

УДК 681.2

Віталій Горелов, Ігор Кісіль  
 Національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ,  
 кафедра методів та приладів контролю якості і сертифікації продукції

## ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ ТА ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН ОДНОЙМЕННИМ МЕТОДОМ

© Горелов Віталій, Кісіль Ігор, 2002

**The process of sessile drop's forming is analyzed and its mathematical description is given. The methodic of evaluation of liquid's surface tension on the liquid – gas boundary is proposed.**

Значення досліджень поверхневих явищ на межі поділу рідина – оточуючий газ загальновідоме. Особливої актуальності вони набули у нафтогазовидобуванні, хімічній промисловості, фармацевтиці тощо.

Одним із методів, які використовуються для визначення поверхневого натягу, є метод лежачої краплі. Даний метод полягає у формуванні краплі рідини на горизонтальній підкладці із однорідною змочуваністю або на верхньому торці вертикально встановленого товстостінного капіляра чи капіляра із загостреною кромкою (так званого ножового капіляра) та інтерпретації форми меридіанного перерізу утвореної краплі.

Згідно із другим законом Лапласа, поверхні рідини і твердого тіла стикаються під сталим кутом. Його визначають як границю кута між нормаллями до поверхонь твердого тіла і рідини при зближенні їх основ до лінії перетину рідкої і твердої поверхонь. Дається також визначення цього кута як границі двогранного кута між площинами, дотичними до поверхонь, що не змінює суті цієї величини [1].

Розглянемо випадок отримання краплі на торці товстостінного вертикально встановленого змочуваного рідиною капіляра (рис. 1, а).

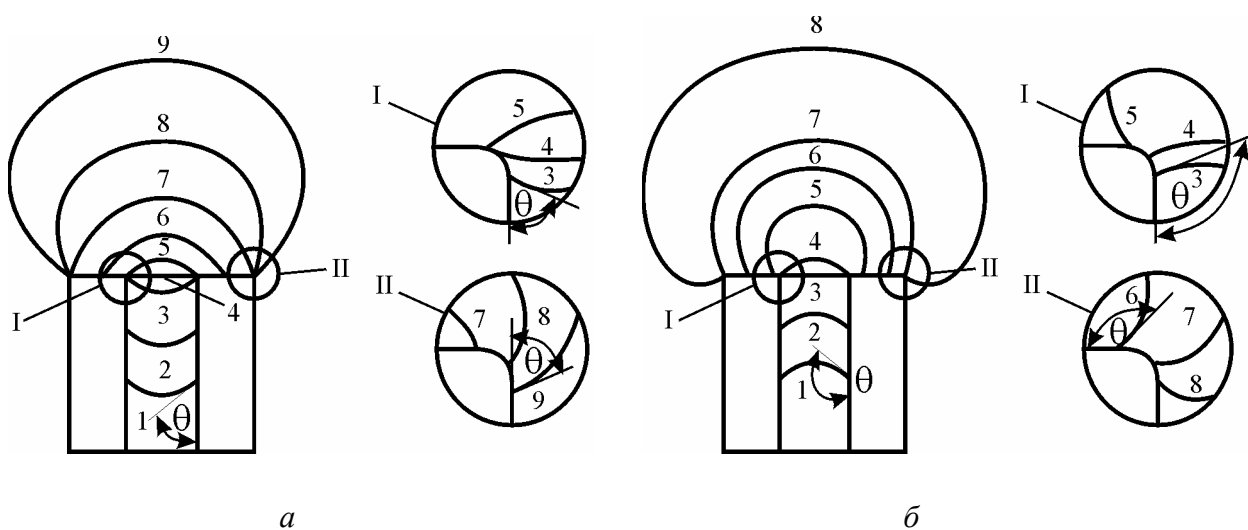


Рис. 1. Утворення краплі на торці товстостінного капіляра: а – рідина змочує капіляр; б – рідина не змочує капіляр

Нехай в початковий момент меніск рідини знаходиться всередині циліндричного отвору капіляра (пол. 1). У результаті подачі рідини у капіляр, наприклад, за допомогою джерела із постійною витратою, що задається, меніск почне переміщуватися вгору по каналу. При цьому крайовий кут між стінкою отвору капіляра і меніском у точці їх дотику через рідину  $\theta$  буде кутом натікання  $\theta_{нат}$  і буде меншим за  $90^\circ$ . Досягнувши верхньої кромки на торці капіляра, кривизна поверхні почне зменшуватися, зберігаючи при цьому  $\theta_{нат}$  незмінним (пол.3). У якийсь момент часу меніск, здійснюючи рух по внутрішній кромці вихідного отвору, може прийняти горизонтальну форму, при цьому  $\theta_{нат}$  залишатиметься незмінним (пол. 4).

