УДК 681.3:532.5

О. О. Єфремов[1, 2], О. Б. Логінова[1, *]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна
[2]Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України, м. Київ, Україна
**pol@ism.kiev.ua*

Динаміка стадій розтікання й змочування рідинами поверхні твердої фази за повного змочування

Показано можливість полегшеного варіанту методу ґраток Больцмана у рамках двовимірної моделі (Lattice Boltzmann Method, 2D-LBM) за допомогою створеного оригінального пакету програм виконати моделювання процесів кінетики розтікання й змочування рідинами поверхні твердих тіл в умовах повного змочування. Моделювання дозволило детально описати стадії кінетики розтікання й кінетики змочування твердої фази, а також кінетику зміни висоти краплі від часу за повного та майже повного змочування, охопити діапазон рівноважних крайових кутів 0–10°, який фактично є "експериментальною сліпою зоною", де точні вимірювання залишаються недосяжними. Проаналізовано геометрію первинного та вторинного шарів, що випереджають краплю в процесі її розтікання по твердій поверхні, показано ключову роль впливу градієнта лапласівського тиску на нюанси кінетики розтікання – виникнення вихорів поблизу лінії трифазного контакту, зміна показників степеня в законі розтікання, еволюцію мікропотоків усередині краплі та її вплив на процес руху контактної лінії вздовж поверхні. Проведено зіставлення розрахованої динаміки начальної стадії розтікання крапель з експериментом по змочуванню водою поверхні a-C:H-плівок після плазмохімічної обробки, що дозволило оцінити значення модельного кроку за часом у реальних одиницях, верифікувати деякі існуючі моделі розтікання та підтвердило можливості 2D-LBM для моделювання процесів контактної взаємодії між рідиною та твердим тілом. Показано, що застосований метод моделювання динаміки стадій розтікання й змочування рідинами поверхні твердої фази за повного змочування добре та з високою роздільною здатністю за часом відтворює фізику процесу та забезпечує розуміння прихованих нюансів поведінки рідини на поверхні твердої фази в умовах складної контактної взаємодії між рідиною та твердою фазою, які відбуваються у мезоскопічному масштабі, де використання традиційних експериментальних методів неможливе.

Ключові слова: *метод ґраток Больцмана у рамках двовимірної моделі (2D-LBM), a-C:H-плівка, кінетика розтікання, кінетика змочування, зіставлення з експериментом, первинний та вторинний шари, моделі розтікання, режими розтікання.*

ВСТУП

Капілярні явища відбуваються на межі поділу між двома фазами, що перебувають у контакті, та передбачають обов'язкову участь рідкої фази у процесі формування межі поділу. Вони відіграють важливу, іноді ви-

© О. О. ЄФРЕМОВ, О. Б. ЛОГІНОВА, 2026

значальну роль, у природі, повсякденному побуті, медицині, науці і різних технологіях [1–4]. Вивчення мікро- й наноскопічних капілярних ефектів на наноструктурованих реальних поверхнях є важливою науковою задачею, тому що дозволяє зрозуміти, а отже цілеспрямовано керувати фізико-хімічними процесами, що відбуваються на межі поділу між рідкої та твердою фазами. Це насамперед стосується вирощування кристалів різних, зокрема вуглецевих, матеріалів з розчинів, розкриття продуктів синтезу, консолідації наночастинок у присутності рідкої фази, розширення та пошуку можливостей їхнього практичного використання у багатьох інших процесах, в яких застосовується рідка фаза, яка контактує із твердим тілом.

Процес змочування твердого тіла рідиною починається з розтіканням рідини по поверхні твердої фази [1, 2]. Розтіканням називається процес розповсюдження рідини по твердій поверхні, що відбувається завдяки зменшенню вільної поверхневої енергії системи. Під час розтікання збільшується значення контактної поверхні між твердим тілом та рідиною. Одночасно, в процесі взаємодії рідини з твердим тілом, поступово змінюється крайовий кут змочування і досягає рівноважного значення θ_e. Крайові кути, що залежать від часу t контакту твердого тіла з рідиною, називаються динамічними крайовими кутами.

Під час аналізу закономірностей розтікання необхідно розрізняти обмежене й повне змочування [1]. У разі обмеженого змочування його кінетику прийнято характеризувати часовою залежністю динамічного крайового кута $\theta(t)$. У разі повному змочуванні розтікання зручніше характеризувати кінетикою переміщення лінії трифазного контакту (ЛТК) по твердій поверхні, або кінетикою розтікання, тобто зміною радіуса змоченої ділянки у часі – $r(t)$ [2]. Обидва параметри в процесі еволюції форми краплі прагнуть до своїх рівноважних значень.

Хоча розтікання краплі по твердій поверхні вивчають вже впродовж двох століть, початкові стадії даного процесу все одно залишаються маловивченими, незважаючи на використання для проведення дослідження надшвидкісної кінозйомки. Наприклад, крапля води розміром 1 мм змочує область того ж діаметра, що і вона сама до контакту з поверхнею, протягом 1 мс [1, 2, 5]. Звідси випливає, що більш рання стадія від моменту торкання краплею поверхні до формування так званого перешийка [2] укладається в ще більш короткий інтервал часу, тому найчастіше в аналітичних моделях цю ранню стадію взагалі опускають, оскільки для її аналізу не вистачає роздільної здатності [6].

Макроскопічні моделі, засновані на чисельному розв’язанні рівнянь гідродинаміки, також стикаються з певними труднощами під час аналізу швидкоплинних процесів. Ще більші труднощі виникають у разі спроби розглянути змочування шорстких і/або неоднорідних поверхонь [7]. Цих недоліків позбавлені атомістичні методи моделювання, такі як молекулярна динаміка. Однак її можливості обмежуються малими розмірами нанокрапель модельних рідин, нанорельєфом поверхні та часом від піко- до наносекунд [8]. Проблема полягає в тому, що результуюча динаміка реальної краплі визначається фізичними процесами, які відбуваються на різних масштабах довжини й часу, і складаються як зі швидких, так і з повільних стадій [7]. Характерні часи протікання стадій розтікання лежать у широкому діапазоні значень. Дослідження явищ такої складності потребує або багаторівневого моделювання декількома різними методами, або застосування альтернативних мезоскопічних підходів [9].

