УДК 532.6

Р.В.Гордєєв, І.М.Павлюк, П.Л.Пашуля

РОЗТІКАННЯ КРАПЛІ РІДИНИ НА ТВЕРДІЙ ПОВЕРХНІ

Стандартизований спосіб вимірювання крайового кута змочування на твердій поверхні в статичних умовах відсутній.

Момент торкання краплі рідини до поверхні приймається за час $t = 0$, після чого крапля поступово розтікається до рівноважного значення (гістерезис змочування). При цьому ж досягається рівноважне значення Θ. Візуальне визначення моменту припинення розтікання залежить переважно від точності приладу. Час «стабілізації» в різних публікаціях знаходиться в межах від 5 до 200 хв. Заміри через 200 хв є найбільш точними. При великій кількості вимірювань потрібен оперативний і точний метод.

Знаючи закон розтікання краплі, можна за ділянкою експериментальної кривої $\Theta\ (t)$ реконструювати всю функцію і визначити момент стабілізації t_E та рівноважний кут змочування Θ_E. За [3,с.201-204],

$$\cos\Theta_E/\cos\Theta = 1 + (k\,t)^{-1}, \text{ або } \Theta = arccos\,(\cos\Theta_E/(1 + (k\,t)^{-1})). \quad (1)$$

Але формула (1) має суттєві недоліки, оскільки при $t=0$ значення Θ завжди становить 90°, тому вирази справедливі лише для $\Theta_E \ll 90°$, і для реконструкції залежності потрібно наперед знати Θ_E або k.

Розтікання краплі можна розділити на дві умовні стадії: а) «швидке» розтікання в проміжку часу $0 < t < t'$, коли крапля за короткий час займає більшу частину площі контакту, і коли фізико-хімічні взаємодії, сила тяжіння та факт удару краплі об поверхню відіграють визначальну роль у розтіканні (зменшенні Θ); б) «плавне» розтікання, менш значне за абсолютною величиною, але тривале. Ця стадія визначається силами, котрі в основному і зумовлюють гістерезис. Під час цієї стадії проводяться заміри Θ. На цій же стадії присутній момент часу $t_C < t_K$. коли розтікання перестає фіксуватись вимірювальним приладом.

Наші заміри у вибіркових умовах (мікроскоп БМИ) при діаметрі крапель 2,08 мм ± 2,5% на зразках оцинкованої сталі, оброблених згідно з [2], та хімічно чистих зразках цинку, міді, нікелю і хрому показали, що з моменту часу t' (друга стадія розтікання $t' = \sim 0{,}2\, t_C$) розтікання краплі з високою точністю описується рівнянням

$$\Theta = A + B/t. \tag{2}$$

При підстановці $T = 1/t$ крива розтікання в системі координат Θ (T) трансформується в пряму лінію (рис. 1 і 2), яка відтинає на осі Θ відрізок A. A є величиною, до якої асимптотично наближується Θ, і котрої Θ набуває при $T = 0$, тобто при $t = \infty$. Величину A позначено як Θ_∞ і названо граничним кутом змочування. Θ_∞ не залежить від часу. Значення B залежить від кута нахилу прямої Θ (T) (рис.2) і має розмірність «кут × час». Цю величину позначено P і названо імпульсом розтікання. Чим менший імпульс, тим швидше стабілізується крапля.

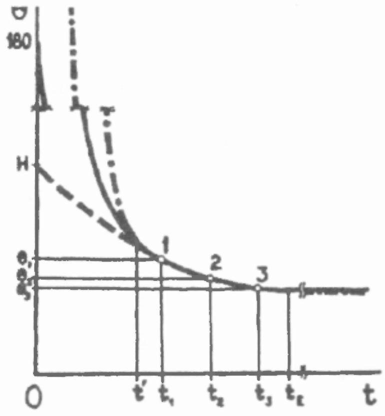

Рис.1. Криві розтікання краплі:
а) суцільна лінія — реальна крапля;
б) штрихпунктирна лінія — розтікання за формулою (2);
в) пунктирна лінія — розтікання з умовою (3).
Криві «б» і «в» показані тільки в місцях розходження з реальною кривою «а».

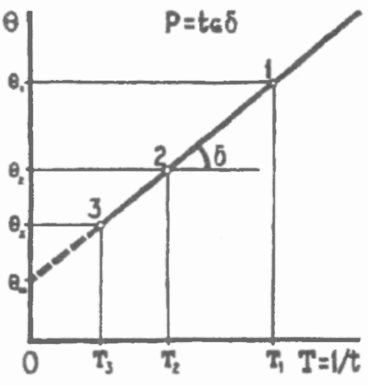

Рис.2. До визначення коефіцієнтів виразу (2). Пунктир — екстраполяція. Нумерація точок відповідає нумерації рис.1.

При запропонованій функції (2) наближення t до нуля викликає наближення θ до нескінченності. Однак у цілому вираз (2) краще описує реальну криву, ніж вираз (1).

Придатність виразу (2) можна довести, дослідивши гістерезис.