На рис. 1 а, б внутрішня і зовнішня кромки верхнього торця капіляра показані заокругленими тому, що гранично таку форму мають усі навіть найретельніше оброблені капіляри, що використовуються для визначення поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі. Перемістившись на горизонтальну поверхню верхнього торця капіляра меніск досягне деякого положення 7, при якому кут контакту рідини із торцем капіляра буде дорівнювати  $\theta_{нат}$ .

Подальше збільшення об'єму краплі веде до переміщення її на зовнішню кромку верхнього торця капіляра. При цьому сама кромка починає відігравати роль шарніра, на якому росте крапля рідини. У разі продовження збільшення об'єму краплі вона на мікроскопічну величину переходить на зовнішню бічну стінку капіляра. При цьому кут змочування відносно бічної стінки залишається постійним. Величина переходу на бічну стінку залежить від поверхневої енергії молекул рідини, що використовується для формування краплі. Подальше збільшення об'єму краплі веде до порушення балансу і, як наслідок, руйнування меніска і стікання його вниз.

Аналогічно розглянемо формування лежачої краплі на верхньому торці такого ж капіляра у випадку рідини, що не змочує матеріал, з якого виготовлено капіляр (рис. 1, б).

При положенні меніска у капілярі кут контакту рідини з поверхнею капіляра дорівнюватиме  $\theta_{нат}$  (у цьому випадку  $\theta_{нат} > 90^\circ$ ). Досягнувши зовнішньої верхньої кромки капіляра, кут  $\theta_{нат}$  збережеться і меніск з таким самими кутом  $\theta_{нат}$  переміститься на горизонтальну площину верхнього торця капіляра.

Подальше збільшення об'єму краплі викликає переміщення її на бічну стінку капіляра, що було розглянуто у попередньому випадку. Принципової відмінності між процесами утворення краплі рідиною, що змочує поверхню капіляра і рідиною, що не змочує її, немає. Як у першому, так і у другому випадках, у процесі росту крапель спостерігається перехід їх із верхнього торця капіляра на його бічну стінку. В обох випадках існує граничний рівноважний стан, за якого дія ваги рідини на поверхню меніска уздовж лінії його контакту із капіляром компенсується поверхневою енергією взаємодії молекул рідини (іншими словами, силами поверхневого натягу, що виникають внаслідок існування цієї енергії). Відмінними є тільки граничні кути рівноважних станів (кути натікання, які визначаються змочуваністю чи незмочуваністю поверхні капіляра рідиною). При спробі подальшого незначного збільшення об'єму краплі остання руйнується.

Формування лежачої краплі можна здійснювати не тільки на торці товстостінного капіляра, а й ножового. Ножовим називається капіляр із загостреною кромкою. На рис. 2а показане утворення краплі на торці вертикально встановленого ножового капіляра рідиною, що змочує його поверхню.

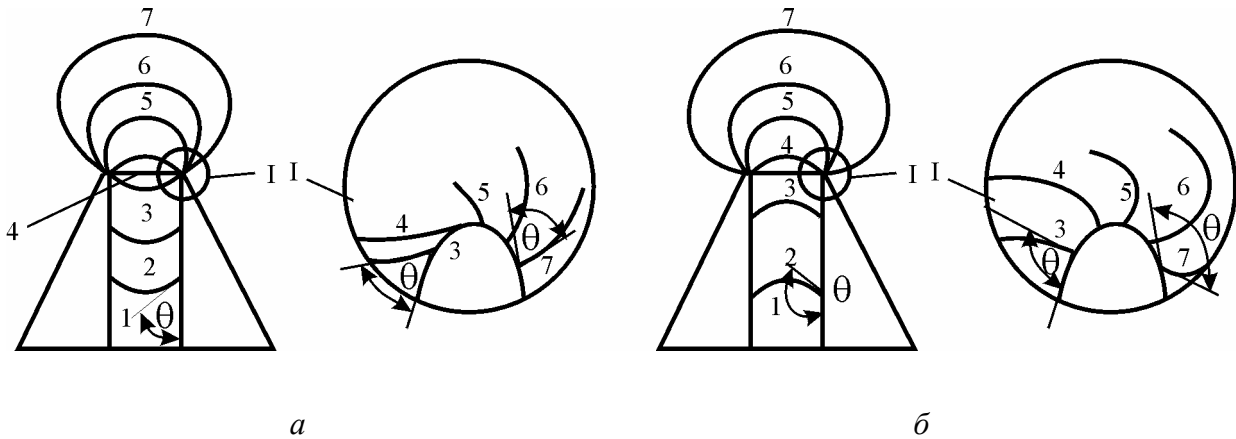


Рис. 2. Утворення краплі на торці ножового капіляра: а – рідина змочує капіляр;  
б – рідина не змочує капіляр