Відповідним методом, що дозволяє заповнити прогалину між двома вище розглянутими підходами, є метод ґраток Больцмана (Lattice Boltzmann Method,

LBM). Він належить до мезоскопічних методів моделювання, тобто, займає проміжне положення в ієрархії доступних йому просторових та часових масштабів. У цьому методі безперервний простір координат розбивається на комірки, що утворює ґратку Больцмана. Ізотропний простір швидкостей молекул в кожній точці руху замінюється дискретним набором напрямів, якими частинки з цього вузла можуть рухатися як до ближніх, так і до більш далеких сусідніх вузлів ґратки. LBM дозволяє моделювати як гідродинамічні, так і атомістичні аспекти еволюції рідких об'єктів довільної форми. У [10–16] цей метод було застосовано до моделювання різноманітної поведінки крапель на різних підкладках, у тому числі навіть компаундних крапель, складених з різних рідин [14]. Поверхні, на яких моделювалося розтікання, мали довільну геометрію, могли мати довільний рельєф та ступінь неоднорідності фізико-хімічних властивостей. Крім того, LBM дозволяє моделювати ситуації, які неможливо здійснити в реальному експерименті, але які важливі для розуміння фізики явища [15, 16].

З практичної точки зору до "повного змочування" відносяться усі ситуації, коли рівноважний кут менший за 10°. Варіація кінетики розтікання й змочування (якщо така є) у цьому діапазоні малих кутів залишається практично не дослідженою. Це пов'язано з неможливістю створити підкладку з точно заданим малим кутом змочування і труднощами надійно зафіксувати такий кут в реальному експерименті. Нарешті, існує потреба відстеження кінетики розтікання з надзвичайно високою (соті та тисячні частки мілісекунди) роздільною здатністю за часом, особливо на ранніх стадіях процесу. Цю проблему можна вирішити в рамках LBM у разі належного градуювання часової шкали.

Мета роботи – показати можливості полегшеного варіанту LBM у рамках двовимірної моделі (2D-LBM) для моделювання процесів кінетики розтікання й змочування рідинами поверхні твердих тіл в умовах повного змочування, зокрема, для вирішення окресленого вище кола проблем. Для цього було поставлено наступні завдання:

– проаналізувати геометрію каплі, та розподіл швидкостей мікропотоків рідини поблизу ЛТК та перевірить гіпотезу об існуванні первинного та вторинного шарів, що випереджають краплю в процесі її розтікання вздовж твердої поверхні;

– продемонструвати роль градієнта кривини зовнішньої поверхні краплі (тобто лапласівського тиску) у формуванні цих мікропотоків;

– змоделювати кінетику розтікання краплі $r(t)$ й кінетику змочування $\theta(t)$ твердої фази, а також кінетику зміни висоти краплі за часом $H(t)$ за повного змочування;

– виявити різницю в розтіканні рідини в деякому діапазоні найменших кутів змочування від 0 до 10°, і, тим самим, встановити маркери, що відрізняють високу степінь змочування поверхні від повного змочування;

– провести зіставлення розрахованої динаміки початкової стадії розтікання крапель з експериментом, та верифікувати деякі існуючі моделі розтікання;

– ґрунтуючись на еволюції геометрії краплі провести градуювання часової шкали метода 2D-LBM та оцінити величину модельного кроку за часом у реальних одиницях.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Для моделювання кінетики розтікання і змочування крапель було застосовано полегшену двовимірну реалізацію методу LBM (2D-LBM), описану авторами раніше [15, 16]. Порівняно з 3D-версіями, вона істотно менш ресурс-

номістка, але водночас має суттєвий потенціал, оскільки моделює перетин 3D-краплі, що задовольняє дослідників під час аналізу процесів змочування. Просторовою одиницею довжини тут є крок ґратки Больцмана $a = \Delta x = \Delta y$, якій називають також ґратковою одиницею, а часовою одиницею – крок за часом Δt між двома послідовними циклами розрахунку. Перший параметр залежить від розмірів об'єктів, що моделюють (це можуть бути краплі як міліметрових, так і субмікронних розмірів) і від густоти застосовуваної сітки. Чим більше вузлів припадає на об'єкт, що моделюють, тим точніше вдається описати мікроскопічні потоки і вихори всередині рідини. Авторами було проведено тестові розрахунки з розтікання й змочування на декількох розмірах сіток (від 300×200 до 1000×500). В даній роботі основні розрахунки виконано для моделі 400×200 або 500×250.

Другий параметр (Δt) легко оцінити за допомогою спостережуваній кінетики розтікання та порівняння її з експериментом або з незалежними макроскопічними розрахунками. Як буде показано нижче, для краплі міліметрового розміру проміжок часу $(500–1300)\Delta t$ приблизно відповідає 1 мс. У всіх наступних розрахунках (якщо не зазначено окремо), початковий крайовий кут θ_0 становив 179°, що наближено до умов реального експерименту. Тривалість моделювання процесу розтікання обмежена 10^4–10^5 кроками за часом. Зазначимо, що не у всіх розглянутих ситуаціях за цей час крапля встигає досягти своїх рівноважних параметрів – це природно для повного змочування, однак, цього достатньо для аналізу ранньої стадії розтікання/змочування та встановлення характеру (тенденції) наближення процесу до рівноваги.

Треба також зазначити, що моделювання крапель великих розмірів вимагає врахування ролі гравітації, яку в даній роботі не розглядали. Автори розцінювали кінетику розтікання краплі насамперед як інструмент тонкої та локальної діагностики поверхні. Для цієї мети краще досліджувати саме краплі малих розмірів, поведінка яких визначається майже виключно капілярними, інерційними, частково в'язкими і адсорбційними ефектами.

Зіставлення розрахованої динаміки початкової стадії розтікання крапель з експериментом проводили з використанням даних із [17], в який вивчення кінетики розтікання дистильованої води по модифікованій поверхні a-C:H плівки проводили методом спостереження зміни в часі форми краплі та її радіуса в зоні контакту за кімнатної температури. Для фіксації процесу розтікання використовували швидкісну цифрову відеокамеру із частотою 600 кадр/с. Пристрій був суміщений з оптичним мікроскопом, що дозволяло проводити вимірювання на вибраній ділянці зразка.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

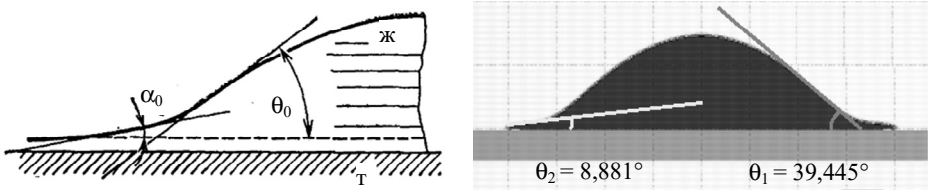
Геометрія первинного і вторинного шарів, випереджаючих краплю під час її розтіканні по твердій поверхні

