

溶解润湿动力学的物理力学

苗青^{1,2}, 杨锦鸿^{1,2}, 袁泉子^{1,2*}, 赵亚溥^{1,2}

1. 中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: yuanquanzi@lnm.imech.ac.cn

2018-06-15 收稿, 2018-07-16 修回, 2018-07-18 接受, 2018-09-10 网络版发表

国家自然科学基金(11722223, 11672300, U1562105)资助

摘要 溶解润湿涉及润湿、扩散及对流多个复杂的物理过程. 本文采用物理力学方法研究了溶解润湿的动态过程, 分析了溶质粒子进入液体内部对于液滴铺展、溶剂结构以及液滴内部流场造成的影响, 结合理论得到了溶解润湿过程中的标度律. 研究表明在液滴铺展前期界面张力驱动占主导, 标度关系满足Tanner律. 随着溶解的进行, 溶质粒子进入液滴内部一方面造成溶剂分子结构的变化, 另一方面浓度梯度的存在加快了液滴的铺展速度并改变了液滴内部的流场, 且液滴内部流场中是否有对流对于液滴铺展标度律会产生显著的影响. 因此, 溶解润湿对于液滴的内部结构、流场及铺展过程都会产生重要的影响, 其研究对于理解、控制和优化涉及溶解润湿的实际问题具有十分重要的意义.

关键词 溶解润湿, 移动接触线, 标度律, 液滴, 界面动力学

溶解润湿(dissolutive wetting)是指液滴铺展并同时溶解固体基底的现象. 在移动接触线处引入扩散性边界是解决Huh-Scriven佯谬^[1,2]的重要途径之一, 溶解润湿的研究具有重要的学术意义. 溶解润湿的相关技术最早被应用于金属合金工艺^[3,4], 发展至今已成为多个领域的关键性科学问题^[5], 例如: 存储于页岩中的有机质由于矿物基底的存在阻碍其分解和提取过程, 极大地限制了能源的利用效率, 因此溶解矿物基底, 增加有机质的提取效率对于开发更经济有效的页岩油生产工艺至关重要^[6]. 此外, 溶解润湿在药物释放^[7]、生物医学^[8]、微纳流动^[9]、合金纳米线制造^[10]等方面都发挥着不可替代的作用. 相较于无溶解润湿, 溶解润湿由于界面、接触线以及液滴内部存在传质现象使其涉及众多复杂的物理过程, 例如: 润湿、扩散和对流. 溶质分子进入溶剂使其发生分子层级的变化^[11], 液滴的黏性、密度、表面张力以

及固液界面形貌等发生改变, 进而影响液滴在溶解润湿过程中的行为^[12].

如图1所示, 与无溶解润湿相比, 溶解润湿液滴形貌的演变过程更为复杂. 液滴的润湿速度加快^[8,9], 相应的标度律大于Tanner律. 其原因除了界面张力受到气液界面上溶质的影响外; 还包括溶解过程中产生的能量对润湿过程的促进作用. Yuan等人^[11]利用分子动理论(molecular kinetic theory)对溶解润湿过程进行分析, 给出了分子摩擦主导下溶解润湿标度指数的范围. Yost等人^[13]通过热力学计算得到了相似的结论. 在无溶解润湿中, 液滴的接触角会持续减小直至界面张力达到平衡. 但是溶解润湿过程中, 接触角的变化存在明显的阶段划分^[14,15]. 接触角随时间的波动反映了溶解润湿中不同驱动力(界面张力和化学势梯度)之间的竞争^[16]. 但之前的工作尚未对黏性耗散机制下的溶解润湿过程进行详细的讨论.

引用格式: 苗青, 杨锦鸿, 袁泉子, 等. 溶解润湿动力学的物理力学. 科学通报, 2018, 63: 2985–2993

Miao Q, Yang J H, Yuan Q Z, et al. Dynamics of dissolutive wetting: Physical mechanics investigations (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2985–2993, doi: 10.1360/N972018-00588

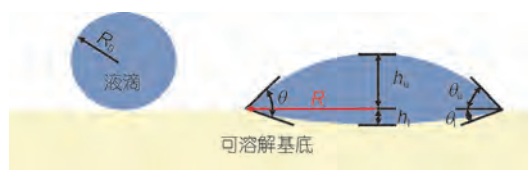


图1 (网络版彩色)溶解润湿原理图。 R_0 是液滴的初始半径, R 是液滴的铺展半径, h_u 和 h_l 分别是液滴上半部分的高度和下半部分的高度, θ_u , θ_l 和 θ 分别是上接触角、下接触角和总接触角

Figure 1 (Color online) Schematic diagrams of dissolutive wetting. R_0 , R , h_u , h_l , θ_u , θ_l and θ are the initial radius, instant radius, upper height, lower height, upper contact angle, lower contact angle and total contact angle, respectively

液滴内部溶质的分布主要由对流决定。在对溶解润湿流场的早期研究中, Warren等人^[17]提出扩散对液滴内部的质量传输起到决定性的作用, 而Marangoni对流对传质影响较弱。而后Su等人^[18]证明这一论断在溶解润湿的后期以及特定系统中是成立的。但后续的研究工作表明, 在大多数的溶解过程中, 由液气界面上的浓度梯度导致的界面张力梯度引起的Marangoni对流对液滴内部的传质起着关键性的作用^[15,19,20]。目前对于表面张力与浓度关系的表达主要基于使用热力学推导所得到的对数^[13]及其线性简化形式^[19]。在先前的研究工作中两种机制下的质量传输被分开讨论, 两者之间的关系未有详细的研究, 且由于先前实验研究中所选材料的局限性, 目前暂无有关液滴内部流场模式的实验观测。

