

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Міністерство освіти і науки України

Інститут інформаційних технологій
Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій

Фіцак Іван Васильович

(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 681.121

(індекс)

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

Дослідження методу звисаючої краплі для визначення поверхневого натягу

(назва роботи)

Метрологія та вимірювальна техніка

(назва освітньої програми)

175 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

(шифр і назва спеціальності)

**Робота містить результати власних досліджень, використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело:**

Здобувач освітнього ступеня _____ Фіцак І. В.

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник _____ Біліщук В. Б., к.т.н., доцент

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

Допущено до захисту

Завідувач кафедри

О. Є. Середюк

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

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут інформаційних технологій

Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій

Освітній рівень магістр

Спеціальність 175 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІВТ

« » 20 року

ЗАВДАННЯ

НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Фіцаку Івану Васильовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Дослідження методу звисаючої краплі для визначення поверхневого натягу

керівник роботи, Біліщук В. Б., к.т.н., доцент

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

затверджені наказом закладу вищої освіти від 3 грудня 2024 року № 787/7

2. Строк подання студентом роботи 31 грудня 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи: діапазон вимірювання крайового кута змочування від 5° до 85° і від 95° до 175°, максимальна похибка 2 %

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1. Аналіз методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин. 2. Вдосконалення методики контролю поверхневого натягу рідин методом висячої краплі. 3. Метрологічний аналіз контролю поверхневого натягу методом висячої краплі.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) 1. Профілі менісків. 2. Теоретичний аналіз методу визначення поверхневого натягу рідин. 3. Структурна схема. 4. Методика ітераційного розрахунку профілю висячої краплі. 5. Метрологічний аналіз.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 2 грудня 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин	11.12.2024 р.	
2	Вдосконалення методики контролю поверхневого натягу рідин методом висячої краплі.	20.12.2024 р.	
3	Метрологічний аналіз контролю поверхневого натягу методом висячої краплі.	31.12.2024 р.	

Студент _____ Фіцак І. В. _____

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ Біліщук В. Б. _____

(підпис)

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 76 с., 2 табл., 16 рис., 47 джерел, 7 арк. креслень.

Об'єкт дослідження: процес контролю поверхневого натягу рідини.

Предмет дослідження: методи та засоби контролю поверхневого натягу рідини.

Мета роботи: удосконалення методики контролю поверхневого натягу рідини.

Методи дослідження: математична модель висячої краплі, теорія відомих досліджень визначення поверхневого натягу, теорія удосконалення точності визначення поверхневого натягу методом висячої краплі.

В магістерській роботі проаналізовано методи вимірювання поверхневого натягу, обґрунтовано теоретично та удосконалено методику вимірювання поверхневого натягу методом висячої краплі, здійснено метрологічний аналіз даного методу та розглянуті умови забезпечення нормальних умов праці при проведенні контролю даним методом.

На основі результатів розроблена вдосконалена методика контролю поверхневого натягу рідини методом висячої краплі.

**ДИНАМІЧНИЙ ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ, ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ,
МЕТОД ВИСЯЧОЇ КРАПЛІ**

ABSTRACT

Master's degree work: 76 p., 2 tables.,16 figures, 47 references, 7 sheets of drawing.

Object of study: the process of controlling the surface tension of a liquid.

Subject of study: methods and means of control of surface tension of a liquid.

Purpose of the work: to improve the method of controlling the surface tension of the liquid.

Methods of study: the mathematical model of the pendants drop, the theory of known studies of the determination of surface tension, the theory of improving the accuracy of the determination of surface tension by the pendant drop method.

In the master's work the methods of measuring the surface tension are analyzed, theoretically substantiated and the technique of measuring the surface tension by the pendant drop method, the metrological analysis of this method is carried out and the conditions for ensuring normal working conditions during the control of this method are considered.

On the basis of the results an improved method for controlling the surface tension of a liquid by the pendant drop method has been developed.

DYNAMIC SURFACE TENSION, SURFACE TENSION, PENDANT DROP METHOD

ЗМІСТ

Вступ	6
1 Аналіз методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин	9
1.1 Аналіз предмету дослідження	9
1.2 Огляд існуючих методів визначення сили поверхневого натягу	15
1.3 Огляд існуючих засобів вимірювання поверхневого натягу	24
1.4 Обґрунтування та постановка задачі магістерської роботи	25
2 Вдосконалення методики контролю поверхневого натягу рідин методом висячої краплі	27
2.1 Теоретичні основи методу висячої краплі	27
2.2 Удосконалення методик контролю поверхневого натягу рідин	36
2.3 Методи отримання координат точок контуру висячої краплі	49
3 Метрологічний аналіз контролю поверхневого натягу методом висячої краплі	62
3.1 Аналіз основних положень концепцій невизначеності	62
3.2 Розрахунок сумарної невизначеності	66
Висновки	69
Перелік використаних джерел	70

ВСТУП

Процеси, що протікають на межі поділу фаз, в багатьох випадках визначають найважливіші технологічні й природні процеси у всіх галузях народного господарства, побуті, медицині. Фундаментальною властивістю межі поділу фаз є поверхневий натяг, який визначає питому вільну поверхневу енергію рідини на межі контакту рідина – навколишній газ та зумовлює широке коло капілярних явищ, а саме, кавітацію, змочування, просочення пористих тіл тощо.

Актуальність теми. Особливо важливу роль відіграє поверхневий натяг при роботі з поверхнево-активними речовинами (ПАР), які використовуються майже у всіх галузях народного господарства. В медицині вимірювання поверхневого натягу біологічних рідин (крові, лімфи, ліквору, жовчі, плазми, сироватки, сечі, навколоплідної рідин) є новим методом лабораторної діагностики захворювань людини. Тому виникає необхідність підвищення вірогідності контролю поверхневого натягу для забезпечення високої якості розчинів в результаті встановлення критичної концентрації ПАР.

Для дослідження вказаних явищ необхідні відповідні прилади і методи визначення поверхневого натягу. В останній час широкого розповсюдження набуває метод висячої краплі. Відомі як контактні, так і безконтактні засоби контролю поверхневого натягу, функціонування яких базується на використанні мікроскопа, фотографуванні менісків та їх проектуванні чи друці у збільшеному масштабі. Проте ці засоби не забезпечують необхідну точність, чутливість та мають низький рівень автоматизації процесу вимірювання. Тому створення таких засобів контролю поверхневого натягу, які б забезпечували високу чутливість, точність та широкий діапазон вимірювань поверхневого натягу з використанням мікропроцесорної обробки є важливою і актуальною задачею.

Мета і завдання дослідження. Метою магістерської роботи є удосконалення контролю поверхневого натягу рідин, яка полягає в збільшенні точності визначення поверхневого натягу рідин. Для цього потрібно здійснити аналіз існуючих методів, за допомогою яких визначають поверхневий натяг та вибрати найбільш перспективний метод і удосконалити його методику.

Відповідно до цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

- 1) Здійснити аналіз методів і вибір методу контролю поверхневого натягу рідин.
- 2) Розглянути теоретичні основи для контролю поверхневого натягу рідин вибраним методом.
- 3) Розробити вдосконалену методику контролю поверхневого натягу рідин.
- 4) Здійснити метрологічний аналіз вибраного методу.

Об'єкт дослідження: процес контролю поверхневого натягу рідини.

Предмет дослідження: методи та засоби контролю поверхневого натягу рідин.

Методи дослідження. В роботі використано методи теоретичного дослідження методики і засобу вимірювання поверхневого натягу рідин.

Наукова новизна отриманих результатів. У ході даної магістерської роботи удосконалено вибраний метод висячої краплі.

Практичне значення отриманих результатів:

- зроблено аналіз методів і засобів контролю поверхневого натягу рідин;
- розглянуто теоретичні основи контролю поверхневого натягу рідин методом звисаючої краплі;
- запропоновано методику визначення координат точок контуру висячої краплі із зображення;
- розглянуто складові невизначеностей вимірювання поверхневого натягу рідин методом звисаючої краплі;
- розраховано сумарну невизначеність вимірювання поверхневого

натягу рідин методом звисаючої краплі.

1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН

1.1 Аналіз предмету дослідження

Поверхневий натяг має подвійний фізичний зміст - енергетичний (термодинамічний) і силовий (механічний).

Енергетичне визначення: поверхневий натяг - це питома робота збільшення поверхні при її розтягуванні за умови сталості температури.

Силове визначення: поверхневий натяг - це сила, що діє на одиницю довжини лінії, яка обмежує поверхню рідини.

Поверхневий натяг є фізичним явищем, яке полягає в прагненні рідини скоротити площу своєї поверхні, залишаючи при цьому незмінний об'єм. Силою поверхневого натягу називають силу, яка діє вздовж поверхні рідини перпендикулярно до лінії, що обмежує цю поверхню, і прагне скоротити її до мінімуму. Сила, яка припадає на одиницю довжини контуру називається коефіцієнтом поверхневого натягу. Він вимірюється в (ньютонах на метр) Н/м. Але точніше дати визначення поверхневого натягу, як енергії (Дж) на розрив одиниці поверхні (м)[1].

Поверхневий натяг рідин як чистих, так і розчинів сильно впливає на величину крапель при витіканні їх з якогось отвору і на величину бульбашок газу. Внаслідок цього поверхневий натяг має істотне значення при промиванні газу рідиною або при насиченні газу її парами і в інших процесах. Крім того, поверхневий натяг рідини відіграє важливу роль у процесах, заснованих на використанні особливих властивостей наприклад, в процесах флотації.

Поверхневий натяг рідини залежить від температури, природи середовища і розчинених у рідині домішок. Із зростанням температури поверхневий натяг рідини зменшується і при критичній для неї температурі

звертається в нуль. В присутності в навколишньому середовищі такого компонента як рідке паливо в поверхнево-активних речовинах, здатних адсорбуватися на його поверхні, поверхневий натяг палива буде різко знижуватися. Розчиненні в паливі речовини (сірчисті, азотисті, кисневі сполуки, смоли, вода, кисень та інші гази) можуть сильно змінюватись в ту чи іншу сторону. Його поверхневий натяг в порівнянні з поверхневим натягом палива, не містить цих домішок.

Як доведено теоретично так і підтверджено даними з довідників, що поняття поверхневого натягу рідини є частиною поняття внутрішньої енергії (для симетричних молекул близьких за формою до кулястих). Наведені в журнальній статті формули показують, що для деяких речовин можна теоретично розраховувати значення поверхневого натягу за такими фізико-хімічними властивостями як теплота пароутворення або по внутрішній енергії.

Також погляд на фізичну природу поверхневого натягу, як частини внутрішньої енергії, при вирішенні іншого фізичного завдання, було опубліковано, там йдеться про те, що поверхневий натяг може бути на кордоні газоподібних, рідких і твердих тіл. Під цим мається на увазі поверхневий натяг рідких тіл на кордоні "рідина - газ". У разі рідкої поверхні розділу поверхневий натяг правомірно також розглядати як силу, що діє на одиницю довжини контуру поверхні і прагне скоротити поверхню до мінімуму при заданих обсягах фаз. Існують різні види методів визначення поверхневого натягу, але основними є тільки декілька. Вдосконалення методів дають можливість збільшити точність визначення того чи іншого параметру, але не ліквідують основних недоліків. Вибір методу для визначення поверхневого натягу повинен бути компромісом між точністю, легкістю проведення та придатністю отриманих результатів для кореляції. Тому потрібно проаналізувати можливості відомих методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин.

Оскільки поверхневий натяг є функцією молекулярних сил, геометрії молекули та кількості атомів у ній, проаналізуємо фізико-хімічні явища, які відбуваються на поверхні рідин з урахуванням молекулярної структури.

Кожна молекула рідини взаємодіє з іншими молекулами в межах радіуса сфери молекулярної взаємодії (радіус молекулярної взаємодії приблизно 10^{-9} м)[2]. Молекула притягається усіма молекулами, що знаходяться всередині сфери молекулярної дії, центр якої збігається із центром цієї молекули. Для молекули, яка знаходиться від поверхні рідини на відстані, що перевищує радіус молекулярної взаємодії, результуюча сила притягання в середньому дорівнює нулю. Ситуація складається інакше, якщо молекула знаходиться від поверхні на відстані меншій за цей радіус. Оскільки густина газоподібного середовища над поверхнею рідини набагато менша за густину рідини, то у частині сфери, що виступає за межі молекулярної дії рідини, молекули практично відсутні. Тому на молекулу, що знаходиться у поверхневому шарі товщиною, рівною радіусу молекулярної взаємодії, діє сила, направлена всередину рідини. Модуль цієї сили зростає при переході від внутрішньої до зовнішньої межі шару[3].

Силами міжмолекулярної взаємодії зумовлюється кінетична енергія теплового руху та потенціальна енергія молекул поверхневого шару рідини. Середня кінетична енергія молекул визначається температурою. У випадку стану рівноваги температура стала по всьому об'єму рідини. Тому, в середньому, кінетичні енергії молекул поверхневого шару та молекул, що знаходяться всередині об'єму рідини, однакові. Усе відбувається по-іншому з потенціальною енергією. При переході молекул із внутрішньої частини рідини на її поверхню вони повинні виконати роботу проти направлених усередину рідини сил притягання з боку інших молекул рідини. Ця робота йде на збільшення потенціальної енергії молекул, які переходять у поверхневий шар. Тому молекули цього шару мають більшу потенціальну енергію, ніж молекули всередині рідини. У стані стійкої рівноваги система повинна мати мінімальне значення потенціальної енергії. Тому будь-яке рідке тіло, на яке не діють зовнішні сили, повинно прийняти таку форму, при якій площа його поверхні буде мінімальною. Умовою стійкої рівноваги рідкого тіла є мінімум відношення площі його поверхні до об'єму. Цю умову задовільняють тіла

сферичної форми. Спостереження дуже малих краплин, які були зважені в повітрі та інших середовищах, показують, що вони дійсно мають форму куль[4].

Отже, поверхневі молекули при заданій температурі мають певну енергію; переведення цих молекул всередину рідини призведе до того, що їх енергія зміниться (без зміни загальної енергії рідини). Різниця цих енергій носить назву поверхневої енергії.