Кінетику розтікання $r(t)$ й змочування $\theta(t)$ розглядали у багатьох монографіях [1, 2, 18] й у ряді дуже якісних оглядів [19–23]. Більшість авторів у процесі аналізу форми краплі фіксували наявність двох крайових кутів. Перший з них – макроскопічний, вимірюється кутом, утвореним поверхнею твердого тіла і дотичної до кривої меридіонального перерізу краплі (перетину площиною, що проходить через вісь обертання краплі) у точці зустрічі кривої та поверхні твердого тіла. Цей кут має назву крайовий, для явища змочування він має величезне значення як кількісна характеристика та визначається рівнянням Юнга. За Юнгом форма краплі на твердій поверхні залежить від спів-

відношення сил молекулярного тяжіння між молекулами рідини та твердого тіла (адгезією) та взаємним тяжінням молекул рідини (когезією).

Якщо товщина шару рідини, або розмір краплі на поверхні менше 10^{-5} см, вільна поверхнева енергія починає залежати не тільки від природи контактуючих фаз, але і від розміру краплі. Ефекти, що обумовлені малими розмірами, мають назву капілярних ефектів другого роду. Тому, поряд з рівноважним (макроскопічним), існує інший (мікроскопічний) кут, величина якого обумовлюється капілярними ефектами другого роду [1, 19]. Обидва кути характеризують геометрію первинного і вторинного шарів, що випереджають краплю під час її розтікання по твердій поверхні. Описано модель розтікання рідини по твердій поверхні з первинними та вторинними шарами, які пов'язані з адсорбцією атомів рідини і які або розсіюється поверхнею, або випаровується з краплі рідини, а потім адсорбуються на поверхні з газової фази [19]. Схему існування двох різних крайових кутів (макроскопічного та мікроскопічного, рис. 1, *а*) та наявність випереджуючого шару під час контакту рідини з твердою фазою описано також в [1].

На рис. 1, *б* надано стоп-кадр реальної форми краплі міліметрового розміру, що отримують у разі розрахунку 2D-LBM, та її геометричні параметри у часовому обліку, що приблизно відповідають шести мілісекундам реального часу. Розрахунок дозволив оцінити значення динамічного мікроскопічного кута (θ_2) приблизно у 9°. Другий крайовий кут θ_1, який фіксували під час моделювання, відповідає макроскопічному куту. Його визначали за допомогою відсікання випереджальних шарів, та проведення ще однієї дотичної на краю зрізаної краплі. Як видно з наведених на рис. 1 даних, є повна відповідність розрахунку (див. рис. 1, *б*) та запропонованої в [1] схеми (див. рис. 1, *а*).

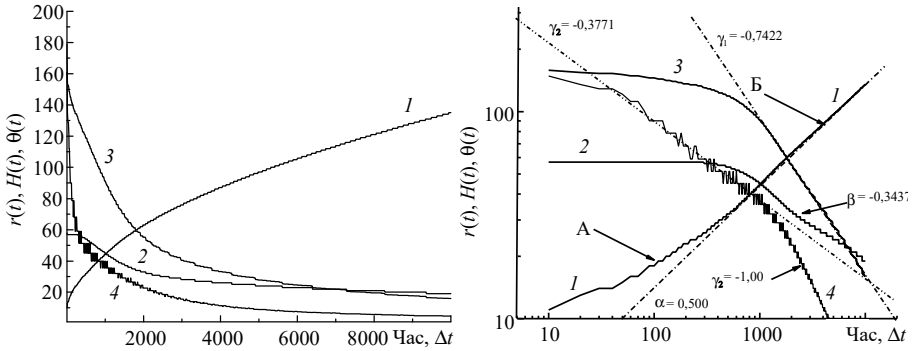


а *б*

Рис. 1. Макроскопічний (θ_0) та мікроскопічний ($\tilde{\alpha}_0$) кути під час розтікання краплі рідини (ж) по твердій (т) поверхні (*а*) [1], стоп-кадр реальної форми краплі та її геометричні параметри: макроскопічний (θ_1) та мікроскопічний (θ_2) кути, що отримують у разі розрахунку 2D-LBM (*б*).

Кінетика розтікання краплі й кінетика змочування твердої фази у разі повного змочування

Добре встановленим фактом є те, що початкове розтікання малов'язких крапель має чітко виражений показник степеню $r \sim t^{1/2}$ принаймні протягом декількох порядків за часом [1, 2, 24–26]. На рис. 2 показано кінетику розтікання $r(t)$ й змочування $\theta(t)$, а також кінетику зміни висоти краплі від часу $H(t)$ у разі встановлення рівноважного кута, характерного для повного змочування, позначеного авторами як $\theta_e \sim 3°$. Усі залежності описано степеневими законами від часу $r(t) \sim t^{\alpha}$, $H(t) \sim t^{\beta}$, та $\theta(t) \sim t^{\gamma}$. Характерно, що показники степеня α, β, та γ близькі до раціональних дробів. Видно, що у всьому дослідженому інтервалі часу кінетика розтікання підпорядковується ідеальному закону $r(t) \sim t^{1/2}$, а висота краплі веде себе близько до закону $H(t) \sim t^{-1/3}$.



а *б*

Рис. 2. Кінетика розтікання $r(t)$ (*1*), зміни висоти краплі за часом $H(t)$ (*2*) та змочування $\theta_1(t)$ і $\theta_2(t)$ для динамічних макро- (*3*) і мікрокутів (*4*) у разі рівноважного кута $\theta_e = 3°$ у лінійному (*а*) та подвійному логарифмічному (*б*) масштабі; стадія розгону рідини (А), стаціонарний режим (Б).

Подвійний логарифмічний масштаб дозволяє побачити, що радіус змоченої ділянки не відразу виходить на стаціонарний режим росту $t^{1/2}$. На початку (на стадії формування перешийка) рідина в краплі поступово залучається в рух і радіус змочування наростає значно повільніше, ніж у стаціонарному режимі.

