

## **Смачивание малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки**

**Розенбаум В. М., Дукаров С. В., Гладких Н. Т.**

**Abstract** - Построена теория смачивания малыми каплями тонкой упругодеформируемой пленки. Полученные уравнения, описывающие деформацию свободной упругой пленки, смачиваемой жидкой каплей, решаются в случаях малых и больших прогибов по сравнению с толщиной пленки. Приведены экспериментальные зависимости прогибов углеродной пленки толщины 10 нм от радиуса периметра смачивания каплей олова, которые хорошо согласуются с соответствующими теоретическими зависимостями и позволяют найти комбинацию упругих постоянных исследуемой пленки. Расчетное значение угла смачивания также близко к экспериментальному. Обсуждается возможность определения параметров высокодисперсных систем путем подстановки экспериментальных характеристик смачивания и деформации тонкой пленки в уравнения предлагаемой теории.

## **Wetting by Small Drops of a Free Elastically Deformed Film**

**Rosenbaum V. M., Dukarov S. V., Gladkikh N. T.**

The equations have been derived describing deformation of a free elastic film, wetted by a liquid drop. The solution of these equations has been found for the case of small sags, enabling one on the base of the experimental data to estimate the values of elastic moduli of thin films. The character of the solutions for large sags has been analyzed. A fair agreement has been shown between the experimental and calculated dependences of sagging a free carbon film and the wetting angle on the drop radius-and the film thickness.

УДК 539.1:532.64

## СМАЧИВАНИЕ МАЛЫМИ КАПЛЯМИ СВОБОДНОЙ УПРУГОДЕФОРМИРУЕМОЙ ПЛЕНКИ

*Розенбаум В. М., Дукаров С. В., Гладких Н. Т.*

Построена теория смачивания малыми каплями тонкой упругодеформируемой пленки. Полученные уравнения, описывающие деформацию свободной упругой пленки, смачиваемой жидкой каплей, решаются в случаях малых и больших прогибов по сравнению с толщиной пленки. Приведены экспериментальные зависимости прогибов углеродной пленки толщины 10 нм от радиуса периметра смачивания каплей олова, которые хорошо согласуются с соответствующими теоретическими зависимостями и позволяют найти комбинацию упругих постоянных исследуемой пленки. Расчетное значение угла смачивания также близко к экспериментальному. Обсуждается возможность определения параметров высокодисперсных систем путем подстановки экспериментальных характеристик смачивания и деформации тонкой пленки в уравнения предлагаемой теории.

Современные электронно-микроскопические методы изучения высокодисперсных систем позволяют проследить изменение макроскопических характеристик вещества с уменьшением его размеров и получать важные для практических приложений параметры поверхности твердого тела.

В работах [1, 2] установлено изменение краевого угла смачивания  $\theta$  микрокаплями металлов тонких свободных углеродных пленок с уменьшением их толщины  $t$  от 30 до 5 нм, причем угол  $\theta$  при фиксированном  $t$  практически не зависел от радиуса капли  $R$  в интервале значений  $50 \text{ нм} < R < 300 \text{ нм}$ . При анализе микроснимков профилей каплей, конденсированных на пленках различной толщины, обнаружена деформация пленок под жидкими каплями и показано, что зависимость прогиба пленки  $\delta$  от радиуса периметра смачивания  $a$  линейна при  $\delta > t$ , а при  $\delta < t$  значение  $\delta \propto a^3$ . Эта закономерность качественно объяснена в работе [1] с помощью известных результатов теории упругости для больших и малых прогибов пленки под действием приложенного давления  $P$  [3].

Однако воздействие смачивающей пленку капли не эквивалентно приложению некоторого эффективного давления  $P$  (равного давлению Лапласа), поскольку в данном случае к линии закрепления пленки (к опоре) не прикладывается сила (сила тяжести в связи с малостью ее по сравнению с молекулярными силами не учитывается). Теория смачивания упругого полупространства построена в работе [4]. В настоящей работе приводится последовательное рассмотрение перечисленных выше вопросов смачивания малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки, в результате которого получены уравнения, связывающие краевой угол смачивания  $\theta$  и прогиб пленки  $\delta$  с величинами  $a$  и  $t$ , а также сопоставляются экспериментальные зависимости с теоретическими.

