

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Інститут інформаційних технологій

Кафедра інформаційно- вимірювальних технологій

Качмар Юрій Ігорович

(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 532.61

(індекс)

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

Розроблення приладу для дослідження крайового кута змочування

гідрофобних покриттів

(назва роботи)

Метрологія та вимірювальна техніка

(назва освітньої програми)

175 - Інформаційно-вимірювальні технології

(шифр і назва спеціальності)

Качмар Ю. І.

(підпис, ініціали та прізвище здобувача освітнього ступеня)

Науковий керівник

Барна Ольга Борисівна, к.т.н.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Допущено до захисту

Завідувач кафедри

О.Є. Середюк.

(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Рецензент

(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Івано-Франківськ

2024

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Нормоконтроль	Лютак З.П., професор кафедри		

7. Дата видачі завдання 15.10.2024р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз методів вимірювання крайового кута змочування гідрофобного покриття.	15.10.–1.11.2024р.	
2.	Розроблення структурної схеми приладу для вимірювання крайового кута змочування.	02.11.–19.11.2024р.	
3.	Оцінка метрологічних характеристик методики і засобу вимірювання крайового кута змочування	20.11–28.11.2024р.	
4.	Висновки по роботі	29.11–30.11.2024р.	
5.	Оформлення пояснювальної записки та графічної частини	01.12.–13.12.2024р.	

Студент

_____ (підпис)

Качмар Ю.І.

_____ (прізвище та ініціали)

Керівник роботи

_____ (підпис)

Барна О. Б.

_____ (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 65 с., 20 рис., 2 табл., 21 джерело, 3 додатки, 5 аркушів креслень.

Мета магістерської роботи - удосконалення методу та розроблення приладу для вимірювання контактного кута змочування водою гідрофобних покриттів на скляних поверхнях.

Об'єкт дослідження – гідрофобні покриття, нанесені на скляні поверхні.

Предмет дослідження - процеси вимірювання контактного кута змочування водою гідрофобних покриттів скляних поверхонь.

Методи дослідження - аналіз і синтез, математичне моделювання криволінійної поверхні краплі, регресійний аналіз, проведення теоретичних досліджень.

У роботі здійснено детальний аналіз методів контролю крайового кута змочування водою гідрофобних покриттів на скляних поверхнях.

Запропоновано удосконалений прилад для визначення крайового кута змочування, що включає використання підсвічування краплі знизу, та використання затемнюючої камери, в якій розміщується взірець із краплею. Це підвищує точність вимірювань і зменшує вплив зовнішніх факторів.

Розроблено методику визначення крайового кута змочування удосконаленим приладом.

**ГІДРОФОБНЕ ПОКРИТТЯ, КРАЙОВИЙ КУТ ЗМОЧУВАННЯ,
РІВНЯННЯ КАПЛЯРНОСТІ, НЕВИЗНАЧЕНІСТЬ**

ABSTRACT

Master's thesis: 65 p., 20 figs., 2 tables, 21 sources, 3 appendices, 5 sheets of drawings.

The purpose of the master's thesis is to improve the method and develop a device for measuring the contact angle of water wetting of hydrophobic coatings on glass surfaces.

The object of research is hydrophobic coatings applied to glass surfaces.

Subject of research - processes of measuring the contact angle of water wetting of hydrophobic coatings on glass surfaces.

Research methods - analysis and synthesis, mathematical modeling of the curved droplet surface, regression analysis, theoretical research.

The paper presents a detailed analysis of methods for controlling the water wetting edge angle of hydrophobic coatings on glass surfaces.

An improved device for determining the contact angle is proposed, which includes the use of illumination of the drop from below and the use of a darkening chamber in which a sample with a drop is placed. This increases the measurement accuracy and reduces the influence of external factors.

A methodology for determining the contact angle with an improved device has been developed.

HYDROPHOBIC COATING, CONTACT ANGLE, CAPILLARITY EQUATION, UNCERTAINTY

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ ГІДРОФОБНОГО ПОКРИТТЯ.....	8
1.1 Визначення поняття крайового кута змочування та важливість його вимірювання.....	8
1.2 Аналіз сучасних методів та засобів контролю поверхневих властивостей речовин, заснованих на дослідженні форм осесиметричних менісків рідини.....	12
1.3 Загальний алгоритм вимірювання крайового кута змочування.....	21
Висновки до 1 розділу.....	29
2. РОЗРОБЛЕННЯ СТРУКТУРНОЇ СХЕМИ ПРИЛАДУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ.....	31
2.1. Методи комп'ютерного опрацювання і аналізу форми краплі.....	31
2.2 Удосконалена структурна схема приладу для визначення ККЗ і методика проведення вимірювань.....	39
2.3 Методика визначення ККЗ розробленим приладом.....	42
Висновки до розділу 2.....	48
3 ОЦІНКА МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ І ЗАСОБУ ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ.....	50
3.1 Аналіз метрологічних характеристик результатів вимірювання поверхневих властивостей методом лежачої краплі.....	50
3.2 Оцінка стандартних невизначеностей вхідних величин і результатів вимірювання крайового кута змочування розробленим приладом.....	53

3.3 Бюджет сумарної невизначеності вимірювання крайового кута змочування.....	58
Висновки до розділу 3.....	60
ВИСНОВКИ.....	61
Перелік використаних джерел.....	63

ВСТУП

Гідрофобні покриття мають на даний широке застосування у різноманітних галузях, таких як будівництво, автомобільна промисловість, електроніка, медицина, а також у сфері альтернативних джерел енергії. Їх властивість відштовхувати воду не лише забезпечує ефективний захист поверхонь від корозії, забруднення і пошкоджень, але й відкриває можливості для створення самоочищувальних, антибактеріальних і енергоефективних матеріалів. Одним із ключових параметрів, що визначають якість гідрофобного покриття, є контактний кут змочування — величина, яка характеризує взаємодію води з поверхнею матеріалу. Вимірювання контактного кута дозволяє оцінити рівень гідрофобності та однорідність покриття, а також визначити його зносостійкість.

Актуальність дослідження полягає в необхідності розробки доступних, точних та універсальних методів і приладів для вимірювання і контролю крайового кута змочування. Більшість сучасних комерційних приладів є дорогими, складними у використанні або обмеженими в застосуванні до різних типів поверхонь. Розробка нового приладу, який дозволить якісно оцінювати контактний кут на гідрофобних покриттях скляних поверхонь, сприятиме поглибленню розуміння процесів створення та експлуатації таких покриттів, а також підвищенню їхньої ефективності.

Мета магістерського дослідження.

Удосконалення методу та розроблення приладу для вимірювання контактного кута змочування водою гідрофобних покриттів на скляних поверхнях.

Завдання дослідження

1. Проведення аналізу сучасних методів вимірювання контактного кута змочування, визначення їх переваг та недоліків.

2. Проаналізувати шляхи удосконалення методу контролю крайового кута змочування, на основі чого розробити концепцію приладу для вимірювання крайового кута змочування водовідштовхувальних покриттів скла.

3. Побудувати структурну схему приладу та розробити методику проведення експериментальних досліджень.

4. Оцінити точність вимірювань, виходячи із концепції невизначеності.

Об'єктом дослідження є гідрофобні покриття, нанесені на скляні поверхні.

Предмет дослідження - процеси вимірювання контактного кута змочування водою гідрофобних покриттів скляних поверхонь.

Таким чином, проведення даного магістерського дослідження спрямоване на вирішення актуальної науково-технічної проблеми створення доступного та ефективного інструменту для оцінки властивостей гідрофобних покриттів, що має велике значення для подальшого розвитку цієї галузі.

1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ ГІДРОФОБНОГО ПОКРИТТЯ

1.1 Визначення поняття крайового кута змочування та важливість його вимірювання

Гідрофобне покриття — це загальний термін, який використовується для позначення спеціальних речовин або матеріалів, що наносяться на поверхні з метою надання їм властивостей водовідштовхування. Такі покриття створюють бар'єр, який зменшує адгезію води до поверхні, запобігаючи утворенню плівки чи крапель, що залишаються на матеріалі.

Основою гідрофобних властивостей є специфічна хімічна природа таких покриттів. Гідрофобні молекули є **неполярними**, тобто вони не мають виражених зон з різними електричними зарядами. Це кардинально відрізняє їх від молекул води, які є **полярними** — внаслідок асиметричного розподілу зарядів, у молекулах води утворюються частково позитивні (на атомах водню) і частково негативні (на атомі кисню) ділянки.

Через цю відмінність у хімічній структурі молекули води слабо взаємодіють із гідрофобними речовинами, що робить такі покриття ефективними для відштовхування води. У хімії це явище описується терміном **гідрофобний ефект**, що означає прагнення неполярних молекул уникати контакту з полярними середовищами, такими як вода. Через це гідрофобні речовини погано розчиняються у воді, а взаємодія між молекулами води і гідрофобним матеріалом є мінімальною.

Типовими прикладами гідрофобних покриттів є речовини на основі:

- **Фторвуглецевих сполук** (наприклад, тефлон), які мають дуже низьку поверхневу енергію і високу хімічну стабільність.

- **Кремнійорганічних полімерів** (силоксанів), що також проявляють високі гідрофобні властивості і використовуються для обробки скляних, металевих чи текстильних поверхонь.
- **Наноструктурованих матеріалів** із мікро- та нанорельєфом, які посилюють гідрофобність завдяки ефекту "лотоса" — коли краплі води утримуються лише на верхівках нерівностей і легко скочуються з поверхні.

Гідрофобні покриття широко застосовуються в різних галузях, таких як автомобільна промисловість, електроніка, текстиль, будівництво та медицина. Вони допомагають захищати поверхні від корозії, забруднення, льодоутворення, а також зменшують тертя та полегшують очищення.

Як приклад гідрофобної поверхні може бути поверхня рослини (рис. 1.1, а). Крайовий кут змочування (ККЗ) води (θ , рис. 1.1, б) на гідрофобних поверхнях є досить великим ($>90^\circ$) [1, 2].

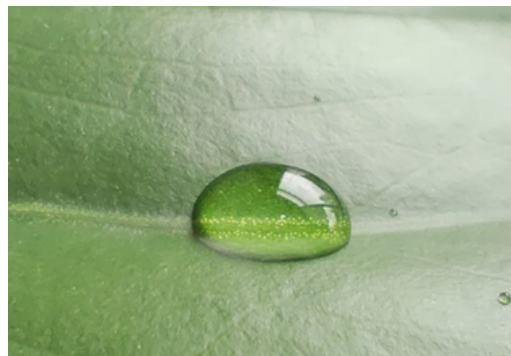


Рисунок 1.1 - Крапля води на листку рослини

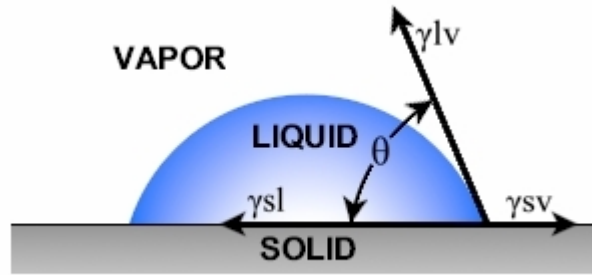


Рисунок 1.2 - Область трифазного контакту тверде тіло – рідина – повітря

На сьогодні існує велика кількість різноманітних гідрофобних покриттів для скляних поверхонь, які використовуються в різних галузях — від побуту до високотехнологічних застосувань, таких як автомобільна промисловість, будівництво, електроніка та оптика. Кожне з цих покриттів має свої унікальні властивості, залежно від складу, способу нанесення та умов експлуатації. У зв'язку з широким розмаїттям таких покриттів, виникає нагальна потреба у проведенні порівняльного аналізу та визначенні їх якісних характеристик.

Однією з ключових властивостей, яка визначає ефективність гідрофобного покриття, є його **водовідштовхувальна здатність**. Цей параметр відіграє важливу роль у таких аспектах, як захист поверхні від забруднень, корозії, льодоутворення або утворення вапняних відкладень.

Водовідштовхувальна здатність гідрофобного покриття кількісно характеризується за допомогою **крайового кута змочування** (або контактного кута). Крайовий кут змочування — це фізичний параметр, що описує кут між поверхнею твердого матеріалу (у даному випадку скла) і дотичною до поверхні краплі рідини в точці контакту.

- Якщо крайовий кут змочування перевищує 90° , поверхня вважається гідрофобною: вода збирається в краплі, зменшуючи контакт із поверхнею.

- Якщо кут перевищує 150° , поверхня набуває властивостей надгідрофобності, що свідчить про її здатність майже повністю відштовхувати воду.

Крайовий кут змочування є важливим показником, оскільки:

1. **Він чітко відображає ступінь гідрофобності покриття.** Чим більший кут, тим краще поверхня відштовхує воду.

2. **Цей параметр дозволяє оцінити однорідність покриття.** Невеликі зміни кута можуть свідчити про дефекти або нерівномірне нанесення покриття.

3. **Його значення прямо впливає на функціональні властивості покриття.** Наприклад, при низькому крайовому куті змочування вода залишається на поверхні у вигляді плівки, тоді як високий кут забезпечує легке скочування крапель.

Точне вимірювання крайового кута змочування дозволяє:

- визначити якість нанесення покриття;
- оцінити стабільність властивостей покриття під впливом зовнішніх факторів, таких як температура, ультрафіолетове випромінювання чи хімічні впливи;

- порівняти ефективність різних складів гідрофобних покриттів.

Таким чином, вивчення крайового кута змочування водою є критично важливим для об'єктивного оцінювання гідрофобних покриттів і розробки нових високоефективних матеріалів.

ККЗ є однією з найбільш чутливих експериментальних величин, що описує межу розділу між трьома фазами, на яку впливають склад і властивості контактуючих середовищ, а також структура і склад поверхні розділу фаз. Витоки і важливість контактного кута в аналізі трифазних систем сягають відомих робіт про когезію і адгезію рідин, опублікованих Томасом Янгом в 1805 році, а пізніше Атаназом Дюпре в 1869 році [1]. З тих пір контактний кут залишається однією з найважливіших величин, що

вимірюються експериментально при визначенні властивостей твердих тіл та їх змочуваності. Експериментальні вимірювання, однак, проводяться на поверхнях твердих тіл, які відрізняються від ідеалізованих, що використовуються у моделюванні трифазних точок контакту, і на таких поверхнях, як правило, вимірюється більше одного значення контактного кута. Як наслідок, увага вчених і дослідників протягом останніх двох століть була зосереджена на розробці методів точного вимірювання контактного кута, інтерпретації експериментальних значень і розумінні причин варіації значень контактного кута і гістерезису контактного кута [1].