На початковій стадії кінетики зміни мікроскопічного кута спостерігали осциляції, які відображають стрибкоподібне просування ЛТК у напрямку від центру краплі. Спочатку вперед висуваються нижні шари рідини і формують виступ у вигляді клина, який можна спостерігати на рис. 1. Водночас мікроскопічний кут зменшується. Рух ЛТК гальмується, верхні шари рідини наздоганяють нижні, знову збільшується мікроскопічний кут, і частково відновлюється вихідна опуклість поверхні рідини поблизу ЛТК. Ці осциляції поступово згасають. Отже, осциляція мікроскопічного кута свідчить на користь наявності двох шарів рідини, які поперемінно висуваються у бік незмоченої поверхні. Але під час моделювання поля швидкостей ці поперемінні рухи шарів не залучають всю міжфазну область біля основи краплі (у формі кола), а лише невелику її ділянку у формі кільця, що прилягає до ЛТК. Макроскопічний кут відображує форму краплі загалом (співвідношення її висоти і ширини) і зменшується монотонно. Як показує моделювання, за максимального змочування, починаючи з деякого моменту часу, макроскопічний динамічний кут слідує степеневому закону близькому до $\theta_1(t) \sim t^{-3/4}$, а мікроскопічний – до закону $\theta_2(t) \sim t^{-1}$.

На рис. 3, *а* показано еволюцію зміни форми краплі, кінетику розтікання й змочування, а також кінетику зміни висоти краплі від часу у разі встановлення рівноважного кута $\theta_e = 10°$. Нахили пунктирних ліній визначають показники степеня α, β та γ за часу на різних ділянках залежностей типу $r(t) \sim t^{\alpha}$, $H(t) \sim t^{\beta}$ та $\theta(t) \sim t^{\gamma}$. Цей процес також традиційно відносять до повного змочування, тому що в експерименті дуже важко фіксувати крайові кути менше 10°. Однак у цьому разі спостерігали важливу якісну відмінність від попереднього режиму, а саме – різкий перехід від однієї кінетики розтікання до іншої в певний момент часу. Так, на рис. 3 крива *5*, *а* відповідає залежності $r(t) \sim t^{1/2}$, а крива *6* – залежності $r(t) \sim t^{1/4}$. Видно, що перехід до повільнішого зростання радіусу змочування відбувається миттєво за $t = 3000\Delta t$, що помічено стрілкою В. Такий перехід спостерігали і в [1]. Візуально це відповідає стрибкопо-

дібному зменшенню кривизни поверхні краплі біля її вершини у разі переходу від знімків (*а*), (*б*) і (*в*) до знімків (*г*) та (*д*) на рис. 4. Така кореляція зміни кривизни поверхні вершини краплі зі швидкістю розтікання може бути обумовлена зміною в різниці лапласових тисків, обумовлених зміною кривизни поверхні вздовж купола краплі між опуклою вершиною та увігнутою її ділянкою поблизу ЛТК [2].

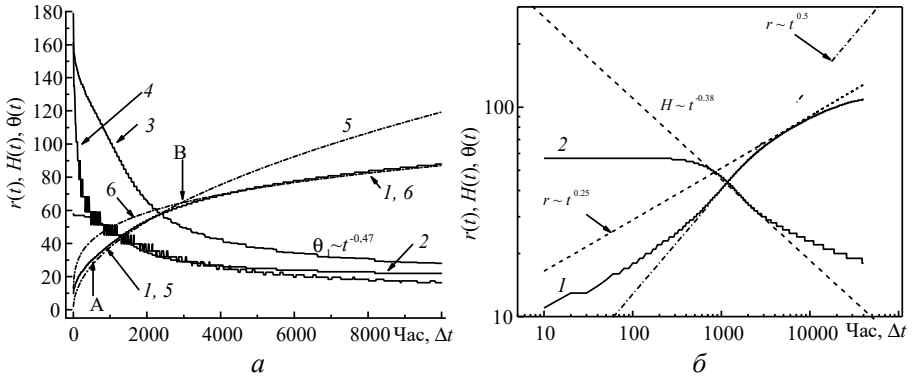


Рис. 3. Кінетика розтікання (*1*), зміна за часом висоти краплі (*2*), кінетика змочування з макрокутом (*3*) та мікрокутом (*4*) на поверхні з рівноважним кутом змочування $\theta_e = 10°$; крива (*5*) відповідає залежності $r(t) \sim t^{1/2}$, а крива (6) – $r(t) \sim t^{1/4}$; початкова стадія розтікання ($t \le 10^4 \Delta t$) (*а*); довготривала кінетика розтікання ($t \le 10^5 \Delta t$) (*б*).

В момент часу $t = 500\Delta t$, радіус змоченої ділянки поверхні досягає значення, що дорівнює початковому радіусу краплі R_0 (стрілка *A* на рис. 3, *а*). Відповідну форму краплі показано на рис. 4, *б*. Для реальної краплі води, що розтікається по поверхні, цей інтервал часу відповідає 1 мс. Це дозволяє проградуювати шкалу часу в реальних одиницях для цієї конкретної моделі, що дає $\Delta t = 2$ мкс. Однак це градуювання не є абсолютним, а залежить від розмірності моделі та ряду інших факторів. Відповідним підбором параметрів можна домогтися ще більш тонкої роздільної здатності за часом, проте це збільшить тривалість обчислення.

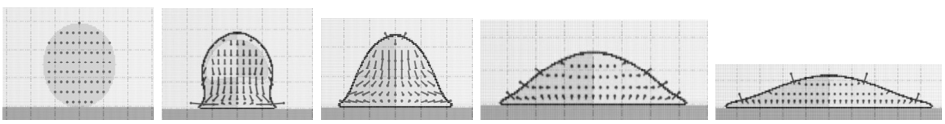


Рис. 4. Форма краплі в різні моменти часу (див. рис. 3, *а*) за $t = 0$ (*а*), 500 (*б*), 1200 (*в*), 3000 (*г*) та 10000 (*д*) в одиницях Δt; стрілки показують напрямок локальних мікропотоків усередині краплі.

