

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И ПРОФИЛЯ ПЛЕНКИ ПРИ ИСПАРЕНИИ ПОД ДИСКОМ

И.В. Водолазская, А.Ю. Герасимова

В работе предлагается модель для расчета распределения объемной плотности растворенных сферических частиц и профиля поверхности высыхающей на горизонтальной подложке пленки коллоидного раствора, над которой располагается диск, ограничивающий испарение. Модель базируется на приближении The Lubrication approximation уравнения Навье–Стокса, законе сохранения растворителя и уравнении конвекции–диффузии. По мере высыхания пленки в тех областях, где объемная доля частиц достигает определенного значения, появляется твердая фаза, сохраняющая форму. В модели принято, что область твердой фазы ограничивает внутренние гидродинамические потоки и поток испарения с поверхности. В жидкой фазе вязкость раствора и коэффициент диффузии растворенных частиц зависят от объемной плотности этих частиц. Плотность потока пара с поверхности пленки при наличии над ней диска определяется путем численного решения уравнения Лапласа для концентрации пара в пространстве, окружающем пленку. Расчет модели показывает, что высыхание пленки происходит неравномерно. На первом этапе испарения пленка вне диска быстро затвердевает, формируя на подложке слой твердого осадка одинаковой толщины. При этом в области под диском раствор остается жидким, течения выносят твердые частицы к краю области. При дальнейшем испарении формируется профиль пленки под диском, где после полного затвердевания в слое твердого осадка наблюдается впадина.

Ключевые слова: конвекция; диффузия; вязкость; испарение; коллоидный раствор.

Введение

В последние годы внимание исследователей привлекают процессы, протекающие при высыхании капель и тонких пленок коллоидов. Интерес обусловлен, прежде всего, многочисленными приложениями, в первую очередь в области нанотехнологий. В настоящее время накоплено много экспериментальных данных по влиянию различных внешних факторов на процесс осаждения на подложке частиц растворенного в капле или пленке вещества, а также образование различных структур из этих частиц [1–4]. Как правило, основными составными частями рассматриваемых систем являются подложка, капля или пленка раствора с микро- или наночастицами в объеме растворителя и окружающая атмосфера. Изменяя параметры этих частей, например, изменяя подложку, ее температуру, состав и количество растворенных веществ, а также свойства окружающего пространства, можно получать различные неподвижные структуры (ансамбли) частиц, а также управлять их расположением на подложке. В работе [5] описан следующий эксперимент: пленка толщиной 3,5 мкм раствора частиц диоксида кремния высыхает на горизонтальной подложке под непроницаемым диском. Растворенные частицы имеют форму шариков радиусом 11 нм, первоначальная объемная доля частиц составляет 0,1. Диск располагается на расстоянии 1 мм от пленки раствора, его радиус равен 2,5 мм. Во время испарения на поверхности раствора непосредственно под

диском наблюдалась выпуклость высотой примерно 1,4 мкм, которая быстро растекалась после смещения диска. После полного высыхания пленки на подложке остался слой твердого вещества различной толщины: вдали от диска толщина слоя была около 0,4 мкм, а в области непосредственно под диском образовалась впадина глубиной 0,3 мкм.

1. Описание модели

1.1. Основные предположения

В данной работе для расчета эволюции распределения частиц вещества внутри испаряющейся пленки коллоидного раствора, а также профиля свободной поверхности пленки предлагается физическая модель, базирующаяся на уравнении Навье–Стокса в приближении The Lubrication approximation [6–9], законе сохранения растворителя и уравнении конвекции-диффузии. Пленка помещена на твердую гидрофильную горизонтальную подложку. В начальный момент времени жидкая пленка считается однородной по составу с объемной долей растворенных частиц W_0 . При испарении объемная доля изменяется, распределение частиц становится неоднородным. В областях раствора, в которых объемная доля достигает некоторого значения W_f , происходит концентрационный фазовый переход в твердое состояние (твердая фаза), в этой фазе объемная доля остается далее постоянной. На высоте H над пленкой размещен непроницаемый диск радиусом a , как показано на рис. 1. Обозначим радиус основания пленки R , ее толщину h . Задача имеет осевую симметрию и решается в цилиндрической системе координат, начало которой располагается в центре основания пленки, ось OZ направлена вертикально вверх. Радиальная координата обозначена r , время t , от полярного угла зависимости нет.