Століттями в експериментах і в природі спостерігалось, що крапля води, яка потрапила на тверду поверхню, як правило, не розтікається по ній рівномірно, а залишається у вигляді лінзи або лопатки. Першим вченим, який приписав певний кут контакту між рідиною і твердим тілом, був Томас Юнг [1].

Він також був першим, хто розглянув взаємозв'язок між кутом контакту і поверхневим натягом для твердого тіла, що знаходиться в рівновазі з парою рідини ($\sigma_{тп}$), рідиною ($\sigma_{рп}$) і поверхнею розділу фаз тверде тіло-рідина ($\sigma_{тр}$), коли аналізував адгезію рідини до твердого тіла. Він описав словами зв'язок між косинусом кута контакту і силами, які міжфазний натяг чинить на краплю рідини, що потрапила на поверхню твердого тіла, зв'язок, який сьогодні відомий під назвою «формула Юнга», і який має наступний вигляд математично [1-5]:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тп} - \sigma_{тр}}{\sigma_{рп}}. \quad (1)$$

1.2 Аналіз сучасних методів та засобів контролю поверхневих властивостей речовин, заснованих на дослідженні форм осесиметричних менісків рідини

Серед сучасних методів вимірювання поверхневих властивостей речовин, таких як поверхневий натяг (ПН) і крайовий кут змочування (ККЗ, θ), значну увагу приділяють методам, що базуються на аналізі профілів осесиметричних менісків рідин. Ці підходи знаходять широке застосування як у наукових дослідженнях, так і в промислових розробках, завдяки їх точності та можливості визначення ключових фізико-хімічних параметрів рідин. Визначення характеристик таких систем здійснюється на основі дослідження профілів меніска, який формується під дією сил поверхневого натягу та гравітації. Коли ці сили знаходяться в рівновазі, форма меніска стабілізується, що дозволяє проводити розрахунки відповідно до рівняння Лапласа [2, 3].

Методики, що базуються на аналізі форми меніска, дозволяють визначати як рівноважний поверхневий натяг, так і крайовий кут змочування. При цьому основною умовою коректності розрахунків є механічна рівновага системи, яка забезпечує сталість форми меніска протягом експерименту. У випадках, коли термічна чи дифузійна рівновага не досягнута, що характерно для систем із довготривалими релаксаційними процесами, експериментальні вимірювання здійснюються за короткий час, поки форма меніска залишається фіксованою. Це, однак, вимагає врахування динамічних умов проведення дослідження при інтерпретації отриманих результатів.

Перші роботи, присвячені аналізу профілів осесиметричних менісків, були виконані Бешфортом і Адамсом. Вони розробили таблиці для інтерполяції профілів крапель залежно від поверхневого натягу і радіуса кривизни у вершині краплі. Аналогічно, Хартланд і Хартлі створили рішення для осесиметричних інтерфейсів рідина-рідина, використовуючи чисельні

методи інтегрування рівняння Лапласа. Незважаючи на значний прогрес, ці підходи мали суттєві обмеження, зокрема залежність від точності вимірювань координат специфічних точок, таких як точка трифазного контакту. Для крапель певного розміру і форм використання таких таблиць було обмеженим [3].

У 1980-х роках було розроблено методику ADSA-P (Axisymmetric Drop Shape Analysis-Profile), яка суттєво покращила аналіз осесиметричних крапель. Цей підхід базується на апроксимації експериментального профілю краплі до теоретичного, розрахованого за рівнянням Лапласа. Основною перевагою методики є використання всієї експериментальної інформації про профіль краплі, а не лише окремих точок, що підвищує точність розрахунків. Метод ADSA-P дозволяє визначати не лише поверхневий натяг і крайовий кут, а й об'єм краплі, площу її поверхні, радіус кривизни та контактний радіус.

Попри високу точність, ADSA-P має обмеження при дослідженні плоских крапель із низькими контактними кутами ($<20^\circ$). У таких випадках більш придатною є модифікована версія — ADSA-CD (Contact Diameter), яка використовує вимірювання контактного діаметра краплі та її об'єму. Ця методика дозволяє проводити розрахунки навіть для великих крапель і враховує вплив гравітації. Для випадків, коли крайовий кут перевищує 90° , застосовується метод ADSA-MD (Maximum Diameter), що базується на вимірюванні максимального поперечного діаметра краплі. Об'єднання цих методик реалізоване у програмі ADSA-D, яка значно розширює діапазон застосування аналізу осесиметричних крапель.

Значний внесок у вдосконалення цих методів зробили роботи Ротенберга, Скіннера та Ченга. Зокрема, впровадження автоматизованих систем збору та аналізу зображень значно підвищило точність і ефективність методів. Згодом, чисельні алгоритми ADSA-P були покращені для усунення проблем збіжності при роботі з краплями низького поверхневого натягу, а

також введено нові параметри оптимізації, такі як кут нахилу камери та співвідношення сторін зображення.

Сучасні методики аналізу форми краплі демонструють високу точність і універсальність, проте залишаються певні обмеження при роботі з плоскими краплями на гетерогенних або шорстких поверхнях. Для таких випадків доцільним є використання методів, що враховують усереднення параметрів контактної лінії або альтернативних підходів, орієнтованих на конкретні експериментальні умови.

Найпоширенішим методом вимірювання статичного крайового кута змочування (ККЗ) є метод лежачої краплі, який реалізується за допомогою оптичного тензіометра (відомого також як гоніометр контактного кута або аналізатор форми краплі) [3]. У цьому методі крапля рідини (зазвичай дистильованої води) наноситься на досліджувану поверхню, після чого її зображення реєструється за допомогою камери з високою роздільною здатністю. Подальше визначення крайового кута контакту здійснюється автоматично за допомогою програмного забезпечення, яке аналізує форму краплі (рис. 3).

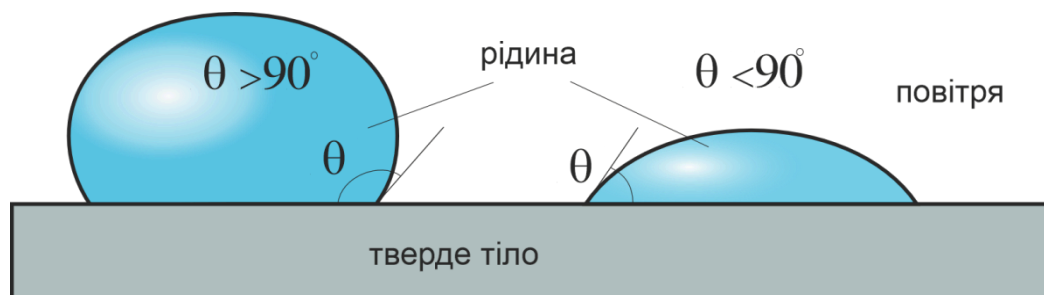


Рисунок 1.3 - Ілюстрація методу лежачої краплі для дослідження ККЗ

Обчислення кута змочування базується на рівнянні Юнга, яке описує рівновагу між силами взаємодії на межі трьох фаз: твердої поверхні, рідини та газу. Рівняння Юнга застосовується для ідеалізованих умов, які

передбачають, що поверхня є гладкою, твердою, хімічно однорідною, нерозчинною, а також такою, що не вступає у хімічну взаємодію з рідиною.

За значенням статичного ККЗ поверхню класифікують як:

гідрофільну ($\theta < 90^\circ$), коли рідина має тенденцію розтікатися по поверхні;

гідрофобну ($\theta > 90^\circ$), коли рідина формує краплі і мінімізує площу контакту із поверхнею.

Основні рівняння, що описують кривизну поверхні краплі впливають із таких рівнянь:

1) різниця тисків, що виникає внаслідок викривлення поверхні розділу фаз:

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho g z = 2\sigma b \pm \Delta \rho g z, \quad (1.2)$$

де знак «+» відповідає лежачій краплі, знак «-» висячій краплі; ΔP_0 – різниця тисків при вершині краплі; $\Delta \rho$ – різниця густин середовищ; g – прискорення вільного падіння; z – вертикальна координата точки профілю краплі; σ – поверхневий або міжфазний натяг; $b = 1/R_0$ – кривизна профілю при вершині краплі;

2) класичне рівняння капілярності Лапласа [4]:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.3)$$

де $\frac{1}{R_1}$ та $\frac{1}{R_2}$ – радіуси головних кривизн менісків.

На основі рівнянь (1.2), (1.3) та геометричних особливостей профілю система диференціальних рівнянь для опису профілю краплі така (рис. 3):

$$\begin{aligned}
d\varphi/ds &= 2b \pm \Delta\rho gz/\sigma - \sin\varphi/x; \\
dx/ds &= \cos\varphi; \\
dz/ds &= \sin\varphi; \\
x(0) = z(0) = \varphi(0) &= 0,
\end{aligned}
\tag{1.4}$$

де x, z – координати точки профілю краплі; φ – кут між дотичною до точки профілю і віссю абсцис; s – довжина дуги. Знак «+» відповідає лежачій краплі, знак «-» висячій краплі, кут φ в точці трифазного контакту для лежачої краплі рівний ККЗ θ .

Опис поверхні краплі здійснюється шляхом вимірювання координат декількох заданих точок. Ці точки мають вирішальне значення, оскільки вони відповідають таким особливостям, як точки криволінійної прямої контакту двох фаз і повинні визначатися із високою точністю. Крім того, для визначення ККЗ точка дотику із твердою поверхнею, тобто точка трифазного контакту, повинні бути чітко встановлена.

Проте в реальних умовах дослідження рідко дотримуються ідеалізованих припущень. На практиці поверхні часто мають нерівності, неоднорідності або рельєф, що впливає на точність вимірювань. Через це статичний ККЗ фактично відображає не одне фіксоване значення, а діапазон стабільних контактних кутів, залежних від таких факторів, як:

- ступінь хімічної однорідності поверхні;
- наявність мікро- та нанорельєфу;
- шорсткість матеріалу.

Для більш повного опису змочувальних властивостей використовують динамічні крайові кути змочування:

кут натікання (advancing angle) — максимальний кут змочування, що визначається при поступовому збільшенні об'єму краплі;

кут відтікання (receding angle) — мінімальний кут змочування, що визначається при зменшенні об'єму краплі.

Різниця між цими двома динамічними значеннями утворює гістерезис контактного кута. Гістерезис відображає енергетичні та структурні неоднорідності поверхні, а також залежність змочування від умов експерименту. Його аналіз є важливим інструментом для оцінки якості та функціональності гідрофобних покриттів у реальних умовах експлуатації.

Одним із методів вимірювання контактної кута натікання і відтікання є метод нахилу поверхні. У цьому методі краплю розміщують на поверхні, після чого тверду основу разом з краплею нахилиють на найбільший кут до моменту, поки крапля не почне рухатися. Проти напрямку руху краплі вимірюють ККЗ натікання, а кут відтікання вимірюють за напрямом руху краплі (рис. 4). Даний метод також дозволяє визначити кут скочування, який є кутом нахилу твердої поверхні, при якому крапля починає рухатися. Цей метод найбільш придатний для досліджування ККЗ супергідрофобних поверхонь [4].

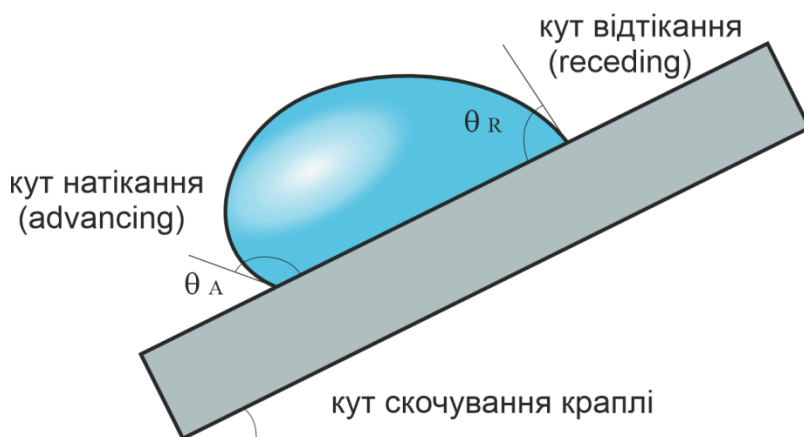


Рисунок 1.4 - Ілюстрація методу вимірювання контактної кута натікання і відтікання за допомогою нахиленої основи

Метод вимірювання контактної кута натікання та відтікання з використанням дозатора з голкою передбачає виконання таких операцій. Спочатку голку, через яку подається рідина (наприклад, вода), розташовують поблизу твердої поверхні. Розмір краплі поступово збільшують, подаючи в

неї додаткову кількість рідини. Коли лінія контакту краплі з поверхнею починає рухатися, фіксується контактний кут натікання. Потім об'єм краплі поступово зменшують, втягуючи рідину назад у дозатор. У момент, коли контактна лінія починає відходити, вимірюється контактний кут відтікання (рис. 4). Цей метод особливо ефективний для дослідження змочування гідрофобних поверхонь.