本文针对液滴在固体表面的溶解润湿动力学问题, 使用物理力学方法开展研究。使用高透光率的材料对液滴边界及其内部流场演化进行实时观测, 并通过控制参数的匹配, 建立了相应的微观分子动力学模型, 从微观角度分析溶质分子进入液滴后对溶剂分子结构的影响。利用物理力学研究方法分析了溶解润湿的动力学规律, 得到考虑溶解时的液滴铺展标度律, 发现在液滴铺展的不同阶段其动力学行为是不同的。同时得到了铺展过程中液滴内部的流场分布。初步揭示了耦合对流、扩散以及润湿多个物理过程的液滴行为, 为涉及溶解润湿过程的实际应用提供理论指导。

1 实验方法与数值模拟

为了实时观测溶解润湿过程中流场的演化, 在实验固体/液体溶解对(dissolution pairs)的选择上, 应该选择高透光率材料。同时为了使实验结果具有代

表性, 实验要求溶解对间的润湿速度和溶解速度相近。基于上述两个选材标准, 通过多次试验, 在本文中我们选择葡萄糖/水、松香/二甲苯、聚苯乙烯/二甲苯3组固体/液体溶解对进行实验。但目前的实验手段对于观测分子层级溶解结构的改变还存在很大的困难。此外葡萄糖作为一种典型的分子晶体, 其在水中溶解行为的理论建模十分复杂^[21]。因此, 目前有大量的基于全原子以及粗粒化模型的葡萄糖水溶液的分子动力学研究^[22,23], 但仍旧受到模拟规模和计算速度的限制。因此为了简化计算, 本文从新的角度出发, 建立了对应的分子动力学模型, 解释了其在微观上的溶解润湿行为, 得到了如图2(b)所示的动态铺展过程, 其中时间 τ 代表无量纲化时间。在无量纲化时间时, 液滴驱动力(γL , γ 是表面张力, L 是特征长度)与黏性耗散力(μUL , μ 是黏性系数, U 是特征速度)平衡, 得到时间($t_1 = \mu L / \gamma \sim 10^{-5}$)。实验图形输出频率为50 fps, 因此将时间 t_1 放大1000倍的值(实验中的1帧 $\sim 10^{-2}$ s)作为宏观特征时间。此外扩散系数是物质特有的性质, 宏观扩散系数是一致的, 结合爱因斯坦扩散关系得到微观特征时间(~ 1 ps)。在下面的分析中, 由于选取的宏观特征时间的不同, 导致无量纲化的宏观时间相近。

1.1 实验方案

实验中采用显微和粒子图像测速(Particle Image Velocimetry, PIV)技术分别对溶解润湿过程中液滴的界面和流场进行观测。使用显微镜观察界面演化前, 应先将溶质制成有一定厚度的方块。需要注意的是试件相邻两个面应该保持垂直。以松香试件为例, 制备试件前用聚二甲硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)(10:1)制成阴模, 之后将熔化后的松香倒入模具, 待其冷却至室温时脱膜。实验在超净环境下进行。实验时, 将镜头调整到试件的侧面, 使用显微注射器产生直径为0.5 mm的液滴并滴加到溶质表面。记录并提取相关的实验数据。

实验中, 我们采用二维PIV技术对液滴内部流场进行观测。在制备试件过程中, 先将葡萄糖粉末均匀铺洒在玻璃培养皿表面, 厚度为2 mm左右。接着倒入混有一定比例示踪粒子的水溶解葡萄糖, 其中示踪粒子的数量应根据葡萄糖的质量确定, 理想的密度是每平方毫米的葡萄糖表面有350个示踪粒子。之后使用酒精灯加热溶液使水分蒸发, 待溶液加热至

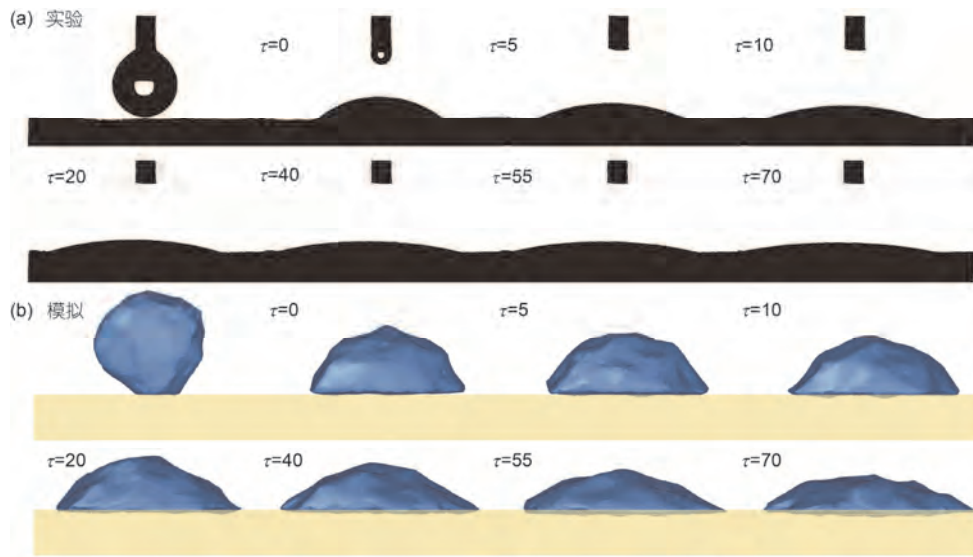


图2 (网络版彩色)实验(a)和模拟(b)得到的液滴溶解润湿动态过程. 其中 τ 代表无量纲化时间
 Figure 2 (Color online) Experimental (a) and simulated (b) process of dissolutive wetting of droplets. In which τ represents dimensionless time

黏稠后放入烘箱, 在80℃下加热蒸发溶液中剩余的水分. 制备过程中需要注意的是, 应该选择粒径较小的示踪粒子(6 μm), 加入水中后还需要使用超声清洗仪进行震荡, 使得粒子在水中均匀分布. 使用酒精灯加热时应该持续搅拌溶液. 将制备好的试件放置于倒置显微镜上, 使用显微注射器产生直径为0.5 mm的液滴并滴加到溶质表面. 得到了如图2(a)所示的溶解过程.

