–10 July 2009, Rzeszow, Poland.
34. Stoeckelhuber K.W., Radoev B., Schulze H.J. Some new observations on line tension of microscopic droplets. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. Vol. 156. P. 323–333.
35. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
36. Yang R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 424 с.
37. Діюк В.Є. Вуглецеві сорбенти. Одержання, будова та властивості: навч. посібник. КНУ. Київ: ВПЦ “Київський ун-т”, 2017. 143 с.
38. Полторац О.М. Термодинамика в физической химии. Москва: Высшая школа, 1991. 319 с.
39. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. Vol. 57. P. 603–619.
40. Лось А.С. Влияние примесей на электрическую проводимость и магнетосопротивление в углеродных трубках. *Сверхтв. материалы.* 2014. № 6. С. 3–9.
41. Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Loginova O.B., Melnik L.M., Kisterska L.D., Garashchenko V.V., Lisovenko S.O., Beda O.A., Tkachuk N.A., Shevchenko O.Yu., Turchun O.V. Recovery of adsorption properties of shungite. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41. P. 221–228.

Надійшла до редакції 03.08.23

Після доопрацювання 03.08.23

Прийнята до опублікування 08.08.23