Кінетику змочування з рівноважним кутом змочування $\theta_e = 10°$ показано на рис. 3, *а* та *б*. Видно, що з деякого моменту часу обидва динамічні кути (макроскопічний $\theta_1(t)$ та мікроскопічний $\theta_2(t)$) слідують більш повільному степеневому закону $\theta(t) \sim t^{-0,47} \approx 1/\sqrt{t}$. Така відмінність у кінетиці змочування від попередньої ситуації (див. рис. 2) обумовлена тим, що на даному кінцевому етапі крапля розтікається вже повільніше (тут показник $\alpha = 1/4$ замість 1/2, як це спостерігали за повного змочування). На рис. 3, *б* також показана довготривала кінетика ($t_{max} = 10^5 \Delta t$) розтікання для радіусу основи краплі та її висоти. Видно, що з часом кінетика зростання радіусу починає сповільнюватися на-

віть у порівнянні з законом $r(t) \sim t^{1/4}$, нахили пунктирних кривих у подвійному логарифмічному масштабі мають показники степеня відповідних степеневих залежностей цих геометричних параметрів краплі від часу (див. рис. 3, *б*). Також повільно зменшується висота краплі на стадії формування перешийка (див. рис. 4, *б*, *в*, *г*) і відразу після неї, хоча радіус основи краплі вже досить швидко зростає. Як результат, крапля сплющується біля екватора і втрачає початкову сферичну Це означає, що в процес розтікання залучена, переважно, зовнішня бокова периферія краплі поблизу межі поділу рідина–пар. На наступному етапі (див. рис. 4, *г*) тіло краплі знову набуває форми, наближеної до сферичного сегменту.

Зіставлення з експериментом. Динаміка початкової стадії розтікання крапель. Моделі розтікання та експериментальні результати, підтверджені методом 2D-LBM

Експериментальні дані щодо розтікання та змочування водою вуглецевих a-C:H плівок, плазмо-хімічно оброблених в середовищі гелію та азоту представлено на рис. 5 та 6 [17]. У [27–29] показано, що така модифікація вуглецевих плівок не тільки сприяє очищенню поверхні, але також приводить до появі поверхневих функціональних груп, які суттєво впливають на її адсорбційні властивості. Цей факт було підтверджено авторами в [17]. Встановлено, що після обробки a-C:H плівки іонами гелію ї азоту її поверхня змочується водою з граничним рівноважним кутом θ_e меншим 10°, тобто спостерігали повне розтікання. Дані реєстрували з кроком у часі ~ 1 мс, а вихід на рівноважні значення параметрів змочування досягали через ~ 30 мс. На початковій стадії кінетики зміни мікроскопічного кута на кінограмі спостерігали незначні осциляції краплі.

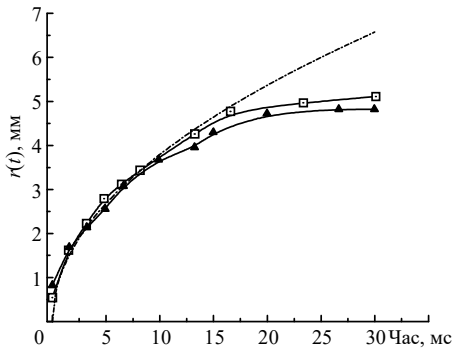


Рис. 5. Зміна радіусу основи крапель з часом під час розтікання води по поверхні a-C:H плівки після плазмохімічної обробки іонами азоту (□) та гелію (▲) у порівнянні із залежністю $r(t) = 1{,}2t^{1/2}$ (----).

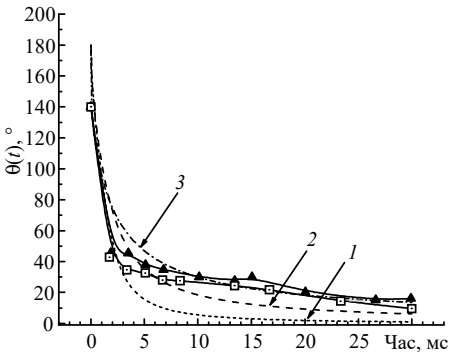


Рис. 6. Залежність кута змочування від часу контакту під час розтікання води по поверхні a-C:H плівки після плазмохімічної обробки іонами азоту (□) та гелію (▲) у порівнянні із різними моделями кінетиці: крапля як 3D сферичний сегмент (*1*), крапля як 2D сферичний сегмент (*2*), кінетика згідно 2D-LBM (*3*).

Отримані в експерименті залежності кінетики розтікання $r(t)$ і кінцевої стадії кінетики змочування $\theta(t)$ мають вигляд, характерний для степеневих законів t^{α} і t^{γ}. Експериментальні дані для дослідження змочування перебудовані у подвійному логарифмічному масштабі, показано на рис. 7. Але навіть в лінійному масштабі видно, що експериментальна кінетика розтікання добре описується залежністю $at^{1/2}$, де $a \approx 1{,}2$ мм/мс$^{1/2} \approx 3{,}79\ 10^{-2}$ м/с$^{1/2}$.

З міркувань розмірності, в рамках інерційно-капілярної моделі можна отримати вираз для a у такому вигляді:

$$a = C\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/4} R_0^{1/4},$$

де C – безрозмірна константа, яка у даному разі дорівнює 1,8–2,3; R_0 – початковий радіус краплі; σ та ρ – поверхневий натяг та густина рідини, відповідно.

Ця оцінка вказує на слабку залежність кінетики розтікання як від розміру краплі, так і від властивостей самої рідини. Водночас кінетика змочування має складний характер. Що стосується початкової стадії кінетики змочування, то її можна розкласти на окремі складові в подвійному логарифмічному масштабі. За $t < 4$ мс відбувається різкий спад, який можна добре описати, наприклад, в моделі сферичної поверхні купола краплі [2]. Основним припущенням цієї моделі є те, що купол краплі, що розтікається, весь час зберігає форму сегмента сфери, за постійного об'єму та однорідної кривизні поверхні. Тут мікро- та макро- кут рівні між собою, а градієнт лапласового тиску відсутній. Однак ця модель дає іншу асимптотику для змочування у вигляді $\theta(t) \sim t^{-3/2}$ (див. рис. 6 та 7).

Навпаки, з рис. 6 видно, що асимптотика експериментальної залежності $\theta(t)$ добре описується залежністю $t^{-3/4}$, що узгоджується з результатами 2D-LBM для макрокута (рис. 8, $\theta_1(t)$). Крім того, 2D-LBM модель також якісно добре відтворює і початкову стадію змочування, але в експерименті також спостерігали перехідну стадію, на якій $\theta(t) \sim t^{-1/4}$. Розрахункова кінетика мікрокута також демонструє два різних степеневих закони, тобто виявляє перехідну стадію. На стадії розгону $\gamma_2 \approx -0{,}38$, а в режимі, що встановився, маємо $\gamma_2 = -1$. Зазначимо, що такий же тип асимптотики дає двовимірний аналог моделі сферичного купола (див. рис. 6, *2*).