**Постановка задачи. Вывод уравнений.** Полная свободная энергия  $F$  системы, состоящей из свободной упругодеформируемой пленки и смачивающей ее капли, состоит из гидростатической энергии  $-PV$  (где давление  $P$  можно рассматривать как неопределенный множитель Лагранжа, учитывающий постоянство объема капли  $V$ ), энергии поверхностных сил и упругой энергии. Известно, что капля, смачивающая упругое полупространство, деформирует область вблизи линии трехфазного

контакта с образованием ранта [4]. В случае тонкой пленки изменением ее толщины по сравнению с величиной изгиба можно пренебречь. Тогда, предполагая осевую симметрию задачи и задавая радиальный профиль поверхности тонкой пленки (с независимой от  $r$  толщиной  $t$ ) функцией  $\zeta(r)$ , а свободной поверхности капли — функцией  $\xi(r)$ , получим следующее выражение:

$$F = 2\pi \int_0^L \left\{ \left( \frac{-P(\xi - \zeta) + \sigma_L(1 + \xi'^2)^{1/2} + (\sigma_{SL} + \sigma_S)(1 + \zeta'^2)^{1/2}}{2\sigma_S(1 + \zeta'^2)^{1/2}} \right) r + \psi(\zeta', \zeta'', u, u', r) \right\} dr, \quad (1)$$

где  $\sigma_L$ ,  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_S$  — коэффициенты поверхностного натяжения на границах жидкость — вакуум, пленка — жидкость и пленка — вакуум соответственно,  $L$  — радиус окружности крепления пленки (рис. 1). Здесь и далее верхний элемент двумерного столбца относится к области  $0 \leq r \leq a$ , а ниж-

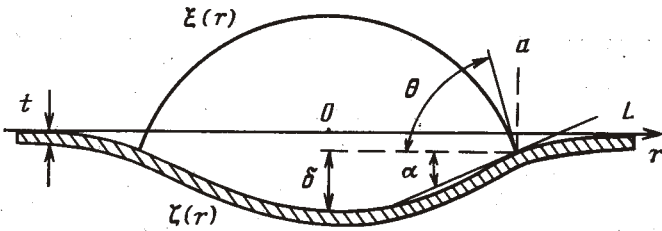


Рис. 1. Схематическое изображение жидкой капли на тонкой упругой пленке. Пояснения см. в тексте

ний — к области  $a \leq r \leq L$ . Функция  $\psi$  в формуле (1) равна сумме вкладов упругих энергий чистого изгиба  $\psi_1$  и продольного растяжения  $\psi_2$ , записываемых, согласно формулам (11.6) и (14.2) из работы [3] при учете осевой симметрии, в следующем виде:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} Dr \left( \zeta'' + \frac{2\nu}{r} \zeta'' \zeta' + \frac{1}{r^2} \zeta'^2 \right),$$

$$\psi_2 = \frac{6}{t^2} Dr \left( u'^2 + \frac{2\nu}{r} u' u + \frac{u^2}{r^2} + \frac{1}{4} \zeta'^4 + u' \zeta'^2 + \frac{\nu}{r} u \zeta'^2 \right). \quad (2)$$

Здесь  $D = Et^3/[12(1 - \nu^2)]$  — коэффициент жесткости пластины,  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $u$  — радиальная компонента двумерного вектора смещения.

Нахождение равновесных характеристик системы достигается минимизацией функционала (1). Варьируя  $F$  по  $\delta\xi$  в области  $0 \leq r \leq a$ , получаем уравнение Эйлера, которое после почленного интегрирования по  $r$  и зануления константы интегрирования из условия при  $r=0$ , дает дифференциальное уравнение сферы:

$$\frac{\xi'}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} = - \frac{Pr}{2\sigma_L}. \quad (3)$$

В точке  $r=a$  значение  $\xi' = -\operatorname{tg} \theta$  и  $P = 2\sigma_L \sin \theta/a$ , так что параметр  $P$  есть не что иное, как лапласово давление ( $P = 2\sigma_L/R$ ,  $R = a/\sin \theta$ ). Заметим, что функция  $\xi(r)$  в формуле (1) предполагалась однозначной, а угол  $\theta$  — острым. Однако полученный результат остается тем же и для  $\theta > 90^\circ$ , если провести более громоздкие преобразования, учитывающие двузначность функции  $\xi(r)$ .