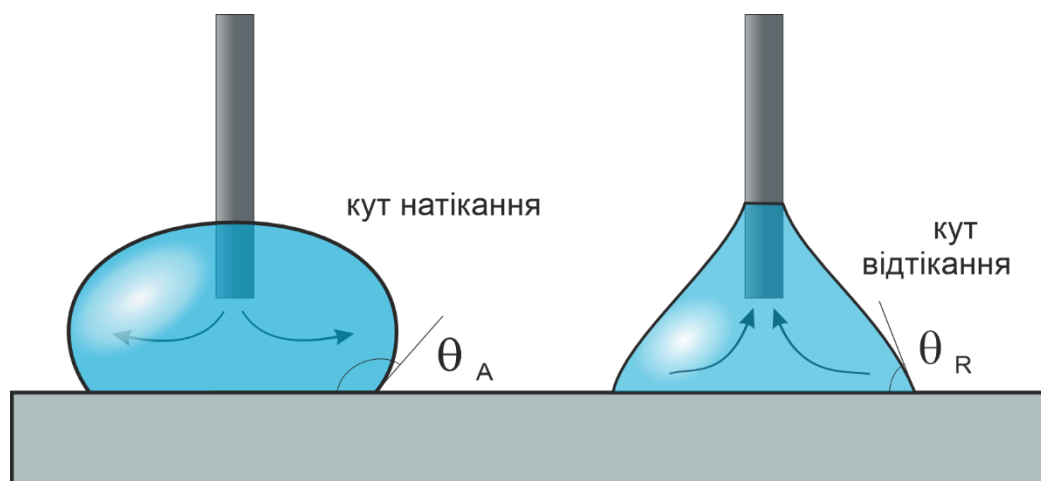


Рисунок 1.5. Метод вимірювання контактного кута натікання та відтікання за допомогою дозатора з голкою

Останній метод має назву ADSA-NA (axisymmetric drop shape analysis-no apex) - осесиметричний аналіз форми краплі без апексу, тобто без вершини краплі. Метод побудови теоретичного контуру такого профілю краплі дещо відрізняється від методу лежачої краплі.

Рівняння Лапласа, що описує рівновагу між поверхневим натягом і зовнішніми силами, такими як гравітація, для осесиметричної поверхні краплі, що утворена із тонкого капіляра (рис. 6) можна записати як:

$$\frac{d\phi}{ds} = 2b + \frac{\Delta\rho g}{\sigma} - \frac{\sin\phi}{x}, \quad (1.5)$$

де σ - міжфазний натяг на межі розділу повітря-рідина, g - гравітаційне прискорення, $\Delta\rho$ - різниця густини між двома фазами, ϕ - кут нахилу поверхні

розділу фаз до горизонталі (напрямок x), s - довжина дуги вздовж поверхні розділу фаз, b - середня кривина поверхні розділу фаз на рівні $z = 0$.

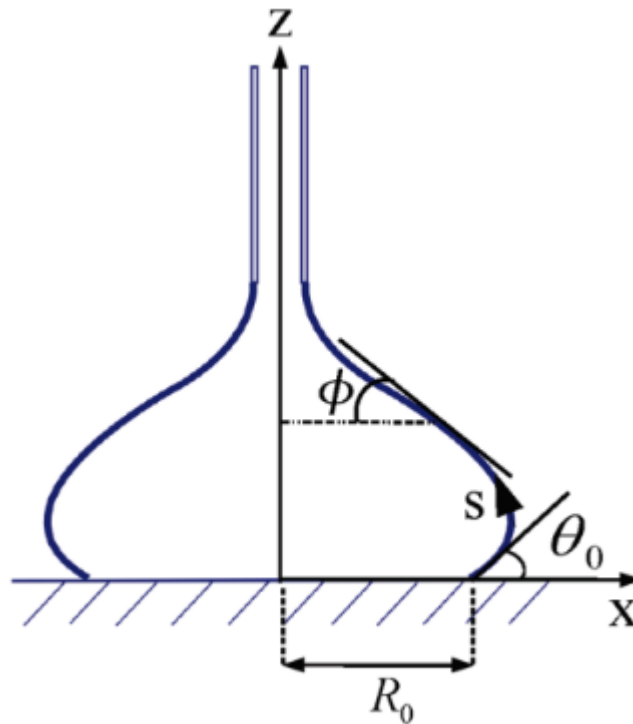


Рисунок 1.6. Профіль краплі без вершини при методі ADSA-NA

Аналіз форми краплі без вершини (рис. 6) вводить дві нові ненульові граничні умови на базовому рівні для генерації кривих Лапласа:

$$\text{при } s = 0: \quad \varphi = \theta_0, \quad x = R_0, \quad z = 0, \quad (1.6)$$

де R_0 - радіус межі поділу на базовому рівні, а θ_0 - нахил дотичної до межі.

Зауважимо, що коли базовий рівень містить трифазну лінію, як у випадку лежачої краплі, значення $\theta_0 \in \text{ККЗ}$. У цьому випадку напрямок z збільшується вгору, а g стає від'ємним. Тому значення капілярної сталої, c , має бути від'ємним, щоб врахувати зміну тиску під дією сили тяжіння всередині краплі та вздовж напрямку z .

Рівняння (1.5 - 1.6) показують, що форма поверхні розділу крапель без вершини залежить від параметрів σ , b , R_0 і θ_0 . Беручи ці параметри як вхідні

дані, теоретичний профіль можна обчислити шляхом чисельного інтегрування системи рівнянь 1.5.

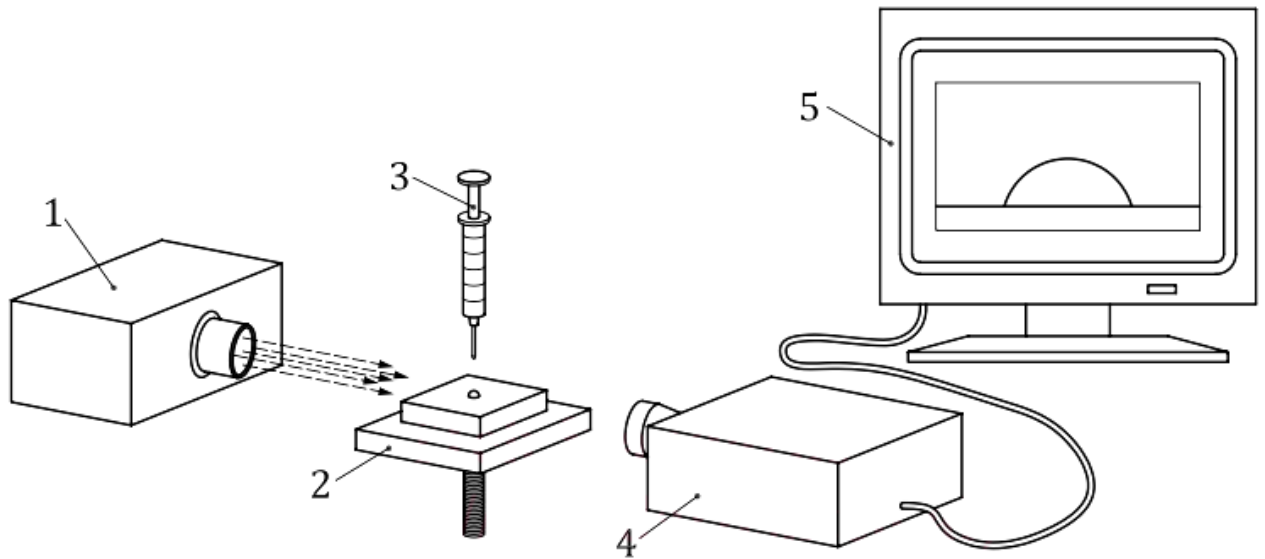
1.3 Загальний алгоритм вимірювання крайового кута змочування

Згідно [6] принцип вимірювання кута полягає в наступному. На плоску поверхню зразка наносять щонайменше три краплі щонайменше двох досліджуваних рідин. Для кожної краплі вимірюється кут контакту. За усередненими значеннями кутів контакту кожної рідини, їх поверхневого натягу, а також полярної і дисперсної фракцій за допомогою відповідної моделі розраховують поверхневу вільну енергію твердого тіла, розділену на полярну і дисперсну фракції.

Використовують звичайні лабораторні прилади, а також наступне обладнання.

Система вимірювання контактного кута

Для вимірювання контактного кута слід використовувати будь-який сучасний пристрій для вимірювання контактного кута, бажано системи з цифровим захопленням і аналізом зображення для вимірювання контактного кута. На рис. 7 показано схематичний приклад системи вимірювання контактного кута.



1 - джерело світла

2 - тримач зразка

3 - градуйований мікрошприц або система дозування рідини під тиском

4 - оптична система

5 - екран

Рисунок 1.7 - Схематичне зображення структурної схеми приладу для вимірювання ККЗ

Вимоги до дозатора.

Дозатор дозволяє точно наносити на поверхню краплі в діапазоні мікролітрів. З його допомогою відбувається утворення краплі, при цьому гарантуючи, що один з кутів контакту (ISO 19403-1:2022, 3.1.9) можна відтворювано оцінити. Вважається, що найменший вплив людини на утворення краплі та ККЗ є у випадку осадження краплі рідини голкою і тому рекомендується.

Вимоги до випробувальних рідин.

Повинні використовуватися принаймні дві з випробувальних рідин, запропонованих у Таблиці 1. Випробувальні рідини повинні мати щонайменше ступінь чистоти «для аналізу». Вода повинна мати поверхневий натяг щонайменше 71,5 мН/м за стандартних кліматичних умов, тобто $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ і відносній вологості $(50 \pm 5) \%$.

Рекомендується вимірювати поверхневий натяг рідин, що використовуються, відповідно до ISO 19403-3.

Для орієнтації в таблиці A1 (додаток A) наведено літературні значення поверхневого натягу, σ . Також можна використовувати індивідуально виміряне значення поверхневого натягу як еталонне значення. Згідно з досвідом, виміряне значення не повинно відхилитися більше ніж на $\pm 2 \%$ від значення, вказаного в літературі, або від індивідуально визначеного значення.

Випробувальні рідини не повинні фізично або хімічно впливати на поверхню. Випробувальні рідини повинні бути підібрані таким чином, щоб вони мали якомога більшу різницю в полярній і дисперсійній частинах поверхневого натягу.

Принаймні для однієї з використовуваних випробувальних рідин полярні фракції повинні бути більшими за 0 мН/м (див. табл. A1).

У разі використання лише двох тестових рідин рекомендується використовувати воду та ді-йодметан [6].

Відбір зразків

Необхідно брати репрезентативний зразок твердої поверхні, що підлягає випробуванню. Зразки не повинні бути забруднені перед вимірюванням.

Бажано, щоб зразок мав мінімальний розмір 4 см \times 4 см.

Загальний алгоритм для вимірювання ККЗ краплі на горизонтальній площині

1. Налаштування системи вимірювання контактного кута

Виберіть місце розташування системи вимірювання контактного кута таким чином, щоб вона не піддавалася впливу

- вібрації;
- інтенсивних потоків повітря (наприклад, спричинених кондиціонером);
- інтенсивного світла ззовні (наприклад, вікна, яскраве освітлення).

Вирівняйте систему вимірювання контактного кута по горизонталі.

2. Умови випробування

Випробування проводять за температури (23 ± 2) °C і відносної вологості (50 ± 5) % (див. ISO 3270) та переконайтеся, що всі випробувальні середовища мають таку температуру.

3. Підготовка випробувальних панелей

Якщо немає інших вимог, витримайте випробувальні панелі за температури (23 ± 2) °C і відносної вологості (50 ± 5) % щонайменше 16 годин перед випробуванням. Проведіть випробування відразу після кондиціонування.

ПРИМІТКА Інші параметри кондиціонування можуть бути необхідними, якщо поверхня випробувального зразка змінює свій хімічний стан при відносній вологості 50 %.

Процедура вимірювання

1. Загальні відомості

Помістіть бажано плоский зразок поверхні, яку потрібно виміряти, на утримувач зразка. Відрегулюйте тримач зразка таким чином, щоб поверхня зразка знаходилася в нижній половині зображення і була вирівняна по горизонталі.

Нахиліть камеру ззаду вперед, щоб побачити точку контакту. Кут нахилу камери повинен бути в межах від 0° до 4°.

Нахил дозволяє краще бачити відображення краплі і легше визначати базову лінію.

Заповніть систему дозування обраною рідиною. Зверніть увагу на заповнення без забруднень і бульбашок.

Налаштуйте зображення, яке є достатнім за яскравістю та контрастністю (враховуйте технічні характеристики, надані виробником).

ПРИМІТКА Доцільно перевіряти режими роботи оптичних компонентів за допомогою двовимірних зображень крапель. Такі еталонні зображення зазвичай доступні у виробників приладів.

Підведіть голку до верхнього краю зображення і сфокусуйте його. Встановіть зум приладу для вимірювання контактного кута таким чином, щоб ширина контуру краплі займала дві третини ширини зображення.

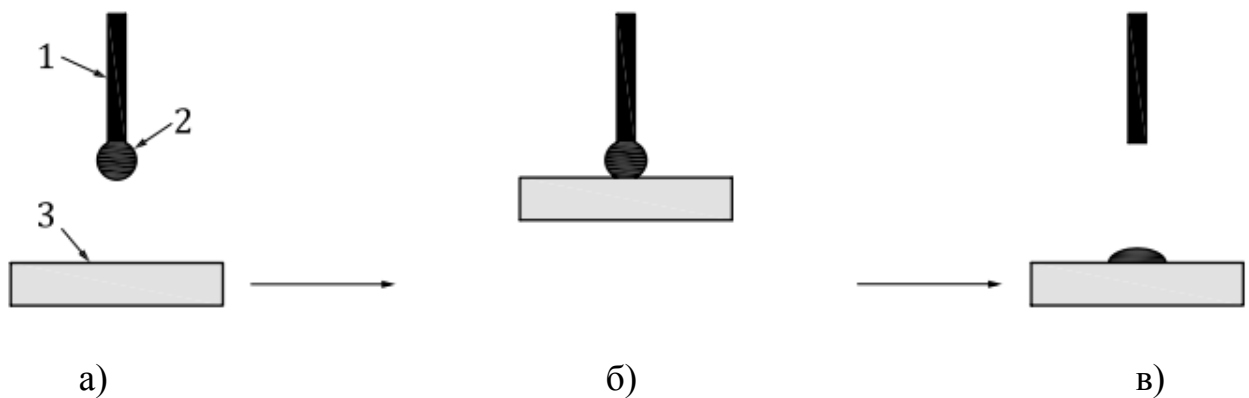
До і під час вимірювання не повинно відбуватися взаємного перетворення матеріалів між досліджуваною рідиною і поверхнею.