Поверхневий натяг визначається як сила, віднесена до одиниці довжини, або як робота, що витрачається на створення 12 одиниці площі поверхні поділу фаз при постійній температурі, і виражає тенденцію поверхонь до стягування. Поверхневий натяг при утворенні поверхні для чистої рідини встановлюється практично миттєво, упродовж приблизно 0,001 с[5]. Поверхневий натяг рідини не є постійною величиною. Він залежить від зовнішніх умов: температури навколишнього середовища, тиску. Залежність поверхневого натягу від температури у чистому вигляді можна спостерігати тільки для однокомпонентної рідини у контакті її з газом, що практично не розчиняється і не адсорбується. При цьому повинна забезпечуватися сталість тиску. Для однокомпонентних систем зміна поверхневого натягу визначається як:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -S_n, \quad (1.1)$$

де σ – поверхневий натяг; T – абсолютна температура; S_n – ентропія поверхневого шару в розрахунку на одиницю поверхні поділу фаз [5].

Зі збільшенням температури поверхневий натяг чистої рідини зменшується і при критичній температурі дорівнює нулю.

Існує декілька емпіричних рівнянь, що пов'язують поверхневий натяг з температурою. Так, інтегральна форма рівняння Етваса має вигляд [6]

$$\sigma(V_m)^{2/3} = k_m(T_c - T), \quad (1.2)$$

де V_m – молярний об'єм рідини; k_m – константа, яка майже однакова для більшості рідин і складає приблизно 2,1 Дж/град; T_c – критична температура.

Схоже рівняння запропоновано Ван-дер-Ваальсом [7]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1,23}. \quad (1.3)$$

Температурний коефіцієнт поверхневого натягу чистих рідин є константою і визначений у довідниках. У випадку багатокомпонентних систем залежність поверхневого натягу від температури більш складна. Поверхня рідини в багатьох практичних випадках викривлена. У зв'язку з цим важливо враховувати вплив кривизни поверхні на тиск пари над рідиною.

Таку залежність описує рівняння Кельвіна:

$$\ln \left(\frac{P_n}{P_n^0}\right) = \frac{2\sigma V}{rR_y T}, \quad (1.4)$$

де P_n – тиск пари над викривленою поверхнею; P_n^0 – тиск над плоскою поверхнею; V – об'єм краплі; r – радіус краплі; R_y – універсальна газова стала.

Справедливість рівняння (1.4) підтверджена експериментально для $r > 0,1$ мкм, однак із наближенням радіуса кривизни до молекулярних розмірів спостерігається розходження результатів. Для дослідження поверхневого натягу від тиску у чистому вигляді необхідно фіксувати температуру і склад досліджуваної рідини. У багатокомпонентній системі це дає n умов (сталість температури і $n - 1$ молярних часток), а згідно із правилом фаз у двофазній рівноважній системі існує тільки n ступенів свободи, тому всі вони виявляються використаними і система стає нонваріантною. Тобто тиск змінюватися не буде, отже, визначити залежність поверхневого натягу від тиску у чистому вигляді неможливе.

Виходом із такого положення стає застосування стороннього малорозчинного газу, що слабо адсорбується, який тільки чинить тиск на рідину, але не змінює її склад. Поверхневий натяг пов'язаний з тиском таким термодинамічним співвідношенням:

$$\left(\frac{d\sigma}{dP}\right)_{S,T} = \left(\frac{dV_m}{dS}\right)_{P,T}, \quad (1.5)$$

де S – площа поверхні.

Підвищуючи тиск, який впливає на поверхню рідини, неминуче вводиться в систему інший компонент, наприклад інертний газ. При цьому

густина речовини в газовому середовищі зростає і, крім того, на поверхні адсорбується деяка кількість газу. Тобто, вплив тиску пов'язаний зі зміною молярного об'єму при переході молекули з об'єму рідини в поверхневий шар. Ця зміна має додатний знак, і тому вплив тиску повинен зводитись до збільшення поверхневого натягу. Єдиним газом, на межі поділу з яким поверхневий натяг рідин росте з тиском, є гелій. Таким чином, тільки у дослідах із гелієм можна вивчати дію власне тиску на поверхневий натяг [8].

В рідинах у випадку порушення просторової однорідності густини, температури або швидкості упорядкованого руху виникають явища переносу. Коефіцієнт переносу та в'язкість швидко зменшуються з ростом температури, а при великих тисках швидко збільшуються з ростом тиску. Розрізняють такі види в'язкості. Поверхнева в'язкість визначається як відношення тангенціальної сили на один метр поверхні до швидкості деформації. Крім того, існує міжфазна в'язкість розширення (подовжня), яка відповідає парціальній зміні поверхні за одиницю часу на одиницю зміни поверхневого натягу, та визначається співвідношенням:

$$\Delta\sigma = k^s \frac{1}{s} \left(\frac{dS}{dt} \right)_T, \quad (1.6)$$

де $\Delta\sigma$ – зміна поверхневого натягу; k^s – міжфазна в'язкість розширення.

З поверхневими явищами тісно пов'язана поведінка рідини на межі з твердим тілом – змочування. Вільна поверхня рідини біля твердої поверхні викривлена і називається меніском. Явище змочування характеризується крайовим кутом θ . Якщо $\theta < 90^\circ$ рідина змочує тверде тіло, а якщо $\theta > 90^\circ$ – не змочує.

Явище змочування (незмочування) твердого тіла рідиною призводить до появи капілярного ефекту[9]. В капілярах рівень змочувальної (незмочувальної) рідини вищий (нижчий) на величину:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r\rho g}, \quad (1.7)$$

де θ – крайовий кут змочування; r – радіус капіляра; ρ – густина рідини; g – прискорення вільного падіння.

Залежність поверхневого натягу від складу можна розглядати в ізотермічних та ізотермо-ізобаричних умовах. Оскільки вплив тиску на поверхневий натяг далеко від критичної точки невеликий, ізотерма та ізотерма-ізобара поверхневого натягу близькі.

1.2 Огляд існуючих методів визначення сили поверхневого натягу

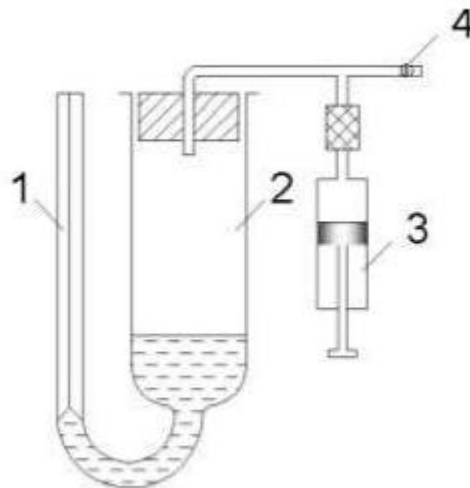
Методи визначення поверхневого натягу діляться на два типи: статичні і динамічні[10]. У статичних методах поверхневий натяг визначається у сформованій поверхні, що знаходиться в рівновазі. Динамічні методи пов'язані з руйнуванням поверхневого шару. При вимірюванні поверхневого натягу розчинів (особливо полімерів або ПАР) користуються статичними методами. У деяких випадках рівновага на поверхні може наступати протягом декількох годин (наприклад у концентрованих розчинів ,полімерів з високою в'язкістю). Динамічні методи застосовуються для визначення рівноважного поверхневого натягу і динамічного поверхневого натягу. Наприклад коли поверхневий натяг міняється,до встановлення рівноважного він буде динамічний.

Динамічні методи, наприклад метод коливання струменя, що впливає з отвору неправильної форми, дозволяють виміряти поверхневий натяг новоствореної поверхні відразу після її утворення. Статичними методами вимірюють поверхневий натяг на межі розділу фаз, що прийшли в рівновагу. Якщо рівновага між фазами встановлюється досить швидко, то статичний поверхневий натяг можна виміряти досить просто. Якщо ж рівновага встановлюється за дуже тривалий проміжок часу, особливо при переході одного з компонентів системи через кордон розділу фаз, то жоден з методів не дає істинного значення рівноважного поверхневого натягу. У цьому випадку говорять про полустатичні значення поверхневого натягу і в обов'язковому порядку слід обумовлювати тривалість утворення нової поверхні розділу фаз.

До статичних методів відносяться методи підняття в капілярі, висячої та лежачої краплі, краплі що обертається, пластинки Вільгельмі. Суттю даних методів є вимірювання характеристик менісків фіксованої форми. Такими характеристиками є координати точок, що належать контуру профілю, а також інші, пов'язані з ними величини, наприклад, об'єм меніска. У ході проведення вимірювань цими методами меніск повинен знаходитися у стані механічної рівноваги.

Метод підняття в капілярі - заснований на капілярних ефектах, тобто здатності рідини втягуватися чи виштовхуватися з капіляра. Цей метод вважають найбільш точним, тому що для нього розроблена досить точна теорія, а експериментальні дані легко контролюються.

Метод вимірювання капілярного підняття застосовується для визначення різниці рівнів рідини в капілярі радіуса r і в широкій посудині. Рідина піднімається або опускається по капіляру до тих пір, поки висота меніска не досягне висоти, при якій маса стовпа рідини не зрівняє тиск всередині і зовні капіляра.



1 – капіляр; 2 – коліно для речовини; 3 – шприц; 4 – кран.

Рисунок 1.1 – Схема установки для визначення поверхневого натягу методом капілярного підняття

Метод полягає у визначенні висоти на яку піднімається або опускається рідина в капілярі та подальшому розрахунку поверхневого натягу за рівнянням Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{rg(\rho - \rho_0)}, \quad (1.8)$$

де h – висота на яку піднімається або опускається рідина в капілярі; θ - кут змочування; r – радіус капіляра; g - прискорення сили тяжіння; ρ, ρ_0 - густина рідини і повітря.

Процес встановлення граничної висоти підняття меніска рідини в капілярі відбувається досить довго. Метод вимірювання капілярного підняття рідини є одним з більш точних і простих за апаратним оформленням і застосовується там, де тривалість формування поверхні розділу фаз не обмежується. До недоліків усіх варіантів методу капілярного підняття рідини слід віднести залежність вимірюваного поверхневого натягу від крайового кута змочування рідиною матеріалу капіляра, що дозволяє визначити поверхневий натяг при існуванні поверхні протягом не менше 10 с; відсутність можливості відновлення поверхні в капілярі; високу похибку вимірювання динамічного поверхневого натягу. Крім того, формула Жюрена, заснована на рівнянні Лапласа для циліндричного капіляра, не враховує кількості рідини, що знаходиться в меніску (висотою x). Крайовий кут змочування капіляра рідиною має дорівнювати нулю і в кожному досвіді необхідні досить великі об'єми розчинів. Радіус великого капіляра l повинен бути не менше 5 см. Лужність розчину не повинна приводити до розчинення речовини капіляра. Для підвищення точності вимірювань поверхневого натягу слід вводити поправки, використовуючи таблиці Сагдієв. Іншим недоліком цього методу є необхідність відмивати капіляр від ПАР, що при масових визначеннях створює значні труднощі.

Методи лежачої краплі та висячої краплі - В основі цих методів лежать визначення форми краплі, що лежить на пластинці чи підвішена до кінця капіляра. За допомогою мікроскопа з окулярною сіткою визначають форму і

розмір краплі, за якими розраховують поверхневий натяг. Можна фотографувати краплю і на фотографії визначати необхідні для розрахунку параметри. За методом лежачої краплі рідину наносять на пластинку, що змочується, і заміряють її геометричні параметри, на основі яких за емпіричними формулами знаходять значення поверхневого натягу рідин. За методом висячої краплі визначається екваторіальний діаметр краплі d_k , за формою краплі розраховується параметр H і потім за формулою розраховується поверхневий натяг. Перевага цих методів полягає в зручності спостереження в часі за зміною поверхневого натягу й при відсутності прямого контакту вимірювального пристрою з поверхнею, що дозволяє застосовувати їх для вимірювання поверхневого натягу розплавів металів і солей, які знаходяться в ізольованій камері при високій температурі, проте ці методи мають і недоліки такі, як труднощі визначення точних параметрів форми краплі вносять значну помилку, змінюють реологічні властивості краплі, наближаючи її за гідродинамічними властивостями до твердої кульки, що може внести похибку у розрахунки і вимагає додаткової перевірки незалежними методами.

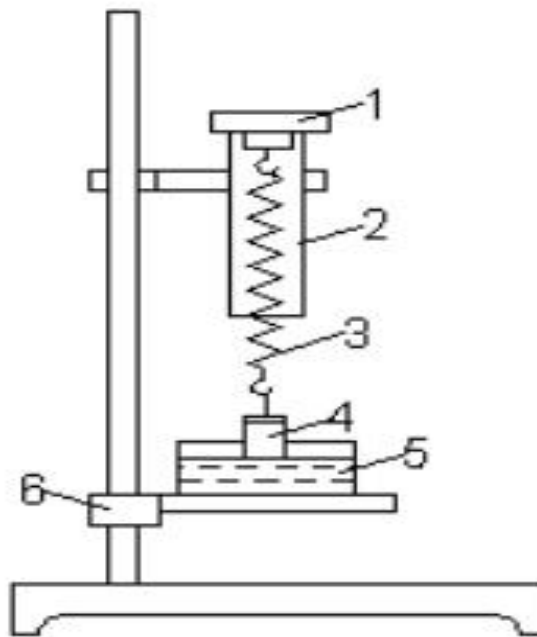
Метод краплі, що обертається - метод обертової краплі, метод стержня, що обертається. При обертанні запаяної трубки, у якій знаходиться однорідна рідина, внаслідок зчеплення з поверхнею буде обертатися і прилеглий до неї шар рідини. В'язкість рідини сприятиме передачі цього руху глибшим шарам. За відсутності інших впливів через деякий час уся система перейде у стан гідростатичної рівноваги, коли всі елементи рідини рухатимуться з малою швидкістю. Якщо всередині трубки знаходиться крапля іншої легшої рідини або пухирець газу, то при обертанні трубки навколо її осі важча рідина намагатиметься перейти на периферію і витіснить легшу рідину до осі трубки. У результаті крапля (пухирець) набуватиме видовженої вздовж осі форми, причому цей ефект залежить від швидкості обертання. Такий процес спрямований проти сил поверхневого натягу, які мінімізують поверхню краплі. Отже, за розмірами краплі при певній частоті обертання можна робити

висновок про поверхневий натяг рідини . Головна вимога до проведення експерименту – близькість системи до гідростатичної рівноваги.