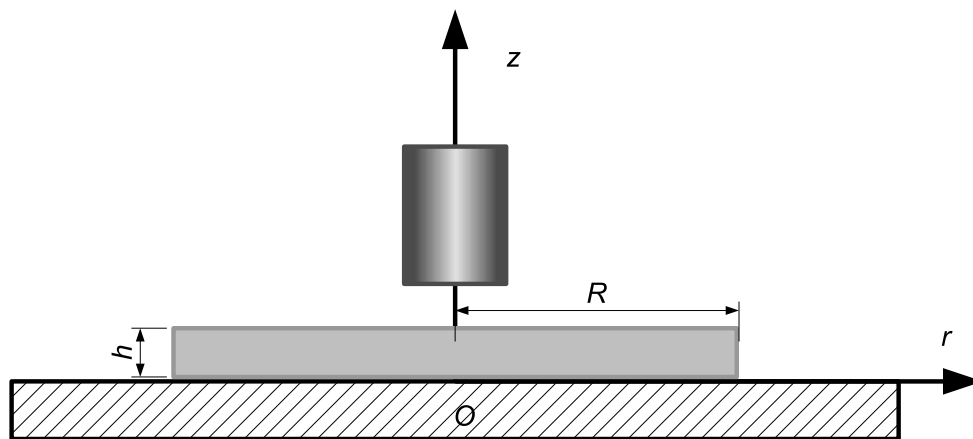


Рис. 1. Профиль пленки на подложке и цилиндрическая система координат

Пленку будем считать достаточно тонкой, чтобы перейти к усредненным по высоте пленки объемной доле частиц W , динамической вязкости μ , коэффициенте диффузии растворенных частиц D и радиальной составляющей скорости течения v . При размещении раствора на подложке трехфазная граница закрепляется (явление пиннинга) и, следовательно, радиус основания пленки в процессе ее высыхания не изменяется. Чтобы пренебречь влиянием краевых условий на гидродинамические течения в центре капли, радиус основания пленки будем считать достаточно большим по сравнению с радиусом диска.

Жидкость в модели считается несжимаемой, то есть ее плотность ρ постоянна. В модели принимаем, что растворенные частицы небольшие, и их плотность примерно равна плотности растворителя, поэтому осаждением частиц пренебрегаем. Тепловыми эффектами также

пренебрегаем, поверхностное натяжение раствора σ считаем постоянной величиной. Наша модель предназначена для раствора, твердые частицы которого образуют при испарении растворителя твердую фазу, которая задерживает течения жидкости в объеме этой фазы и ограничивает испарение с ее поверхности.

1.2. Основные уравнения

Из уравнения Навье–Стокса, используя приближение The Lubrication approximation, следует формула (1) для усредненной по высоте пленки радиальной скорости течения v :

$$v = \frac{h^2 \sigma}{3 \mu} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right). \quad (1)$$

Используя закон сохранения растворителя и уравнение конвекции-диффузии для частиц растворенного вещества (2) с учетом начальных (3) и граничных условий (4), можно определить толщину пленки $h(r, t)$ и усредненную по высоте пленки объемную долю растворенного вещества $W(r, t)$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial (rhv)}{\partial r} - \frac{J}{\rho} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2}, \\ \frac{\partial (hW)}{\partial t} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial (rWhv)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial (rhD \frac{\partial W}{\partial r})}{\partial r}, \end{aligned} \quad (2)$$

где J — функция, описывающая плотность потока растворителя над поверхностью пленки. Начальные условия:

$$h|_{t=0} = h_0, \quad W|_{t=0} = W_0. \quad (3)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial h}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, & \left. \frac{\partial h}{\partial r} \right|_{r=R} &= 0, \\ \left. \frac{\partial (hv)}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, & (hv)|_{r=R} &= 0, \\ \left. \frac{\partial W}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, & \left. \frac{\partial W}{\partial r} \right|_{r=R} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Для перехода к безразмерной форме уравнений в качестве характерных были приняты следующие величины: радиус основания пленки R , первоначальная высота пленки h_0 , характерная горизонтальная скорость течения $\bar{v} = \frac{u}{\varepsilon}$, характерное время $\bar{t} = \frac{h_0}{u}$, где u — скорость испарения с поверхности пленки вдали от диска, $\varepsilon = \frac{h_0}{R}$. Основные уравнения в безразмерной форме:

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= \frac{1}{3} \frac{\mu_0}{\mu} \frac{1}{Ca} \tilde{h}^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}} \right) \right), \\ \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial (\tilde{r} \tilde{h} \tilde{v})}{\partial \tilde{r}} - \frac{E \tilde{J}}{\rho} \sqrt{1 + \varepsilon^2 \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}} \right)^2}, \\ \frac{\partial (\tilde{h} W)}{\partial \tilde{t}} &= -\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial (\tilde{r} W \tilde{h} \tilde{v})}{\partial \tilde{r}} + \frac{1}{\tilde{r} Sc} \frac{\partial (\tilde{r} \tilde{h} \frac{D}{D_0} \frac{\partial W}{\partial \tilde{r}})}{\partial \tilde{r}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $Ca = \frac{\mu_0 \bar{v}}{\sigma \varepsilon^3}$ — капиллярное число, $Sc = \frac{R \bar{v}}{D_0}$ — число Шмидта, $E \tilde{J} = \frac{J}{\rho u}$, где E — параметр испарения, μ_0 — динамическая вязкость чистого растворителя, D_0 — коэффициент диффузии частиц в растворе слабой концентрации.

1.3. Вязкость и коэффициент диффузии

Зависимость вязкости раствора μ от объемной доли W растворенных частиц в нашей модели описывалась формулой Муни [10]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{SW}{1-KW}\right) \quad (6)$$

с параметрами для сферических частиц: $S = 2,5$ и $K = 1,2$. Используя обратную зависимость вязкости и коэффициента диффузии для сферических частиц, получаем связь коэффициента диффузии с объемной долей частиц:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-SW}{1-KW}\right). \quad (7)$$

1.4. Плотность потока пара

Считая процесс испарения очень медленным и зависящим, в первую очередь, от диффузии молекул растворителя в атмосфере, концентрацию молекул растворителя C в пространстве над пленкой можно определить, решая уравнение Лапласа: $\Delta C = 0$; плотность потока молекул J связана с концентрацией соотношением $J = -D_1 \text{grad}C$, где D_1 — коэффициент диффузии молекул растворителя в атмосфере [11]. Уравнение Лапласа решалось численно методом конечных элементов с помощью пакета FlexPDE. Граничные условия определялись из следующих предположений: на свободной поверхности пленки концентрация молекул растворителя соответствует насыщенному состоянию, через непроницаемые поверхности и ось вращения нет потока молекул, вдали от пленки концентрация молекул в атмосфере равновесная. Радиус диска равен 0,2 (безразмерная величина). Отношение концентрации молекул пара в насыщенном состоянии и в равновесном принято равным 2. При расчете поверхность пленки считалась горизонтальной. Результаты рассчитанной плотности потока пара (растворитель — вода) с поверхности пленки представлены на рис. 2. Плотность потока пара нормирована на максимальную величину (плотность потока вдали от диска). Чтобы ограничить испарение с поверхности твердой фазы, а также моделировать образование твердой фазы, сохраняющей объем, в функцию, описывающую плотность потока пара добавлялся множитель $1 - \left(\frac{W}{W_f}\right)^n$, обращающийся в ноль при $W = W_f$.