Варьируя  $F$  по  $\delta\xi$  и  $\delta u$  в областях  $0 \leq r \leq a$  и  $a \leq r \leq L$ , получаем следующие уравнения:

$$\frac{d}{dr} \left[ \left( \frac{\sigma_{SL} + \sigma_S}{2\sigma_S} \right) \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \xi'} - \frac{d}{dr} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \right) \right] = \begin{pmatrix} Pr \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial u} - \frac{d}{dr} \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial u'} \right) = 0. \quad (5)$$

Граничные условия к уравнениям (4) и (5) получаются занулением неинтегральных слагаемых вариации  $\delta F$ :

$$\left\{ \left[ (\sigma_{SL} + \sigma_S) \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi'} - \frac{d}{dr} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \right] \delta \xi \right\}_{r=0} = 0; \quad (6)$$

$$\left( \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \delta \xi' \right)_{r=0} = 0; \quad \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial u'} \delta u \right)_{r=0} = 0; \quad (7)$$

$$\left\{ \left[ \sigma_L \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + (\sigma_{SL} + \sigma_S) \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi'} - \frac{d}{dr} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \right] \delta \xi \right\}_{r=a-0} = \\ = \left[ \left( 2\sigma_S \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi'} - \frac{d}{dr} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \right) \delta \xi \right]_{r=a+0}; \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \delta \xi' \right)_{r=a-0} = \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \delta \xi' \right)_{r=a+0}; \quad \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial u'} \delta u \right)_{r=a-0} = \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial u'} \delta u \right)_{r=a+0}; \quad (9)$$

$$\left[ \left( 2\sigma_S \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi'} - \frac{d}{dr} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \right) \delta \xi \right]_{r=L} = 0; \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \delta \xi' \right)_{r=L} = 0; \quad \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial u'} \delta u \right)_{r=L} = 0. \quad (11)$$

Условия (10) и (11) легко удовлетворяются из требования  $\delta \xi = \delta \xi' = \delta u = 0$  для «заделанных» краев пленки:

$$\xi(L) = 0, \quad \xi'(L) = 0, \quad u(L) = 0. \quad (12)$$

Так как вариации  $\delta \xi$ ,  $\delta \xi'$  и  $\delta u$  в точке  $r=0$  являются произвольными, то условия (6) и (7) удовлетворяются занулением сомножителей перед  $\delta \xi$ ,  $\delta \xi'$  и  $\delta u$ . В точке  $r=a$  следует потребовать непрерывность функций  $\xi(r)$ ,  $\xi'(r)$  и  $u(r)$ :

$$\xi(a-0) = \xi(a+0), \quad \xi'(a-0) = \xi'(a+0), \quad u(a-0) = u(a+0). \quad (13)$$

Тогда условия (8) и (9) сведутся к равенству по обе стороны от границы  $r=a$  следующих величин: поперечной компоненты силы, момента силы и продольной компоненты силы соответственно. Получаем 12 условий на 12 произвольных постоянных общего решения системы уравнений (4), (5) четвертого порядка по  $\xi$  и второго по  $u$  в областях  $0 \leq r \leq a$  и  $a \leq r \leq L$ .

Полученные уравнения вместе с граничными условиями параметрически зависят от угла смачивания  $\theta$ , входящего в выражения для лапласового давления  $P$ . Дополнительное условие, доопределяющее равновесное значение угла смачивания  $\theta$ , можно получить, варьируя свободную энергию (1) по  $\delta a$  при учете равенства  $\partial \xi / \partial a = \xi' - \xi''$  в точке  $r=a$ :

$$\frac{1 + \xi' \xi''}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} \sigma_L + (\sigma_{SL} - \sigma_S) (1 + \xi'^2)^{1/2} = 0, \quad r=a. \quad (14)$$

Условие (14) является уравнением Юнга, записанным вдоль оси, параллельной участку пленки в окрестности точки  $r=a$ :

$$\sigma_L \cos(\theta + \alpha) = \sigma_s - \sigma_{sL}. \quad (15)$$

Здесь  $\alpha = \arctg \xi'(a)$  — угол наклона пленки на линии трехфазного контакта. Такое же уравнение Юнга с поправкой на угол наклона упругой поверхности получено и в работе [4].

Уравнения (4), (5) и граничные условия (6)–(13) можно существенно упростить, выполнив частичное интегрирование и подставив явные выражения для функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$  (формула (2)). Две постоянные, получающиеся от интегрирования уравнения (4), зануляются в силу условий (6), (8) и уравнения (3) в точке  $r=a$ , поэтому поперечная компонента силы, приложенной к опоре, равна нулю:

$$F_z = 2\pi \left[ 2\sigma_s \frac{\xi' r}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi'} - \frac{d}{dr} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi''} \right]_{r=L} = 0, \quad (16)$$

а уравнения (4), (5) при учете соотношения (2) принимают вид

$$\xi'''' + \frac{1}{r} \xi''' - \frac{1}{r^2} \xi'' - \frac{12}{l^2} \left( u' + \frac{\nu}{r} u + \frac{1}{2} \xi'^2 \right) - \frac{1}{D} \left( \frac{\sigma_{sL} + \sigma_L}{2\sigma_s} \right) \frac{\xi'}{(1 + \xi'^2)^{1/2}} = \begin{pmatrix} -Pr/2D \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

$$u'' + \frac{1}{r} u' - \frac{1}{r^2} u = -\xi' \xi'' - \frac{1-\nu}{2r} \xi'^2. \quad (18)$$

Оставшиеся граничные условия (7) и (9) — эквивалентны следующим:

$$\xi'(0) = 0; \quad u(0) = 0; \quad \xi''(a-0) = \xi''(a+0); \quad u'(a-0) = u'(a+0), \quad (19)$$

которые вместе с шестью условиями (12) и (13) определяют 10 произвольных постоянных общего решения системы (17), (18).