Метод пластинки, що втягується, (метод Вільгельмі) - тонку скляну, платинову чи слюдяну пластинку підвішують до коромисла ваг і торкаються пластинкою рідини, налітої в широку посудину, щоб уникнути пристінних впливів. Заміряють зусилля втягування пластинки, врівноважуючи силу, що втягує пластинку, на вагах так, щоб положення пластинки не змінювалося після дотику з рідиною. Пластинка втягується в рідину силами поверхневого натягу, а виштовхується архімедовою силою. Розрахунок ведеться за формулою:

$$\sigma = \frac{W + \rho l b h}{2(h + b) \cos \theta}, \quad (1.9)$$

де W — навантаження на вагах; ρ — густина рідини; l , b та h — довжина, ширина і товщина частини пластинки, що знаходиться в рідині.



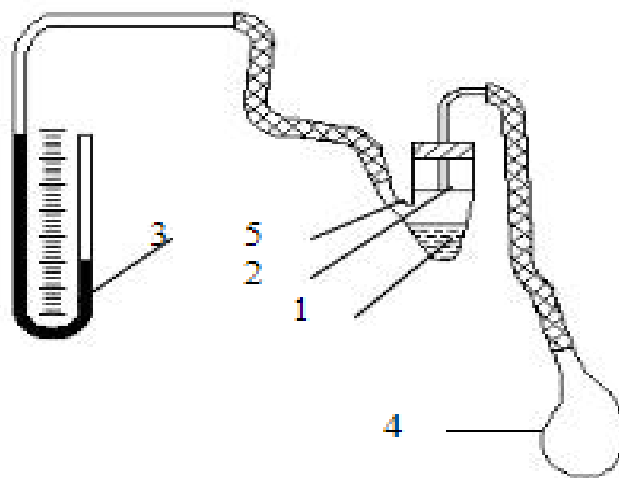
1 - кришка; 2 - скляна трубка; 3 - вольфрамова пружина; 4 - пластинка, 5 - посудина з досліджуваною рідиною; 6 – кремальєра.

Рисунок 1.2 – Схема установки для визначення поверхневого натягу методом пластинки, що втягується

Щоб збільшити змочуваність пластинки, її можна зробити шорсткою. Метод зручний і простий. Недолік його полягає в необхідності при вивченні систем, що містять ПАР, визначати крайовий кут змочування пластинки.

До динамічних відносяться методи максимального тиску в бульбашці, відриву кільця, сталагмометричний метод (метод підрахунку крапель).

Метод максимального тиску в бульбашці (метод Ребіндера) - полягає в тому, що через калібрований капіляр, опущений у досліджувану рідину, продувають бульбашки повітря чи пропускають краплі іншої рідини. Зі збільшенням тиску бульбашка росте, а радіус кривизни її поверхні перевищує радіус капіляра.



1 – посудина; 2 – капіляр; 3 – манометр; 4 – груша; 5 – боковий відросток

Рисунок 1.3 – Схема установки для визначення поверхневого натягу методом максимального тиску в бульбашці

Подальше збільшення об'єму бульбашки буде відбуватися до того часу, поки внутрішній тиск досягне свого максимального значення, радіус кривизни при цьому буде мінімальним. Установка являє собою тонкостінний капіляр з

відшліфованим кінчиком, що опускається в досліджувану рідину. Капіляр з'єднаний з нагнітаючим повітря пристроєм і манометром (краще нахиленим водяним). Поверхневий натяг розраховується за формулою

$$\Delta P = gh_k \rho + 2\sigma/r_k, \quad (1.10)$$

де h_k — глибина занурення капіляра.

Недоліком методу є ускладнення вимірювання ΔP .

Метод відриву кільця (метод Дю Нуї) – полягає у визначенні сили, необхідної для відриву рідини, що змочила кільце, від поверхні рідини. Деякі автори враховують косинус кута змочування кільця. У розрахункову формулу були введені поправки на силу відриву, густину рідини, радіуси кільця та дроту. Однак на практиці в більшості випадків застосовується більш простий порівняльний метод. Характеристики досліджуваної рідини порівнюються з відомими поверхневим натягом і силою відриву досліджуваної рідини. Розрахунок тоді ведеться за формулою:

$$\sigma_x = \sigma_{cm} W_x / W_{cm}, \quad (1.11)$$

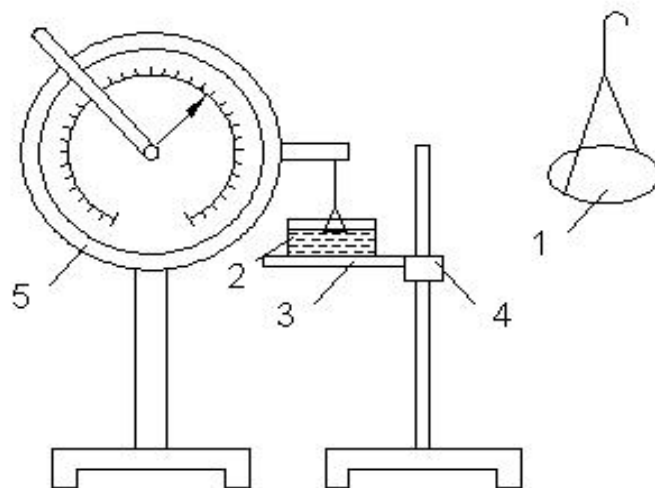
де W_x, W_{cm} — сила відриву кільця від стандартної і випробуваної рідини; σ_{cm} — поверхневий натяг стандартної рідини.

Для визначення сили відриву кільце підвішується до коромисла торсійних чи обертальних ваг. Через відсутність таких ваг можна використовувати звичайні аналітичні.

Сучасна промисловість випускає тензіометри Дю Нуї. Прилади, що випускаються іноземними фірмами, автоматизовані, деякі модифікації з лічильно-розрахунковими пристроями, з оптичною системою, що реєструє зусилля втягування кільця без його відриву, що робить цей метод більш точним, а оскільки при цьому не руйнується поверхня розділу фаз, то він стає практично статичним.

Для контролю встановлення рівноваги необхідно робити відрив кільця через визначені проміжки часу не менш 10 разів. Важливим показником є зміна зусилля відриву. При руйнуванні адсорбційного шару зусилля буде

підвищуватися, і тоді варто враховувати перше вимірювання після встановлення рівноваги. Якщо зусилля знижується, то це ще один показник нерівноваги адсорбційного шару. Крім простоти і надійності перевага методу полягає в необмежених його можливостях як у відношенні систем, так і за значеннями, тому що можна визначати як поверхневі, так і міжфазні натяги. Якщо неполярна рідина важча за воду, то кільце повинно бути гідрофобним (фторопластовим, металевим, гідрофобізованим силіконовими рідинами типу ГКР). Якщо міжфазний натяг низький (порядку одиниць мН/м), то варто застосовувати кільце великого діаметра.



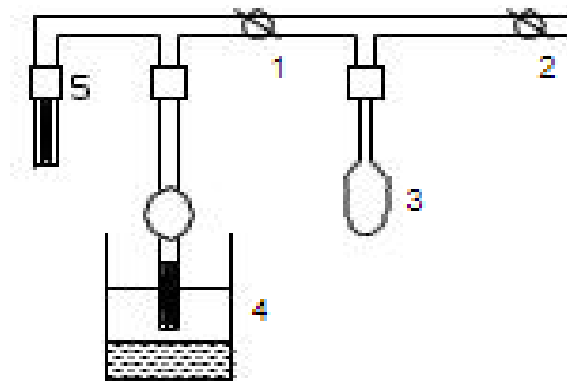
1 - платинове кільце; 2 - посудина з досліджуваної рідиною; 3 - столик; 4 - кремальєра; 5 - торсіонні ваги

Рисунок 1.4 – Схема установки для визначення коефіцієнта поверхневого натягу методом відриву кільця

Сталагмометричний метод (метод підрахунку крапель, метод Харкінса). В основі методу лежить визначення ваги краплі, що відривається від капіляра під дією сили тяжіння або в результаті видавлювання мікрошприцом.

Прилад, що називається сталагмометром, являє собою калібровану бюретку, що закінчується товстостінним капіляром з відшліфованим кінцем.

Останнє особливо важливо, тому що капіляр повинен рівномірно змочуватися рідиною. При визначенні міжфазного натягу капіляр опускається в посудину з іншою рідиною і може бути спрямований як униз, так і наверх, у залежності від різниці густин фаз і змочувальної здатності .



1,2 – кран; 3 – груша; 4 – стакан; 5 – капіляр.

Рисунок 1.5 – Сталагмометрична установка

Вважають, що при відриві вага краплі P_k урівноважується силою, рівною поверхневому натягу, помноженому на довжину кола капіляра радіусом r_k , тобто:

$$P_k = 2\pi r_k \sigma / k_n, \quad (1.12)$$

де k_n – поправочний коефіцієнт, який враховує, що відрив крапель відбувається по радіусу шийки краплі, який менший за радіус самої краплі. Відрив краплі супроводжується відривом маленької краплі-супутника (кулька Плато); відрив відбувається не по радіусу капіляра, а спочатку витягається шийка.

Недоліком даного методу є трудомісткість. Після кожного визначення в присутності ПАР потрібно ретельне очищення капіляра. В іншому випадку відбувається відрив рідини безпосередньо від капіляра, а не від рідини, і результат виходить невірним, Як і у випадку всіх розглянутих вище методів

варто проводити перевірку на встановлення рівноваги. Для систем з довгостроково встановлюваною рівновагою метод непридатний, оскільки краплю достатнього для відриву розміру довго утримати на кінці капіляра важко, а занадто маленька крапля не дасть ефекту.

1.3 Огляд існуючих засобів вимірювання поверхневого натягу

Аналітичний огляд засобів контролю поверхневого натягу дозволив розробити класифікацію засобів контролю. В основу класифікації покладено чотири класифікаційних ознаки: тип освітлення, тип меніска, інформативний параметр та метод вимірювання [10].

Параметрами, за якими отримують інформацію про досліджувану рідину, є геометричні, оптичні, маса, об'єм, сила відриву. Геометричні параметри можна визначити за такими методами: мікроскопа з окулярною сіткою, проектуванням досліджуваного меніска на екран, оптико-механічним або триангуляційним скануванням меніска, фотографуванням та відеозйомкою. Визначають такі геометричні параметри: радіус кривизни, висоту краплі, екваторіальний діаметр, діаметр „шийки”, відстань від екватора до вершини, координати точок.

До оптичних параметрів відносять: показник заломлення, поглинання, розсіювання, екстинкцію, відбивання.

Інформаційними параметрами є маса, об'єм меніска, а також сила відриву пластинки, кільця чи петлі від поверхні рідини. За типом освітлення засоби визначення поверхневого натягу поділяються на такі, що використовують монохроматичне, ахроматичне, дифузне, розсіяне випромінювання. Відповідно до цього застосовують різні види випромінювачів, наприклад, напівпровідникові лазери, лампи розжарювання, світлодіоди. Основною

ознакою класифікації є належність до одного з методів вимірювання поверхневого натягу.

За методом вимірювання засоби визначення поверхневого натягу можна поділити на такі, в основу яких покладено визначення профілів менісків та методики розрахунку.

Типи менісків, що використовуються для визначення поверхневого натягу, можна розбити на дві групи. До першої відносяться згорнуті меніски, поверхні яких перетинають вісь обертання – це лежача та висяча краплі, підтиснута та витягнута бульбашка. До другої групи відносяться розгорнуті меніски, поверхня яких не перетинає вісь обертання. Профілі менісків зручно зображувати в прямокутній системі координат $x-z$, вісь z якої збігається з віссю обертання і направлена всередину меніска. Початок координат для згорнутих менісків вибирають в місці перетину поверхні з віссю z (цю точку називають вершиною), а для розгорнутих менісків – на рівні горизонтальної частини поверхні. Крім того, ще дві координати (недекартові) – кут нахилу профілю і довжина дуги s – вибираються.

1.4 Обґрунтування та постановка задачі магістерської роботи

Аналіз матеріалів науково-технічної літератури показує, що на сьогоднішній день методи вимірювання поверхневого натягу представлені широко. Однак, визначення поверхневого натягу різними методами вимагає вимірювання геометричних параметрів з високою точністю та наступною їх обробкою з використанням ЕОМ. При цьому алгоритми розрахунку наближені. Недоліком описаних вище методів є невисока точність, невеликий діапазон та неавтоматизований процес вимірювання. Тому метою даної роботи є вдосконалення методики контролю поверхневого натягу рідин. Для цього необхідно вирішити такі задачі:

1) Здійснити аналіз методів і вибір методу контролю поверхневого натягу рідин.

2) Розглянути теоретичні основи для контролю поверхневого натягу рідин вибраним методом.

3) Розробити вдосконалену методику контролю поверхневого натягу рідин.

4) Здійснити метрологічний аналіз вибраного методу.

5) Розглянути умови забезпечення нормальних умов праці з приладом.

Отже у даному розділі було проведено аналіз методів та засобів контролю поверхневого натягу рідин, аналіз предмету досліджень, а також обґрунтування та постановка задачі для магістерської роботи.

2 ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН МЕТОДОМ ВИСЯЧОЇ КРАПЛІ

2.1 Теоретичні основи методу висячої краплі

Поверхневий натяг γ є реальною силою, яка діє вздовж поверхні, тому при розтягненні поверхні вона буде виконувати роботу γdA (A - площа поверхні), якщо висота поверхні і об'єми фаз незмінні (тоді члени вигляду $-pdV$, де V – об'єм, відсутні)[11]. Відповідно, ми можемо визначити поверхневий натяг γ як роботу утворення одиниці нової поверхні шляхом розтягнення старої поверхні при постійній об'єму та висоті:

$$\gamma = (\partial W / \partial A)_{V,h}, \quad (2.1)$$

де W – робота, вироблена оборотним шляхом.