1.2 分子动力学模拟

采用分子动力学模拟软件(LAMMPS)对液滴在可溶解的固体表面的铺展进行研究. 如图2(b)所示. 模型由两部分组成, 液滴选用扩展简单点电荷(Extended Simple Point Charge, SPC/E)水模型, 该模型中水分子的密度为0.998 g/cm³, 黏度0.729 mPa s, 表面张力0.0636 N/m, 自扩散系数为2.49×10⁻⁵ cm²/s. 这些参数均与水在300 K和1.01×10⁵ Pa下的相应实验值符合得很好^[24,25]. 采用Lennard-Jones(LJ)势函数和库仑势(Coulomb potential)描述分子间相互作用:

$$E_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + q_i q_j / \epsilon_0 r_{ij}, \quad (1)$$

($\epsilon_{O-O} = 0.155$ kcal/mol, $\sigma_{O-O} = 0.3166$ nm, $q_O = -0.8476$ e, $\epsilon_{H-H} = 0$ kcal/mol, $\sigma_{H-H} = 0$ nm, $q_O = 0.4238$ e). 模拟中粒子间相互作用均以水中氧原子的相互作用为基数进行无量纲化. 目前, 大多数基于全

原子模型^[21,22]的葡萄糖模拟对于计算的要求很高, 花费时间较长. 此外, 根据葡萄糖和水分子相互作用的martini粗粒化力场的模拟结果可知, 粗粒化的葡萄糖粒子和水分子之间的相互作用很难分析, 不能用简单的LJ势函数描述^[23]. 因此, 我们从新的角度出发, 通过微观预模拟将控制方程里的参数与已知实验参数值相匹配, 将葡萄糖分子简化为LJ粒子进行了分析. 因此, 在模拟之前必须进行如下3个方面的处理. (1) 密度的拟合. 改变规则晶体模型的晶格间距, 高温融化并急速冷却得到与葡萄糖密度相等的玻璃态基底, 且认为当模拟粒子的密度达到葡萄糖的密度值的时候, 粒子之间的平均距离即为其平衡势阱位置. (2) 对满足Young方程^[1,2,26]的接触角进行拟合. 通过实验得到水在葡萄糖表面铺展的初始接触角. 模拟中改变LJ固液原子之间的相互作用改变润湿性^[27], 进而改变液滴铺展接触角. 如图3(a)所示, 在多个不同的固液原子相互作用下进行液滴铺展接触角的模拟. 根据曲线拟合结果可知在误差不超过10%的情况下, $\epsilon' = 4.065$ 时, 接触角与实验得到的接触角相同. 根据曲线拟合的预测结果, 我们进行了该固液原子相互作用下的模拟, 发现与预测接触角完美吻合. (3) 扩散系数与实验扩散系数 $D = 7 \times 10^{-10}$ m²/s^[28]必须匹配. 改变 ϵ_{s-s} 改变固体溶解度, 根据扩散系数计算得到单位时间的溶解粒子, 重复上述接触角拟合的过程. 如图3(b)所示, 在误差6%

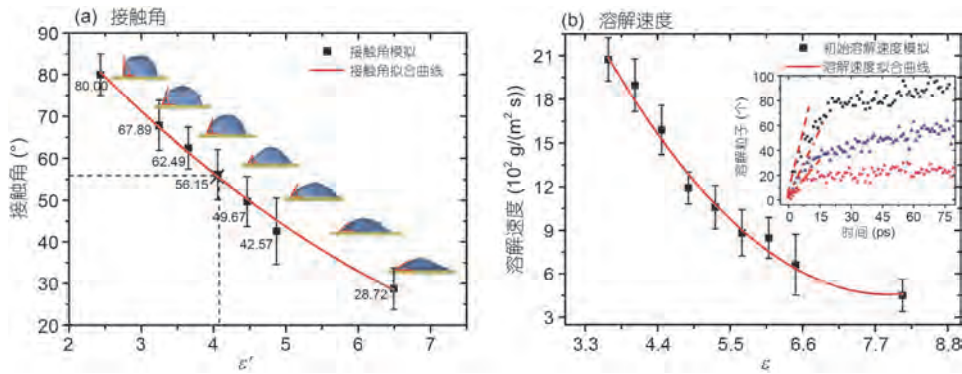


图3 (网络版彩色)粒子间相互作用的拟合. (a) 接触角随固液原子相互作用的变化, 标出的数值表示在不同固液相互作用之下的接触角. (b) 溶解速度随固固原子相互作用的变化, 其中插图表示不同固固原子相互作用下溶解粒子随时间的变化. ϵ' 和 ϵ 分别代表是无量纲化后的固液原子以及固固原子之间的相互作用. 虚线的交点表示与实验结果对应的模拟参数

Figure 3 (Color online) Fitting of particle interactions. (a) The contact angle changes with solid-liquid interactions, the different values are the contact angles under different solid-liquid interactions. (b) Dissolution rate changes with solid-solid interactions, the subgraph in the upper right corner indicates the evolution of dissolved particles over time with different solid-solid interactions. ϵ' and ϵ represents dimensionless solid-liquid and solid-solid interaction, respectively. The intersection of dotted lines represents the simulation parameters corresponding to the experimental results

范围内得到了固固原子之间的相互作用 $\epsilon=6.49$. 至此, 我们模拟得到了葡萄糖分子在水中溶解的完整分子动力学模型, 以下的分析均基于该模型展开.