Статичний метод

Розташуйте дозуючу голку приблизно на висоті від 3 мм до 6 мм над поверхнею досліджуваного зразка. Дозуйте краплю так, щоб об'єм краплі становив від 2 мкл до 6 мкл, залежно від обраної рідини (для діюдометану від 1 мкл до 3 мкл).

Нанесіть одну краплю досліджуваної рідини на поверхню (рис. 8).

ПРИМІТКА 1 Контакт між краплею і твердою поверхнею може бути досягнутий за допомогою голки або за допомогою столика для зразків.



1 канюля; 2 досліджувана рідина; 3 поверхня досліджуваного зразка

Рисунок 1.8 - Процес утворення краплі опусканням дозатора або підняттям столика: а) - крапля на кінчику дозатора; б) - перенесення краплі; в) крапля на досліджуваній поверхні

Вирівняйте базову лінію так, щоб вона проходила через трифазні точки краплі.

Почніть вимірювання контактного кута протягом 5 с після закінчення дозування.

Статичний метод слід використовувати тільки тоді, коли досліджувані рідини не змінюють поверхню досліджуваного зразка.

ПРИМІТКА 2 На поверхнях з низькою енергією можливе неповне відривання краплі від голки.

Динамічний метод (прогресуючий кут контакту)

Виберіть відстань між дозуючою голкою і поверхнею таким чином, щоб вплив на очікуваний контур краплі був якомога меншим.

ПРИМІТКА 1 Як перший орієнтир для відстані між голкою і поверхнею зразка можна використовувати полуторний діаметр голки.

Особливо для малих кутів контакту, мінімізуйте підтягування рідини на голку, якщо необхідно, використовуючи погано змочуваний матеріал голки.

Вибирайте якомога меншу швидкість дозування, щоб кут контакту краплі був якомога ближчим до кута контакту термодинамічної рівноваги.

ПРИМІТКА 2 Типові швидкості дозування знаходяться в діапазоні 10 мкл/хв.

ПРИМІТКА 3 Зазвичай вимірювання починають тільки після дозування мінімального об'єму 3 мкл.

ПРИМІТКА 4 Через обмежену площу зображення динамічний метод не є ідеальним для вимірювання кутів контакту нижче 10° . Для таких випадків можна використовувати метод з утримуваною бульбашкою.

Вирівняйте базову лінію так, щоб вона проходила через трифазні точки краплі.

Почніть вимірювання кута контакту відразу після дозування мінімального об'єму. Записуйте значення вимірювань як функцію часу. На першому етапі слід спостерігати за процесом розтікання краплі, щоб потім визначити час, в який вимірюється кут контакту після того, як крапля осяде.

ПРИМІТКА 5 У порівнянні з методом вимірювання статичного контактного кута, при вимірюванні динамічного контактного кута часто в меншій мірі відбуваються заважаючі перетворення матеріалу.

Визначення контактного кута

Визначте кут контакту за допомогою того чисельного методу, який найкраще описує контур краплі. Потім кут контакту визначається відповідно до процедури (див. ISO 19403-1:2022, 3.1.9).

Залежно від того, як окремі краплі рідини поведуться на різних твердих поверхнях, повинні використовуватися різні методи визначення кута контакту [наприклад, рівняння кола для кутів контакту нижче 20° , рівняння конічного перерізу для кутів контакту між 20° і 110° , поліноміальне рівняння або рівняння Юнга-Лапласа для кутів контакту вище 110° (див. примітки в Додатку А)]. Для динамічного методу слід враховувати рекомендації, надані

виробником; як правило, поліноміальний метод є кращим через асиметричну природу падіння.

Для отримання достатньої інформації про однорідність зразка необхідно проводити вимірювання мінімум в трьох різних точках на зразку, щоб отримати достатню інформацію про однорідність зразка. Попередньо змочені місця не повинні використовуватися. Спотворення показань, які можуть бути спричинені пилом, забрудненнями тощо, не повинні включатися в розрахунок середнього значення.

Повторіть вимірювання принаймні ще з однією рідиною, яка була обрана відповідно до критеріїв.

Загальні відомості визначення ККЗ

Значення контактного кута для кожної рідини розраховується як середнє арифметичне значення виміряних значень. Рекомендується використовувати динамічний вдосконалений контактний кут або нещодавно вдосконалений контактний кут як чітко визначені контактні кути. У будь-якому випадку, кути контакту, що використовуються для розрахунку поверхневої вільної енергії, повинні бути вказані у звіті про розрахунок поверхневої вільної енергії.

Для визначення поверхневої вільної енергії стандартне відхилення для статичного методу не повинно перевищувати 3° , а для динамічного методу не повинно перевищувати 5° .

Якщо стандартне відхилення для динамічного методу перевищує 5° , необхідно перевірити окремі значення вимірювань. Для підвищення надійності можна розрахувати середнє значення для менших періодів.

Висновки до 1 розділу

Завдяки своїй універсальності та специфічним властивостям, гідрофобні покриття можуть суттєво покращити експлуатаційні характеристики поверхонь, забезпечуючи захист від води, корозії, забруднень і льодоутворення.

Водовідштовхувальна здатність, яка кількісно визначається крайовим кутом змочування (ККЗ), є основним показником ефективності гідрофобного покриття. ККЗ дозволяє оцінювати ступінь змочування поверхні, а також її функціональні властивості, такі як легкість очищення, стійкість до хімічних і фізичних впливів.

Використання сучасних інструментів, таких як автоматизовані оптичні тензіометри, дозволяє знизити похибку вимірювань і покращити розуміння впливу поверхневих властивостей на функціональність покриття. Особлива увага приділяється динамічним кутах змочування (натікання та відтікання) і їх гістерезису, що забезпечує більш комплексну характеристику поверхневих властивостей.

Вивчення ККЗ є критично важливим для оцінки однорідності, довговічності та стабільності гідрофобних покриттів. Результати досліджень дозволяють розробляти нові склади покриттів із покращеними характеристиками, такими як надгідрофобність, самоочищення та стійкість до впливу зовнішніх факторів.

Подальші дослідження в цій галузі спрямовані на вдосконалення методів вимірювання, адаптацію до нових типів поверхонь і створення багатофункціональних гідрофобних покриттів. Це відкриває перспективи для більш широкого застосування таких матеріалів у різних сферах промисловості та технологій.

Отже, на основі проведеного аналізу можна зробити висновок, що з метою дослідження водовідштовхувальних властивостей покриття скляних

поверхонь найбільш повну інформацію можна отримати шляхом вимірювання ККЗ натікання та відтікання за допомогою дозатора з голкою. Даний метод дозволяє отримати гістерезис ККЗ, що значно підвищує точність отриманих значень.

Проте, у більшості існуючі прилади мають високу вартість, а процедура визначення крайового кута змочування потребує строгих лабораторних умов. Також, в яких би не “ідеальних” умовах було утворено краплю через неоднорідність поверхні може змінюватися значення ККЗ вздовжу лінії трифазного контакту. Тому є потреба в удосконаленні методу вимірювання ККЗ, а також у розробленні приладу, що дозволяє підвищити точність отриманих результатів.

Виходячи із здійсненого аналізу можна сформулювати **постановку задач для дослідження**, що полягає в наступному.

- Дослідження методів визначення крайового кута змочування (ККЗ) та пошук шляхів удосконалення існуючих методів, зокрема таких, щоб враховували неоднорідність поверхні.

- Розроблення структурної схеми удосконаленого приладу для вимірювання ККЗ із врахуванням особливостей поверхні та мінімізацією похибок.

- Розроблення алгоритму обробки зображень для автоматизації процесу та зменшення похибок.

- Здійснення калібрування оптичної системи для точного визначення коефіцієнтів перетворення та врахування технологічних похибок.

2. РОЗРОБЛЕННЯ СТРУКТУРНОЇ СХЕМИ ПРИЛАДУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ

2.1. Методи комп'ютерного опрацювання і аналізу форми краплі

Для комп'ютерного аналізу форми краплі використовуються математичні моделі, які описують оптично визначену форму. У загальному випадку є розроблене програмне забезпечення, що пропонує для цього різні методи з різними сферами застосування та діапазонами достовірності.

Принцип роботи найпростіших гоніометрів, що були розроблені для вимірювання контактних кутів, полягає в наступному: за допомогою масштабованого обертового диска вручну вирівнювали дотичну до форми краплі. У сучасних приладах оптична оцінка виконується за допомогою камери та програмного забезпечення, що, з одного боку, є великим кроком до високої роздільної здатності та відтворюваності, а з іншого боку вимагає від користувача більше знань.

Перед проведенням аналізу форми краплі необхідно вибрати тип краплі в програмному забезпеченні. Тип краплі описує розташування зразка та краплі на зображенні. Таким чином, вибір типу неминуче залежить від використовуваної вимірювальної установки [8].

Метод лежачої краплі є стандартною схемою для вимірювання контактного кута. Крапля, що лежить на твердій поверхні, утворює характерний контактний кут з поверхнею в точці трифазного контакту (рис. 2.1, а).

З високоенергетичними поверхнями користувач стикається з проблемою, що з кожною рідиною утворюється дуже малий кут контакту, який важко виміряти. Також може статися так, що зразок можна виміряти лише тоді, коли він занурений у рідину – наприклад, м'які контактні лінзи. У таких випадках метод підтиснутої бульбашки є класичним методом: замість

краплі бульбашка повітря розміщується під твердим взірцем, оточеним рідкою фазою.

Кут, виміряний у формі бульбашки, ще не є контактним кутом між твердою речовиною та рідиною, який ми шукаємо. Це є результатом різниці між 180° і кутом бульбашки. Здебільшого програми виконують цей розрахунок автоматично (рис. 2.1, б).

Метод висячої краплі не використовується для вимірювання контактного кута. У цій установці крапля (якомога більша) звисає з голки. Якщо відомий масштаб зображення, то форму висячої краплі можна використовувати для розрахунку поверхневого натягу рідини (рис. 2.1, в).

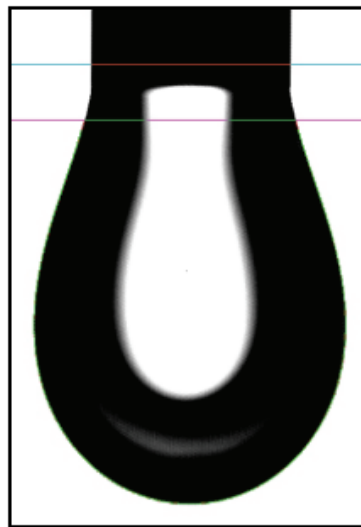
В більшості програми аналізу форми краплі визначають кут контакту в два етапи. На першому етапі зображення краплі піддається аналізу рівня сірого. Результатом є оптично визначена контурна лінія навколо фазової межі на зображенні краплі. На другому етапі цей контур краплі описується математично. Кут контакту отримують з кута між цією функцією контуру краплі і поверхнею зразка, на якому є зображення проекції краплі, називається базовою лінією (рис. 2.2).

Математичний опис базової лінії залежить від її форми: прямолінійне рівняння для плоскої поверхні, функція дуги для округлих базових ліній.



а)

б)



в)

- а - метод лежачої краплі;
- б - метод підтиснутої бульбашки;
- в - метод висячої краплі

Рисунок 2.1 - Методи визначення поверхневих властивостей рідин на основі аналізу профілів осесиметричних крапель

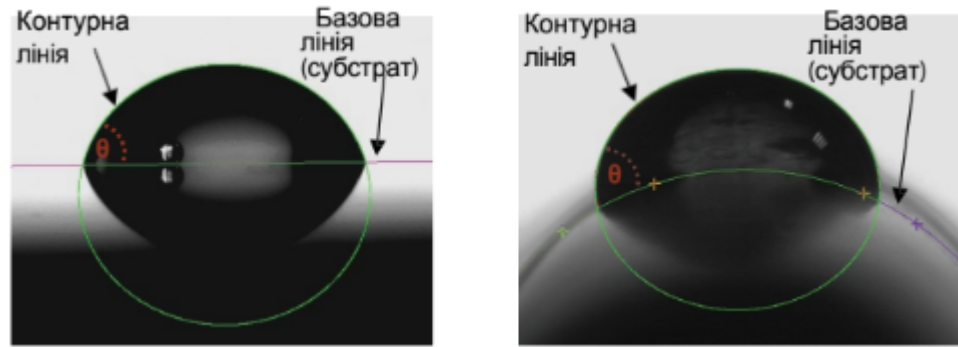


Рисунок 2.2 - Аналіз контуру на плоскій та криволінійній поверхні зразка

Для аналізу форми краплі розроблено декілька моделей. Контур краплі - це крива лінія, для математичного опису якої в програмах аналізу форми краплі реалізовано кілька моделей [8, 9].

Чим більше реальний контур відповідає вимогам моделі, тим більше модель підходить для аналізу контуру. З цієї причини програми показують як оптично визначені, так і розраховані лінії контуру. Збіг цих двох ліній є важливим критерієм якості аналізу контуру.

У методі кола передбачається, що форма краплі є у вигляді дуги кола. Ця вимога в значній мірі виконується лише при дуже малих кутах контакту і об'ємах краплі (рис. 2.3).

Різновидом цього методу є метод висоти-ширини, в якому визначаються висота і ширина прямокутника, що охоплює дугу.

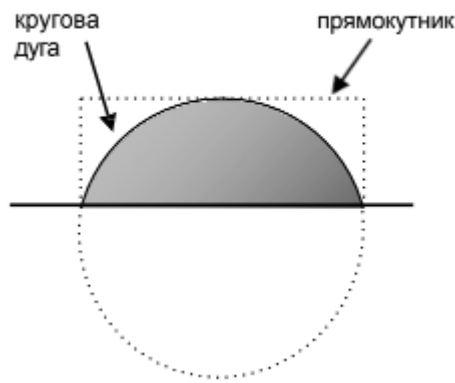


Рисунок 2.3 - Метод кола та метод висоти і ширини
(форма краплі у вигляді дуги)

Недоліком методу висоти-ширини є те, що замість усього контуру використовується лише кілька пікселів у точці перегину та з обох боків.

Тому вимірювання в цих місцях більш чутливі до перешкод.