Розтікання крапель залежить від тертя між рідиною та поверхнею змочування. Умовою рівномірної зміни швидкості зростання радіуса контакту краплі з поверхнею змочування буде вираз

$$\frac{d^2 r}{d t^2} = R'' - const. \tag{3}$$

Для підтвердження виразу (2) потрібно дослідити зміну θ при розтіканні з умовою (3).

Наразі не існує однозначного погляду на залежність, яка б дала змогу знайти радіус чи площу контакту краплі з площиною, тобто радіус і площу основи кульового сегмента, коли відомо лише θ і об'єм краплі V чи початковий радіус краплі R_0. Пропонується наступний розв'язок (див. також рис.3):

площа контакту краплі $S = \pi r^2$, (4)

або $S = \pi (R \sin \frac{\alpha}{2})^2$. (5)

Оскільки θ утворюється дотичною кола, то

$$\theta + \beta = 90^\circ. \tag{6}$$

Взявши до уваги, що пряма AB перпендикулярна до площини змочування, маємо: $\alpha/2 + \beta + 90^\circ = 180^\circ$ або $\alpha/2 + \beta = 90^\circ$.

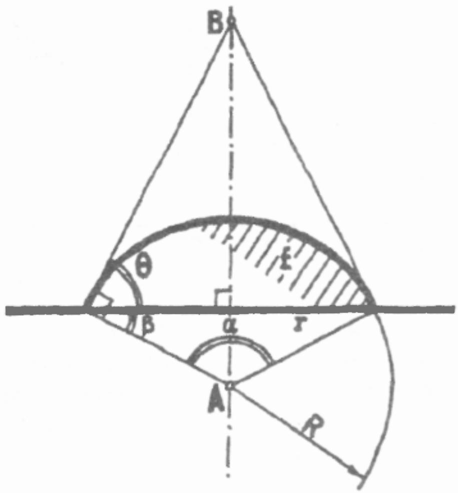

Рис.3. Розтікання краплі рідини на плоскій поверхні:
AB — вісь симетрії краплі; r — радіус контакту; R — радіус закруглення краплі; A — центр закруглення; f — площа перерізу краплі.

Порівнявши останній вираз з рівнянням (6), отримаємо:

$$\theta = \alpha / 2. \tag{7}$$

Тоді вираз (5) перетворюється:

$$S = \pi (R \sin \theta)^2. \tag{8}$$

Тепер потрібно виразити R через відомі величини. Відомо, що площа сегмента кола $f = \frac{R^2}{2}(\alpha - \sin \alpha)$, а враховуючи (7), $f = \frac{R^2}{2}(2\theta - \sin 2\theta)$, де α чи θ — у радіанах. Тоді

$$R = \sqrt{2f} / \sqrt{2\theta - \sin 2\theta}. \tag{9}$$

Далі слід виразити через відомі величини значення f. При умові збереження осьової симетрії (відносно осі AB, рис. 3) співвідношення між площею осьового перерізу та об'ємом тіла залишається постійним. Оскільки об'єм кулі

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^{\,3}, \tag{10}$$

а площа перерізу через її центр $S_0 = \pi R_0^{\,2}$, то $V / S_0 = 4 R_0 / 3$ і

$$S_0 = \frac{3V}{4 R_0}. \tag{11}$$

Виразимо R_0 з (10) і підставимо в (11):

$$S_0 = \frac{3V}{4\left(\sqrt[3]{3V} / \sqrt[3]{4\pi}\right)}. \tag{12}$$

Якщо симетрія зберігається, то $S_0 = f$. З урахуванням цього і виразу (12) рівняння (9) матиме вигляд:

$$R = \sqrt{\frac{2 \dfrac{3V}{4\left(\sqrt[3]{3V} / \sqrt[3]{4\pi}\right)}}{2\theta - \sin 2\theta}},$$

а (8):

$$S = \pi \left(\sqrt{\frac{2 \dfrac{3V}{4\left(\sqrt[3]{3V} / \sqrt[3]{4\pi}\right)}}{2\theta - \sin 2\theta}} \times \sin \theta \right)^2 = \frac{C\, V^{2/3} \sin^2 \theta}{2\theta - \sin 2\theta},$$

де $C = \frac{\sqrt[3]{36\pi^4}}{2} = 7{,}5\ldots$

Враховуючи (4), дістанемо:

$$r = \frac{C' V^{1/3} \sin\Theta}{\sqrt{2\Theta - \sin 2\Theta}} = \frac{C'' R_0 \sin\Theta}{\sqrt{2\Theta - \sin 2\Theta}}, \qquad (13)$$

де $C' = \sqrt{C/\pi} = 1{,}5549\ldots$, $C'' = C' \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} = 2{,}5066\ldots$

Вираз (13) правильний для всіх кутів змочування, дещо більших від 0 (на БМИ — більших від 6°), і всіх об'ємів крапель при умові збереження форми частини кулі. Визначення Θ при відомому r здійснюється чисельними методами; поставивши умову (3), можна дослідити характер зміни Θ. Така функція показана на рис. 1 пунктирною лінією. Як видно з рис. 1, після деякого моменту часу t' реальна крива, функція $\Theta = \Theta_\infty + P/t$ і функція $\Theta\ (t)$ з умовою $r'' = const$ цілком співпадають. Це підтверджує правильність вибору виразу (2) для характеристики залежності $\Theta\ (t)$.