2 结果与讨论

在溶解润湿中, 溶质扩散和液滴铺展同时进行使得溶解与移动接触线之间产生耦合, 液滴形貌随之改变; 溶解的溶质不仅改变界面和液滴的性质, 当其扩散到液滴表面时还会改变液滴的表面张力; 表面张力梯度的存在使液滴内部产生对流, 进而改变溶质的分布; 反过来液滴内部的浓度分布会影响溶质的进一步扩散以及液滴的铺展. 因此溶解润湿理论研究的困难主要表现为扩散, 润湿以及液滴内部的对流三者间的相互耦合. 此时建立一套无量纲数体系, 厘清各影响因素间的关系对于进一步的分析至关重要. 其中, Pe 数(Péclet number, $Pe=UL/D$, U , L 和 D 分别表示流速、特征长度以及扩散系数)表征对流传质和扩散传质之间的关系; Ca 数(Capillary number, $Ca=\mu U/\gamma$, μ , γ 分别表示动力黏度和表面张力)可用来比较溶解润湿过程中黏性力和表面张力的影响; Bo 数(Bond number, $Bo=\rho g L^3/\gamma$, ρ , g 分别表示密度和重力加速度)用来衡量重力和表面张力对液滴的影响, Re 数(Reynolds number, $Re=\rho UL/\mu$)是惯性力与黏性力之比, 用来表征流体流动状态. 在上述无量数系统中, Pe 数非常重要, 根据其数值的大小可将溶解润湿分为两类: 一种是需要考虑对流作用的溶

解润湿, 另一种则可以忽略.

2.1 实验及模拟结果

首先通过量纲分析确定体系中各个力之间的关系, 确定其中占主导作用的因素. 在葡萄糖溶于水的过程中, $\rho\sim 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$, $\mu\sim 10^{-3} \text{ Pa s}$, $U\sim 10^{-4} \text{ m}/\text{s}$, $\gamma\sim 10^{-1} \text{ N}/\text{m}$, $L\sim 10^{-4} \text{ m}$, $g\sim 10 \text{ m}/\text{s}^2$, $D\sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 其中速度 U 是根据实验结果测得的. 由于液滴尺寸较小, $Bo\ll 1$, 因此不考虑重力对气液界面形貌的影响. $Ca\ll 1$, 表明在该体系中表面张力占主导, 结合 Bo 数的值认为液滴的气液界面形貌为球冠状; $Re\ll 1$, 表明液滴内部的流场仍处于层流状态, $Pe>1$ 则说明在葡萄糖/水溶解对的溶解润湿过程中液滴内部的对流不可忽略.

如图4所示, 溶解和移动接触耦合直接体现在固液界面上各个位置溶解的起始时间不同, 液滴内部产生浓度梯度. 在浓度梯度作用下, 溶质分子扩散进入液滴, 产生水合作用改变液滴内部分子结构. 图4(b)表明完全溶解的溶质粒子周围的第一层水合分子间距均匀; 靠近边界处的溶解粒子周围液体分布不均匀; 距离很近的两个溶质粒子周围的水合作用会相互耦合. 溶剂内部结构的改变影响液滴内部流场. 液滴不同部位的速度梯度增大. 三相接触线处的溶质沿着气液界面扩散, 在气液界面形成表面张力梯度. 上述两者是液滴内部对流的主要驱动力. 对流的产生反作用于铺展过程, 导致其标度律的改变.

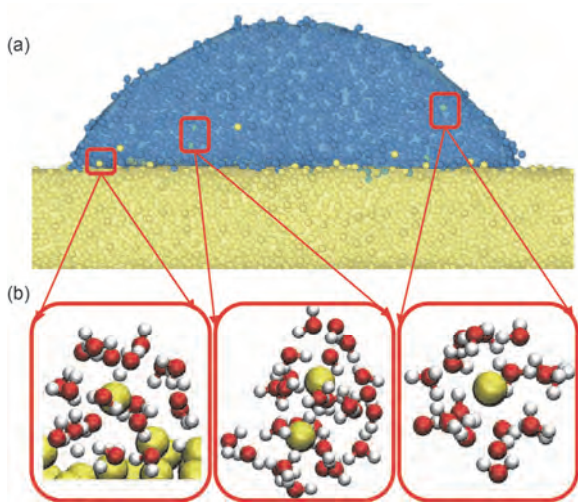


图4 溶解润湿的分子结构. (a) 溶解的溶质粒子. (b) 溶质粒子的水合作用. 其中黄色、红色和白色小球分别代表是固体粒子、氧原子以及氢原子

Figure 4 Molecular structure of dissolutive wetting. (a) Dissolved solute particles. (b) Hydration of solute particles. The yellow, red and white balls represent solid particles, oxygen and hydrogen atoms, respectively

图5显示了液滴铺展半径, 接触角及液膜高度随时间的变化. 在液滴铺展的不同阶段其标度律也不

尽相同. 通过幂律拟合, 发现铺展半径随时间变化的标度指数在铺展初期与后期分别为0.10和0.12. 接触角随时间变化的标度指数在铺展前期和后期分别为-0.31和-0.38. 液膜高度随时间的标度指数在整个铺展过程中一直是-0.22. 半径与接触角标度律的改变主要受溶解润湿过程中主导机制转变的影响. 显然在液滴铺展前期, 溶解过程相对于液滴铺展而言几乎可以忽略不计, 因此, 铺展过程主要是在表面张力的驱动之下进行, 铺展半径及接触角随时间的变化跟Tanner律的标度指数1/10相符合.