Нехай в початковий момент меніск рідини знаходиться всередині циліндричного отвору капіляра (пол. 1). У результаті подачі рідини він переміщується вгору по каналу. При цьому крайовий кут між стінкою отвору капіляра і меніском у точці їх дотику через рідину – кут натікання  $\theta_{нат}$  буде меншим за  $90^\circ$ . Досягнувши верхньої кромки на торці капіляра, кривизна поверхні почне зменшуватися, зберігаючи при цьому  $\theta_{нат}$  незмінним (пол.3). У якийсь момент часу меніск, здійснюючи рух по внутрішній кромці вихідного отвору, може прийняти горизонтальну форму, при цьому  $\theta_{нат}$  залишатиметься незмінним (пол. 4). Характерною відмінністю формування краплі у цьому випадку (ця відмінність, однак, не міняє суті процесу, яка є загальною) є значно менші розміри горизонтальної частини торця капіляра. Тому перехід меніска на бічну поверхню капіляра буде значно швидшим (не слід забувати, що йдеться про мікроскопічно малі переміщення по бічній поверхні капіляра).

У разі формування краплі рідини, що не змочує поверхні капіляра процес відбувається аналогічно з тією різницею, що кут натікання  $\theta_{нат}$  більший за  $90^\circ$  (рис. 2, б).

Основними вимогами до способу визначення поверхневого натягу рідин на межі поділу рідина – повітря методом лежачої краплі є:

- забезпечення високої точності отримуваних результатів;
- незалежність від крайового кута змочування;
- можливість автоматизації процесу;
- максимальне використання можливостей обчислювальної техніки;
- оптимальний алгоритм обробки, що дозволив би проводити дослідження зміни в часі шуканої величини.

Для задоволення цих вимог при створенні способу визначення поверхневого натягу рідин потрібно здійснити наступне.

По-перше, забезпечити утворення краплі із максимальною симетрією відносно вісі обертання. Видається доцільнішим формувати її на торці вертикального ножового капіляра із гострою кромкою, аніж на горизонтальній пластині, оскільки у другому випадку на форму профілю краплі матиме вплив неоднорідність крайового кута змочування уздовж лінії контакту трьох фаз (рідина – тверде тіло – повітря), викликана шорсткістю поверхні, недостатнім очищенням поверхні від забруднень (навіть мономолекулярний шар домішки здатен радикально змінити змочуваність поверхні) та іншими факторами.

По-друге, отримання інформації про геометрію краплі повинно бути швидким, точним і об'єктивним. Досягти цього можна тільки з використанням телевізійного методу контролю. Відеокамера дає можливість миттєво отримувати зображення краплі, обробляти його у реальному часі та зберігати для документування [2].

По-третє, необхідно визначити, які параметри профілю краплі вважати інформаційними та розробити методику їх обробки. Останнє є найбільш складним, оскільки, як було зазначено, єдиного чіткого підходу до розв'язання задачі визначення поверхневого натягу за методом лежачої краплі не існує.

Пропонується для визначення поверхневого натягу скористатися визначенням площі меридіанного перерізу краплі та екваторіального діаметра з метою знаходження залежності  $a^2 = f(d_{екв}, S)$ , де  $a^2$  – капілярна постійна,  $d_{екв}$  – екваторіальний діаметр краплі,  $S$  – площа меридіанного перерізу краплі. Знайшовши таким чином капілярну постійну, можна розрахувати значення поверхневого натягу:

$$\sigma = \frac{a^2 \Delta \rho g}{2}, \quad (1)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг [мН/м],  $\Delta \rho$  – різниця густин контактуючих рідини і навколишнього газового середовища,  $g$  – прискорення вільного падіння.

Для обчислення координат точок профілю краплі скористаємося рівнянням [3]

$$\frac{d\varphi}{dl} + \frac{\sin \varphi}{x} = \frac{2}{R_0} + \frac{2}{a^2} z, \quad (2)$$

де  $\varphi$  – кут нахилу дотичної до профілю лежачої краплі у даній точці;  $l$  – довжина дуги профілю краплі від омболічної точки до розглядуваної;  $x, y$  – відповідно горизонтальна і вертикальна координати точки профілю. Початковими умовами для розв'язання рівнянь системи (1) при  $\varphi = 0$  є такі:  $x = y = 0$ ,  $R_1 = R_2 = R_0$ , де  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси кривизни поверхні в точці поверхні краплі, що розглядається, у взаємно-перпендикулярних перерізах, один із яких є меридіанним.