В загальному випадку робота деформації елемента поверхні включає також об'ємні члени, як і члени, зв'язані з викривленням поверхні і зміною положення в гравітаційному полі:

$$dW = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA + AC_1 dc_1 + AC_2 dc_2 + Amgdh, \quad (2.2)$$

де α і β – індекси дотичних фаз, c_1 – головні кривизни, C_1 – відповідні коефіцієнти, m – надлишок маси речовини на одиницю поверхні.

В записі (2.2) робота деформації реальної поверхні шару представлена як сума робіт деформації деякої геометричної поверхні, яка володіє натягом γ (роздільної поверхні) і неминучої супутньої деформації об'ємних фаз (локальні тиски p^α і p^β беруться по обидві сторони від роздільної поверхні з урахуванням дії гравітаційного поля). Роздільна поверхня своєю формою відтворює міжфазну поверхню, але її положення всередині поверхневого шару може бути вибрано довільно (роздільну поверхню можна розмістити і за межами поверхневого шару, але при такому переміщенні зростає відмінність

площі поверхні і поверхневого натягу від реальних значень для викривленого шару). Тоді ж значення деформації, наведене у виразі (2.2), не може залежати від вибору положення роздільної поверхні, так як відображає об'єктивну фізичну силу. При зсуві роздільної поверхні по нормалі на величину dN ($dV^\alpha = AdN, dV^\beta = -AdN, dA = A(c_1 + c_2)dN, dR_1 = dR_2 = dN, dh/dN = \cos\varphi$) і прирівнюючи праву частину (2.2) до нуля:

$$p^\alpha - p^\beta = \gamma(c_1 + c_2) - C_1c_1^2 - C_2c_2^2 + mg\cos\varphi, \quad (2.3)$$

де φ - кут між вертикаллю і нормаллю до поверхні.

Рівність (2.3) виражає умову механічної рівноваги між фазами α і β , розділеними викривленою поверхнею. З нього видно, що різниця тисків в дотичних фазах обумовлена кривизною поверхні і її нахилом (для плоскої горизонтальної поверхні $p^\alpha = p^\beta$). У правій частині (2.3) є лінійні і квадратичні по кривизні члени. Для поверхні досить малої кривизни (коли головні радіуси кривизни значно більші ефективної товщини поверхневого шару) квадратичними членами можна знехтувати. Тоді (2.3) переходить в формулу Гіббса:

$$p^\alpha - p^\beta = \gamma(c_1 + c_2) + mg\cos\varphi. \quad (2.4)$$

Такий перехід, є коректним лише для дуже малих кривизн. Фактично для тих кривизн, з якими доводиться мати справу на практиці, потрібно відкидати і останній член в (2.3). Так чинив і Гіббс, хоча значення авто абсорбції рідин в його час не були відомі.

Кривизна спостережуваних менісків на багато порядків вище, і, отже, другий член в правій частині (2.4), зазвичай, мізерно малий. Відкидаючи його, переходимо до класичної формули Лапласа:

$$p^\alpha - p^\beta = \gamma(c_1 + c_2). \quad (2.5)$$

Згідно з умовою механічної рівноваги тиску в фазах α і β змінюються з висотою h до по формулі:

$$dp/dh = -\rho g. \quad (2.6)$$

Для конденсованої фази з огляду на її малу зжатість, щільність можна вважати постійною. Тоді з (2.6) отримуємо:

$$p \approx p_0 - \rho gh, \quad (2.7)$$

де індекс нуль відноситься до рівня, від якого відраховується висота h .

Багато методів визначення поверхневого натягу на межі рідина-газ або рідина-рідина в тій чи іншій мірі базуються на вивченні осесиметричних менісків - фаз, обмежених поверхнями обертання[12]. Це пов'язано з тим, що, по-перше, саме цей тип менісків найбільш легко реалізується в лабораторних умовах. По-друге, при наявності обертальної симетрії потрібен аналіз не всієї поверхні, а лише її меридіана, тобто плоскої кривої, що утворює дану поверхню при обертанні щодо деякої осі. Значно полегшує завдання той факт, що в літературі інтенсивно ведуться дослідження, присвячені аналізу форми осесиметричних менісків різної конфігурації. Розглянемо основні види осесиметричних менісків, їх властивості та для кожного конкретного випадку дамо деталізовану формулу Лапласа, яка служить теоретичним фундаментом для досліджуваного методу.

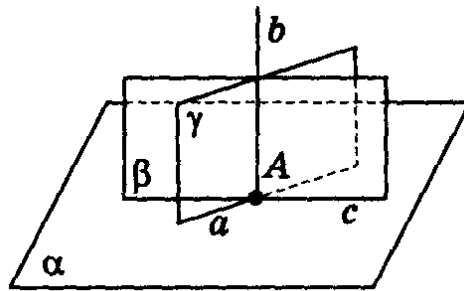


Рисунок 2.1 - Поверхня, що перетинається двома взаємно перпендикулярними площинами

Кривизну поверхні обертання в даній точці можна охарактеризувати за допомогою кривизн двох пересічних плоских кривих. Ці криві є результатом перетину поверхні двома взаємно перпендикулярними площинами, орієнтованими нормально до поверхні в даній точці A (рис. 2.1). Кривизна кожної з цих двох кривих залежить від напрямку перетинів. Однак завжди

існують такі перетини, в яких для однієї кривої значення кривизни буде максимальним, а для іншого - мінімальним. Ці особливі значення кривизни називаються головними кривизнами поверхні в даній точці і саме вони фігурують у формулі Лапласа.

Звернемося тепер до поверхні, що утворюється при обертанні деякої кривої щодо осі. Лінії перетину цієї поверхні з площинами, що проходять через вісь обертання, називаються меридіанами, а лінії перетину з площинами, перпендикулярними осі - паралелями. Характерна властивість меридіани - те, що її кривизна в кожній точці збігається з однією з головних кривизн поверхні. Як і будь-яку кривизну плоскої кривої, меридіальну кривизну (будемо її позначати c_1) можна визначити як:

$$c_1 = d\varphi/ds, \quad (2.8)$$

де φ – кут нахилу дотичної в даній точці меридіана, s – довжина дуги.

Іншу головну кривизну c_2 можна виразити через кривизну паралелі c_p (кола), величина якої в кожній точці, очевидно, однакова. Оскільки кривизна дорівнює зворотньому радіусу кривизни (дана рівність не тотожність, бо і кривизна, і радіус кривизни - величини, що визначаються незалежно), то в меридіональному перерізі $x - z$ c_p рівне зворотній величині відрізка EA, або $1/x$. З урахуванням теореми Мен'є, в якій йдеться про те, що ставлення кривизн кривих даній точці в нормальному і похилому перетинах рівне косинусу кута між ними[13], можна записати:

$$c_2 = c_p \cos(\pi/2 - \varphi) = \sin \varphi / x. \quad (2.9)$$

Головну кривизну c_2 будемо називати циліндричною.

Розглянемо основні типи згорнутих менісків. Під меніском розуміємо одну (зазвичай меншу за об'ємом) з двох флюїдних фаз, обмежену викривленою поверхнею розділу. Якщо поверхня має обертальну симетрію, то меніск, як уже говорилося, називається осесиметричним. Якщо вісь обертання перетинається поверхнею меніска, то такі меніски називаються згорнутими. Якщо ж вісь обертання не перетинається поверхнею і при цьому у верхній або

нижній частині меніска поверхня асимптотно переходить в горизонтальну поверхню розділу фаз, такі меніски називаються розгорнутими. Ще один тип менісків так звані містки. На відміну від вище вказаних менісків для формування містка необхідні не одна, а дві тверді поверхні, між якими він розташовується. Поверхня містка, як і розгорнутого меніска, не перетинає осі обертання.

Згорнуті меніски в свою чергу мають чотири різновиди в залежності від взаємного розташування меніскової і навколишньої фаз, а також від співвідношення їх щільностей.

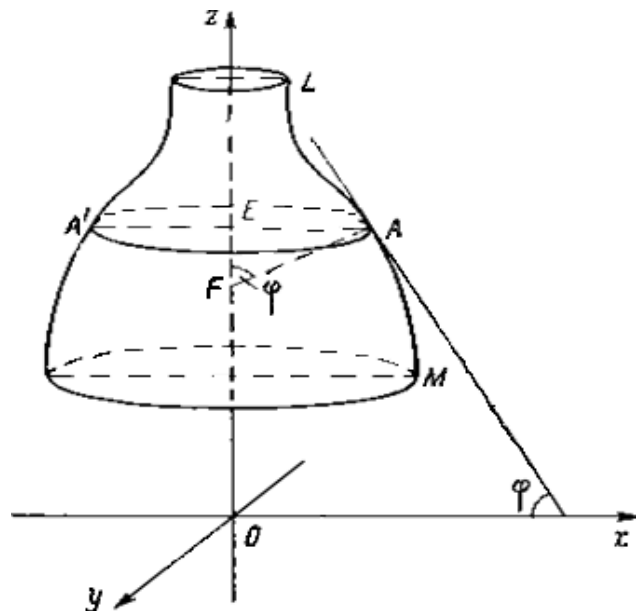


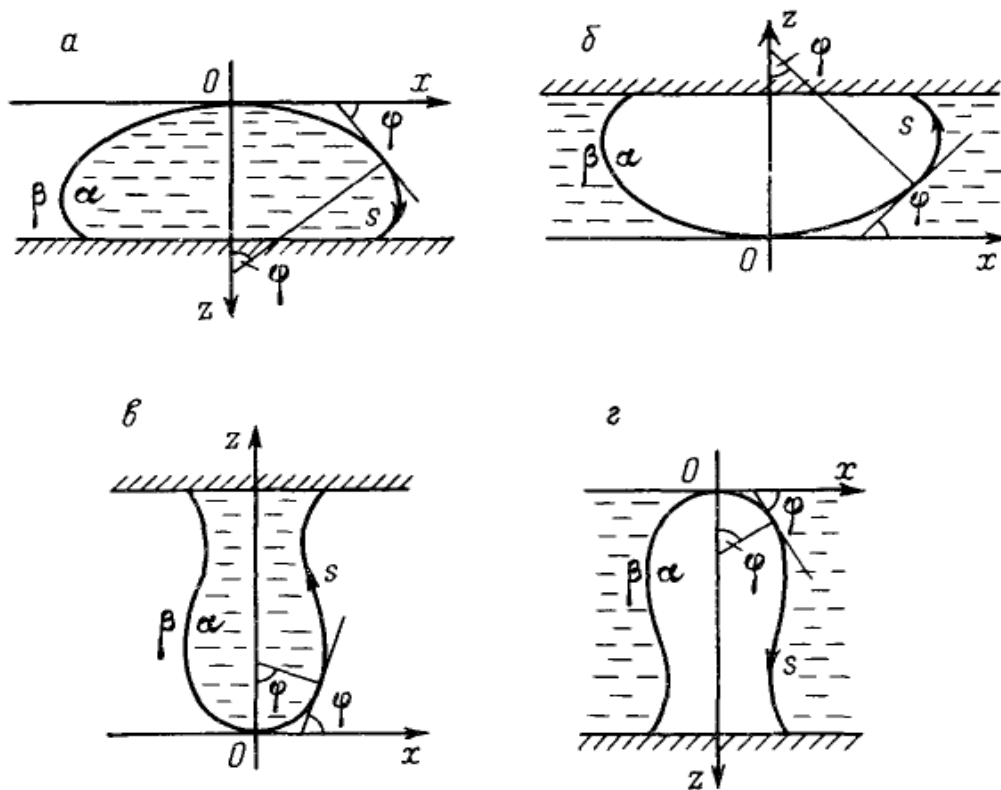
Рисунок 2.2 - Поверхня обертання

Профілі (меридіани) згорнутих менісків різної конфігурації представлені на рисунку 2.3: лежить крапля (а); підігнута бульбашка (б); висить крапля (в) і витягнута бульбашка (г). В разі крапель щільність менісковою фази більша щільності навколишнього середовища ($\rho^\alpha > \rho^\beta$), а в разі бульбашок - навпаки ($\rho^\beta > \rho^\alpha$). У загальному випадку під бульбашкою можна розуміти будь-який флюїд з меншою, ніж у навколишнього середовища, щільністю.

Для згорнутих менісків початок декартових координат зручно вибрати в вершині меніска, тобто в місці перетину поверхні обертання з її віссю (вісь z), а саму вісь направити всередину меніска. Термін «вершина» будемо застосовувати незалежно від того, чи є точка перетину осі самою верхньою точкою меніска або найнижчою.

Крім орієнтації координатних осей x і z доцільно вибрати напрямки зростання довжини дуги s , а також кут нахилу дотичної в точці профілю φ .

Для всіх згаданих координат у вершині виконуються умови, що вони усі рівні нулю.



а - лежача крапля, б – підігнута бульбашка, в - висяча крапля, г - витягнута бульбашка

Рисунок 2.3 - Профілі (меридіани) згорнутих менісків

Тиски p_0^α і p_0^β , які фігурують у формулі Лапласа, тут вже будуть характеризувати тиски у відповідних фазах в вершині меніска. Для профілю меніска, таким чином, формула з урахуванням (2.8) і (2.9) набуде вигляду:

$$d\varphi/ds + \sin \varphi/x = (p_0^\alpha/p_0^\beta)/\gamma - [(p^\alpha - p^\beta)g/\gamma]z, \quad (2.10)$$

Мінус у даній формулі характеризує рівняння для висячої краплі.

Коефіцієнт при z називається капілярною постійною і позначається:

$$c = |p^\alpha - p^\beta|g/\gamma. \quad (2.11)$$

Ця величина, що має розмірність зворотного квадрата довжини, пов'язана з класичною капілярною постійною (Лапласа):

$$\alpha = (2\gamma/|p^\alpha - p^\beta|g), \quad (2.12)$$

простим співвідношенням:

$$c = 2/\alpha^2. \quad (2.13)$$

Капілярна постійна α має розмірність довжини і грає важливу роль у визначенні впливу гравітаційного поля на форму капілярних тіл. Якщо розмір тіла набагато менший за α , то цей вплив дуже малий, а якщо рівний або більший за α , тоді вплив великий. З урахуванням (2.10) рівняння (2.11) можна записати як:

$$d\varphi/ds + \sin \varphi/x = (p_0^\alpha/p_0^\beta)/\gamma - cz, \quad (2.14)$$

де мінус - відповідає висячій краплі.