随着溶解的进行, 溶质浓度梯度对于铺展的影响不可忽略, 铺展的驱动力逐渐转变为浓度梯度. 接触线附近溶质的溶解加快了液体铺展速度. 对于液膜厚度而言, 其标度关系在整个溶解润湿过程中均符合Tanner律, 其标度指数随时间变化不敏感是因为溶质粒子进入液体内部必然会造成液体体积的变化. 将半径与接触角标度律带入润滑假设 $\theta_u R \sim h_u$, 也可在一定程度上说明液膜厚度标度律几乎不变.

为了进一步分析溶解过程中的流场变化, 如图6所示, 得到了实验中流场的俯视图. 移动接触线附近存在速度较高的对流区. 该区域加快了液滴内部的

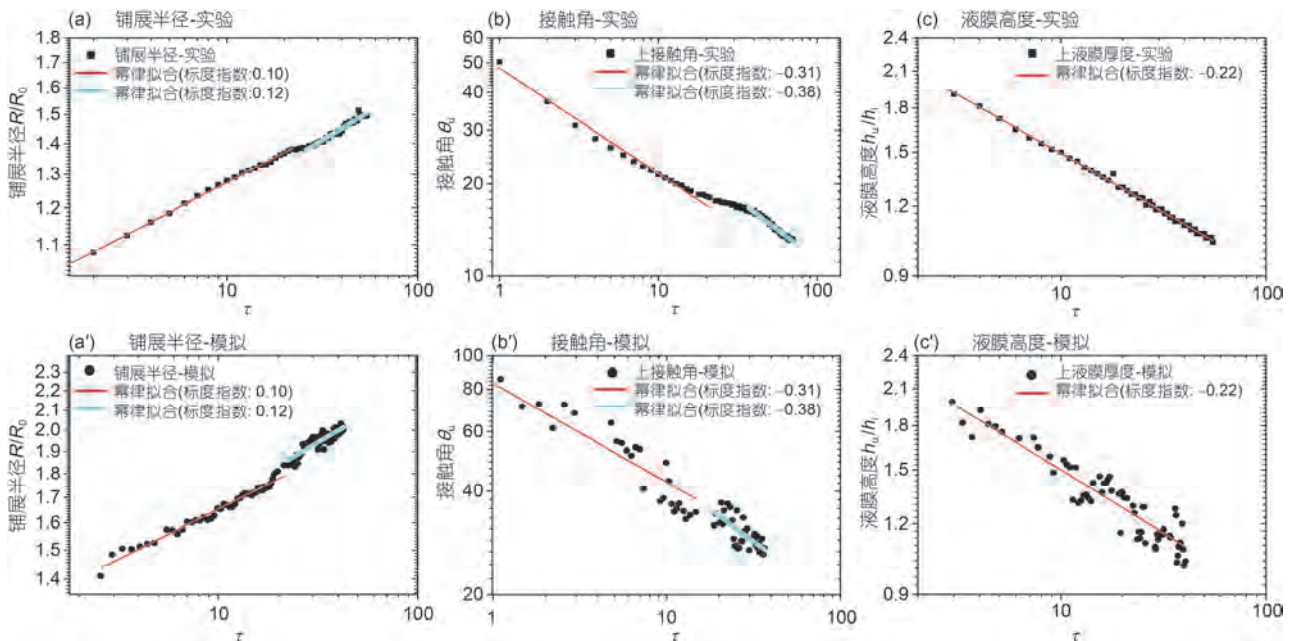


图5 界面特征参数随时间的演化(对数-对数坐标下的结果). (a)和(a') 液滴铺展半径. (b)和(b') 液滴接触角. (c)和(c') 液膜高度. (a~c)和(a'~c') 分别表示实验与模拟结果. 黑色方形与圆点是来自实验与模拟的数据, 红色和蓝绿色的直线是幂律拟合的结果

Figure 5 Evolution of characteristic parameters of interface with respect to time (log-log plots). (a) and (a') The droplet radius. (b) and (b') Droplet contact angle. (c) and (c') Droplet upper height. (a~c) and (a'~c') represent the results from experiments and simulations, respectively. The black squares and dots are the data from experiments and simulations. The red and cyan lines are the results of the power law fitting