У методі кінчного перерізу припускається еліптична форма краплі. Метод кінчного перерізу або метод дотичних підбирає загальне рівняння кінчного перерізу до форми краплі. Кут контакту визначається як кут між базовою лінією і дотичною до кривої кінчного перерізу в точці трифазного контакту.

Поліноміальний метод. Метод полінома або метод дотичних 2 оцінює лише область контакту фаз. В основному немає геометричних вимог до форми контуру: поліном адаптується до будь-яку кривої, яка може описати точку трифазного контакту [11].

Метод Юнга-Лапласа особливо підходить для симетричних форм крапель, на які не впливають перешкоди, такі як нахил зразка або контакт з голкою через яку формується крапля.

Метод Юнга-Лапласа враховує характерну форму краплі під впливом сили тяжіння за допомогою складного методу ітерацій. Він також

використовується для визначення поверхневого натягу за формою підвішеної краплі (див. вище).

Є декілька критеріїв, що повинні допомогти у виборі відповідної моделі для припасування контуру до конкретної краплі.

При малих кутах контакту, особливо в поєднанні з невеликими об'ємами, контур може бути добре описаний у вигляді дуги. Для нижнього діапазону вимірювання до 10° метод кола забезпечує найточніші результати. Приблизно від 20° контур набуває все більш і більш еліптичної форми, від якої він остаточно відходить при великих кутах контакту.

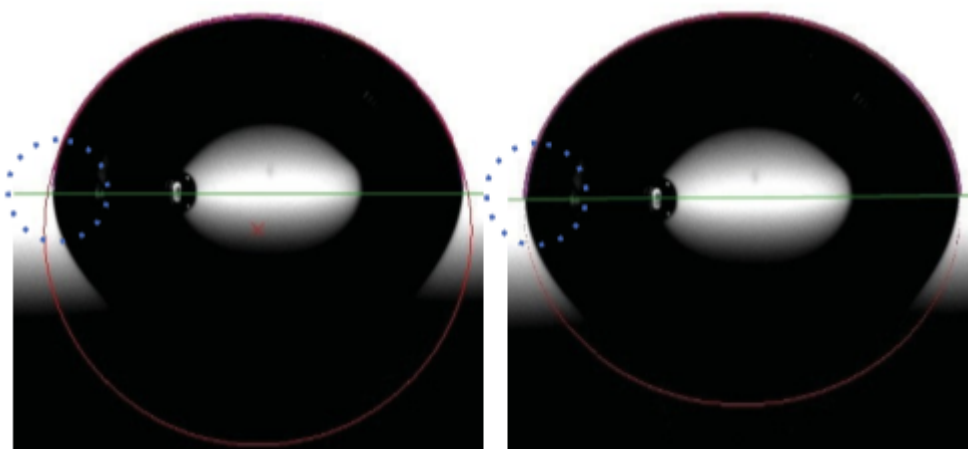


Рисунок 2.4 - Метод кола (а) та метод конічного перерізу для визначення форми краплі

Для одного і того ж контуру краплі кут контакту, виміряний зліва, приблизно на 6° менший, що видно з рисунку 2.4.

Відповідно, методи кола або висоти-ширини слід використовувати лише для кутів до 20° , а метод конічного перерізу - лише для кутів близько 100° .

Поліноміальний метод і метод Юнга-Лапласа можна використовувати в усьому діапазоні вимірювань понад 100° .

При вимірюванні з використанням методу спійманої бульбашки кут між повітряною бульбашкою і твердим тілом, як правило, дуже великий. З цієї причини тільки поліноміальний метод і метод Юнга-Лапласа можуть бути застосовані для цього методу.

З більшими краплями також спостерігається більше відхилення контуру краплі від круглої або еліптичної форми. Власна вага призводить до помітного сплюснення краплі. Наприклад, цей вплив особливо помітний для досліджуваної рідини діюдометану, в якій низький поверхневий натяг поєднується з високою густиною. Для рідин з такими властивостями підходить поліноміальний метод або метод Юнга-Лапласа слід використовувати для крапель об'ємом більше 3 мкл.

Ще один критерій, що впливає на вибір методу вимірювання, пов'язаний не з формою краплі, а з методом утворення краплі: при вимірюваннях з використанням кутів нахилу або спаду об'єм осаду безперервно змінюється; кінчик голки також знаходиться всередині краплі. Це означає, що можуть бути використані лише методи, які в значній мірі нечутливі до контакту між краплею і голкою - два методи дотичних, кінцевого перерізу і полінома.

У кожному випадку слід подбати про те, щоб спотворення форми краплі при контакті з голкою не поширювалося на точку трифазного контакту.

Ось чому для вимірювань з кутами натікання і відтікання рекомендується використовувати більші об'єми крапель, ніж для статичних крапель. Також на вибір методу впливає форма краплі - симетрична чи асиметрична крапля.

Вимірювання контактного кута часто використовують для дослідження однорідності зразка. Якщо поверхня зразка неоднорідна, то часто відрізняються не тільки кути контакту різних крапель. Окремі краплі також можуть бути деформовані, так що кути контакту з лівого і правого боку відрізняються. Те ж саме стосується вимірювань на нахиленій поверхні, на якій краплі деформуються під дією нахилу.

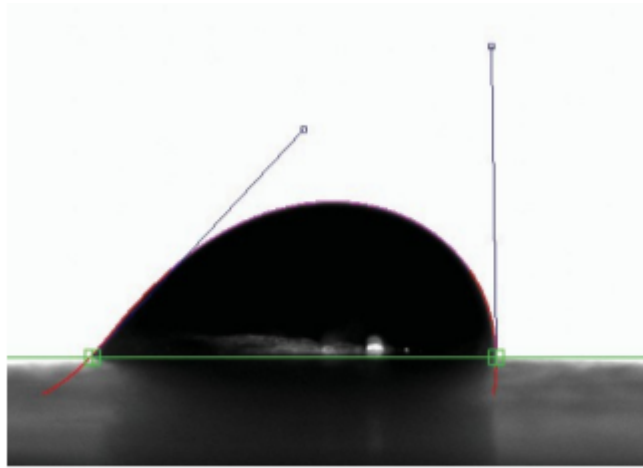


Рисунок 2.5 - Поліноміальна апроксимація контуру краплі при вимірюванні з використанням нахиленої площини

Метод кола і метод Юнга-Лапласа не можуть бути використані для таких крапель: вони дають єдиний кут контакту, який є або неточним, або взагалі непридатним для асиметричних крапель. У таких випадках можна використовувати лише два методи дотичних, оскільки вони можуть виявити різницю між лівим і правим кутами контакту. Для дуже асиметричних крапель тільки метод поліномів дає надійні значення.

Досі можна було припустити, що поліноміальний метод можна використовувати для крапель будь-якої форми і розміру, а також для динамічних крапель, так чому ж не завжди використовувати цей метод? Відповідь полягає в тому, що хоча поліноміальна підгонка може аналізувати будь-яку уявну форму кривої в області контакту, вона також реагує на перешкоди більш чутливо, ніж інші методи. Якщо зображення краплі не є бездоганним, то іноді можна спостерігати "вертикальне перевертання" дотичних - вимірний кут не має ніякого відношення до фактичного значення.

Поліноміальний метод вимагає чистого, висококонтрастного зображення форми краплі в більшій мірі, ніж інші методи.

Модель Юнга-Лапласа є моделлю вибору за наявності симетричного, вільного від збурень контуру краплі, але при цьому процес розрахунку є складнішим і довшим для цієї моделі. Симетрична крапля математично точно

описується моделлю Юнга-Лапласа, тому можна очікувати найкращого узгодження між теоретично та оптично визначеними контурами. Ще однією перевагою є те, що якщо відомий масштаб зображення, можна визначити реальні розміри краплі об'єм і змочену площу.

У підсумку можна зробити висновок, що не існує універсальної моделі для аналізу форми краплі для всіх форм і розмірів крапель. Об'єм краплі і величина контактного кута, метод утворення краплі і її симетрія краплі є важливими критеріями для вибору відповідного методу опрацювання зображення. У таблиці Б.1 (додаток Б) наведено огляд рекомендацій щодо вибору методу в залежності від критеріїв.

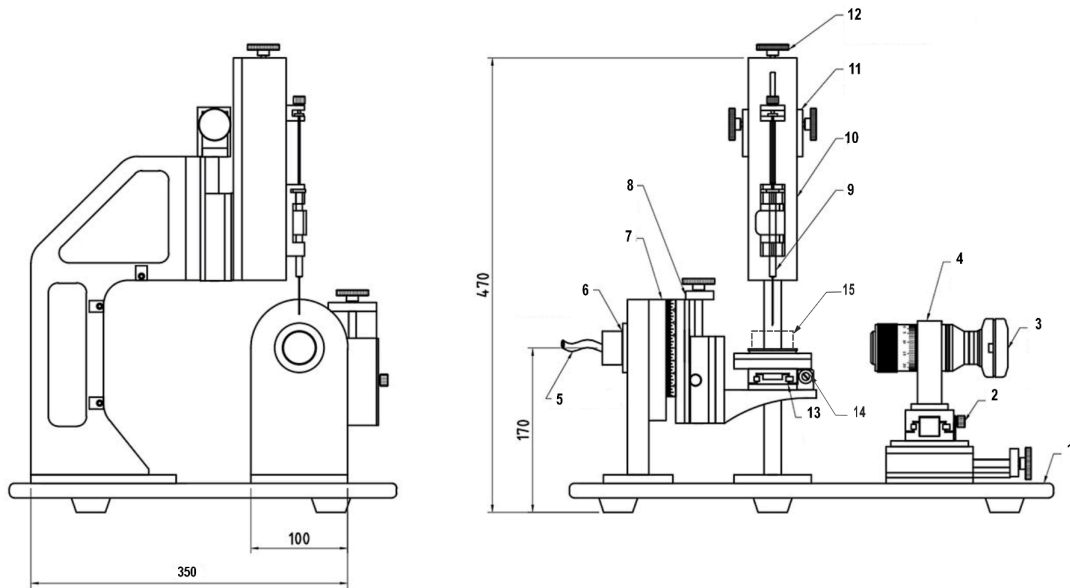
2.2 Удосконалена структурна схема приладу для визначення ККЗ і методика проведення вимірювань

У додатку В подано загальні вигляди сучасних приладів для вимірювання крайового кута змочування.

Проведений аналіз методів та приладів для вимірювання контактного кута виявив такі недоліки у методі лежачої краплі:

- на отриманих експериментально зображеннях лежачої краплі чітко проглядається контур краплі, але область трифазного контакту рідина - тверде тіло - повітря є нечіткою, що значно впливає на визначення контактного кута;
- профіль краплі досліджують тільки з одного боку, але враховуючи, що будь яка реальна поверхня не є однорідною, а також процес формування краплі не забезпечує утворення ідеальної краплі.

Отже пропонується удосконалена структурна схема, в якій вирішуються вказані недоліки (МР.МТТм-25.00.00.002).



1 - масивна основа, 2 - ручка для фіксування стійки для камери, 3 - камера із збільшуваними лінзами, 4 - рухома стійка-тримач для камери з ручним керуванням в горизонтальній площині, 5 - вхід для джерела живлення, 6 - блок живлення, 7 - інклінометр для вирівнювання нахилу ($\pm 90^\circ$), 8 - рухома по вертикалі стійка для взірця, 9 - шприц-дозатор рідини, 10 - корпус шприца, 11 - рухома по вертикалі стійка для шприца, 12 - регулятор дозування, 13 - джерело світла для підсвічування краплі, 14 - ручка для повороту основи із взірцем, 15 - екран для затримання зовнішнього світла

Рисунок 2.6 - Структурна схема удосконаленого приладу для вимірювання крайового кута змочування

Методика отримання зображень краплі за допомогою розробленого приладу полягає в наступному.

1. Необхідно підготувати очищену воду для досліджень, а також необхідну кількість вірців скляних поверхонь (розміром від 5см×5см до 10см×10см) з нанесеним досліджуваним водовідштовхувальним покриттям.

2. Камеру 3 під'єднати до комп'ютера.

3. Набрати у шприц-дозатор 9 необхідну кількість води.

4. Розмістити на столику досліджуваний вірець скляної поверхні з нанесеним покриттям.

5. Ввімкнути камеру 3, розсіяне неяске LED підсвічування краплі знизу 13.

6. Опустити шприц-дозатор максимально близько до поверхні скляної пластини. За його допомогою витиснути необхідну кількість води на досліджувану поверхню з метою формування краплі. Підняти шприц на початкову висоту

7. Відрегулювати взаємне розміщення камери, вірця із нанесеною краплею та освітлювача за допомогою рухомої стійки-тримача для камери з ручним керуванням 4, регулятора вирівнювання кута нахилу столика із вірцем 7, рухомої по вертикалі стійки для вірця 8. Зафіксувати камеру ручкою для фіксування стійки камери 2.

8. Дати стабілізуватись краплі. Завдяки тому, що вся установка розміщена на масивній основі 1, що дозволяє уникнути небажаних вібрацій, процес стабілізації триває ~ 1 хв.

9. Сфокусувати об'єктив камери на профілю краплі та отримати декілька зображень краплі (3 - 5).

10. За допомогою ручки повороту основи із вірцем 14 повернути краплю приблизно на 60°. Повторити п.п. 8-9.

11. Ще раз за допомогою ручки повороту основи із вірцем 14

повернути краплю приблизно на 60° . Повторити п.п. 8-9.

12. Замінити досліджуваний зріз і повторити п.п. 4 - 11 для іншого зріза покриття.

13. Після закінчення проведення експериментів необхідно очистити зріз скляних поверхонь, а також витиснути всю воду із дозатора, вимкнути освітлювачі і камеру.

2.3 Методика визначення ККЗ розробленим приладом

У загальному методика визначення ККЗ зображена на рис. 2.7.