Для дальнейшего анализа решений удобно проинтегрировать уравнение (18) и подставить функцию  $u(r)$ , зависящую от  $\xi(r)$ , в соотношение (17). Это нетрудно сделать, так как два независимых решения однородного уравнения, соответствующего выражению (18), равны  $r$  и  $r^{-1}$ . В результате для радиальной компоненты тензора продольного натяжения пленки  $\sigma_{rr}$ , входящей в формулу (17), при  $L/a \gg 1$  получаем

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1-\nu^2} \left( u' + \frac{\nu}{r} u + \frac{1}{2} \xi'^2 \right) = \frac{1}{4} E S_{[v]}(r); \quad (20)$$

$$S_{[v]}(r) = \begin{pmatrix} \int_a^\infty y_2^2 \frac{dr}{r} + \int_r^a y_1^2 \frac{dr}{r} + \frac{1}{r^2} \int_0^r y_1^2 r dr \\ \int_r^\infty y_2^2 \frac{dr}{r} + \frac{1}{r^2} \int_a^r y_2^2 r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^a y_1^2 r dr \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Здесь введена новая функция наклона пленки

$$y(r) \equiv \xi'(r) = \begin{pmatrix} y_1(r) \\ y_2(r) \end{pmatrix}, \quad (22)$$

удовлетворяющая, согласно формуле (17), уравнению

$$y'' + \frac{1}{r} y' - \left[ \Lambda_{[v]}^2(r) + \frac{1}{r^2} \right] y = \begin{pmatrix} -Pr/2D \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (23)$$

$$\Lambda_{|y_1}^2(r) = \frac{3(1-\nu^2)}{t^2} S_{|y_1}(y) + \frac{1}{D} \left( \frac{\sigma_{SL} + \sigma_L}{2\sigma_S} \right) \frac{1}{(1+y^2)^{1/2}}. \quad (24)$$

Все граничные условия для  $u(r)$  отработаны в выражении (21), так что уравнение (23) следует дополнить условиями

$$y_1(0) = 0; \quad y_1(a) = y_2(a); \quad y_1'(a) = y_2'(a); \quad y_2(L) = 0. \quad (25)$$

Оставшееся пока неиспользованным условие  $\zeta(L) = 0$  можно включить в определение функции  $\zeta(r)$ :

$$\zeta(r) = - \int_r^L y(r) dr. \quad (26)$$

Полученные уравнения решены далее. Здесь же ограничимся некоторыми необходимыми замечаниями. Сопоставление уравнений (17) в точке  $r=a$  при учете условий (13) и (19) приводит к выводу, что третья производная функции  $\zeta(r)$  претерпевает скачок:

$$\sigma_L \sin \theta = (\sigma_{SL} - \sigma_S) \sin \alpha + D[y_2''(a) - y_1''(a)]. \quad (27)$$

Соотношение (15) дает еще одну связь между  $\alpha$  и  $\theta$ :

$$\alpha + \theta = \theta_\infty, \quad \theta_\infty = \arccos \frac{\sigma_S - \sigma_{SL}}{\sigma_L}, \quad (28)$$

где  $\theta_\infty$  — краевой угол смачивания на недеформируемой плоской поверхности из того же материала, что и пленка. Скачок второй производной функции  $y(r)$  зависит от деформации пленки и определяет угол  $\theta$  из системы уравнений (27), (28). Уравнения (27), (28) существенно отличаются от соответствующих уравнений работы [1], полученных в рамках феноменологического подхода в предположении сохранения пленки плоской вне капли ( $y_2=0$ ) и излома пленки на линии тройного контакта фаз.