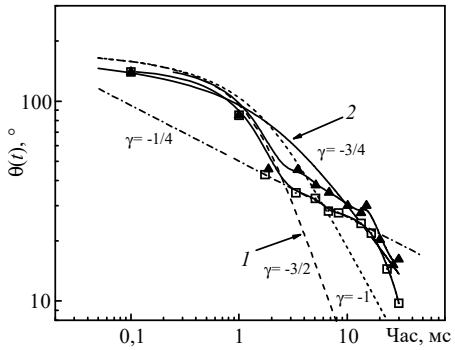


Рис. 7. Експериментальні залежності $\theta(t)$ для кривих на рис. 6, побудовані у подвійному логарифмічному масштабі (з'єднані сплайном), які співставленні із різними теоретичними моделями: крапля як 3D сферичний сегмент (*1*), 2D-LBM (*2*); азот (□), гелій (▲).

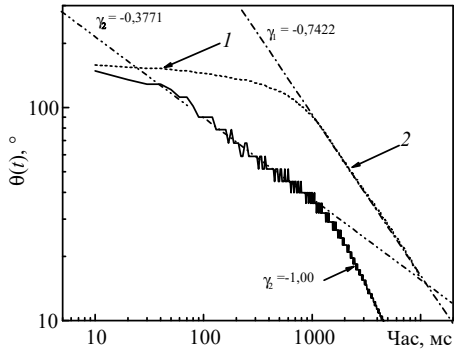


Рис. 8. Кінетика змочування (подвійний логарифмічний масштаб) для рівноважного кута $\theta_e = 3°$; нахили пунктирних ліній визначають показники степеня γ_1 та γ_2 за часом на різних ділянках залежностей $\theta_1(t) \sim t^{\gamma}$ та $\theta_2(t) \sim t^{\gamma}$ для макро та микрокута; стадія розгону рідини (*1*), стаціонарний режим (*2*); розрахунок на сітці 400×200.

Важливим моментом, де теорія суттєво поглиблює розуміння процесу, є кінетика розтікання на ранньому етапі. Для надійного експериментального спостереження ця стадія виявляється занадто швидкою, оскільки займає інтервал часу ~ 1 мс. Розрахунок показує, що до виходу на стаціонарний режим

виду $r(t) \sim \sqrt{t}$ має місце повільніший поступовий розгін маси рідини (ділянка 1 на розрахункових залежностях на рис. 2, *б* та 3, *б*). Ця стадія розгону рідини якраз відповідає процесу формування перешийка.

Якщо порівняти моменти часу формування перешийка в реальному та LBM експериментах, то виявиться, що 1 мс реального часу відповідає 1300Δt модельного часу на сітці 500×250, та 500Δt, на сітці 400×200 (див. рис. 3). Це дозволяє проградувати усю часову шкалу за LBM. Експериментальні залежності кінетики макрокута для розтікання краплі (у разі обробки поверхні в азоті та гелії), перемасштабовані в ту ж шкалу часу, що і розрахункові криві LBM, показані на рис. 9. На жаль, як вже було вказано, швидкодія експериментальної методики виявилася недостатньою для надійної фіксації саме початкової швидкої стадії змочування. Зокрема, не вдалося зафіксувати початковий момент торкання ($\theta = 180°$) краплею поверхні. На цій стадії було отримано лише дві проміжних точки ($\theta = 140°$ і 40°). Тому, під час співставлення с теорією гіпотетично можна зробіть додаткове коригування (див. рис. 9), а саме – зсув початкової експериментальної точці на 0,22 мс вправо до збігу із розрахунком за $\theta = 140°$. Зіставлення розрахунку з реальним експериментом показало непогану згоду, особливо у разі гелію – максимально м'якого фактору впливу по відношенню до процесів адсорбції на поверхні та її змочування.

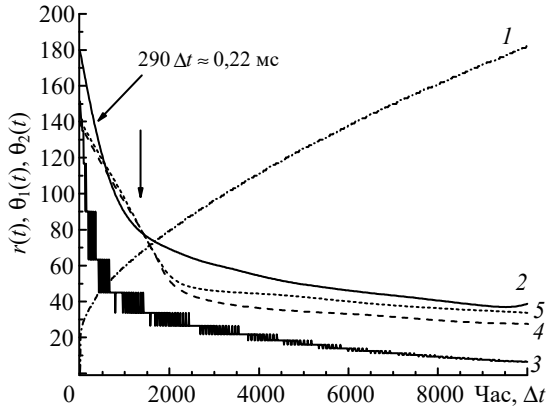


Рис. 9. Розрахована кінетика розтікання $r(t)$ (*1*) і змочування $\theta_1(t)$ (*2*) та $\theta_2(t)$ (*3*) та (згладжені сплайном) експериментальні кінетики $\theta_1(t)$ у разі обробки поверхні в азоті (*4*) та гелії (*5*), перемасштабовані в однакову модельну шкалу часу LBM; стрілка показує момент часу t = 1 мс = 1300Δt; початкова експериментальна точка може бути зсунута праворуч на 0,22 мс для збігу з розрахунковою кривою за $\theta = 140°$; розрахунок на сітці 500×250.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Виконаний з допомогою застосованого методу моделювання аналіз динаміки стадій розтікання й змочування рідинами поверхні твердої фази за повного змочування добре відтворює фізику процесу і забезпечує розуміння прихованих особливостей поведінки рідини на поверхні твердої фази в умовах складних випадків контактної взаємодії між рідиною та твердою фазою, які відбуваються у мезоскопічному масштабі, де використання традиційних експериментальних методів неможливе.

З врахуванням того, що гідродинаміка та термодинаміка процесу стадій розтікання у разі змочування рідинами поверхні твердої фази органічно по-

єднані теорією капілярності, 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 у контакті з твердим тілом, відповідно до рівняння Юнга, залежить лише від співвідношення між адгезією і когезією. Отже, для проведення моделювання треба лише закласти у розрахунок співвідношення адгезії до когезії (значення крайового кута), тому це не виключає можливостей використання даного методу для моделювання любих швидкоплинних технологічних процесів, в яких бере участь рідка фаза (в порошковій металургії, під час консолідації у присутності рідкої фази, зокрема), та для тонкої діагностики складних гетерогенних поверхонь методами змочування та розтікання.

Результати експерименту частково (в обмеженому інтервалі часу) узгоджуються з запропонованою в роботі [2] моделлю, де купол краплі в процесі розтікання зберігає свою сферичність та початковий об'єм (тут $\gamma = -3\alpha$, див. рис. 6, 7), і добре узгоджуються з результатами моделювання методом 2D-LBM на двох різних сітках (див. рис. 8 та 9).