Між змінними x , z , s і φ існує наступна взаємозалежність:

$$dz/ds = \sin\varphi, \quad (2.15)$$

$$dx/ds = \cos\varphi. \quad (2.16)$$

З урахуванням (2.15) і (2.16) вираз (2.14) можна представити в формі:

$$d\sin\varphi/dx + \sin \varphi/x = (p_0^\alpha/p_0^\beta)/\gamma - cz, \quad (2.17)$$

або:

$$-d\cos\varphi/dz + \sin \varphi/x = (p_0^\alpha/p_0^\beta)/\gamma - cz. \quad (2.18)$$

Першому доданку в правій частині (2.14), (2.17) і (2.18), що є комбінацією фізичних величин, можна надати простий геометричний сенс. Нехай значення меридіональної кривизни в вершині, тобто граничне значення при $x \rightarrow 0$, буде $(c_1)_0$. Тоді легко виявити за допомогою правила Лопіталя, що до цього ж значенням кривизни в нульовій точці прагне і циліндрична кривизна:

$$\lim_{x \rightarrow 0}(\sin \varphi / x) = \lim_{x \rightarrow 0}[(d \sin \varphi / dx) / (dx / dx)] = (c_1)_0 . \quad (2.19)$$

З іншого боку, при $x \rightarrow 0$ і $z \rightarrow 0$, так що права частина (2.17) прямує до величини $(p_0^\alpha - p_0^\beta) / \gamma$. Звідси:

$$(p_0^\alpha - p_0^\beta) / \gamma = (C_1)_0 = 2/b , \quad (2.20)$$

де b - значення радіуса кривизни в вершині згорнутого меніска.

З урахуванням (2.20) рівняння (2.14), (2.17) і (2.18) приймають вигляд:

$$d\varphi / ds + \sin \varphi / x = 2/b - cz , \quad (2.21)$$

$$d \sin \varphi / dx + \sin \varphi / x = 2/b - cz , \quad (2.22)$$

$$-d \cos \varphi / dz + \sin \varphi / x = 2/b - cz . \quad (2.23)$$

Рівняння (2.22) можна записати також у вигляді:

$$d(x \sin \varphi) / x dx = 2/b - cz . \quad (2.24)$$

Використовуючи (2.21), (2.15) і (2.16), можна отримати такі різновиди формули Лапласа:

$$dx / d\varphi = \cos \varphi / (2/b - cz - \sin \varphi / x) , \quad (2.25)$$

$$dz / d\varphi = \sin \varphi / (2/b - cz - \sin \varphi / x) . \quad (2.26)$$

Якщо скористатися тригонометричними співвідношеннями:

$$dz / dx = tg \varphi , \quad (2.27)$$

$$\sin \varphi = tg \varphi / (1 + tg^2 \varphi)^{1/2} , \quad (2.28)$$

$$\cos \varphi = ctg \varphi / (1 + ctg^2 \varphi)^{1/2} , \quad (2.29)$$

тоді з (2.22) і (2.23) одержуємо диференціальні рівняння, що містять лише змінні x і z :

$$\frac{d^2 z / dx^2}{[1 + (dz/dx)^2]^{3/2}} + \frac{dz/dx}{x[1 + (dz/dx)^2]^{1/2}} = 2/b - cz , \quad (2.30)$$

$$-\frac{d^2 x / dz^2}{[1 + (dx/dz)^2]^{3/2}} + \frac{1}{x[1 + (dx/dz)^2]^{1/2}} = 2/b - cz . \quad (2.31)$$

Форми запису (2.30) і (2.31) тотожні.

Чималий інтерес представляють і вирази, що зв'язують об'єм (V) згорнутого меніска з іншими змінними. Згідно з умовою, що для всіх згаданих

координат у вершині параметри рівні нулю, для вершини меніска, умова $V=0$ також виконується). Виходячи з формули для об'єму тіла обертання:

$$V = \pi \int_0^z x^2 dz = \pi x^2 z - 2\pi \int_0^x z x dx, \quad (2.32)$$

тоді з співвідношень (2.15) і (2.16), отримаємо:

$$dV/dz = \pi x^2, \quad (2.33)$$

$$dV/dx = \pi x^2 \operatorname{tg} \varphi, \quad (2.34)$$

$$dV/ds = \pi x^2 \sin \varphi. \quad (2.35)$$

Інше співвідношення:

$$dV/d\varphi = \pi x^2 \sin \varphi / (2/b + cz - \sin \varphi / x), \quad (2.36)$$

виходить комбінація (2.35) і (2.21).

Представивши рівняння (2.24) в інтегральному вигляді:

$$x \sin \varphi = x^2 / b + c \int_0^x z x dx, \quad (2.37)$$

і використовуючи (2.32), отримуємо вираз [14]:

$$V = \pi x^2 z + (2\pi x / c)(\sin \varphi - x / b), \quad (2.38)$$

в якому знак «плюс» відповідає висячій краплі.

Вищенаведені деталізовані формули Лапласа, записані для меридіана меніска, можуть бути представлені в безрозмірному вигляді.

Якщо, наприклад, обидві частини рівнянь (2.21) і (2.22) помножити на радіус кривизни в вершині меніска b , то ці рівняння можна представити як:

$$d\varphi/d(s/b) + \sin \varphi / (x/b) = 2 + \beta(z/b), \quad (2.39)$$

$$d \sin \varphi' d(x/b) + \sin \varphi / (x/b) = 2 + \beta(z/b), \quad (2.40)$$

де:

$$\beta = cb^2. \quad (2.41)$$

Радіус кривизни b , таким чином, виступає в (2.39) або (2.40) в якості одиниці довжини. Відповідний вираз можна отримати і для об'єму V - в цьому випадку в якості одиниці об'єму повинна виступати величина b^3 .

З формули (2.41) отримано дві невідомі, тобто капілярна постійна - c та радіус кривизни - b .

За формулою (2.41) можна записати вираз:

$$c = \beta/b^2, \quad (2.42)$$

отже:

$$\gamma = \frac{\rho \cdot g}{c} = \frac{\rho \cdot g \cdot b^2}{\beta} = \frac{\rho \cdot g}{\beta} \left(\frac{x}{b}\right)^2. \quad (2.43)$$

2.2 Удосконалення методик контролю поверхневого натягу рідин

Кожен з розглянутих у цій главі методів характеризується певним набором (або наборами, якщо метод має кілька варіантів) вимірюваних величин, між якими існує чіткий взаємозв'язок. Оскільки для більшості методів цей взаємозв'язок виявляється у явному вигляді і її важко простежити, нижче ми дамо загальну схему правильного підбору величин, необхідних для отримання поверхневого натягу.

Звернемося спочатку до системи диференціальних рівнянь, що описують профіль згорнутого меніска. З урахуванням початкових умов які є нульовими ці системи (нерозв'язані аналітично) мають приватні інтеграли, які в загальному вигляді можна записати як:

$$f_1(\varphi, x, b, c) = 0, f_2(z, x, b, c) = 0, \quad (2.44)$$

$$f_1(x, \varphi, b, c) = 0, f_3(z, \varphi, b, c) = 0. \quad (2.45)$$

Однак метою є не пошук приватних рішень диференціальних рівнянь при закріплених параметрах, в даному випадку b і c , а навпаки, перебування капілярної постійної, що включає поверхневий натяг (при цьому радіус кривизни в вершині меніска також доцільно вважати невідомою величиною, бо в досвіді b можна виміряти лише дуже грубо). Тоді, розглядаючи рівності, як системи двох алгебраїчних рівнянь з двома невідомими b і c , їх рішення можна отримати шляхом завдання двох умов, таких як наприклад:

$$\varphi|_{x=x_1} = \varphi_1, z|_{x=x_1} = z_1, \quad (2.46)$$

$$x|_{\varphi=\varphi_1} = x_1, z|_{\varphi=\varphi_1} = z_1, \quad (2.47)$$

записаних на основі вимірних координат x_1, z_1, φ_1 деякої точки профілю.

При вимірюванні координат двох точок, наприклад x_1, z_1 або x_2, z_2 дані умови будуть мати вигляд:

$$z|_{x=x_1} = z_1, z|_{x=x_2} = z_2, \quad (2.48)$$

після підстановки яких у друге співвідношення також з'являється принципова можливість відшукати величини b і c .

Якщо в основу розрахунків капілярної постійної з покласти диференціальне рівняння типу:

$$d\sin\varphi/dx + \sin\varphi/x = c(h - z), \quad (2.49)$$

містить параметр h - величину, яка, на відміну від b , може бути легко і точно виміряна і тому може вважатися відомою, то для вирішення сформульованого нами завдання в даному випадку достатньо лише однієї умови (обраного з числа, на додаток до початкових).

При визначенні поверхневого натягу за даними про профіль розгорнутого меніска може скластися враження, що через наявність у відповідних диференціальних рівняннях лише одного параметра - c , останній можна розрахувати, задавши, крім початкових умов, тільки одну додаткову умову. Однак рівність $x = \infty$ не має точного сенсу, а тому реально можуть бути використані лише нульові значення змінних z і φ . Отже, розрахунок капілярної постійної для розгорнутого меніска вимагає все-таки двох додаткових умов.

Що стосується містків, то вони, як об'єкти дослідження, поступаються згорнутим і розгорнутим меніска. Це пов'язано з тим, що початкові умови загального вигляду, записані для початку координат на рівні контактної лінії, наприклад:

$$x|_{z=0} = x_c, \varphi|_{z=0} = \varphi_c, \quad (2.50)$$

включають зайві величини, які вимірюються окрім вхідних до двох додаткових умов типу.

В результаті загальне число вимірюваних координат профілю містка має, очевидно, складати не менше п'яти, в той час як для згорнутих і розгорнутих менісків воно дорівнює трьом.

Правда, для приватних різновидів містків, що володіють особливими точками на профілі, число вимірюваних величин може бути скорочено. Так, в разі містків з точкою перегину на профілі, коли початок відліку осі z можна вибрати в цій точці, в початкові умови:

$$\varphi|_{z=0} = \varphi_1, x|_{z=0} = x_1, \quad (2.51)$$

входять дві вимірювані координати φ_1 і x_1 , але ці ж величини фігурують і в якості параметрів (крім c) в диференціальних рівняннях типу:

$$d\varphi/ds + \sin \varphi/x = \sin \varphi_1/x_1 \pm cz. \quad (2.52)$$

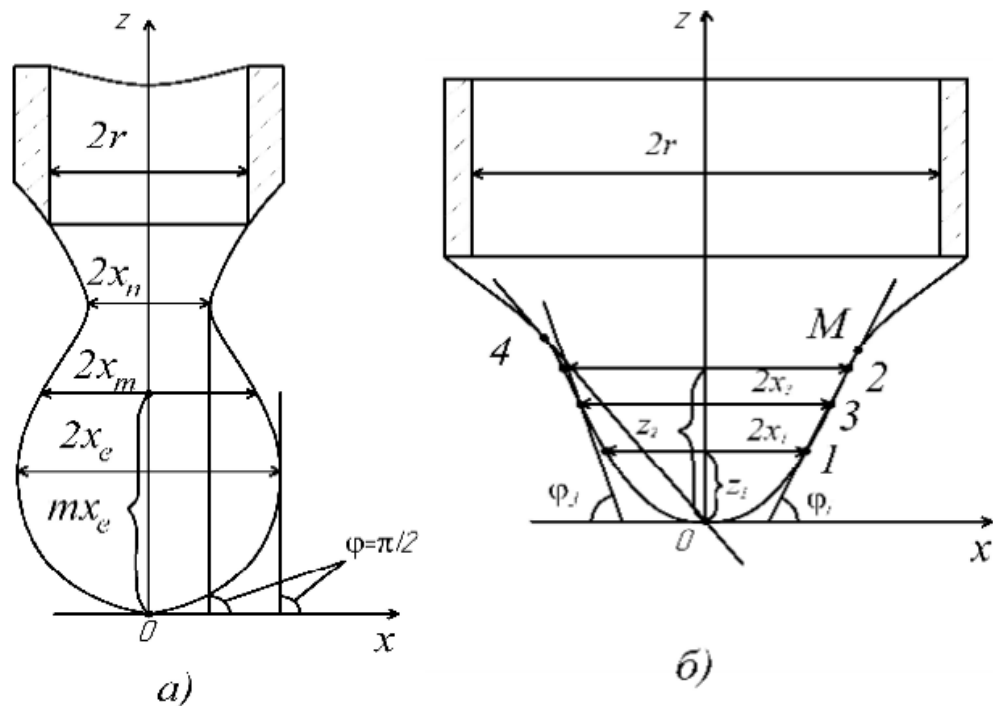
Таким чином, для отримання c цілком достатньо задати лише одну додаткову умову, і загальне число вимірюваних величин складе чотири. Однак слід зазначити, що дана перевага фактично зводиться нанівець тим, що експериментально точку перегину на профілі ідентифікувати з прийнятною точністю неможливо.

У цьому плані більш привабливий місток іншої конфігурації, що володіє особливою точкою на профілі - місток між двома циліндричними поверхнями.

Можна підкреслити, що розглянута схема не є якимось конкретним способом знаходження c , а лише дає ключ для правильного підбору вимірюваних в досвіді величин, з яких можна вже з будь-яким ступенем точності за допомогою спеціальних методик розрахувати капілярну постійну i , отже, поверхневий натяг. Сформульовані для кожного конкретного випадку додаткові умови можуть розглядатися в якості тих основних відмінних ознак, які дозволяють індивідуалізувати даний метод і його варіанти.