**Решение уравнений при малом прогибе пленки.** Прогиб пленки считается малым, если он меньше ее толщины  $t$ . Введем характерный для данной задачи размерный параметр  $t_0 \sim 10\sigma/E$  (при  $\sigma \sim 0,3$  нм и  $E \sim 3 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> значение  $t_0 \sim 1$  Å) и проведем порядковую оценку слагаемых в уравнениях (23), (24) и (21):

$$y \sim \frac{Pa^3}{2D(1+\Lambda^2 a^2)} \sim \frac{t_0}{t} \frac{a^2}{t^2} \frac{1}{1+\Lambda^2 a^2}; \quad \Lambda^2 \sim \frac{1}{t^2} \left( y^2 + \frac{t_0}{t} \right). \quad (29)$$

В случае  $\Lambda^2 a^2 \ll 1$  из формулы (29) находим:  $y \sim a^2 t_0 / t^3$  и  $\Lambda^2 a^2 \sim a^6 t_0^2 / t^8 + a^2 t_0 / t^3$ . В реальных экспериментальных ситуациях  $t \gg t_0$ , поэтому при  $a < t(t/t_0)^{1/4}$  выполняются условия

$$\delta/t \sim ya/t < (t_0/t)^{1/4} < 1, \quad y^2 < t_0/t \ll 1, \\ \Lambda^2 a^2 \sim a^2 t_0 / t^3 < (t_0/t)^{1/2} \ll 1,$$

т. е. прогиб является малым, а коэффициент  $\Lambda^2$  в формуле (24) ввиду малости  $y^2$  и первого слагаемого правой части выражения (24) перестает зависеть от  $r$ . Общее решение уравнения (23) с постоянным  $\Lambda^2$ , определяемым формулой (24) с  $S=0$  и  $y^2=0$ , выражается через модифицированные функции Бесселя  $I_1(\Lambda r)$ ,  $K_1(\Lambda r)$  и имеет следующий вид:

$$y_1(r) = A_1 I_1(\Lambda_1 r) + B_1 K_1(\Lambda_1 r) + Pr / (2D\Lambda_1^2), \\ y_2(r) = A_2 I_1(\Lambda_2 r) + B_2 K_1(\Lambda_2 r). \quad (30)$$

Коэффициенты  $A_1, A_2, B_1, B_2$  определяются из условий (25).

Решение (30) существенно упрощается, если  $\Lambda_2 L \ll 1$ :

$$y(r) = \frac{Pa^3}{16D} \left( \frac{2 - a^2/L^2}{\rho} \rho - \rho^3 \right), \quad \rho \equiv \frac{r}{a}, \quad (31)$$

или при  $L \rightarrow \infty$  ( $L \gg \Lambda_2^{-1} \gg a$ ):

$$y(r) = \frac{Pa^3}{16D} \left( 2 \left[ 1 - \frac{3}{16} x_1^2 + \frac{1}{4} x_2^2 \left( C + \ln \frac{x_2}{2} \right) \right] \rho - \left( 1 + \frac{1}{24} x_1^2 \rho^2 - \frac{1}{4} x_1^2 \right) \rho^3 \right),$$

$$\left( \begin{matrix} x_1 \\ x_2 \end{matrix} \right) = \left( \begin{matrix} \Lambda_1 \\ \Lambda_2 \end{matrix} \right) a \ll 1, \quad C \approx 0,5772. \quad (32)$$

Интегрируя выражение (32), находим прогиб пленки под каплей при больших радиусах закрепления пленки:

$$\delta = \int_0^a y(r) dr = \frac{3Pa^4}{16D} \left[ 1 + \frac{1}{3} x_2^2 \left( C + \ln \frac{x_2}{2} \right) - \frac{19}{108} x_1^2 \right]. \quad (33)$$

Краевой угол смачивания  $\theta$ , входящий в выражение для  $P$ , отличается от значения  $\theta_\infty$  (формула (28)) на малый угол наклона пленки

$$\alpha = \arctg y(a) \approx \frac{Pa^3}{16D} \left[ 1 + \frac{1}{2} x_2^2 \left( C + \ln \frac{x_2}{2} \right) - \frac{1}{6} x_1^2 \right] \xrightarrow{a \rightarrow 0} \rightarrow \frac{3\sigma_L \sin(\theta_\infty - \alpha) a^2 (1 - \nu^2)}{2t^3 E} \approx \frac{4}{3} \frac{\delta}{a}, \quad (34)$$

поэтому в пределе  $a \rightarrow 0$  получаем соотношение, позволяющее оценивать модуль Юнга из экспериментальной зависимости  $\delta(a)$ :

$$\frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{9\sigma_L \sin \theta_\infty}{8t^3} \left( \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\delta}{a^3} \right)^{-1}. \quad (35)$$

Для отношения прогиба пленки вне капли  $\delta_1$  к прогибу пленки под каплей  $\delta$  можно получить оценку

$$\frac{\delta_1}{\delta} \approx -\frac{4}{3} \left( C + \ln \frac{\Lambda_2 a}{2} \right), \quad (36)$$

из которой следует, что полный прогиб пленки  $\delta + \delta_1$  ненамного превосходит  $\delta$ , а потому оказывается в рассматриваемой здесь области  $a < (t/t_0)^{1/2}$  действительно малым по сравнению с толщиной пленки  $t$ . Поскольку функция (32) экспоненциально убывает в области  $r \gg a$ , то на расстояниях  $r \gg \Lambda_2^{-1}$  от центра капли пленка становится уже фактически плоской.