Розрахунок також дозволив виявити наступні додаткові якісні особливості процесу розтікання ї змочування:

– формування перешийка на початковій стадії процесу;

– поступовий вихід кінетики на режим стаціонарного розтікання типу $r(t) \sim \sqrt{t}$;

– формування випереджаючого шару рідини, який породжує ділянку з негативною кривизною на поверхні купола краплі;

– мікропотоки рідини, що породжуються градієнтом лапласовского тиску між куполом краплі і ділянкою поблизу її основи, включаються в процес вже на ранній стадії розтікання (тобто гідродинамічний режим є актуальним з самого початку процесу);

– деяку відмінність у кінетиці розтікання й змочування в діапазоні номінально малих кутів $0 < \theta_e < 10°$. Якщо за $\theta_e \approx 3°$ спостерігали практично ідеальну поведінку краплі, коли кінетику можна описати степеневими залежностями з раціональними показниками $t^{1/2}$ та $t^{-3/2}$, то для $\theta_e \approx 10°$ вже починають впливати ефекти уповільнення розтікання і відбувається стрибкоподібне перемикання розтікання із залежності $r(t) \sim \sqrt{t}$ на більш повільний режим. Тому термін "гарне/повне/ідеальне змочування" має сприйматися досить умовно, він має включати цілий діапазон рівноважних кутів $0 < \theta_e < 10°$.

ВИСНОВКИ

Кінетику розтікання $r(t)$ й кінетику змочування $\theta(t)$ краплі по поверхні твердої фази проаналізовано полегшеним варіантом ґраткового методу Больцмана у рамках двовимірної моделі (2D-LBM). Показано, що переміщення шарів рідини не охоплює всю змочену поверхню, а локалізується в межах кільця, що прилягає до лінії трифазного контакту. Це явище зумовлене виникненням вихору в цій зоні через градієнт лапласового тиску. Отже, підтверджено існування двох різних крайових кутів (макроскопічного θ_1 та мікроскопічного θ_2) та наявність первинного та вторинного шарів рідини, що випереджають краплю в процесі її розтікання по твердій поверхні. Почергове зміщення первинного та вторинного шарів рідини в приповерхневій області на початковій стадії змін мікроскопічного кута приводить до виникнення осциляцій мікрокута, що відображають стрибкоподібний рух лінії трифазного контакту в напрямку від центру краплі.

Показано еволюцію зміни форми краплі, кінетику розтікання $r(t)$ й змочування $\theta(t)$, а також кінетику зміни висоти краплі від часу $H(t)$ у разі встановлення рівноважного кута, характерного для повного змочування ($\theta_e = 3°$) та рівноважного кута $\theta_e = 10°$. Виявлено різницю в розтіканні рідини в діапазоні найменших кутів змочування від нуля до 10° та встановлено маркери, що відрізняють високий ступінь змочування поверхні від повного змочування. Доведено, що у першому разі у всьому дослідженому інтервалі часу кінетика розтікання підпорядковується ідеальній залежності $r(t) \sim t^{1/2}$, а зміна висоти краплі є близькою до залежності $H(t) \sim t^{-1/3}$. Зменшення показника степеня в законі розтікання для розглянутих залежностей відбувається завдяки зменшенню різниці лапласових тисків, обумовлених зміною кривизни поверхні вздовж купола краплі між опуклою вершиною та увігнутою її ділянкою поблизу лінії трифазного контакту.

Виконано зіставлення розрахованої динаміки початкової стадії розтікання крапель з експериментом по змочуванню водою поверхні a-C:H-плівок після плазмохімічної обробки, яке також підтвердило часткову придатність відомої моделі постійно сферичної поверхні купола краплі у разі її розтікання. Хоча обмеженість швидкодії експериментальної методики не дозволила повною мірою перевірити результати моделювання початкових стадій процесу, проте можна стверджувати про якісне узгодження результатів моделювання з експериментом. Незважаючи на "двовимірність" застосовуваного методу моделювання 2D-LBM, він узгоджується з реальним експериментом, зокрема в передбаченні асимптотики зміни кута і радіусу.

З експериментально отриманого часу формування перешийка для краплі води вдалося проградувати шкалу часу методу 2D-LBM. Показано, що модельний крок часу Δt для решітки 500×250 відповідає приблизно 1 мс реального часу. Така висока роздільна здатність у часі робить цей метод унікальним для моделювання саме ранніх стадій швидкоплинних мезоскопічних процесів, в яких бере участь рідка фаза. Інтеграція чисельного моделювання з експериментальними даними щодо кінетики розтікання забезпечує високу точність верифікації моделей контактної взаємодії та відкриває перспективи для діагностики модифікованих поверхонь, у тому числі з хімічними неоднорідностями, рельєфом різної фрактальної розмірності, впливом наявних заряджених центрів в твердому тілі (центрів адсорбції, зокрема) та ін.

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. B. Loginova[2]

[1]Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

[2]Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Dynamics of spreading and wetting stages on solid surfaces under complete wetting conditions

The purpose of this work is to demonstrate the capabilities of a lightweight version of two-dimensional lattice Boltzmann method (2D-LBM), using custom software, to simulate the kinetics of liquid spreading and wetting on solid surfaces under complete wetting conditions. The simulation allows for a detailed description of the spreading and wetting stages of the solid phase, as well as the time-dependent evolution of the drop height. The geometry of the primary and secondary layers preceding the drop during its spreading on a solid surface is analyzed. We demonstrate the critical role of the Laplacian pressure gradient in governing the nuances of spreading kinetics, specifically the emergence of vortices near the three-phase contact line and the variation of power-law exponents in spreading regimes. The evolution of microflows inside the droplet and its influence on the process of contact line movement along the surface are shown. The calculated dynamics of the initial spreading stage are compared with experimental data on the wetting of plasma-treated a-C:H films with water. Notably, the model effectively probes the near-complete wetting regime (equilibrium contact angles of 0–10°), which often represents an experimental blind spot where precise measurement is unattainable. Our results demonstrate that early-stage spreading kinetics are uniquely sensitive to the subtle differences between complete and near-complete wetting, providing insights into this regime that remain inaccessible to traditional experimental methods. This validation confirms the capabilities of 2D-LBM for modeling with high time resolution complex liquid-solid contact interactions at the mesoscopic scale.