Практичні застосування. Знаходження значень Θ_∞ і P нескладне. Потрібно зробити два заміри кута Θ_1 і Θ_2 в моменти часу $t' < t_1$ і $t_2 < t_c$. На металах у вазеліновому маслі t_1 і t_2 становлять відповідно 1—2 хв та 3—5 хв. Імпульс розтікання

$$P = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{1/t_1 - 1/t_2} \qquad (14)$$

при наших дослідах змінювався від 2 до 25 градусів × хв (від 2,1 до 26 рад × с). Після обчислення P можна знайти:

$$\Theta_\infty = \Theta_n - P/t_n. \qquad (15)$$

Описаний метод дозволяє оперативно (у 2—40 разів швидше) визначити граничний кут змочування і здійснювати довгострокове планування експерименту. Оскільки крапля розтікається не нескінченний час, як випливає з виразу (2), а певний період часу t_E, то завжди $\Theta_\infty < \Theta_E$ (див. кінцеву ділянку кривої з рис. 1). Встановлено, що різницею $\Theta_E - \Theta_\infty$ можна знехтувати.

Величина P, через те що вона залежить від сил тертя, може використовуватись для порівняльного оцінювання шорсткості поверхонь. Зміна імпульсу розтікання може характеризувати механізм зношування матеріалу. Так, якщо після стирання (наприклад, на приладі типу ИМР) P на даному матеріалі зменшується, то це свідчить про зменшення шорсткості, а отже, про те, що зношування відбувається шляхом вирівнювання мікровиступів. Якщо ж P збільшується, то стирання призводить до утворення мікротріщин чи кришіння матеріалу.

Визначення r'' потребує замірювання Θ щонайменше в три моменти часу. Далі за формулою (13) знаходимо радіуси r_1, r_2, r_3. У загальному випадку

$$r'' = \left(\frac{r_3 - r_2}{t_3 - t_2} - \frac{r_2 - r_1}{t_2 - t_1}\right) : \left(\frac{t_3 + t_2}{2} - \frac{t_2 + t_1}{2}\right), \qquad (16)$$

а при замірах через рівні проміжки часу Δt: $r'' = \dfrac{r_3 - 2r_2 + r_1}{(\Delta t)^2}$.

Знаючи значення прискорення розтікання, можна знайти час припинення розтікання:

$$t_E = t_n - \left(\frac{r_{n+a} - r_{n-a}}{t_{n+a} - t_{n-a}}\right) : r''.$$

Замість дробу можна взяти будь-яку з половин лівої частини правої сторони виразу (16). Тоді за t_n береться відповідна права частина цього ж виразу.

Встановлено, що сім'я залежностей r'' (Θ_∞) при різних P у межах $\Theta_\infty = 50 + 100°$ і $P = 5 + 10$ градусів × хв з високою точністю (99,5—98,5%), а в межах $\Theta_\infty = 10 + 140$ і $P = 2 + 18$ (можливо, і більших) з достатньою точністю (більше за 92%) описується рівнянням $r'' = a\, b^{\Theta\infty} + c$, де коефіцієнт a залежить від P як степенева функція $a = I\, м^P$, а коефіцієнт c як лінійна функція $c = k\,P + \pi$. Усі коефіцієнти загального рівняння $r'' = I\, м^P\, b^{\Theta\infty} + k\,P + \pi$ легко знайти для конкретного V і використовувати формулу для спрощеного розрахунку r'' за двома точками експериментальної кривої Θ (t).

Як відомо, швидкість розтікання краплі пов'язана зі зменшенням поверхневої енергії системи ΔE [1, с.135]. При відсутності хімічної реакції між рідиною та поверхнею $\dfrac{dr}{dt} = \dfrac{2\,м\,\Delta E}{\pi\, p\, \eta\, r_E^{\,2}}$, де p і η — відповідно густина і в'язкість рідини; $м$ — маса краплі. Взявши похідну цього виразу і врахувавши, що $м\,/\,p = V$, отримаємо:

$$r'' = -\frac{6\,\Delta E\, V}{\pi\, \eta\, r_E^{\,4}} \qquad \text{і} \qquad \Delta E = -\,r''\,\frac{\pi\, \eta\, r_E^{\,4}}{6\,V}.$$

Щоб знайти r_E, потрібно реконструювати функцію $r(t)$. При умові (3) вона виглядає так: $r = F t^2 + G t + H$, де $F = r''/2$; $G = - r'' t_E$. Знаючи r при певному t, легко визначити H. Визначивши r_E, можна знайти Θ_E.

1. Зимон А.Д. Адсорбция жидкости и смачивание. М., 1974. 2. Изготовление монометаллических офсетных печатных форм на предварительно очувствленных пластинах из оцинкованной жести. Технологическая инструкция. М., 1987. 3. Kwei T.K. Schönhorn H., Frisch H. Hydrophilic Surfaces. New York—London. 1969.

Стаття надійшла до редколегії 24.01.96