Дане рівняння можна записати у розмірній формі у вигляді системи:

$$\begin{cases} \frac{d\varphi}{dl} = 2/R_0 - \frac{\sin \varphi}{x} + \frac{2}{a^2} z, \\ \frac{dx}{dl} = \cos \varphi, \\ \frac{dz}{dl} = \sin \varphi. \end{cases} \quad (3)$$

За потреби існує можливість знаходити площу та об'єм капілярної поверхні. У цьому випадку до системи (3) потрібно ввести дві додаткові рівності:

$$\frac{dS}{dl} = 2\pi x; \quad \frac{dV}{dl} = \pi x^2 \cos \varphi, \quad (4)$$

де  $V$  – об'єм меніска,  $S$  – площа поверхні.

У випадку, коли зручніше оперувати безрозмірними параметрами, можна здійснити наступні перетворення. Позначимо

$$l_1 = \frac{l}{a}, \quad \beta = \frac{R_0^2}{a^2}, \quad z_1 = \frac{z}{a}, \quad x_1 = \frac{x}{a} \quad (5)$$

і помножимо кожен із доданків рівності (2) на  $a$ . При цьому він набуде вигляду

$$a \frac{d\varphi}{dl} + a \frac{\sin \varphi}{x} = \frac{2}{R_0} a + \frac{2}{a} z. \quad (6)$$

З урахуванням (5) можна записати:

$$\frac{d\varphi}{dl_1} + \frac{\sin \varphi}{x_1} = \frac{2}{\sqrt{\beta}} + 2z_1. \quad (7)$$

Отже, рівняння (6) дає можливість встановити теоретичний профіль лежачої краплі у безрозмірних координатах. Форма його визначається коефіцієнтом  $\beta$ . Діапазон зміни коефіцієнта  $\beta$  можна оцінити, враховуючи реально можливі значення  $a^2$  та  $R_0$ . Для розрахунку скористаємося діапазоном від 0.001 до 70.

Розв'язком рівняння (7) буде набір значень  $\varphi_i, \frac{s_i}{a}, \frac{x_i}{a}, \frac{z_i}{a}$  для певного значення  $\beta$ ,  $i=1..n$ , де  $n$  – кількість точок, отриманих під час розв'язування (7).

При цьому кожен раз змінюючи значення коефіцієнта  $\beta$ , будемо знаходити екваторіальний діаметр  $d_{екв} / a$  краплі та площу фігури  $S / a^2$  обмеженої вершиною та екваторіальним діаметром краплі. Розраховується саме така площа, оскільки крайові кути змочування різних рідин на одному і тому ж капілярі будуть відрізнятися.

Даний підхід дозволяє усунути вплив крайового кута на результати визначення поверхневого натягу рідини. На рис. 3 показано залежність  $S / a^2$  від  $d_{екв} / a$ , отриману при зміні  $\beta$  у вказаних межах. Кожна точка на даній кривій відповідає певному значенню  $\beta$ . Наведено залежність у двовимірних координатах без прив'язки до  $\beta$ .

Тепер, маючи реальні значення відповідної площі  $S$  та екваторіального діаметра  $d_{екв}$  реальної краплі, користуючись залежністю, графічне зображення якої показано на рис. 3, легко знайти значення  $a^2$ , яким характеризується рідина краплі.

Фіксуючи під час росту краплі  $n$  профілів її меридіанного перерізу, можна визначити  $n$  значень  $a^2$ , що відповідають їм. Останнє надає можливість проведення статистичної обробки, що підвищує точність знаходження капілярної постійної.

Значення поверхневого натягу даної рідини  $\sigma$  знаходимо за виразом (1).