Суть методу висячої краплі (рис. 2.4) полягає у наступному [15]. На нижньому торці капіляра утворюють висячу краплю. Причому ця крапля може приймати форму із екваторіальним діаметром $2x_e$ і перешийком меншого діаметра $2x_n$ (рис. 2.4, а), або без перешийку (рис. 2.4, б). Вимірюють

відповідні розміри висячих крапель і на основі певних методик розраховують поверхневу енергію (далі ПЕ) на межі рідини у краплі з навколишнім середовищем, яким може бути газ (повітря), або інша більш легша рідина, що хімічно не реагує з рідиною у краплі. Так у роботі авторів Ендрюса, Хаусера і Такера[16] було запропоновано утворювати висячі краплі із перешийком, вимірювати діаметр $d_e = 2x_e$ і діаметр $d_m = 2x_m$ на віддалі mx_e , де $m = 2$, а значення ПЕ σ рідин розраховувати на основі даних відповідної таблиці, значення в якій отримані експериментально авторами шляхом вимірювання розмірів крапель з екватором для різних x_m / x_e в діапазоні від 0,70 до 1,00. Причому дані у вказаній таблиці представлені у вигляді $a^2 / 4x_e^2$ як функція x_m / x_e .



а – із перешийком, б – без перешийку.

Рисунок 2.4 – Профілі висячих крапель

В подальшому[17] шляхом числового розв'язку диференціальних рівнянь капілярності з урахуванням відповідних початкових умов для висячої краплі

для $m=2$ з метою підвищення точності вказаних табличних даних $a^2/4x_e^2$ і x_m/x_e , а також розширення діапазону даних для x_m/x_e від 0,300 до 1,002 були отримані дані, які були сформовані в узагальнену таблицю, при використанні якої допускається лінійна інтерполяція[18].

Мисак[19] з метою виключення необхідності використання табличних даних, дані цієї таблиці апроксимовав такими залежностями для різних значень параметра x_m/x_e для $m=2$:

$$T = (0,32720^2/S^{2,56651}) - 0,975535^2 + 0,84059S - 0,18069$$

(для $0,401 \leq S \leq 0,46$), (2.53)

$$T = (0,31968/S^{2,59725}) - 0,46898S^2 + 0,50059S - 0,13261$$

(для $0,46 \leq S \leq 0,59$), (2.54)

$$T = (0,31522/S^{2,62435}) - 0,11714S^2 + 0,15756S - 0,05285$$

(для $0,59 \leq S \leq 0,68$), (2.55)

$$T = (0,31345/S^{2,64267}) - 0,09155S^2 + 0,14701S - 0,05877$$

(для $0,68 \leq S \leq 0,90$), (2.56)

$$T = (0,30715/S^{2,84636}) - 0,69116S^3 + 1,08315S^2 - 0,18341S - 0,20970$$

(для $0,90 \leq S \leq 1,00$), (2.57)

де $T = 1/4cx_e^2$, $S = x_m/x_e$.

Пізніше були створені таблиці значень $a^2/4x_e^2$ в залежності від x_m/x_e для $m=1,6; 1,8; 2,0; 2,2$ і $2,4$, а також таблиці значень x_m/x_e $a^2/4x_e^2$ в залежності від x_e/a для $m=1,25; 1,5; 2,0; 2,25; 2,5$. Однак ці таблиці включають дані таблиці для $m=2$, а також дані для інших значень m . Їх використання обумовлено можливостями техніки для вимірювання відповідних розмірів висячої краплі і тому рекомендуються до використання з метою підвищення точності отримуваних результатів при одночасному вимірюванні розмірів висячої краплі для різних m з подальшим знаходженням середнього значення ПЕ рідин на основі профілю однієї висячої краплі.

Вінкел[20] запропонував методику визначення ПЕ рідин методом висячої краплі шляхом вимірювання діаметра перешийку $d_n = 2x_n$ і екваторіального

діаметра d_e . Однак такі табличні дані Вінкелом безпосередньо не були опубліковані, а їх розраховали і опублікували Хартленд і Хартлі у вигляді даних x_{Π} / x_e в залежності від значень a/x_e висячих крапель. Пізніше ці дані були представлені у вигляді табличних даних a/x_e в залежності від x_{Π} / x_e для зручності у використанні.

Вважається, що результати визначення ПЕ методом висячої краплі з вимірюванням діаметра її перешийка d_{Π} і екваторіального діаметра d_e є точнішими, ніж вимірювання ПЕ з вимірюванням екваторіального діаметра d_e , віддалі mx_e і діаметра d_m висячої краплі, так як у другому випадку необхідно здійснити три вимірювання розмірів на висячій краплі, а у першому - тільки два вимірювання, якщо кожне із таких вимірювань здійснюється з однаковою похибкою.

Розглянуті варіанти методів висячої краплі, які представляють собою (в переважній більшості випадків) конкретні шляхи реалізації завдання. Нагадаємо основні цілі цього завдання: з експерименту необхідно отримати мінімальне число вимірюваних величин (в будь-якому вигляді воно своє), за допомогою яких можна було б записати додаткові крайові умови і тим самим забезпечити однозначне рішення задачі, тобто визначення в кінцевому рахунку капілярної постійної. А отже, і поверхневого натягу γ (яким конкретно способом цього досягти - питання відповідного варіанту методу). Іншими словами, схема пошуку c (і γ) зводиться до наступного. На профілі меніска за яким спостерігаюць виділяються дві точки (або одна з відомим кутом нахилу дотичної), через які проводиться деякий єдиний теоретичний профіль, який характеризується двома параметрами - b і c . Значення другого з них нам необхідно знайти. При цьому знання всього профілю $z(x)$ є зайвим.

Однак, якщо поглянути на проблему визначення поверхневого натягу з точки зору точності (а не простоти експерименту), тоді зазначений підхід не використовує всі резерви, наявні, зокрема, в методі висячої краплі. Дійсно, якби ми зняли з спостережуваного в досвіді профілю не одну або дві, а

набагато більше точок, то, мінімізуючи відхилення теоретичного профілю від наявних експериментальних точок, могли б знизити вплив випадкових помилок, що супроводжують експеримент. Звичайно, при такому підході зростає трудомісткість експерименту і подальшої обробки даних, але для прецизійних методик ця обставина не головне. Крім того, сучасний рівень обчислювальної техніки і вимірювальної апаратури, зокрема відеотехнічних, дозволяє істотно полегшити використання даного ітераційного методу визначення γ .

Перш ніж перейти до розгляду ітераційних варіантів методу висячої краплі, необхідно відзначити, що для ітераційної стратегії визначення γ з профілю меніска, тип останнього не грає такої істотної ролі, як у випадку звичайних варіантів. Тому використовувані в ряді варіантів способи обробки даних і розрахункові методики мають універсальний характер і застосовані для висячої краплі.

Вперше використання великого числа точок профілю для визначення поверхневого натягу було здійснено в роботі Смолдерс і Дуйвіса [21] Як об'єкт дослідження використовувалася лежить крапля з екватором. При цьому вони на базі таблиць Башфорта і Адамса [22] попередньо отримали графічні залежності z/x_e від x/x_e висячих крапель для різних значень параметра β висячої краплі, після цього на ці графічні залежності наносили експериментальні точки на основі фотографії висячої краплі (тільки з екваторіальним діаметром $2x_e$) і за допомогою цих графічних залежностей шляхом інтерполяції визначали значення параметра β і для кожної із експериментальних точок.

Батлер і Блум [23] для визначення ПЕ σ рідин методом висячої краплі з використанням ітераційної методики запропонував використовувати параметри всіх точок профілю висячої краплі з екватором (експериментальні дані). Після цього шляхом розв'язку системи диференціальних рівнянь в безрозмірній формі при варіації певним чином параметрами β і R_0 отримувати

такий теоретичний профіль висячої краплі, який найближче відповідатиме експериментальному профілю. Слід відмітити, що початкові значення параметрів β і R_0 визначалися на основі експериментальних даних x_e і z_e і відповідної таблиці Башфорта і Адамса, значення якої були включені у розроблене Батлером і Блумом програмне забезпечення для реалізації запропонованої ними ітераційної методики.

Методика Мейза і Бернета [24] дозволяє застосувати ітераційний метод визначення σ за допомогою профілю висячої краплі будь-якої форми (з і без екваторіального діаметра) шляхом експериментального отримання параметрів всіх точок профілю висячої краплі з подальшим розв'язком системи диференціальних рівнянь при варіації параметрами β і R_0 висячої краплі і незалежним кутом j . Ітераційна процедура повинна закінчуватися тоді, коли дисперсія відхилення E_x між теоретичним і експериментальним контурами в напрямку горизонтальної осі Ox профілю висячої краплі не досягне мінімального значення, яке у загальному необхідно розраховувати так:

$$E_x = \sum_{i=1}^N (x_i - x)^2, \quad (2.58)$$

де x_i і x – координати експериментальних і теоретичних точок

Для краплі з екватором початкове значення $\beta^{(0)}$ оцінювалося, як за величиною x_e/z_e , але і з використанням апроксимації, що природно скорочувала час розрахунку. Якщо крайовий кут θ був гострий, то іншого способу оцінки $\beta^{(0)}$, як просто взяти деяке розумне значення, не було. Оцінка $b^{(0)}$ в обох випадках проводилася виходячи з значення $\beta^{(0)}$ з урахуванням передбачуваного значення поверхневого натягу.

У подальшій своїй роботі Мейзі і Бернет [25] теоретичний профіль краплі знаходили шляхом вирішення диференціальних рівнянь, в яких в якості незалежної змінної фігурувала безрозмірна довжина дуги s/b (а не кут φ), тобто фактично використовувалося рівняння (2.39) спільно з записаними в безрозмірному вигляді рівняннями (2.15) і (2.16) з змінними параметрами b і c . Головним же нововведенням було введення параметра \bar{z}_0 , що визначається

як ордината справжнього стану вершини краплі в системі координат x, \bar{z} . Тоді будь-яка ордината в старій системі координат x, z буде пов'язана з:

$$z = \bar{z} - \bar{z}_0. \quad (2.59)$$

Підстановка (2.59) в згадану систему рівнянь давала три варійованих параметра: b, c і \bar{z}_0 , що визначають як форму, так і положення теоретичного профілю в системі координат x, \bar{z} . Даний прийом дозволяв обходити проблему точної фіксації вершини краплі, від якої відлічувалися ординати точок профілю; правда, при цьому ускладнювалася процедура розрахунку γ . Початкове значення $\bar{z}_0^{(0)}$ в комп'ютерній програмі бралось рівним 0,001 см.

Методика розрахунку поверхневого натягу, розроблена Х'ю і Рідом [26], призначалася для висячої краплі. У першому випадку теоретичний профіль перебував рішенням системи диференціальних рівнянь (в безрозмірних змінних) з незалежною змінною φ , а в другому випадку з незалежною змінною $\eta = s\sqrt{c}$ (в обох типах систем рівнянь змінними параметрами були β і c). Використовувана у ітераційній процедурі мінімізуюча функція мала вигляд:

$$\widetilde{E}_x = \sum_{i=1}^N [(x_i - x) \sin \varphi]^2, \quad (2.60)$$

де φ – кут нахилу дотичної в точці теоретичного профілю

Величину $(x_i - x) \sin \varphi$ в (2.60) можна розглядати як деяке наближення для нормальної відстані між i -ю експериментальною точкою і теоретичним профілем.

Для початкової оцінки $\beta^{(0)}$ в розрахунковому алгоритмі в разі висячої краплі з екватором отриманий на підставі таблиць вираз:

$$\beta = -\exp\left(\frac{-6,70905 + 15,3002S + 16,4479S^2 + 9,92425S^3}{-2,58503S^4}\right), \quad (2.61)$$

де $S = x_{(m)}/x_e$ при $m = 2$.

Початкове значення капілярної постійної $c^{(0)}$ визначалося з експериментального значення x_e і безрозмірного радіусу $\xi_e = x_e\sqrt{c}$, отриманого при вирішенні системи диференціальних рівнянь при значенні

параметра форми $\beta^{(0)}$. При відсутності у крапель екватора в рекомендовано $\beta^{(0)}$ і $c^{(0)}$ вибирати довільним чином, однак розумними за величиною.

Алгоритм розрахунку γ , створений Ротенбергом, Борувкою і Нейманом [27] придатний для будь-якого згорнутого меніска, на відміну від описаного вище, для отримання теоретичного профілю використовує єдину систему рівнянь: (2.39), (2.15) і (2.16) (останні два рівняння, очевидно, повинні бути записані у відповідному безрозмірному вигляді). Пошук оптимального теоретичного профілю здійснюється шляхом мінімізації функції:

$$E_{x,z} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{ [x \pm (\bar{x}_0 - \bar{x}_i)]^2 + [z + (\bar{z}_0 - \bar{z}_i)]^2 \}, \quad (2.62)$$

де x і z - координати теоретичного профілю з початком в вершині краплі; x_0 і z_0 - координати даної вершини краплі в деякій довільно вибраній системі координат \bar{x} , \bar{z} ; \bar{x}_i і \bar{z}_i , - координати i -ї експериментальної точки в цій системі координат.

Знак плюс перед складовою $(\bar{x}_0 - \bar{x}_i)$ в (2.62) відповідає точкам з $\bar{x}_i > \bar{x}_0$, а мінус відповідає точкам з $\bar{x}_i < \bar{x}_0$. Вибір нової системи координат, не прив'язаної до вершини краплі (умова вертикальності осі z залишається в силі), знімає проблему точного встановлення положення вершини. Як неважко помітити, функція $E_{x,z}$ формується сумою нормальних відстаней між експериментальними точками і теоретичним профілем. У цьому полягає перевага, оскільки в попередніх роботах, мінімізація здійснювалася тільки в одному напрямку (x або z), що не може забезпечити хорошою ітерацією в особливих областях профілю поблизу вершини або екватора краплі.

Ще одна перевага такого алгоритму полягає в тому, що ні для одного з варійованих параметрів, а їх чотири: \bar{x}_0 , \bar{z}_0 , b і β , - не потрібно введення початкових умов. Алгоритм складений таким чином, що ці значення визначаються автоматично з координат експериментальних точок \bar{x}_i, \bar{z}_i . Останні є єдиними даними (не рахуючи $p^\alpha - p^\beta$ та g необхідними для розрахунку γ , які вводяться ззовні. При цьому набір експериментальних точок може належати будь-якій ділянці краплі, навіть не включаючи процес

мінімізації функції $E_{x,z}$, відштовхується від початкового значення $\beta^{(0)} = 0$. Це означає, що спочатку крива, що проходить через експериментальні точки, апроксимується окружністю. Її радіус визначається як:

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(\bar{x}_i - \bar{x}_0)^2 + (\bar{z}_i - \bar{z}'_0)^2]^{1/2}, \quad (2.63)$$

де \bar{x}_0 і \bar{z}'_0 - координати центру кола.