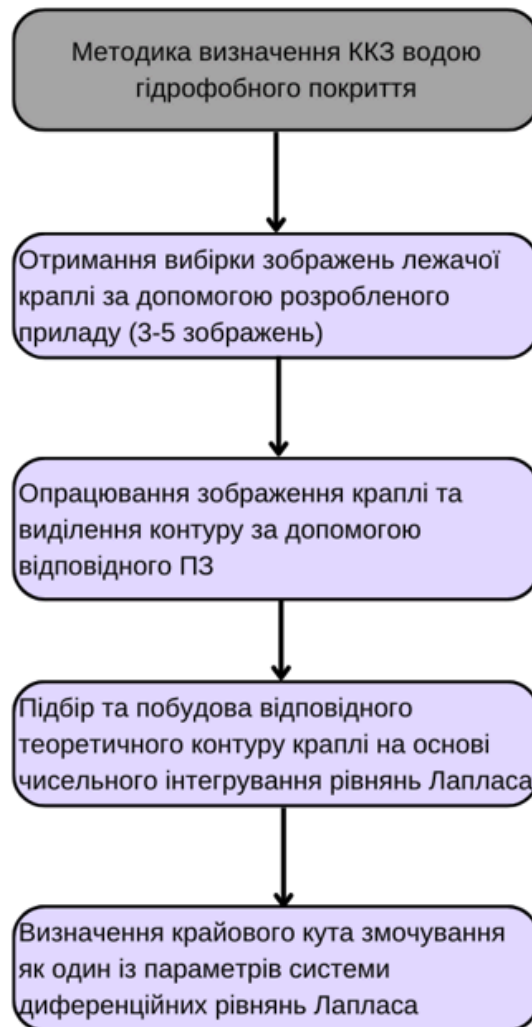


Рисунок 2.7 - Загальна методика визначення ККЗ водою водовідштовхувального покриття

Процедура отримання вибірки зображень профілів лежачої краплі описана в п.п. 2.2.

Алгоритм опрацювання зображення та виділення контуру полягає в наступному.

Для отримання цифрового зображення краплі використовується цифрова камера-мікроскоп. Таке зображення має ряд переваг: можливість обробки на комп'ютері, висока точність вимірювання геометричних параметрів краплі, автоматизація процесу отримання та аналізу зображення, зручність архівування та збереження даних.

Процес виділення точок контуру краплі передбачає обробку координат точок ітераційним методом з метою підбору відповідного теоретичного контуру. Зображення краплі з роздільною здатністю 1200×1600 пікселів представляє собою матрицю з 1200 рядків і 1600 стовпців, де кожен елемент відповідає певному пікселю та містить три компоненти інтенсивності основних кольорів – червоного (R), зеленого (G) і синього (B). Значення інтенсивності кожної компоненти варіюється від 0 до 255 [12].

Методика обробки отриманих зображень включає кілька етапів:

- переведення кольорового зображення (RGB) в градації сірого та підвищення контрасту;
- фільтрацію для усунення шумів;
- виділення контуру краплі та бінаризацію зображення;
- визначення початкової точки для покрокового виділення всіх точок контуру меніска;
- згладжування контуру;
- отримання та збереження безрозмірних координат контуру у вигляді таблиці для подальшої роботи з ними.

Побудова відповідного теоретичного контуру краплі на основі рівнянь Лапласа

На основі рівнянь рівняння капілярності Лапласа та геометричних особливостей профілю система диференціальних рівнянь для опису профілю краплі така [12]:

$$\begin{aligned}d\varphi/ds &= 2b + \Delta\rho gz/\sigma - \sin\varphi/x; \\dx/ds &= \cos\varphi; \\dz/ds &= \sin\varphi; \\x(0) = z(0) = \varphi(0) &= 0,\end{aligned}\tag{2.1}$$

де x, z – координати точки профілю краплі; φ – кут між дотичною до точки профілю і віссю абсцис; s – довжина дуги. Кут φ в точці трифазного контакту для лежачої краплі рівний ККЗ θ (рис. 2.8).

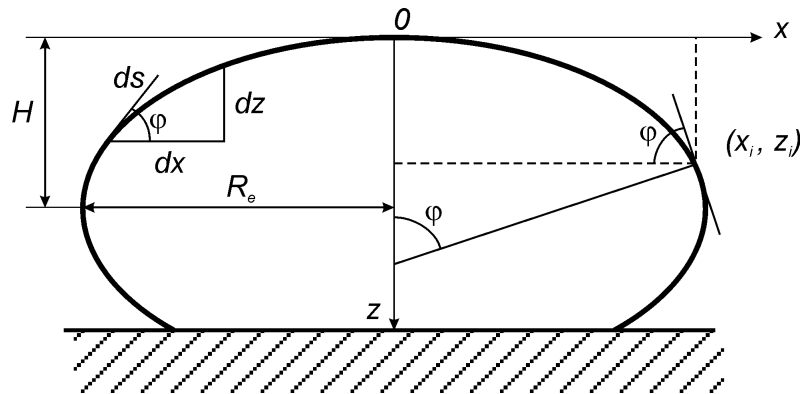


Рисунок 2.8 – Профіль лежачої краплі із основними параметрами

Система диференціальних рівнянь (2.1) є математичною моделлю профілю лежачої краплі.

За допомогою чисельного інтегрування цих диференціальних рівнянь отримують множину теоретичних контурів, в залежності від початкових умов [12].

Вимірювання ККЗ методом лежачої краплі пропонується здійснювати таким чином.

Для зручності початок координат отриманого зображення розташований в омбілічній точці краплі і напрям осі z направлений до основи краплі, оскільки така система координат використовується при подальшому підборі теоретичного контуру лежачої краплі на основі диференціальних рівнянь капілярності [12].

На останньому етапі пропонується апроксимувати частину контуру краплі. Наприклад, доцільно брати половину контуру – від омбілічної точки до точки трифазного контакту для крапель рідин, що змочують поверхню ($\theta < 90^\circ$), або тільки частину, що наближається до точки трифазного контакту для крапель рідин, що не змочують поверхню ($\theta \geq 90^\circ$). Для апроксимації функції $z = f(x)$ пропонується брати поліном 3-5 порядків, оскільки поліноми вищих порядків дають деяке “коливання” функції відносно реального контуру.

Оскільки у системі диференціальних рівнянь при всіх вхідних відомих параметрах (прискорення вільного падіння, поверхневий натяг) невідомим є тільки значення кута φ , який в точці трифазного контакту рівний ККЗ. Враховуючи, що похідна функції в точці є тангенсом кута нахилу дотичної в цій точці до осі абсцис $dz/dx = \tan \varphi$, можна обчислити кут нахилу дотичної до контуру в точці контакту.

Одним із найточніших методів апроксимації точок контуру в області трифазного контакту є метод поліномів. Пропонується брати поліноми 3-5 степенів.

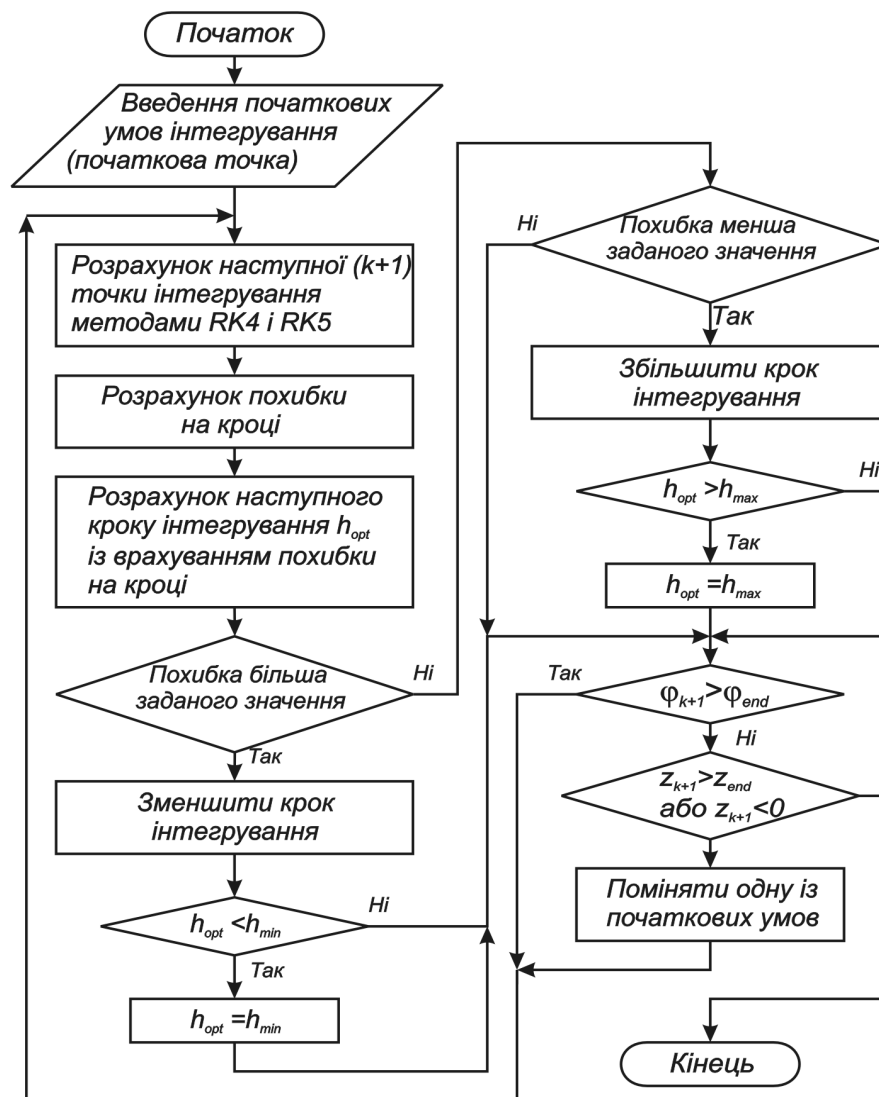
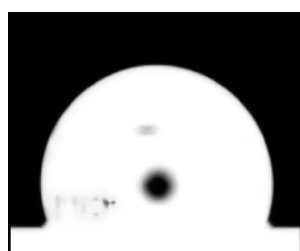
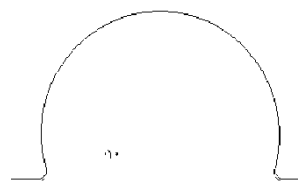


Рисунок 2.9 - Алгоритм чисельного інтегрування для теоретичного моделювання контуру лежачої краплі



а)



б)

Рисунок 2.10 – Отримане зображення краплі (а) та виділений контур краплі (б)

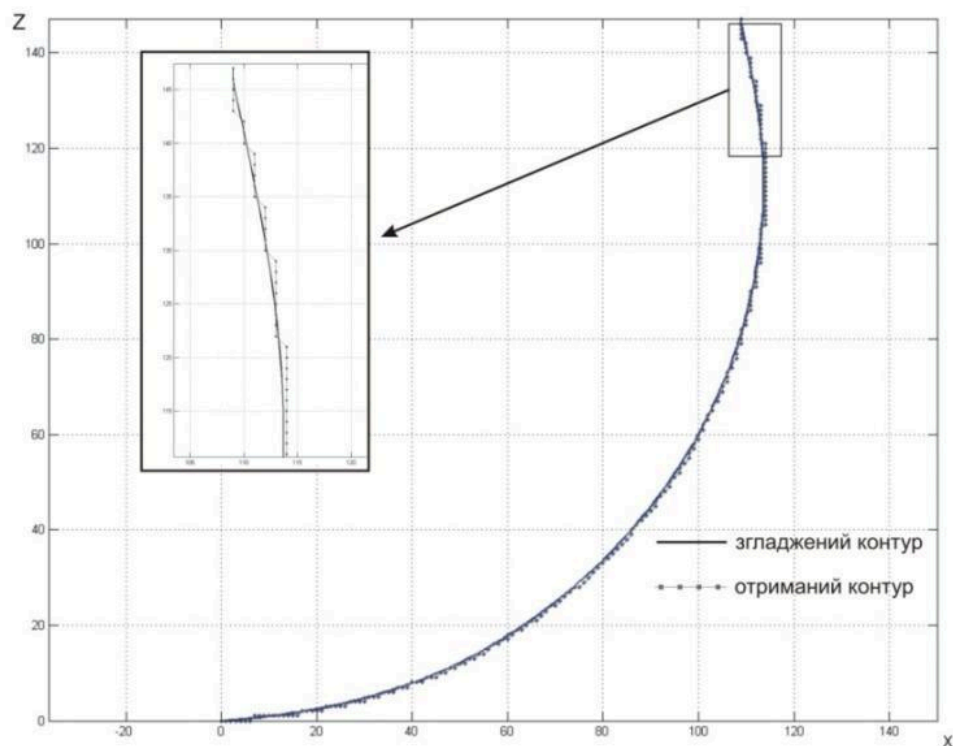


Рисунок 2.11 – Опрацьований за допомогою ПЗ MatLAB контур краплі в системі координат

Були проведені дослідження з визначення ККЗ методом апроксимації поліномами із теоретично побудованими контурами та експериментальними контурами лежачих крапель з наперед відомими значеннями ККЗ, результати яких занесені в табл. 2.1. У першому випадку побудований за допомогою чисельного інтегрування системи (2.1) контур із відомим значенням ККЗ опрацьовувався за допомогою згладжування і апроксимації поліномами різних степенів від 1 до 6. Значення розрахованих ККЗ і відносні відхилення для кожного із поліномів занесені в табл. 2.1.

Також були опрацьовані експериментальні зображення із наперед відомим значенням ККЗ, виміряним гоніометром.

Таблиця 2.1 – Розраховані ККЗ методом апроксимації частини контуру лежачої краплі

Порядок полінома виду $\Sigma p_i x^i + p_0$	Теоретичні контури з відомим значенням ККЗ θ				Експериментальні контури		Середнє значення відносних відхилень, %	
	$\theta=60^\circ$	$\theta=90^\circ$	$\theta=100^\circ$	$\theta=120^\circ$	$\theta=110^\circ$	$\theta=132^\circ$	від теор. контуру	від експер. контуру
1	56,83°	86,83°	95,7°	117,6	105,1°	127°	3,82	4,12
2	59,41°	87,18°	118,7°	121,2°	106,5°	128,9°	5,95	2,77
3	59,64°	87,98°	99,5°	119,5°	107,6°	129,1°	0,94	2,19
4	59,61°	88,41°	113,2°	119,7°	105,7°	129,5°	3,97	2,90
5	59,56°	88,7°	100,1°	119,5°	108,5°	129,7°	0,67	1,55
6	59,51°	88,64°	100,1°	119,5°	108,4°	130,3°	0,71	1,37

Висновки до розділу 2

У другому розділі розглянуто основні методи аналізу форми краплі, включаючи методи лежачої краплі, підтиснутої бульбашки, висячої краплі та різні математичні моделі для опису контуру краплі. Визначено, що вибір методу залежить від таких параметрів, як кут контакту, об'єм краплі, симетрія форми та тип вимірювань.