Легко убедиться, что в области значений параметров  $t(t/t_0)^{1/2} < a < t(t/t_0)^{1/2}$ ,  $(t_0/t)^{1/2} < \delta/t < 1$ ,  $t_0/t < y^2 < (t_0/t)^{2/3} \ll 1$  значение  $\Lambda^2 a^2 \sim a^2 t_0^2 / t^3 \ll 1$ , т. е. прогиб все еще остается малым, но коэффициент  $\Lambda^2$  в формуле (24) определяется теперь функцией  $S_{[v]}(r)$  и зависит от  $r$ . Однако ввиду малости  $\Lambda^2 a^2$  соотношения (31) – (33) справедливы с точностью нулевого порядка по  $\Lambda^2 a^2$  (так как поправки  $\sim x^2$  теперь содержат ошибки из-за зависимости  $\Lambda^2$  от  $r$ ).

Анализ решений при больших прогибах пленки. Вернемся к порядку-

вой оценке (29) и рассмотрим случай  $\Lambda^2 a^2 \gg 1$ , в котором  $y$  удовлетворяет кубическому уравнению  $y \sim (t_0/t) [y^2 + (t_0/t)]^{-1}$ . При  $t \gg t_0$  значение  $y \sim (t_0/t)^{1/2}$  и не зависит от  $a$ ;  $\delta/t \sim \Lambda a \sim (t_0/t)^{1/2} a/t$ , так что большой прогиб пленки будет иметь место при

$$a > t(t/t_0)^{1/2}. \quad (37)$$

Параметр  $\Lambda^2$  определяется первым слагаемым правой части выражения (24), т. е. функцией  $S_{[v]}(r)$ , интегрально зависящей от  $y(r)$ . Нелинейное уравнение (23) или система уравнений (17), (18) могут решаться только численно. Однако характерное поведение решения и некоторые численные оценки можно получить следующим образом.

Из формулы (21) видно, что  $S_{[v]}(r)$  незначительно меняется в области  $0 \leq r \leq a$  и убывает пропорционально  $r^{-2}$  в области  $r \gg a$ , поэтому приближенно примем

$$\Lambda^2(r) = \Lambda^2 + \lambda^2 \left( \frac{1}{a^2/r^2} \right), \quad \Lambda^2 = \left( \frac{\Lambda_1^2}{\Lambda_2^2} \right) = \frac{1}{D} \left( \frac{\sigma_{SL} + \sigma_S}{2\sigma_S} \right),$$

$$\lambda^2 \equiv \frac{3(1-\nu^2)}{t^2} S(a), \quad (38)$$

где параметр  $\lambda$  подлежит последующему определению. В области значений параметров (формула (37))  $\Lambda_1 a, \Lambda_2 a, \lambda a \gg 1$  приближенное решение уравнения (23) с  $\Lambda^2(r)$  из соотношения (38) можно записать в следующем виде:

$$y(r) = \frac{Pa^3}{2Dx_1^2} \left( \begin{array}{c} \rho - \frac{(\mu^2 + x_2^2)^{1/2}}{x_1 + (\mu^2 + x_2^2)^{1/2}} \frac{I_1(x_1\rho)}{I_1(x_1)} \\ \frac{x_1}{x_1 + (\mu^2 + x_2^2)^{1/2}} \frac{K_\mu(x_2\rho)}{K_\mu(x_2)} \end{array} \right); \quad x = a \left( \frac{(\lambda^2 + \Lambda_1^2)^{1/2}}{\Lambda_2^2} \right); \quad \mu = \lambda a. \quad (39)$$

Слагаемые в формуле (39), содержащие функции Бесселя, быстро спадают по обе стороны от точки  $r=a$ , уменьшаясь примерно в  $e$  раз на границах малого отрезка  $(a-\lambda^{-1}, a+\lambda^{-1})$ . Интегралы от них, входящие в  $S(a)$  и в  $\delta$ , малы по параметру  $(\lambda a)^{-1}$  относительно интегралов от функции

$$y(r) = \frac{Pr}{2D(\lambda^2 + \Lambda_1^2)} \left( \begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right), \quad (40)$$