Keywords: *lattice Boltzmann method (2D-LBM), a-C:H films, spreading kinetics, wetting kinetics, comparison with experiment, primary and secondary layers, spreading models, spreading regimes.*

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. Москва: Химия, 1976. 232 с.
2. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. Москва: Металлургия, 1994. 440 с.
3. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. 6th ed. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1997. 784 p.
4. Eustathopolos N., Nicholas M.G., Drevet B. Wettability at high Temperatures. Amsterdam, New York: Pergamon, 1999. 420 p.
5. Bird J.C., Mandre Sh., Stone H.A. Short-time dynamics of partial wetting. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, art. 234501. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.234501
6. Härth M., Schubert D.W. Simple approach for spreading dynamics of polymeric fluids macromol. *Chem. Phys*. 2012. Vol. 213. P. 654−665. DOI:10.1002/macp.2
7. Carlson A., Do-Quang M., Amberg G. Modeling of dynamic wetting far from equilibrium. *Phys. Fluids*. 2009. Vol. 21, art. 121701. DOI: 10.1063/1.3275853
8. Nakamura Y., Carlson A., Amberg G., Shiomi J. Dynamic wetting at the nanoscale. *Phys. Rev.* 2013. Vol. 88. art. 033010. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.033010
9. Saitz E., Tomsia A.P. Kinetics of high–temperature spreading. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2005. Vol. 9. P. 167–173. DOI: https://10.1016/j.cossms.2006.02.003.
10. Kavousanakis M.E., Colosqui C.E., Kevrekidis I.G., Papathanasiou A.G. Mechanisms of wetting transitions on patterned surfaces: continuum and mesoscopic analysis. *Soft Matter*. 2012. Vol. 8, no 30. P. 7928–7936. DOI: https://doi.org/10.1039/c2sm25377a
11. Yeomans J.M., Kusumaatmaja H. Modelling drop dynamics on patterned surfaces. *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.* 2007. Vol. 55, no. 2. P. 203–210. DOI:https://wydawnictwo.pan.pl/index.php/bpasts
12. Wen-Kai G., Gui L., Xin X., Xiao-Dong W. Droplet spreading and permeating on the hybrid-wettability porous substrates: a lattice Boltzmann method study. *Open Phys*. 2016. Vol. 14, no. 1. P. 483-491. DOI: 10.1515/phys-2016-0055
13. Hyväluoma J., Raiskinmäki P., Jäsberg A., Koponen A., Kataja M., Timonen J. Simulation of liquid penetration in paper. *Phys. Rev. E.* 2006. Vol. 73, no. 3, art. 036705. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.036705
14. Xiao-Lin Zh., Jun-Jie H. Study on wetting and spreading behaviors of compound droplets on wedge by lattice Boltzmann method. *Acta Phys. Sin.* 2023. Vol. 72, art. 024701. DOI: 10.7498/aps.72.024701
15. Efremov A.A., Gontar O.G., Loginova O.B., Ilnytska H.D., Staryk S.P. An Investigation into the behavior of liquid drops on heterogeneous surfaces: A theoretical and experimental approach. *J. Superhard Mater*. 2024. Vol. 46, no. 2. P. 129–142. https://doi.org/10.3103/S1063457624020023
16. Єфремов О.О., Логінова О.Б., Старик С.П., Ільницька Г.Д. Експериментальне та теоретичне дослідження адсорбційної активності шунгіту методом контактного

змочування. *Хімія, фізика і технологія поверхні.* 2024. Т. 15, № 2. С. 139–158. https://doi.org/10.15407/hftp15.02.139
17. Perevertailo V.M., Gontar O.G., Starik S.P., Loginova O.B., Kutsay O.M. The study of the kinetics of water spreading on solid phases of carbon allotropic materials. *J. Superhard Mater.* 2011. Vol. 33, no 5. P. 300–306. DOI: 10.3103/S1063457611050030
18. Pierre-Gilles G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Springer New York, 2004.
19. Kaplan W.D., Chatain D., Wynblatt P., Carter W.C. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 5681–5717. DOI: 10.1007/s10853-013-7462-y
20. Ilker S., Bayer C.M., Megaridis J. Contact angle dynamics in droplets impacting on flat surfaces with different wetting characteristics. *Fluid Mech*. 2006. Vol. 558. P. 415–449. DOI: 10.1017/S0022112006000231
21. Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys*. 2009. Vol. 81, art. 739. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.739
22. Ramiasa M., Ralston J., Fetzer R., Sedev R. The influence of topography on dynamic wetting. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 206. P. 275–293. DOI: 10.1016/j.cis.2013.04.005
23. Blake T.D. The physics of moving wetting line. *J. Colloid Interface Sci*. 2006. Vol. 299, no. 1. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.051
24. Eddi A., Winkels K.G., Snoeijer J.H. Short time dynamics of viscous drop spreading. *Phys. Fluids.* 2013. Vol. 25, art. 013102. http://dx.doi.org/10.1063/1.4788693
25. Biance A.-L., Clanet C., Quere D. First steps in the spreading of a liquid droplet. *Phys. Rev. E.* 2004. Vol. 69, art. 016301. DOI:10.1103/PhysRevE.69.016301
26. Winkels K.G., Weijs J.H., Eddi A., Snoeijer J.H. Initial spreading of low-viscosity drops on partially wetting surfaces. *Phys. Rev. E.* 2012. Vol. 85, art. 055301(R). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.055301
27. Ostrovskaya L., Perevertailo V., Ralchenko V., Dementjev A. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films. *Diamond Relat. Mater*. 2002. Vol.11, no 3–6. P. 845–850. DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00636-7
28. Kutsay O., Gontar A., Perevertailo V., Loginova O., Zanevskyy O., Katrusha A., Ivakhnenko S., Gorokhov V., Starik S., Tkach V., Novikov N. Surface properties of amorphous carbon films *Diamond Relat. Mater.* 2008. Vol.17, no 7–10. P. 1689–1691. DOI:10.1016/j.diamond.2008.01.077
29. Kutsay O.M., Kaplunenko O.I., Gontar A.G., Perevertailo V.M., Loginova O.B., Novikov N.V., Luk W.Y., Lifshitz Y., Bello I., Lee S.T. Wettability of as-deposited and implanted tetrahedral carbon films. *Eng. Biomaterials*. 2005. Vol.VIII, no. 43–44. P. 74–75. http://www.biomat.krakow.pl/gazeta/archiwum/43-44F.pdf

Надійшла до редакції 25.06.26
Після доопрацювання 25.06.26
Прийнята до опублікування 30.06.26