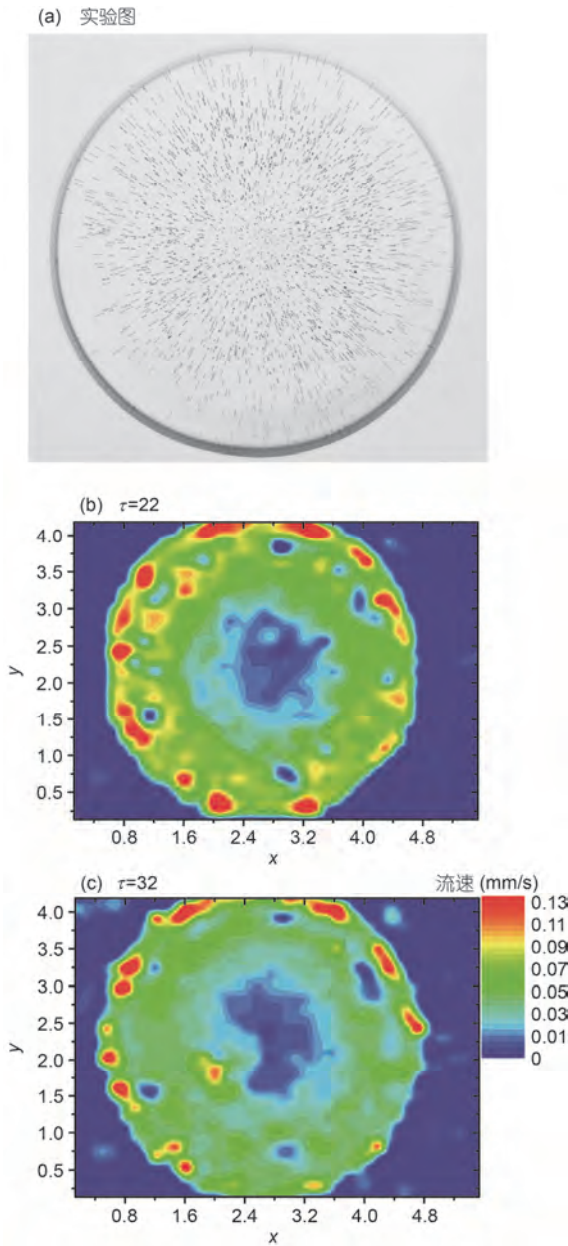


图6 液滴溶解润湿过程的流场. (a) 包含PIV示踪粒子的液滴. (b) $\tau=22$ 时的流场分布. (c) $\tau=32$ 时的流场分布
 Figure 6 Flow field of the droplet during dissolutive wetting. (a) A droplet that contains PIV tracer particles. Flow field when $\tau=22$ (b) and $\tau=32$ (c)

流动速度,使液滴内部的浓度场很快趋于均匀.下面从理论上说明该区域的存在对于液滴铺展的影响.

2.2 标度分析

(i) 考虑对流时的标度关系.液滴中浓度梯度及对流的存在使液滴的物理性质发生改变,液滴铺

展的标度指数不同于Tanner律,需要对其进行改进.取固液界面为 z 值的零点,通过润滑假设 $h/R \rightarrow 0$,并利用边界条件 $\partial U / \partial z|_{z=h_u} = 0$, $U|_{z=h_l} = 0$,其中 R 为液滴半径, U 为流速, h_u 和 h_l 分别为液滴气液界面和固液界面的形状.对动量守恒方程求三次积分可得体积流量 $Q = (h_u + h_l)^3 dP / 3\mu dr$,其中

$$P = \gamma_{LA} \left(\frac{d^2 h_u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh_u}{dr} \right), \quad (2)$$

γ_{LA} 为气液界面的表面张力.将式(2)代入体积流量表达式:

$$\frac{3\mu Q}{\gamma_{LA}} = (h_u + h_l)^3 \frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 h_u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh_u}{dr} \right). \quad (3)$$

润湿方程可以表示为

$$\frac{3\mu U_m}{\gamma_{LA}} = (h_u + h_l)^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 h_u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh_u}{dr} \right), \quad (4)$$

其中 U_m 为平均流速.考虑液滴内的扩散始于固液界面并认为对流使进入液滴的溶质迅速扩散,液滴内浓度场均匀,通过求解Noyes-Whitney方程得 $c=t$.根据质量守恒定律 $\int_{-h_l}^{h_u} (\rho/\rho_0 - 1) dz = \rho_s h_l / \rho_0$,其中 $\rho/\rho_0 = 1 - \alpha c$, ρ_s , ρ_0 分别为溶质、溶剂密度,则 $C_1 h_u = h_l$,且 $C_1 = -1/(\rho_s/\rho_0 \alpha c + 1) \sim t_1$,带回式(4):

$$\frac{3\mu U_m}{\gamma_{LA} (1 + 2C_1)} = h_u^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 h_u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh_u}{dr} \right). \quad (5)$$

固体上的溶解层很薄,因此可假设 $h_l/h_u \rightarrow 0$,并令 $k = h_u^2 d/dr(d^2 h_u/dr^2 + dh_u/r dr)$,由Tanner律的推导过程^[29],得到 $k \theta_u^{-3}$ 是与时间无关的.令 $\theta_u = t^{-n}$,且溶解前后溶质与溶剂体积之和基本不变,因此假设溶解过程中液滴上半部分的体积也不变,即 $R^3 \theta_u \sim t^0$,则可以得到 $k \sim t^{-3n}$, $R \sim t^{-n/3}$, $U_m \sim t^{-n/3-1}$,取 $\mu/\gamma \sim t^\delta$,带入式(5)有: $t^{-n/3-1-\delta-1} \sim t^{-3n}$, $n = (6-3\delta)/10$,根据得到的 n 值求得液滴半径 R 随时间的标度律满足: $R \sim t^{(1-\delta)/5}$.

因此,当 $\delta = 0$ 时,液滴半径随时间变化的标度指数为 $1/5$.鉴于不溶解润湿标度指数为 $1/10$,因此可认为溶解润湿标度律处于 $[1/10, 1/5]$.前面葡萄糖/水溶解对的实验及模拟结果就处于该区间.为了进一步说明对流对溶解润湿过程的影响,将继续分析忽略对流时的标度关系.