Показано, що кожна математична модель має свої переваги та обмеження. Наприклад:

- метод кола підходить для малих кутів контакту ($<20^\circ$).
- метод конічного перерізу – для кутів близько 100° .
- поліноміальний метод та метод Юнга-Лапласа можуть застосовуватися для широкого діапазону вимірювань, але мають свої вимоги до якості зображення.

Для асиметричних крапель рекомендовано використовувати поліноміальний метод, оскільки інші підходи дають значні похибки.

Запропоновано удосконалену структурну схему, яка вирішує таку проблему традиційного методу лежачої краплі, як нечіткість області трифазного контакту.

Удосконалений прилад включає регульовані стійки для точного налаштування камери і вірця, інклінометр для вирівнювання кута нахилу, освітлювач краплі, що розташований знизу скляного вірця з нанесеним покриттям та краплею на ньому, а також для зменшення впливу зовнішнього світла на зображення краплі вірець скляної поверхні розміщують всередині затемнюючої камери.

Розроблено методику проведення вимірювань.

Деталізовано етапи підготовки, отримання зображень краплі та їх аналізу, зокрема використання цифрових камер для автоматизації вимірювань та підвищення їх точності.

Алгоритм обробки зображень включає переведення зображення до градацій сірого, фільтрацію шумів, виділення контуру краплі та побудову відповідного теоретичного контуру за рівняннями Лапласа.

Наведено практичні рекомендації при проведенні досліджень. Для отримання максимально точних результатів необхідно враховувати неоднорідність зразка, об'єм краплі та можливі спотворення форми через взаємодію з голкою. Також важливо забезпечити стабільні умови проведення експерименту для мінімізації похибок.

3 ОЦІНКА МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ І ЗАСОБУ ВИМІРЮВАННЯ КРАЙОВОГО КУТА ЗМОЧУВАННЯ

3.1 Аналіз метрологічних характеристик результатів вимірювання поверхневих властивостей методом лежачої краплі

При оцінюванні точності та достовірності будь-якого вимірювання виникає похибка результатів, що свідчить про відсутність єдиного (істинного) значення фізичної величини. Натомість існує нескінченна кількість значень, розподілених навколо отриманого результату, які відповідають спостереженням і наявним даним. Ці значення можуть бути пов'язані з вимірюваною величиною з різним ступенем упевненості.

У цьому методі точність вимірювань визначається для кожного вихідного інформативного параметра окремо. Вихідний параметр представляється як функція кількох вхідних параметрів. Вхідні параметри включають не лише характеристики вимірюваної величини, а й параметри вимірювальної схеми, особливості елементів приладу, а також вплив зовнішніх факторів. Таким чином, вихідний параметр можна записати в узагальненій формі [18]:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (3.1)$$

де n — кількість вхідних параметрів, які впливають на значення вихідного параметра.

Абсолютна похибка вихідного параметру обчислюється таким чином:

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (3.2)$$

де $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ - коефіцієнт чутливості, що показує як оцінка вихідної величини змінюється із зміною оцінок вхідних величин і розраховується як

часткові похідні вихідної величини по кожній із вхідних величин, оцінені при значеннях вхідних величин [13].

У запропонованому методі контролю контактного кута відсутня чітка аналітична залежність між вихідною величиною (значення контактного кута змочування) та вхідними параметрами, такими як водовідштовхувальні властивості досліджуваної поверхні, коефіцієнт перетворення оптичної системи, координати точок експериментального контуру тощо. У зв'язку з цим було проведено детальний аналіз впливу вхідних параметрів і їх похибок на результати вимірювання.

Дослідження процесу вимірювання контактного кута змочування методом лежачої краплі виявило наступні джерела похибок вхідних величин.

Похибка виділення контуру краплі $\Delta(x, z)$ з цифрового зображення, яка включає:

похибку визначення координат контуру профілю краплі у цифровому форматі $\Delta_{pix}(x, z)$, що виникає через дискретизацію зображення;

похибку коефіцієнта перетворення оптичної системи, $\Delta(K_{opt})$ яка обумовлена:

похибкою вимірювання відстані між лініями сітки на цифровому зображенні $\Delta(n_{pix})$

похибкою, спричиненою технологічними відхиленнями при виготовленні сітки $\Delta(n_k)$

Похибка чисельного розв'язання Δ_{RK} системи диференціальних рівнянь, які описують контур краплі, з метою побудови його теоретичної моделі.

Квадрат різниці координат теоретичного контуру, $\Delta(E_{xz})$ що найкраще відповідає експериментальному.

Похибка заокруглення результатів при їх обчисленні Δ_{rnd} .

Ці фактори суттєво впливають на точність вимірювання та потребують врахування для підвищення достовірності отриманих результатів.

Сумарна стандартна невизначеність є оцінкою стандартного відхилення вимірюваної величини Y і характеризує розкид значень, які із достатньою вірогідністю можуть бути присвоєні даній величині [20, 21]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (3.3)$$

де $u_i(y)$ – внесок невизначеності кожної вхідної величини X_i у сумарну невизначеність вимірюваної величини $u_c(y)$ і визначається як добуток коефіцієнта чутливості на невизначеність вхідної величини [21]:

$$u_i(y) = |c_i| u(x_i) \quad (3.4)$$

де c_i – коефіцієнт чутливості, що показує як оцінка вихідної величини змінюється із зміною оцінок вхідних величин і розраховується як часткові похідні вихідної величини по кожній із вхідних величин, оцінені при значеннях вхідних величин $c_i = \partial f / \partial x_i = \partial Y / \partial X_i$ [20, 21]. Таким чином, при невеликій зміні вхідної оцінки x_i на величину Δx_i оцінка y зміниться на $(\Delta y)_i = (\partial f / \partial x_i)(\Delta x_i)$. У випадку, коли зміна вхідної оцінки x_i співпадає із її стандартною невизначеністю, то відповідна зміна вихідної величини y буде рівна $(\partial f / \partial x_i) u(x_i)$ [20].

Величини впливу кожної вхідної величини на вихідну величину у даній методиці неможливо розрахувати, оскільки відсутня явна аналітична залежність між вхідними та вихідною величинами. Тоді вплив невизначеності вхідних параметрів розраховується експериментально. В такому випадку вимірювана зміна вихідної величини Y , що викликана зміною заданої вхідної величини X_i на її невизначеність $u(x_i)$ приймається рівній оцінці внеску

невизначеності $u_i(y)$ кожної вхідної величини при сталих значеннях інших параметрах:

$$u_i(y) = |\Delta Y| = \left| \left\{ y|_{x_1, \dots, x_i} - y|_{x_1, \dots, x_i + u(x_i)} \right\} \right|. \quad (3.5)$$

Таким чином розраховуються усі невизначеності вхідних величин і тоді сумарна стандартна невизначеність вимірювання ККЗ рівна згідно (3.1):

$$u_c(X_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_i)}. \quad (3.6)$$

3.2 Оцінка стандартних невизначеностей вхідних величин і результатів вимірювання крайового кута змочування розробленим приладом

У процесі визначення координат експериментального контуру лежачої краплі виникає невизначеність, пов'язана з обробкою зображення, виділенням контуру та встановленням горизонтальної поверхні, на якій розташована крапля.

Для отримання зображення краплі у цифровому форматі використовується ПЗЗ-матриця, яка формує зображення у вигляді матриці розміром $n \times m$ пікселів. Кожен піксель відповідає певній інтенсивності (яскравості) зображення. Точність визначення координат у цифровому форматі обмежується 0,5 пікселя [18].

У розробленому приладі для зйомки використовується цифрова камера – USB-мікроскоп Microsafe Shiny Vision MM-2288-5X із роздільною здатністю 2,0 мегапікселя, тобто саме зображення з максимальною роздільною здатністю 1200×1600 пікселів. Унаслідок дискретності

зображення краплі виникає необхідність врахування невизначеності, яка пов'язана з дискретизацією.

Для визначення цієї невизначеності пропонується використовувати моделювання зображення краплі. Невизначеність розраховують шляхом порівняння реального експериментального зображення краплі з його змодельованим аналогом. Схема розрахунку невизначеності, пов'язаної з отриманням зображення та виділенням контуру краплі, представлена на рисунку 3.2.

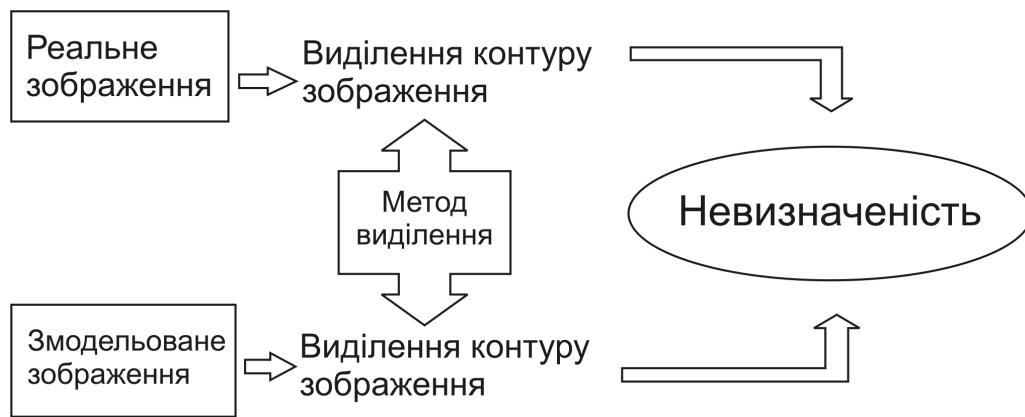


Рисунок 3.2 - Схема розрахунку невизначеності отримання зображення та виділення контуру краплі

Обробка зображень проводилась у програмному середовищі MATLAB. Сума квадратів відхилення точок реального зображення від змодельованого по двох напрямках проводиться таким чином:

$$E_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{ei} - x_{mi})^2 / (n-1)}, \quad E_z = \sqrt{\sum_{i=1}^m (z_{ei} - z_{mi})^2 / (m-1)}, \quad (3.7)$$

де x_{ei}, z_{ei} – координати точок контуру експериментальної краплі (реальне зображення); x_{mi}, z_{mi} – координати точок контуру математично змодельованої краплі (в пікселях).

Для визначення непевності розрахунку коефіцієнта перетворення оптичної системи, а також невизначеності, зумовленої астигматизмом зображення, використовувалася калібрувальна сітка, яка входить до комплексу мікроскопів МБС. Лінії сітки нанесені з кроком $1 \pm 0,01$ мм [84].

Для обчислення коефіцієнта перетворення калібрувальну сітку фотографували так, щоб її лінії або поділки шкали були строго вертикальними або горизонтальними і розташовувалися в центрі зображення. На отриманому цифровому зображенні за допомогою програмного забезпечення визначали кількість пікселів, що відповідає певній кількості поділок сітки. Коефіцієнт перетворення розраховували за формулою:

$$K_{opt} = \frac{n_k}{n_{pix}}, \quad (3.8)$$

де n_k — відстань між лініями сітки у міліметрах, n_{pix} — кількість пікселів між лініями. Було встановлено, що для відстані 10 мм кількість пікселів склала 752, тобто коефіцієнт перетворення дорівнює 0,00125 мм/піксель.

Невизначеність розрахунку коефіцієнта перетворення залежить від точності виготовлення сітки та відліку відстаней між її лініями на цифровому зображенні. Згідно з [84], абсолютна похибка виготовлення калібрувальної сітки становить $\pm 0,01$ мм. При рівномірному законі розподілу невизначеність типу В для цієї похибки визначається як:

$$u_B(d) = \frac{\Delta n_k}{\sqrt{3}} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} \approx 0,0058 \text{ (мм)}$$

Абсолютна похибка відліку відстаней між лініями на цифровому зображенні дорівнює $\pm 0,5$ пікселя. Невизначеність типу В для цієї похибки становить:

$$u_B(N) = \frac{\Delta n_{pix}}{\sqrt{3}} = \frac{0,5}{\sqrt{3}} \approx 0,289 \text{ (піксель)}$$

Сумарну стандартну невизначеність коефіцієнта оптичного перетворення обчислюють за формулами (3.1 , 3.4).

$$\begin{aligned} u(K_{opt}) &= \sqrt{\left(\frac{\partial K_{opt}}{\partial n_k} u_B(n_k)\right)^2 + \left(\frac{\partial K_{opt}}{\partial n_{pix}} u_B(n_{pix})\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(u_B(n_k)/n_{pix}\right)^2 + \left(n_k u_B(n_{pix})/n_{pix}^2\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

При дослідженні поверхневих властивостей рідин удосконаленим методом лежачої краплі виникає невизначеність, яка містить в собі дві складові: невизначеність методики побудови теоретичного контуру краплі та невизначеність побудови теоретичного контуру краплі.

На невизначеність методики побудови теоретичної краплі мають значний вплив невідповідності, що виникають у процесах заокруглення та обмеження.

Невідповідність в результаті заокруглення виникає в процесі обчислень за допомогою ПЗ. Абсолютна похибка ΔE заокруглення в такому випадку в такому випадку не буде перевищувати 10^{-14} .

Невизначеність заокруглення в результаті обчислень на ЕОМ рівна, враховуючи рівномірний закон розподілу:

$$u(rnd) = \frac{10^{-14}}{\sqrt{3}} = 5,77 \cdot 10^{-15}$$

що є у порівнянні з іншими невизначеностями незрівнянно малою, а тому вкладом даної невизначеності у сумарну невизначеність нехтуєм:

$$u(\sigma(rnd)) \cong 0$$

Абсолютна похибка заокруглення на окремому кроці є досить незначною, але при великій кількості обчислень, необхідних для визначення

контуру краплі, відбувається накопичення цих похибок. У результаті загальна похибка заокруглення може стати суттєвою.