приводящей к следующим выражениям:

$$\delta \simeq \frac{Pa^2}{4D(\lambda^2 + \Lambda_1^2)}, \quad (41)$$

$$\lambda^2 \simeq \frac{3(1-\nu^2)}{4t^2} \left[ \frac{Pa}{2D(\lambda^2 + \Lambda_1^2)} \right]^2. \quad (42)$$

Соотношение (42) является уравнением относительно введенного в формуле (38) параметра  $\lambda$ , решение которого находится по формулам Кардано:

$$\lambda = \left( \frac{Pa[3(1-\nu^2)]^{1/2}}{8Dt} \right)^{1/3} \sum_{n=0}^1 [1 + (-1)^n (1+\varepsilon)^{1/2}]^{1/3}, \quad (43)$$

$$\varepsilon = \frac{64D^2 t^2 \Lambda_1^6}{81(1-\nu^2) P^2 a^2} = \frac{64(\sigma_{SL} + \sigma_S)^3}{27Et\sigma_L^2 \sin^2 \theta} \sim \frac{t_0}{t} \ll 1. \quad (44)$$

Подстановка выражений (42) и (43) в (41) при учете малости  $\epsilon$  дает

$$\frac{\delta}{a} \approx \frac{t}{[3(1-\nu^2)]^{1/2}} \lambda \approx \left( \frac{2\sigma_L \sin \theta}{Et} \right)^{1/2} - \frac{4(\sigma_{SL} + \sigma_S)}{3Et} \left( \frac{Et}{2\sigma_L \sin \theta} \right)^{1/2} \quad (45)$$

Краевой угол смачивания  $\theta$  определяется соотношением (39) при  $r=a$ :

$$\operatorname{tg} \alpha \approx \frac{Pa}{2D(\lambda^2 + \Lambda_1^2)} \frac{x_1}{x_1 + (\mu^2 + x_2^2)^{1/2}} \approx \frac{2(\lambda^2 + \Lambda_1^2)^{1/2}}{(\lambda^2 + \Lambda_1^2)^{1/2} + (\lambda^2 + \Lambda_2^2)^{1/2}} \frac{\delta}{a}, \quad (46)$$

и формулами (45) и (28). Так как  $\delta/a$  и  $\alpha \ll 1$ , то для оценки  $\delta/a$  в области, определяемой формулой (37), можно использовать соотношение (45) с  $\theta \approx \theta_\infty - \delta/a$ .

Заметим, что соотношения (43)–(45) являются достаточно точными, поскольку существенно уменьшают относительную ошибку  $\Delta$  вычисления  $S_{(v)}(a)$  по функции (40). Относительные ошибки в определении  $\lambda$  и  $\delta/a$  по формулам (43) и (45) соответственно равны  $\Delta/6$  и  $\Delta/3$ .

Область значений параметра  $t \sim t_0$  является экспериментально недостижимой. Кроме того, в этой области теряет смысл использование линейной

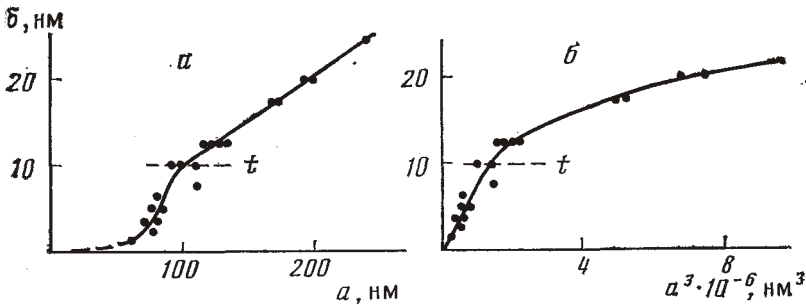


Рис. 2. Зависимость  $\delta(a)$  в координатах  $\delta$ – $a$  (а) и  $\delta$ – $a^3$  (б) для капель олова на углеродной пленке толщиной 10 нм

теории упругости, поэтому ограничимся лишь несколькими замечаниями о формальном поведении решения уравнения (23) при  $t \sim t_0$ . Форма пленки под каплей стремится к сферической с радиусом кривизны  $\tilde{R} = a(\sigma_{SL} + \sigma_S)/(\sigma_L \sin \theta)$ , а вне капли пленка плоская. Гладкий переход от одной формы к другой осуществляется в бесконечно узкой области ( $a - \Lambda_1^{-1}$ ,  $a + \Lambda_1^{-1}$ ). Значение  $\theta_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \theta(t)$  определяется тремя коэффициентами по-

верхностного натяжения  $\sigma_L$ ,  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_S$ , в то время как функция  $\theta(t)$  в области  $t \gg t_0$ , согласно выражениям (28) и (34), (45), (46), почти не зависит от  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_S$ . В связи с этим из предпринятого в работах [1, 2] экстраполирования экспериментальной зависимости  $\theta(t)$  в области  $t \gg t_0$  на область  $t \sim t_0$  нельзя с достаточной точностью определить значение  $\theta$  и коэффициенты  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_S$ .