(ii) 忽略对流时的标度关系. 在不考虑对流的情况下, $Pe \ll 1$, 液滴内部的对流缓慢. 以松香/二甲苯这组溶解对为例, $\rho \sim 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\mu \sim 10^{-3} \text{ Pa s}$, $U \sim 10^{-8} \text{ m/s}$, $\gamma \sim 10^{-2} \text{ N/m}$, $L \sim 10^{-4} \text{ m}$, $g \sim 10 \text{ m/s}^2$, $D \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 因此无量纲数为: $Pe \ll 1$, $Ca \ll 1$, $Re \ll 1$, $Bo \ll 1$. 此时, 只需要考虑溶解润湿中移动接触线和溶质扩散的耦合. 联立Noyes-Whitney方程和润湿的标度关系来描述此溶解润湿过程^[16]. 此时液滴内部浓度场不均匀, 取浓度场解的泰勒展开 $c = c_s [1 - (z + h_1)/\sqrt{\pi Dt}]$, 并带入质量守恒方程:

$$\frac{3\mu U_m}{\gamma_{LA} C_2} = h_u^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 h_u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh_u}{dr} \right), \quad (6)$$

其中 $C_2 = 2[\rho_s h_1 / (\rho_0 \alpha c_s h_u) + 1] \sqrt{\pi Dt} / h_u$. 取前面求解Tanner律的假设, 则 $C_2 \sim t^{-2n/3+1/2}$, 带入式(6): $t^{-n/3-1-n+n/3+\delta-1/2} \sim t^{-3n}$, $n = (9-3\delta)/16$, 此时液滴铺展半径随时间的标度律满足: $R \sim t^{(3-\delta)/16}$.

因此忽略对流影响时当 $\delta = 0$ 时, 液滴半径随时间变化的标度律为3/16. 同样认为溶解润湿标度律处于[1/10, 3/16]. 为了验证我们的结论, 继续进行了两组实验, 从实验数据(图7)中可以发现两组溶解对的标度律正好在这一区间内.

通过标度分析, 发现之前实验和模拟中选用的葡萄糖/水溶解对中包含对流作用标度律比上述不含对流的标度律小, 因此可知其在一定程度上增加了液滴内部的能量耗散, 抑制了液滴铺展速度的进一步增加. 若液滴半径随时间变化的标度律处于[1/5, 3/16], 对流作用会促进液滴的铺展.

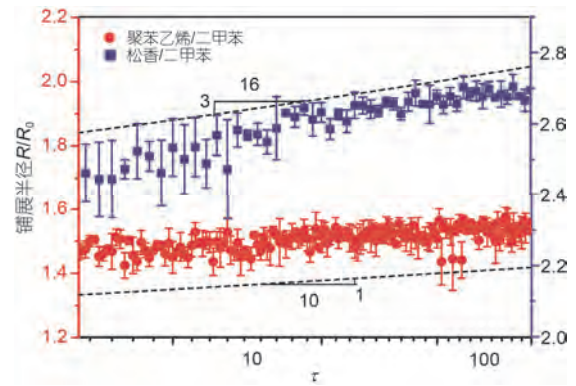


图7 (网络版彩色)实验中聚苯乙烯/二甲苯和松香/二甲苯两组溶解对液滴半径随时间变化的标度律. 下方和上方的虚线分别表示理论求得的不溶解与无对流溶解时液滴铺展的标度律. 方形和圆分别表示松香/二甲苯及聚苯乙烯/二甲苯溶解对的实验结果

Figure 7 (Color online) The experimental scaling laws for polystyrene/xylene and rosin/xylene. The lower and upper dashed lines represent the scaling laws in insoluble and non-convective dissolution cases that obtained theoretically. Squares and circles represent experimental results of rosin/xylene and polystyrene/xylene dissolution pairs, respectively

3 结论

液滴在可溶解的固体表面铺展的不同阶段其动力学行为是不同的. 相比于不溶解润湿而言, 溶解效应会改变液体铺展过程中的标度律. 同时, 液滴内部对流的存在也会影响液滴的溶解润湿行为. 本文结合实验、模拟、理论建立了跨尺度溶解润湿模型, 得到液滴铺展过程中的标度关系, 初步揭示了耦合对流、扩散以及润湿等多个物理过程的溶解润湿行为, 为实现溶解润湿过程的控制与设计建立理论基础, 对页岩油气开采、药物溶解、金属焊接等实际应用领域的发展具有十分重要的意义.

参考文献

- 1 Zhao Y P. Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012 [赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012]
- 2 Zhao Y P. Nano and Mesoscopic Mechanics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [赵亚溥. 纳米与介观力学. 北京: 科学出版社, 2014]
- 3 Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying. Nature, 2001, 410: 450-453
- 4 Forty A J. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding. Nature, 1979, 282: 597-598
- 5 Passerone A, Muolo M, Valenza F, et al. Wetting and interfacial phenomena in Ni-HfB₂ systems. Acta Mater, 2009, 57: 356-364
- 6 Meyer W C, Yen T F. Enhanced dissolution of oil shale by bioleaching with thiobacilli. Appl Environ Microb, 1976, 32: 610-616
- 7 Dokoumetzidis A, Macheras P. A century of dissolution research: From Noyes and Whitney to the biopharmaceutics classification system. Int J Pharm, 2006, 321: 1-11
- 8 Bain C D, Whitesides G M. A study by contact angle of the acid-base behavior of monolayers containing. Omega-mercaptopropionic acids adsorbed on gold: An example of reactive spreading. Langmuir, 1989, 5: 1370-1378