Сумарну похибку заокруглення визначають шляхом підсумовування похибок на кожному кроці. При зменшенні кроку інтегрування кількість таких кроків збільшується, що призводить до зростання сумарної похибки заокруглення. Водночас похибка обмеження зменшується. Таким чином, вибір оптимального значення кроку інтегрування дозволяє мінімізувати загальну невизначеність при інтегруванні системи рівнянь.

Для оцінки точності методу ключовим параметром є загальна невідповідність (включаючи похибки заокруглення та обмеження) на кінцевій точці інтервалу, оскільки саме тут накопичені похибки досягають максимального значення. Якщо відомі кінцеві умови чисельного інтегрування, то загальна невідповідність на завершенні обчислюється за такою формулою [53]:

$$E(y(b), h) = |y(b) - y_M|, \quad (3.10)$$

де $y(b)$ – дійсне значення функції в кінці інтервалу $[a, b]$ (тобто кінцева умова інтегрування), h – крок інтегрування, y_M – обчислене значення функції на останньому кроці інтегрування (M – кількість кроків інтегрування h , $M = (b - a)/h$).

Кінцеву загальну невідповідність $E(y(b), h)$ використовують для дослідження поведінки невідповідностей результатів при різній довжині кроків інтегрування. Також за її допомогою оцінюють потрібну кількість обчислень для отримання точного наближення [53].

Сумарна невизначеність чисельного інтегрування була розрахована так:

$$u_{RK}(x, z) = \sqrt{(u(x_{RK}))^2 + (u(z_{RK}))^2} \quad (3.11)$$

Відхилення точок теоретичного контуру краплі від експериментального контуру розраховується як середнє квадратичне відхилення точок реального зображення від змодельованого згідно:

$$E_{x,z} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(x_{ei} - x_i)^2 + (z_{ei} - z_i)^2]}{(n-1)}}, \quad (3.12)$$

де n – кількість точок, що порівнюються.

Визначення ККЗ за допомогою розробленого приладу відбувається після ітераційної процедури шляхом моделювання теоретичного контуру до моменту досягнення точки інтегрування координат плоскої поверхні дослідного взірця.

3.3 Бюджет сумарної невизначеності вимірювання крайового кута змочування

Бюджет невизначеності вимірювання поверхневого натягу містить всі вхідні величини для визначення ККЗ запропонованим методом та приладом, їхні невизначеності та внески невизначеностей кожної із вхідних величин у вимірювану величину (табл. 3.1) [20, 21].

Розширену невизначеність розраховують шляхом множення сумарної стандартної невизначеності вхідної величини на коефіцієнт охоплення:

$$U = ku_c(\sigma) \quad (3.13)$$

Приблизне значення коефіцієнта охоплення для рівня довіри $p = 0,95$ рівне 2 [21].

У табл.3.1 подано бюджет сумарної невизначеності вимірювання ККЗ удосконаленим методом та розробленим приладом.

Таблиця 3.1 - Бюджет сумарної невизначеності вимірювання ККЗ

№ п/п	Вхідна величина	Стандартна невизначеність	Внесок невизначеності вхідної величини у невизначеність результату, мН/м
1	Невизначеність виділення контуру краплі із отриманого цифрового зображення	$u_{mm}(x, z) = 0,0155$ (мм)	$u(\sigma(x, y)) = 0,058$
2	Невизначеність заокруглення в результаті обчислення на ЕОМ	$u(rnd) = 5,77 \cdot 10^{-15}$	$u(\sigma(rnd)) \cong 0$
3	Невизначеність чисельного методу Рунге-Кутта побудови теоретичного контуру	$u_{RK}(x, z) = 2 \cdot 10^{-6}$ (мм)	$u(\sigma_{RK}) = 0,82 \cdot 10^{-4}$
4	Невизначеність підбору подібного теоретичного контуру	$u(E_{xz}) = 0,577 \cdot 10^{-3}$ (мм)	$u(\sigma(E_{xz})) = 0,15 \cdot 10^{-2}$
Сумарна стандартна невизначеність вимірювання ККЗ			$u_c(\theta(\sigma)) = 1,58^\circ$
Розширена невизначеність вимірювання ККЗ			$U(\theta) = 3,16^\circ, p=0,95$
Відносна розширена невизначеність для виміряного значення ККЗ θ			$\bar{U}_{0,95}(\theta) = 3,5\%$

Висновки до розділу 3

У процесі оцінки невизначеності приладу і методики вимірювання контактного кута змочування було проаналізовано всі основні фактори, що впливають на точність результатів, зокрема похибки, пов'язані з виділенням контуру краплі, цифровою обробкою зображень, астигматичністю оптичної системи та похибками чисельного розв'язання диференціальних рівнянь.

Здійснено розрахунок невизначеностей основних впливних величин. Для зменшення впливу похибок у роботі були запропоновані методи моделювання, які дозволяють порівнювати експериментальні результати з теоретичними контурами краплі, та визначено сумарні стандартні невизначеності ключових параметрів вимірювальної системи.

Також показано, що правильний вибір кроку інтегрування дозволяє мінімізувати загальну невизначеність чисельних розрахунків, зменшуючи накопичення похибок заокруглення, що виникають при чисельному розв'язуванні систем рівнянь.

Проведено калібрування оптичної системи за допомогою калібрувальної сітки, що забезпечило можливість точно визначати коефіцієнт перетворення оптичної системи приладу та враховувати похибки, зумовлені її технологічними особливостями.

На основі проаналізованих невизначеностей вхідних величин подано бюджет розширеної невизначеності.

Для підвищення точності вимірювань рекомендовано використовувати високоточне обладнання для зйомки зображень краплі та вдосконалювати алгоритми обробки експериментальних даних, зокрема шляхом впровадження автоматизованих методів виділення контуру краплі.

Результати цього розділу забезпечують основу для подальшого вдосконалення методу визначення контактного кута змочування та підвищення точності отриманих результатів.

ВИСНОВКИ

Гідрофобні покриття завдяки своїм унікальним властивостям значно покращують експлуатаційні характеристики поверхонь, забезпечуючи їх захист від води, корозії, забруднень і льодоутворення. Одним із якісних показників ефективності таких покриттів є крайовий кут змочування (ККЗ), що дозволяє оцінювати ступінь змочування поверхні та її функціональні властивості. Для вимірювання ККЗ використовують різні методи, такі як аналіз форми краплі, метод нахилу поверхні, лежача крапля та інші. Вони забезпечують точні результати, але мають обмеження при роботі з гетерогенними або шорсткими поверхнями, що потребує адаптації методик.

Сучасні автоматизовані інструменти, наприклад, оптичні тензіометри, мінімізують похибки та дають змогу глибше аналізувати властивості поверхонь, включаючи динамічні кути змочування (натікання і відтікання) та їх гістерезис. Вивчення цих параметрів є важливим для оцінки довговічності та стабільності покриттів. Це також сприяє створенню нових матеріалів із поліпшеними властивостями, такими як самоочищення та стійкість до зовнішніх впливів.

Проте сучасні прилади часто є дорогими, а процес вимірювання потребує суворих лабораторних умов. Через неоднорідність поверхні значення ККЗ може змінюватися, тому існує потреба в удосконаленні методів вимірювання та розробці більш доступних приладів.

У роботі здійснено детальний аналіз методів контролю крайового кута змочування водою гідрофобних покриттів на скляних поверхнях. Виявлено, що найбільш ефективним є вимірювання ККЗ натікання та відтікання за допомогою дозатора з голкою. Цей метод дозволяє визначити гістерезис ККЗ, що покращує точність результатів.

Методи вимірювання ККЗ мають певні недоліки, зокрема високу вартість обладнання, виникнення похибок через неоднорідність поверхонь.

Запропоновано удосконалення традиційного методу визначення ККЗ, що включає використання підсвічування краплі знизу (ця можливість з'явилася завдяки тому, що досліджуваний взірець скляний), та використання затемнюючої камери, в якій розміщується взірець із краплею. Це підвищує точність вимірювань і зменшує вплив зовнішніх факторів.

Розроблено методику визначення ККЗ удосконаленим приладом.

Удосконалені алгоритми цифрової обробки зображень дозволяють точніше визначати контур краплі, мінімізуючи похибки. Використання автоматизованих систем також сприяє підвищенню точності результатів.

Подальші дослідження зосереджені на вдосконаленні приладів і методик, що сприятиме створенню багатофункціональних гідрофобних покриттів і розширенню їх застосування в різних галузях.

Перелік використаних джерел

1. Drelich, Jaroslaw & Boinovich, Ludmila & Chibowski, Emil & Volpe, Claudio & Hołysz, Lucyna & Marmur, Abraham & Siboni, S.. (2019). Contact angles: history of over 200 years of open questions. *Surface Innovations*. 8. 3-27. 10.1680/jsuin.19.00007. URL: https://www.researchgate.net/publication/331962183_Contact_angles_history_of_over_200_years_of_open_questions
2. Neumann A.W. *Applied surface thermodynamics*. – 2nd ed. / A.W. Neumann, Robert David, Yi Zuo. – N.Y.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. – 768 p.
3. Кісіль І. С. Вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз: монографія: у 2 т. Т. 2 Методи обертової краплі, розгорнутого меніска, витягування тіл, вимірювання крайового кута змочування/ І. С. Кісіль, Р. Т. Боднар, В. Б. Біліщук, О. Б. Барна, Л. А. Витвицька. - Івано Франківськ: ІФНТУНГ, 2018. – 297 с.
4. Барна О. Б., Барна С. М. Аналіз методів контролю крайового кута змочування гідрофобного покриття. XXIII Міжнародна науково-технічна конференція “ПРИЛАДОБУДУВАННЯ: стан і перспективи”, 14-15 травня 2024 року, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна. - С. 124-127. https://asnk.kpi.ua/docs/pbf/confPB24/conf_pb_s5_2024.pdf
5. KALANTARIAN, A.; DAVID, R.; NEUMANN, A. W. Methodology for high accuracy contact angle measurement. *Langmuir*, 2009, 25.24: 14146-14154. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la902016j>
6. ISO 19403-1:2022. Paints and varnishes — Wettability — Part 1: Vocabulary and general principles <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:19403:-1:ed-2:v1:en:formula:A.6>

7. ISO/TS 10818:2023(en) Nanotechnologies — Textiles containing nanomaterials and nanostructures — Superhydrophobic characteristics and durability assessment
8. KRÜSS GmbH - Borsteler Chaussee 85-99a - 22453 Hamburg
9. Drelich J. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems / J. Drelich, Ch. Fang, C.L. White // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. – M.Dekker Inc, 2002. – P. 3152 – 3166.
10. Dukhin S.S. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, application / S.S. Dukhin, Kretschmar G., Miller R. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 196p.
11. Contact Angle Determination by the “Straw” Method and Packed cell Method : Good Alternatives to Arduous Single Fiber Contact Angle experiments / Application Note #206 by Christopher Rulison. – Hamburg : KRUSS GmbH, 2008. – 16 p. – <http://www.kruss.de>.
12. Surface Science Instruments with Real Vision : Product Line : [каталог]. – Portsmouth : First Ten Angstroms, Inc., 2007. – 4 p. – <http://www.firsttenangstroms.com>.
13. Attension : by KSV Instruments . In Detail : [каталог]. – Helsinki : Attension, Biolin Scientific Oy, 2009. – 24 p. – www.attension.com.
14. Sinterface : Competence in Science and Instrumentation : Tensiometer STA-1. – Berlin : SINTERFACE Technologies, Dr.R.Miller & Dr.A.Makievski GbR, 2008. – 2 p. - www.sinterface.com.
15. Kibron EZ-Pi plus : Portable Surface Chemistry Laboratory. – Espoo, FINLAND : Kibron Inc., 2010. – 4p. - www.kibron.com.
16. Data Physics : Products for surface chemistry : [каталог]. – Filderstadt, Germany : DataPhysics Instruments GmbH, 2007. – 40 p. - www.dataphysics.de.

17. Economical introduction into the world of tensiometry with the LAUDA Ring/plate tensiometer TD 1 C. - LAUDA DR. R. WOBSEER GMBH & CO. KG, Deutschland, 2007. – 5 p. - www.lauda.de.

18. Кісіль І.С. Метрологія, точність і надійність засобів вимірювання: навч. посібн. / І.С. Кісіль. – Івано-Франківськ: Факел, Івано-Франківськ. – 2002. – 400 с.

19. Кісіль І.С. Вимірювання крайового кута змочування методом апроксимації поліномами контуру лежачої краплі / І.С. Кісіль, О.Б. Барна // Методи та прилади контролю якості. – 2015. - № 2 (35). – С. 38 – 41.

20. ДСТУ ISO/IEC Guide 98-1:2018 Невизначеність вимірювань. Частина 1. Вступ до подання невизначеності у вимірюванні (ISO/IEC Guide 98-1:2009, IDT).

21. ДСТУ ISO/IEC Guide 98-3:2018 Невизначеність вимірювань. Частина 3. Настанова щодо подання невизначеності у вимірюванні (GUM:1995) (ISO/IEC Guide 98-3:2008, IDT).

Бібліографічна довідка

Тема магістерської роботи "Розроблення приладу для дослідження крайового кута змочування гідрофобних покриттів".

Об'єм пояснювальної записки складає 65 сторінок.

Графічна частина включає в себе наступні креслення:

1. МР.МТТм-25.00.00.001 – Профіль лежачої краплі та рівняння капілярності Лапласа
2. МР.МТТм-25.00.00.002 – Алгоритм визначення крайового кута змочування
3. МР.МТТм-25.00.00.003 – Структурна схема удосконаленого приладу для вимірювання крайового кута змочування
4. МР.МТТм-25.00.00.004 – Алгоритм чисельного інтегрування для теоретичного моделювання контуру лежачої краплі
5. МР.МТТм-25.00.00.005 – Бюджет сумарної невизначеності вимірювання ККЗ

(дата)

Качмар Юрій Ігорович
(підпис)