Оптимальне положення цього центру (в якості вихідного наближення використовується положення центру мас точок) і, відповідно, радіусу кола знаходиться шляхом мінімізації функції:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{ [(\bar{x}_i - \bar{x}_0)^2 + (\bar{z}_i - \bar{z}_0)^2]^{1/2} - R \}^2, \quad (2.64)$$

Отримане в ході цієї ітерації значення радіусу кола можна використовувати в якості $b^{(0)}$. Знайдені ж координати центру кола з урахуванням

$$\bar{z}_0 = \bar{z}'_0 - R, \quad (2.65)$$

дають значення $\bar{x}_0^{(0)}$ і $\bar{z}_0^{(0)}$ для вершини краплі.

Як альтернатива традиційному ітераційному методу, що базується на мінімізації суми квадратів відхилень експериментальних точок від теоретичного профілю, був запропонований порівняно новий, робастний метод, який менш чутливий до присутності шумових точок, обумовлених помилками вимірювань. Однак розрахунковий алгоритм пов'язаний з вибором деякої фіксованої, прикріпленої до профілю краплі точки відліку, або вершини краплі, або її центру - точки перетину осі симетрії краплі з екваторіальним діаметром (для крапель з екватором), що, звичайно, робить цей алгоритм менш зручним.

Всі розглянуті вище ітераційні методики підбору теоретичного профілю висячої краплі включають (в тій чи іншій мірі) процедуру вирішення диференціальних рівнянь, що описують профіль меніска, на що, йде чимала частина розрахункового часу. У варіанті методу висячої краплі Жиро, Шиффріна і Сміта [28] розроблено, інший, хоча і менш точний, спосіб

отримання теоретичного профілю: за допомогою ітераційного механізму (з мінімізацією в x -напрямку) спостерігається профіль висячої краплі з точкою перегину апроксимували поліномом восьмого ступеня в вигляді розкладання за поліномами Чебишева:

$$x = P_8(z) . \quad (2.66)$$

Після чого з умови:

$$d^2 P_8(z)/dz^2 = 0 , \quad (2.67)$$

перебувала ордината точки перегину z_i , а підстановка z_i в (2.66) давала абсциссу x_i . Кут нахилу дотичної в точці перегину визначався за допомогою отриманої з (2.66) і (2.31) формули:

$$\varphi_i = \text{arcctg}[dP_8(z)/dz] . \quad (2.68)$$

Нарешті, ще одна величина, пов'язана з точкою перегину – об'єм, укладений між вершиною і площиною перегину поверхні краплі, визначалася як сума об'ємів дисків заввишки Δz і з радіусами x_i , (j - номер диска):

$$V_i = \pi \sum_{i=1}^n x_i^2 \Delta z , \quad (2.69)$$

де n - номер диска з радіусом x .

Наближена формула (2.69) дуже зручна, коли спостережуване зображення краплі носить рівномірний дискретний характер - як, наприклад, відеозображення.

Поверхневий натяг з використанням знайдених величин x_i , φ_i , і V_i в [28] розраховувалося за формулою:

$$\gamma = V_i(p^\alpha - p^\beta)g/\pi x_i \sin \varphi_i . \quad (2.70)$$

Наступна з (2.21) і (2.37) для точки:

$$d \sin \varphi / dx = 0 . \quad (2.71)$$

У розробленому розрахунковому алгоритмі, ще більш ослаблені вимоги до отримуваних експериментальних точок: не потрібно не тільки фіксувати вершину краплі, а й контролювати вертикальність осі ординат. Більш того, при різних коефіцієнтах масштабності уздовж осей x і z досить знати коефіцієнт масштабності лише в одному з напрямків. Інший коефіцієнт або ставлення

коефіцієнтів $K = M_x/M_z$ автоматично визначається в ході виконання розрахункової процедури і видається як один з кінцевих результатів (поряд з і іншими величинами).

Ітераційний механізм підбору оптимальної теоретичного профілю в здійснювався за допомогою функції, що мінімізується, що має більш загальний вигляд:

$$E_{x,z} = \sum_{i=1}^N \{ [x - (\bar{x}_i/M_x - \bar{x}_0)\cos\omega - (K\bar{z}_i/M_x - z_0)]^2 + [z - (K\bar{z}_i/M_x - z_0)\cos\omega + (\bar{x}_i/M_x - \bar{x}_0)\sin\omega]^2 \}, \quad (2.72)$$

де ω - кут повороту осей.

В ході мінімізації $E_{x,z}$ варіюється шість параметрів: $\alpha = 1/\gamma$ (використовується замість β), b , \bar{x}_0 , \bar{z}_0 , ω і K . Поява в розрахунковому алгоритмі двох додаткових параметрів ω і K в принципі, має ускладнити його реалізацію. Обраний вдалий метод мінімізації $E_{x,z}$ дозволяє, навіть скоротити машинний час в 4-50 разів у порівнянні з іншими алгоритмами. Правда, на відміну від останнього, в для запуску розрахункової процедури необхідно вводити початкові значення параметрів - α , ω і K .

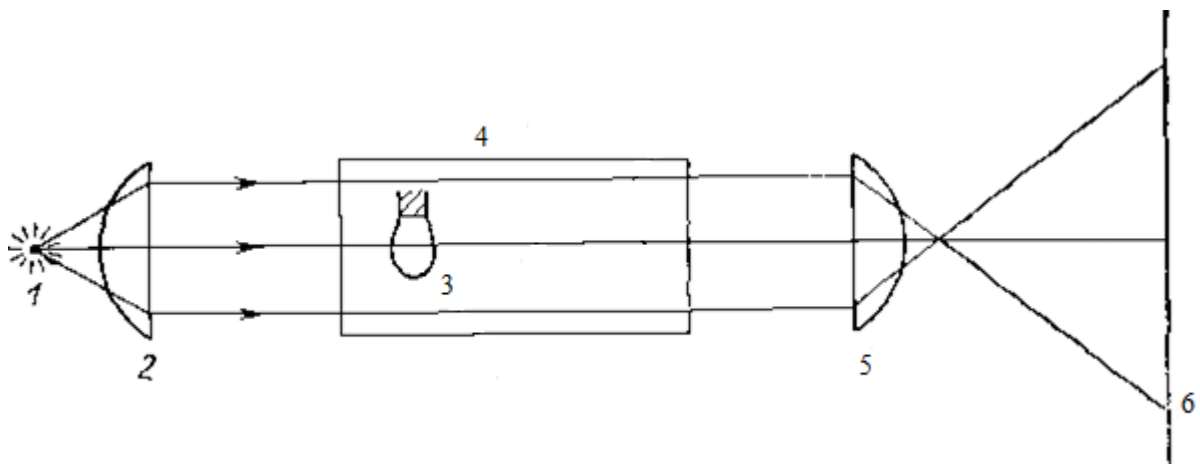
Інші параметри оцінюються автоматично з координат експериментальних точок. Так, в якості $\bar{x}_0^{(0)}$ береться середнє між найбільшим і найменшим значеннями \bar{x}_i , а $\bar{z}_0^{(0)}$ - максимальне або мінімальне (в залежності від орієнтації осі \bar{z}) значення \bar{z}_i , величина $b^{(0)}$ оцінюється як половина найбільшого діаметра краплі або як вертикальна відстань між вершиною і найбільш широким місцем краплі.

2.3 Методи отримання координат точок контуру висячої краплі

Метод висячої краплі в експериментальному відношенні забезпечує умови для отримання хорошого зображення краплі і способів вимірювання координат точок профілю.

Показовим прикладом служить робота [29], в якій на установці утворювалася висяча крапля, і його зображення фіксувалося на фотознімку.

Загальний вигляд експериментальної установки, що реалізує метод, схематично представлений на рис. 2.5. Головними вузлами її є: джерело світла; колімаційна лінза; осередок з розташованою в ній краплею, оточеною газом або іншою рідиною; лінза, що збільшує зображення краплі; приймач зображення.



1 - джерело світла; 2 - колімаційна лінза; 3 - висяча краплі; 4 - осередок для краплі з навколишнім її газом або іншою рідиною; 5 – конденсорна (проекційна) лінза; 6 - площина зображення

Рисунок 2.5 - Принципова схема експериментальної установки, реалізуючи метод висячої краплі

Як джерело світла використовуються як газорозрядні лампи – ртутні [30], дугові [31], так і лампи розжарювання, наприклад звичайні вольфрамові [32]. Як правило, вони забезпечуються фільтрами для отримання

монохроматичного світла, а також матовим екраном, службовцям для створення рівномірного освітлення і одночасно є тепловим екраном (в якості останнього дуже ефективно може працювати водяний фільтр). В роботі [29] використовувався волоконно-оптичний спосіб підсвічування. У спеціальних випадках - при високотемпературних вимірах поверхневого або міжфазного натягу рідких металів - застосовують джерела рентгенівського або гамма-випромінювання.

Істотною умовою отримання зображення краплі, що відповідає меридіональному перетину, є паралельність проходячих променів. Це досягається використанням відповідної колімаційної лінзи. Іноді для цієї мети між джерелами світла і краплею поміщається діафрагма. Незвичайне рішення запропоновано, висвітлювати краплю не збоку, а зсередини, тобто світловий потік направляти зверху (використовувалася всяка крапля) через трубку. У цьому випадку спостерігається зображення краплі, яке виглядає як світла область на чорному фоні. При звичайному ж освітленні - все навпаки. Даний спосіб забезпечує досить рівномірне підсвічування краплі і, крім того, усуває всілякі відблиски через відображення світла від стінок комірки. Остання проблема при традиційному освітленні часто вирішується за допомогою поляризаційних фільтрів [33].

Осередок, в якому знаходиться крапля, може бути виконаний з будь-якого матеріалу, придатного для досліджуваних систем і умов проведення досліду. Однак невід'ємною частиною осередку повинні бути вікна, виконані з оптично плоского скла і розташовані перпендикулярно оптичній осі вимірювальної установки. Як правило, вони виготовляються або з пірексного або з кварцевого скла. У ряді випадків, наприклад, в умовах високих тисків використовується сапфір. Внутрішній об'єм осередку може бути яким завгодно, але зазвичай з нижньою межею ≈ 1 см³. Сталість температури, як правило, забезпечується наявністю у осередку термостативної сорочки. При високих температурах (роботі з металевими розплавами) пристрій осередки і термостата складніше.

З тим щоб обійти проблему безпосереднього спостереження за краплею розплаву в ході досвіду, Квінке свого часу запропонував краплю спочатку охолоджувати до того моменту, поки вона не затвердіє, а потім вже в цьому стані вимірювати її профіль. Цей спосіб, дає велику помилку в γ (до 35%) через значні відмінності в формі розплавленої і затверділої крапель і тому може використовуватися лише для грубих оцінок поверхневого натягу.

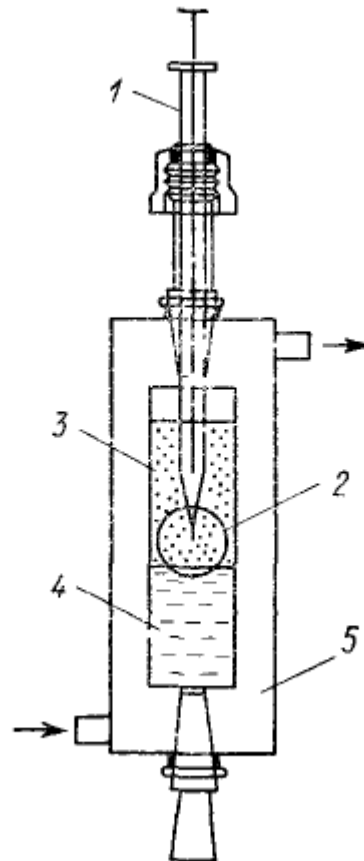
Висяча крапля утворюється на кінці круглої трубки з добре обробленими краями - це може бути або скляна капілярна трубка, або звичайна гіпотермічна голка з нержавіючої сталі або трубка. Трубка або голка, як правило, з'єднані з мікрометричним шприцом для плавного дозування рідини з тим, щоб якомога точніше утворити краплю необхідної форми.

Діаметр кінчика трубки зазвичай підбирається заздалегідь відповідно до необхідної форми краплі (лінія контакту краплі з твердою поверхнею може проходити як по зовнішньому краю торця трубки, так і по краю отвору). Відповідний діаметр кінчика можна, наприклад, оцінити в методі висячої краплі. При дослідженні систем з наднизьким міжфазним натягом з використанням також висячої краплі з екватором, діаметр кінчика трубки повинен бути близько 10-20 мкм. Втім, коли залучаються інші варіанти методу, що не вимагають наявності у краплі екватора, діаметр кінчика трубки для систем з наднизьким γ може бути помітно збільшений.

Типовий осередок для висячої краплі при визначенні міжфазного натягу рідин, зображений на рис. 2.6. Конструкція цього осередку передбачає можливість переміщення шприца по вертикалі. На початку досвіду, після приходу системи в рівновагу, шприц опускається вниз до занурення голки в нижню, важку рідину, і в нього всмоктується необхідна кількість рідини. Після цього шприц піднімається на таку висоту, щоб кінець голки знаходився приблизно посередині вікна осередку, і вже в легкій рідині формується крапля рідини.

Метод висячої крапель часто використовується при отриманні електрокапілярних кривих [34]. В цих роботах осередок, в якому знаходиться

крапля, одночасно є і осередком електрометрії. Приклад такого осередку представлений на (в ньому електрокапілярні криві виходили для поляризованої поверхні нітробензол - вода з моношаром фосфатіділхоліну).