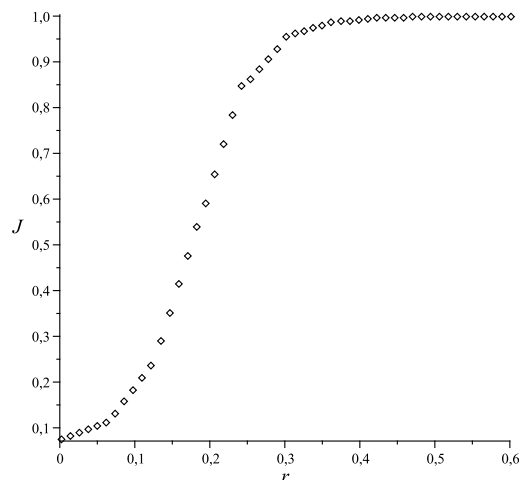


Рис. 2. Плотность потока пара над поверхностью пленки

2. Результаты расчета

Расчет модели для водного раствора проводился при следующих параметрах модели: $\varepsilon = 0,28 \cdot 10^{-3}$, $u = 5 \cdot 10^{-8}$ м/с, капиллярное число $Ca = 112000$, число Шмидта $Sc = 111600$, параметр испарения $E = 1$, $n = 5$, $W_f = 0,7$, $W_0 = 0,1$, $D_0 = 2 \cdot 10^{-11}$ м²/с, $\bar{t} = 70$ с. На рис. 3 показан профиль поверхности пленки в моменты времени: $0, 0,5\bar{t}, \bar{t}, 2\bar{t}, 3\bar{t}, 5\bar{t}$ (сверху вниз). На первом этапе высыхания формируется твердая пленка вдали от диска, на поверхности жидкости под диском образуется выпуклость. После полного затвердевания раствора окончательная толщина высохшей пленки вне цилиндра равна около 700 нм, под диском образуется впадина глубиной около 500 нм.

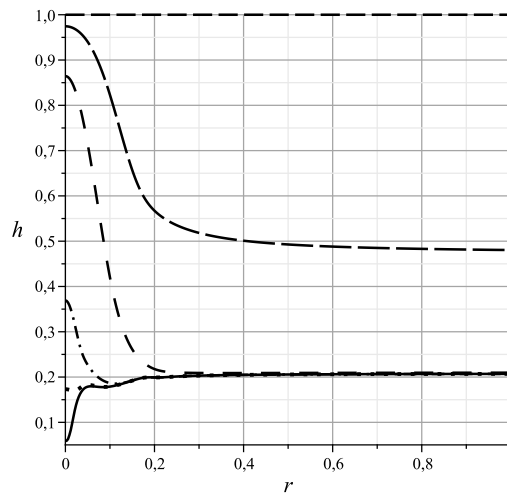


Рис. 3. Эволюция профиля поверхности пленки

На рис. 4 представлена объемная плотность растворенных частиц в моменты времени $0, 0,5\bar{t}, \bar{t}, 2\bar{t}, 3\bar{t}, 5\bar{t}$ (снизу вверх). Время формирования твердой фазы вне диска около 70 с. Время полного затвердевания пленки примерно 350 с.

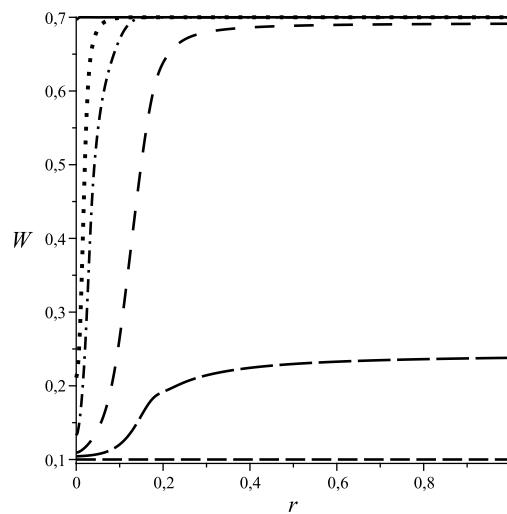


Рис. 4. Эволюция распределения частиц в пленке

Выводы

Предложенная модель позволяет рассчитать эволюцию распределения твердых растворенных частиц и профиля высыхающей тонкой пленки коллоидного раствора при ее испарении на горизонтальной подложке под диском. После перехода всего раствора из жидкой фазы в твердую на подложке остается твердая пленка постоянной толщины с впадиной под диском, аналогично экспериментальным данным. К основным недостаткам модели следует отнести следующее: переход из жидкого в твердое состояние является не мгновенным, а протяженным во времени процессом; с поверхности твердой фазы испарение полностью не подавляется, хотя может существенно уменьшиться; через область твердой фазы растворитель может медленно перемещаться (дренаж); рассчитанная отдельно от гидродинамической задачи плотность потока пара не учитывает изменение формы свободной поверхности пленки. Данные недостатки модели приводят к количественным отличиям результатов моделирования от экспериментальных данных.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, номер проекта 266.