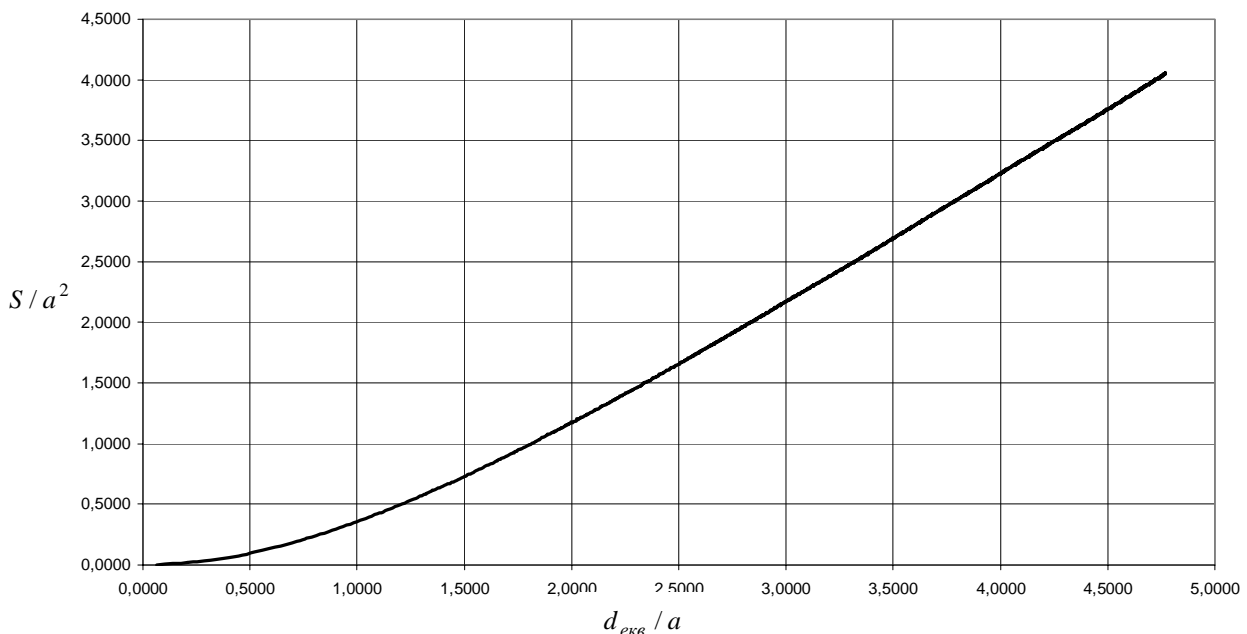


Рис. 3. Залежність  $S / a^2$  від  $d_{екв} / a$

Запропонований підхід дає можливість підвищити точність визначення поверхневого натягу рідин на межі поділу рідина-оточуючий газ за рахунок введення як параметра площі перерізу, обмеженої екваторіальним діаметром та вершиною краплі, що носить інтегральний характер, та здійснення обробки великої кількості експериментальних даних під час росту краплі, що дозволяє проводити статистичну обробку отриманих результатів. Крім того, спосіб дозволяє проводити контроль зміни у часі поверхневого натягу рідин, а також працювати із рідинами, які характеризуються високим ступенем взаємодії із оточуючим середовищем.

1. Іващенко Ю. М., Єрьоменко В. Н. *Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів металів за методом лежачої краплі.* – К.: Наукова думка, 1972.
2. *Межфазная тензиометрия* / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400 с.
3. *Bashfort F., Adams J. C. An attempt to test the theories of capillary action.* Cambridge: University Press, 1883.

УДК 543.257

**Мирон Кузик**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра теплотехніки та теплових електростанцій

## СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ Ag /AgCl ЕЛЕКТРОДІВ ПОРІВНЯННЯ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Кузик Мирон, 2002

**The article describes the new procedure of manufacture of composite reference electrodes with the properties of Ag/AgCl elements. The partial substitution of the argentum by the nickel allows to minimize production costs.**

У багатьох типах електрохімічних перетворювачів, насамперед полярографічних та потенціометричних, використовуються електроди порівняння. Вони повинні мати постійний та стабільний в часі потенціал і служать для вимірювання електрорушійної сили пари електродів : індикаторний електрод – електрод порівняння. Як електроди порівняння використовують переважно електроди другого роду, які характеризуються незначною величиною поляризації, тобто зміни електрохімічного потенціалу при проходженні через електрод струму, наприклад: каломельний, хлорсрібний, хлорталієвий тощо. Найдоцільнішим є застосування хлорсрібного (Ag/AgCl) електрода, який можна використовувати в кислих та лужних середовищах як в лабораторних, так і в промислових умовах, є конструктивно порівняно простим і надійним в експлуатації.

Ag/AgCl електроди в перетворювачах переважно мають форму спіралеподібного провідника, пустотілого циліндра, пластини. Початково їх виготовляли пропусканням через срібний електрод-заготовку, який знаходився в спеціальному розчині, електричного струму певної густини [1]. При цьому на поверхні срібла утворювався тонкий Ag/AgCl шар, тобто отримували електрод з властивостями хлорсрібного електрохімічного елемента. Проте отримане таким чином Ag/AgCl покриття було рихлим, механічно слабко зв'язаним з основою, що вимагало з часом його повторного нанесення.