- 9 Wang C, Nam S W, Cotte J M, et al. Wafer-scale integration of sacrificial nanofluidic chips for detecting and manipulating single DNA molecules. *Nat Commun*, 2017, 8: 14243
- 10 Biswas S, Doherty J, Saladukha D, et al. Non-equilibrium induction of tin in germanium: Towards direct bandgap $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nanowires. *Nat Commun*, 2016, 7: 11405
- 11 Yuan Q Z, Yang J H, Sui Y, et al. Dynamics of dissolutive wetting: A molecular dynamics study. *Langmuir*, 2017, 33: 6464–6470
- 12 Landry K, Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: Linear spreading. *Acta Mater*, 1996, 44: 3923–3932
- 13 Yost F, O'toole E. Metastable and equilibrium wetting states in the Bi-Sn system. *Acta Mater*, 1998, 46: 5143–5151
- 14 Yin L, Murray B T, Singler T J. Dissolutive wetting in the Bi-Sn system. *Acta Mater*, 2006, 54: 3561–3574
- 15 Protsenko P, Kozlova O, Voytovych R, et al. Dissolutive wetting of Si by molten Cu. *J Mater Sci*, 2008, 43: 5669–5671
- 16 Yang J, Yuan Q, Zhao Y P. Evolution of the interfacial shape in dissolutive wetting: Coupling of wetting and dissolution. *Int J Heat Mass Tran*, 2018, 118: 201–207
- 17 Warren J A, Boettinger W, Roosen A. Modeling reactive wetting. *Acta Mater*, 1998, 46: 3247–3264
- 18 Su S, Yin L, Sun Y, et al. Modeling dissolution and spreading of Bi-Sn alloy drops on a Bi substrate. *Acta Mater*, 2009, 57: 3110–3122
- 19 Braun R, Murray B, Boettinger W, et al. Lubrication theory for reactive spreading of a thin drop. *Phys Fluids*, 1995, 7: 1797–1810
- 20 Villanueva W, Grönhagen K, Amberg G, et al. Multicomponent and multiphase modeling and simulation of reactive wetting. *Phys Rev E*, 2008, 77: 056313
- 21 Brady J W. Molecular dynamics simulations of α -D-glucose in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 5155–5165
- 22 Brady J. Molecular dynamics simulations of α -D-glucose. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 8153–8160
- 23 Hynninen A P, Matthews J F, Beckham G T, et al. Coarse-grain model for glucose, cellobiose, and cellotetraose in water. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 2137–2150
- 24 González M A, Abascal J L. The shear viscosity of rigid water models. *J Chem Phys*, 2010, 132: 096101
- 25 Vega C, De Miguel E. Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method. *J Chem Phys*, 2007, 126: 154707
- 26 Yuan Q Z, Shen W H, Zhao Y P. Physical mechanics investigations of moving contact lines (in Chinese). *Adv Mech*, 2016, 46: 201608 [袁泉子, 沈文豪, 赵亚溥. 移动接触线的物理力学研究. *力学进展*, 2016, 46: 201608]
- 27 Huang D M, Sendner C, Horinek D, et al. Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 226101
- 28 Winkelmann J. Diffusion Coefficient of D (+)-glucose in Water. *Diffusion in Gases, Liquids and Electrolytes*. Springer: Berlin, 2017. 775–775
- 29 Tanner L. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J Phys D Appl Phys*, 1979, 12: 1473

Summary for “溶解润湿动力学的物理力学”

Dynamics of dissolutive wetting: Physical mechanics investigations

Qing Miao^{1,2}, Jinhong Yang^{1,2}, Quanzi Yuan^{1,2*} & Ya-Pu Zhao^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: yuanquanzi@lnm.imech.ac.cn

Dissolutive wetting, i.e. droplet wets and simultaneously dissolves its solid substrates, is of great significance in both academic research and practical applications. The diffusion interface at the moving contact line is one of the answers to the Huh-Scriven paradox. Besides, dissolutive wetting is the bottleneck problem in many practical fields, such as metal alloy processes, shale gas exploitation, drug release, etc. Furthermore, dissolutive wetting involves complex physical processes, i.e. wetting, diffusion and convection. The coupling transport of mass and momentum as well as the internal convection in the droplet increases the difficulty in studying dissolutive wetting. Even though previous works have been done on metal/metal, metal/ceramic systems, there has been no experimental observation on the flow details in droplets and changes of the solid-liquid interface due to the opacity of the materials in dissolutive wetting. Thus, the physical mechanism of dissolutive wetting is still far from being well understood. Based on the problems mentioned above, in this paper, dynamics of dissolutive wetting of droplets on solid surfaces is investigated by physical mechanics. From a new perspective, we carry out the molecular dynamic simulations of glucose and water dissolution pairs. We match the parameters that dominate the dissolutive wetting in our simulations with real experimental parameters. By this method, the simulation systems are simplified and the glucose molecules can be regarded as Lennard Jones particles. Experiments are also designed to show the *in situ* real time measurement of the dissolutive wetting. In order to obtain the flow details in the droplet, we select three pairs of high transparent materials. Beyond that, we built a dimensionless number space that divides the dissolutive wetting into two types. For small Péclet number, the convection effect is ignored. But when Péclet number is greater than one, the convection effect that leads to the uniform of the solute distribution must be considered. Moreover, we obtain that the droplet follows different scaling laws in different dissolutive wetting stages. In the early stage, the surface tension dominates and the scaling law satisfies the Tanner law. Whereas scaling law in dissolutive wetting changes while diffusion and convection effect are more obvious with the dissolution of solutes. Compared with the non-convective process, the internal convection increases the energy dissipation within the dissolution pairs in our experiments and inhibits the spreading of the droplets to a certain extent. We also find that the coupling effect of dissolution and wetting process will have important influences on the molecular structure of the droplet. Overall, we establish multiscale dissolutive wetting model and reveal the scaling laws of droplet spreading in dissolutive wetting by physical mechanics. Our findings may help to further understand the mechanisms of dissolutive wetting and provide theoretical guidance of practical applications that involve dissolutive wetting.

dissolutive wetting, moving contact line, scaling law, droplet, interface dynamics

doi: 10.1360/N972018-00588