Литература / References

1. Deegan R.D. Pattern Formation in Drying Drops. *Physical Review E*, 2000, vol. 61, no. 1, pp. 475–485. DOI: 10.1103/PhysRevE.61.475
2. Harris D.J., Hu H., Conrad J.C., Lewis J.A. Patterning Colloidal Films Via Evaporative Lithography. *Physical Review Letters*, 2007, vol. 98, no. 14, p. 148301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.148301
3. Bhardwaj R., Fang X., Attinger D. Pattern Formation During the Evaporation of a Colloidal Nanoliter Drop: a Numerical and Experimental Study. *New Journal of Physics*, 2009, vol. 11, no. 7, p. 075020. DOI: 10.1088/1367-2630/11/7/075020
4. Andreeva L.V., Koshkin A.V., Lebedev-Stepanov P.V., et al. Driving Forces of the Solute Self-Organization in an Evaporating Liquid Microdroplet. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 300, no. 3, pp. 300–306. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.001
5. Parneix C., Vandoolaeghe P., Nikolayev V.S., et al. Dips and Rims in Dried Colloidal Films. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 105, p. 266103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.266103
6. Burelbach J.P., Bankoff S.G., Davis S.H. Nonlinear Stability of Evaporating/Condensing Liquid Films. *Journal of Fluid Mechanics*, 1988, vol. 195, pp. 463–494. DOI: 10.1017/S0022112088002484
7. Fischer B.J. Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet. *Langmuir*, 2002, vol. 18, no. 1, pp. 60–67. DOI: 10.1021/la015518a
8. Okuzono T., Kobayashi M., Doi M. Final Shape of a Drying thin Film. *Physical Review E*, 2009, vol. 80, no. 2, pp. 021603. DOI: 10.1103/PhysRevE.80.021603
9. Tarasevich Y.Y., Vodolazskaya I.V., Isakova O.P. Desiccating Colloidal Sessile Drop: Dynamics of Shape and Concentration. *Colloid & Polymer Science*, 2011, vol. 289, pp. 1015–1023. DOI: 10.1007/s00396-011-2418-8
10. Mooney M. The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles. *Journal of Colloid Science*, 1951, vol. 6, no. 2, pp. 162–170. DOI: 10.1016/0095-8522(51)90036-0
11. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., et al. Contact Line Deposits in an Evaporating Drop. *Physical Review E*, 2000, vol. 62, no. 1, pp. 756–765. DOI: 10.1103/PhysRevE.62.756

Ирина Васильевна Водолазская, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра «Теоретическая физика и методика преподавания физики», Астраханский государственный университет (г. Астрахань, Российская Федерация), vodolazskaya_agu@mail.ru.

Александра Юрьевна Герасимова, магистрант, факультет физики и электроники, Астраханский государственный университет (г. Астрахань, Российская Федерация), alexandrash92@mail.ru.

Поступила в редакцию 9 сентября 2014 г.

MSC 93A30

DOI: 10.14529/mmp150103

Modelling of Evolution of Redistribution of Colloidal Particles and Shape of the Film Drying Under the Disk

I. V. Vodolazskaya, Astrakhan State University, Astrakhan, Russian Federation, vodolazskaya_agu@mail.ru,

A. Yu. Gerasimova, Astrakhan State University, Astrakhan, Russian Federation, alexandrash92@mail.ru

Using the Lubrication theory, the conservation solvent and the advection–diffusion equation, drying processes of colloidal film on a solid substrate under a solid disk are studied. A model is proposed to describe temporal dynamics of both the shape of the film and the volume fraction of the colloidal spherical particles inside the film. Initially, the system is single–phase (liquid), then in the area, where the volume fraction of the colloidal particles reaches critical value, solid phase forms. This area holds the shape, prevents the hydrodynamic flows and evaporation from its free surface. In liquid area viscosity and diffusivity depend on the volume fraction of the particles. The rate of solvent mass loss per unite surface area per unite time from the film by evaporation under a disk was obtained numerically from the Laplace’s equation for the vapor concentration in the area over the film. During the first desiccation stage the volume of the film under the disk is liquid, the rest of the film becomes solid. When the whole volume of the film becomes solid dried film has a dip below the disk.

Keywords: advection; diffusion; viscosity; evaporation; colloidal solution.

Received September 9, 2014