Сопоставление с экспериментальными данными. В работах [1, 2] получены усредненные по размерам капель In, Sn и Pb зависимости краевого угла смачивания  $\theta$  от толщины углеродных пленок и отмечено, что функция  $\delta(a)$  при  $t = \text{const}$  линейна в области  $\delta > t$ , а при  $\delta < t$  значение  $\delta \propto a^3$ . По методике, изложенной в работах [1, 2], выполнены исследования зависимости  $\delta(a)$  для системы Sn/C, характеризующейся следующими значениями параметров:  $t = 10$  нм,  $\sigma_L = 0,54$  Н/м,  $\theta_\infty = 146^\circ$ . Полученные результаты, представленные на рис. 2, подтверждают теоретические зависимости (35) и (45). Из графиков рис. 2 следует, что  $(\lim_{a \rightarrow 0} (\delta/a^3))_{\text{эксп}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  нм $^{-2}$  и  $[(\delta/a)_{\delta > t}]_{\text{эксп}} \approx 0,11$ . Подстановка значений параметров

системы Sn/C в формулу (35) дает

$$E \approx 4,5 \cdot 10^{10} (1 - \nu^2) \text{ Н/м}^2. \quad (47)$$

Поскольку для реальных веществ  $1/4 < \nu < 1/2$ , то формула (47) позволяет оценить модуль Юнга:  $E \approx (3,4 \div 4,2) \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ . Подставляя это значение в формулу (45) и полагая во втором слагаемом выражения (45), являющемся малой поправкой,  $\sigma_{SL} + \sigma_S \approx 0,7 \text{ Н/м}$ , получаем  $[(\delta/a)_{\delta > t}]_{\text{теор}} \approx 0,10 \pm 0,01$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением. Соответствующий краевой угол смачивания  $\theta$  оценивается формулами (28) и (46) при условии (37):  $\theta_{\text{теор}} \approx 140 \pm 1^\circ$ ,  $R > 100 \text{ нм}$ , что близко к экспериментальной величине  $\theta_{\text{эксп}} = 138^\circ$ .

Обратим внимание на хорошую воспроизводимость представленных здесь и в работах [1, 2] экспериментальных данных, полученных для свободных углеродных пленок, помещенных на медные сеточки с размером ячеек  $2L \approx 60 \text{ мкм}$  и смачиваемых множеством капель различных размеров. На первый взгляд условия измерений существенно отличаются от постановки решаемой задачи о смачивании изолированной каплей круглой пленки с «заделанными» краями. Однако в силу условия  $L \gg a$  и отсутствия эффективного силового воздействия капель на опору решения (32) и (39), характеризующие угол наклона пленки, быстро выходят на равновесное значение  $y=0$  в области  $r \sim \Lambda_2^{-1} \sim t(t/t_0)^{1/2}$ , так что на расстояниях  $r \gg \Lambda_2^{-1}$  несущественно, «заделаны» края пленки или «оперты», имеются ли другие капли или нет.

Таким образом, развитая в настоящей работе теория смачивания малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки объясняет наблюдаемые зависимости и их хорошую воспроизводимость и позволяет оценить по экспериментальным данным значения параметров высокодисперсных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ларин В. И., Дукаров С. В., Сорокина И. В. // Вестн. Харьк. ун-та. 1985. № 275. С. 15.
2. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Дукаров С. В., Степанова С. В. // Поверхность. 1985. № 12. С. 111.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 256 с.
4. Русанов А. И. // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 704.

Харьковский государственный университет

Институт химии поверхности  
АН УССР, Киев

Поступила в редакцию  
27.VII.1987

Принята в печать  
24.XII.1987

#### WETTING BY SMALL DROPS OF A FREE ELASTICALLY DEFORMED FILM

Rosenbaum V. M., Dukarov S. V., Gladkikh N. T.

The equations have been derived describing deformation of a free elastic film, wetted by a liquid drop. The solution of these equations has been found for the case of small sags, enabling one on the base of the experimental data to estimate the values of elastic moduli of thin films. The character of the solutions for large sags has been analyzed. A fair agreement has been shown between the experimental and calculated dependences of sagging a free carbon film and the wetting angle on the drop radius and the film thickness.