1 - шприц; 2 - вікно; 3 - легка рідина; 4-важка рідина; 5 – термостатна рідина

Рисунок 2.6 - Схема установки для визначення міжфазного натягу рідин методом висячої краплі

Однією з головних завдань установки для визначення поверхневого натягу методом висячої краплі - отримання чіткого зображення (профілю) краплі з подальшим його вимірюванням. Для цієї мети існує багато способів.

Найпростіший спосіб отримання зображення краплі - проєкційний, коли збільшене зображення краплі виходить на екрані. Цей спосіб підходить лише для грубих оцінок поверхневого натягу і в серйозних дослідженнях не

застосовується. Крім того, дана методика вимагає потужного джерела світла, який може чинити сильний тепловий вплив на краплю.

Профіль краплі достатньої чіткості можна отримати, якщо використовувати в установці вимірювальний мікроскоп. Очевидно, в даному випадку роль лінзи 6 на рис. 2.5 виконує система лінз об'єктива і окуляра мікроскопа, що дає безпосередньо спостерігачеві збільшене зображення краплі. Залежно від використовуваних варіантів методів, застосовується або двокоординатний вимірювальний мікроскоп, або однокоординатний мікроскоп. Ці прилади можуть забезпечити точність вимірювання координат до $\pm (0,005-0,001)$ мм. Проте, їх використання більш виправдано в тих випадках, які базуються на вирішенні завдання коли проводиться невелике число вимірювань. В разі ж ітераційних варіантів, коли число аналізованих точок профілю може становити кілька десятків, вимірювальна процедура стає надто довгою.

Більш поширеним способом отримання зображення краплі є фотографування. Зазвичай отримують зображення краплі або на фотопластинці [35], або на фотоплівці. У першому випадку принцип отримання зображення практично зводиться до проєкційного. У другому випадку фотоапарат працює безпосередньо в комплексі з мікроскопом, тобто отримане спочатку збільшене зображення краплі потім переноситься об'єктивом фотоапарата на плівку. Вимірювання профілю краплі може бути здійснене безпосередньо, але на фотоплівці за допомогою відповідної вимірювальної апаратури [36]. Однак деякі автори вважають за краще працювати з отриманими з плівок фотографіями, причому великого розміру, на яких зображення краплі дається збільшеним в порівнянні з реальним, наприклад, в 80-120, 100-250 разів. В роботі [26], навіть не дивлячись на малі розміри крапель - з діаметром приблизно 0,3 - 1 мм (досліджувалися системи з низьким і наднизьким міжфазним натягом).

Вимірювання координат профілю краплі на будь-якому з фотоматеріалів неможливо без попереднього калібрування, яке дозволяє усунути не тільки

невизначеності, пов'язані з процесом фотографування, але і спотворення всієї оптичної системи установки. Для цього на одному з краплею знімку отримують зображення еталонного предмета з точно відомими розмірами, наприклад кульки підшипника або трубки, на кінці якої формується крапля.

Більш складний метод калібрування описаний в [36]: еталонні предмети фотографуються без досліджуваної краплі в тому ж місці, де потім формується крапля (фотографування еталонів і краплі має відбуватися із застосуванням однакових фотоматеріалів). Спочатку на місце краплі поміщається мікрометричний диск з нанесеною на ньому п'яти міліметровою шкалою з 50 поділами. Наступний поміщається на місце краплі предмет - кулька відомого діаметра (того ж порядку, що і екваторіальний діаметр досліджуваної краплі). Третій калібрувальний знімок робиться для краплі рідини з відомим поверхневим натягом. Тобто, калібрування установки проводиться після першого знімка, а розмір кульки і поверхневий натяг еталонної рідини служать як перевірочні величини.

Крім калібрування для правильної орієнтації фотозображення краплі в процесі обміру профілю необхідно, щоб на знімку разом з краплею було видно предмет, який вказує напрямок гравітаційного поля. В [37] таким предметом була висячий вниз тонкий платиновий дріт з вантажем, який для демпфірування був занурений в посудину з в'язкою рідиною.

Координати точок профілю на фотопластинках і фотографіях вимірюють звичайними методами, які застосовуються для вимірювання плоских зображень, наприклад за допомогою палетки або вимірювального мікроскопа. Аналіз зображення краплі на фотоплівці, здійснюється тим же шляхом, оскільки в використовуваній апаратурі збільшене зображення краплі, як правило, проектується на матовий екран [4]. Палітра найпростішого типу використовувалася в [36], разом з негативним фотозображенням краплі.

У всіх описаних вище способах отримання зображення краплі її профіль видно як різка межа між двома контрастними по освітленості областями. Однак існує й інший спосіб отримання контуру краплі так званий

стріаскопичний. Основна його ідея полягає в тому, що з усієї інтерференційної картини, що спостерігається в площині зображення при проходженні світла від лазера (тобто суворо паралельних променів) через досліджуваний об'єкт, може бути виділена лише одна світла інтерференційна смуга. Це досягається за допомогою маски, тобто об'єкта, що розміщується у фокусі конденсорної лінзи, і концентричної з нею діафрагми, розташованої приблизно посередині між лінзою і маскою. Як маска використовується кулька (1 мм в діаметрі) з смоли або міді, покритої сажею.

Підхід, який використовується при калібрування стріаскопического зображення, нічим не відрізняється від описуваних вище. У роботі [38] в якості еталонів застосовувалися циліндр і кулька (відповідно 3 і 4 мм в діаметрі).

На початку 80-х років способу отримання і аналізу зображення краплі додався ще один, заснований на використанні відеотехніки. Використання такої апаратури дуже заохочує, так як дає можливість практично повністю автоматизувати процеси вимірювання і обробки даних аж до отримання кінцевого результату. Початківцями в цій області прийнято вважати Жиро, Шиффріна і Сміта [40].

До перших робіт цього роду слід віднести і роботу [39], проте в ній відеокамера використовувалась як інструмент для вимірювання профілю краплі. В той час як автори [40] використовували відеокамеру для спостереження і аналізу форми краплі.

Типова блок-схема відеоустановки функціонує в такий спосіб. Збільшене мікроскопом зображення краплі приймається відеокамерою. Відзначимо, що в ранніх роботах використовували телевізійну камеру з відіконовою трубкою. Цей тип камер дає спотворення видимого зображення, хоча його можна, в принципі, нейтралізувати за допомогою калібрування, краще мати справу з відеокамерою ССЕ-типу, яка дає геометрично лінійне зображення.

Від відеоджерела сигнал надходить в відеопроцесор, де відбувається його оцифровка, тобто перетворення в сукупність елементів цифрової картини - пікселів. При цьому кожен піксель характеризується певним числом рівнів

яскравості. Розмір цифрової картини в [40] становив всього 128×128 пікселів, проте в більш пізніх роботах він зріс і у різних авторів становив: 251×255 [41], 512×480 [33], 512×512 [4], 640×482 [42], 1066×575 [28] пікселів. Число рівнів яскравості у всіх роботах дорівнювало 256.

Оцифроване відеозображення з процесора надходить в мікрокомп'ютер, де здійснюється сегментація зображення, тобто виділення краю краплі (граничних пікселів). Найпростіший спосіб сегментації полягає в тому, щоб для даного відеозображення встановити деяку єдину величину яскравості (так званий глобальний поріг), яка розділить всі пікселі на дві групи: пікселі з великим рівнем яскравості (їм присвоюється найбільша величина яскравості) і пікселі з меншим рівнем (їм присвоюється нульове значення яскравості). Іншими словами, зображення з напівтонованого стає бінарним. В цьому випадку крапля з навколишнім фоном буде виглядати на екрані монітора як контрастна чорно-біла картина (рис.2.8). Після бінаризації зображення, здійснюється власне сегментація, коли виділяються пікселі, що знаходяться на межі двох областей цієї контрастної картини, а саме, крайні внутрішні пікселі.



Рисунок 2.8 – Відеозображення висячої краплі отримане в ході сегментації з глобальним порогом яскравості

Глобальна порогова величина яскравості встановлюється за допомогою гістограми, яка представляє собою розподіл пікселів за рівнями яскравості, тобто функцію $n(G)$, де G - яскравість, n - число пікселів з однаковими рівнями яскравості (рис. 2.9).

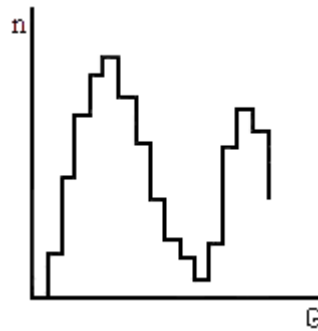


Рисунок 2.9 - Гістограма яскравості для визначення глобального порогу при бінаризації зображення

В якості порогової величини береться таке значення яскравості, яке відповідає мінімуму гістограми на за впадині між піками, що відповідають яскравості об'єкта і фону. Цей мінімум є наслідком того, що в граничній області перехідними значеннями яскравості є невелике число (у порівнянні із загальним числом) пікселів. Метод з використанням глобальної порогової величини яскравості при сегментації зображення використовувався в роботі [41].

Цей метод не вимагає великого розрахункового часу, однак він має суттєвий недолік. Оскільки в реальних умовах отримати рівномірне освітлення краплі уздовж її кордону важко, спостережуване зображення буде мати різний по яскравості фон на різних ділянках, і встановлення єдиного порога для всієї картини призведе до помилок у визначенні краю краплі. Тому в більш точних вимірах використовують метод локального порогу, коли для різних ділянок відеозображення знаходиться своя гранична величина яскравості. В [28,40,42] вона визначалася по максимальному градієнту дискретної функції $G(x)$ уздовж рядка відео зображення. Оскільки зазвичай на

кордоні крапля - фон можна виділити кілька точок з приблизно рівним максимальним нахилом, то в якості крайових точок при сегментації використовують зовнішні точки (по відношенню до краплі).

Більш складні способи локальної сегментації застосовувалися в роботах [4, 33], де для кожного пікселя аналізувався градієнт поверхні $G(x,z)$ на деякій малій ділянці (вікні), наприклад розміром 2×2 або 3×3 пікселів. Строго кажучи, в цих роботах обчислювалися не власними градієнти, а деякі оператори - модифікований оператор Робертса [33] і оператор Собела [4]. Перший з них (у вікні 2×2) визначається як [43]:

$$\Delta G_R(i, j) \sim |G(i, j) - G(i + 1, j + 1)| + |G(i + 1, j) - G(i, j + 1)|, \quad (2.73)$$

де i і j – номери пікселів в рядку і стовпчику відео зображення.

Оператор Собела визначається (в вікні 3×3) виразом [43]:

$$\nabla G_S \sim \sqrt{U^2 + V^2}, \quad (2.74)$$

де:

$$U = G(i + 1, j + 1) + 2G(i + 1, j) + G(i + 1, j - 1) - G(i - 1, j + 1) - 2G(i - 1, j) - G(i - 1, j - 1), \quad (2.75)$$

$$V = G(i - 1, j + 1) + 2G(i, j + 1) + G(i + 1, j + 1) - G(i - 1, j - 1) - 2G(i, j - 1) - G(i + 1, j - 1). \quad (2.76)$$

Для уточнення сегментованого зображення краплі в [4] використовувалася процедура так званого під піксельного дозволу зображення, тобто отримання для подальшого обрахування більш точних, дрібних координат точок профілю краплі. Суть цієї процедури полягала в аналізі для кожної із знайдених крайових точок залежності (на невеликому відрізку) яскравості від координати в напрямку $G(x)$, перпендикулярному профілю краплі в даній точці. Для простоти операцій перпендикулярний напрямок замінювалося на найбільш близький до нього в даній точці напрямком - горизонтальне, вертикальне або діагональне.

У вибраному напрямку залежність G від координати d потім апроксимувати кубічною онлайн-функцією (приклад дискретної залежності

$G(d)$ і апроксимуючої її кривої представлений на рис. 2.11), і на отриманій кривій визначалася точка B , уточнююча точку A , отриману раніше в ході сегментації. Положення точки B , знаходилося як середина відстані між верхнім і нижнім плато на кривій $G(d)$.

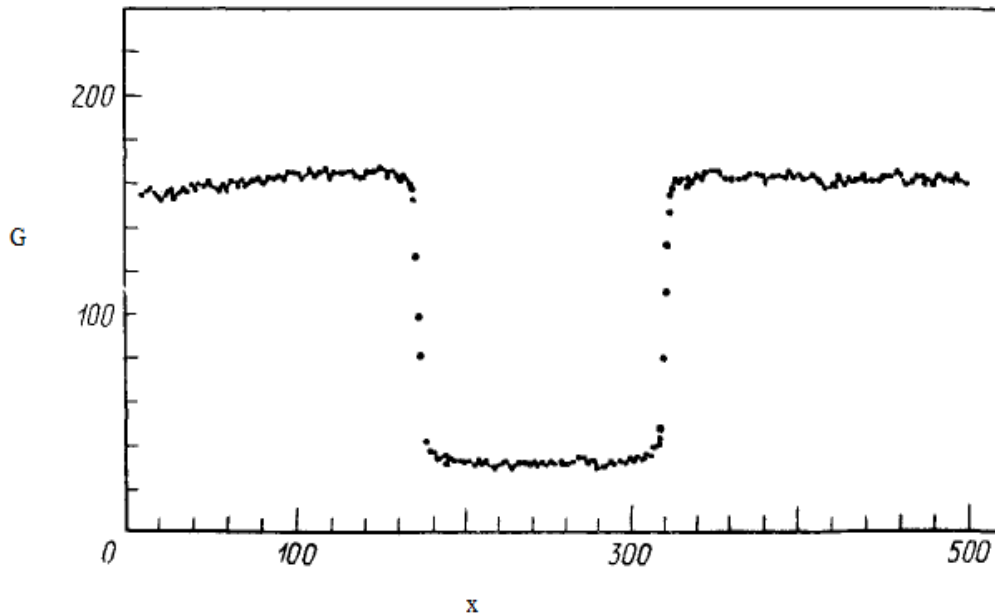


Рисунок 2.10 - Зміна яскравості G вздовж рядка відео зображення (вздовж абсциси x)

Для ще більш точного визначення профілю краплі використовували [4] поліноміальне згладжування кожної групи з п'яти послідовних граничних точок, отриманих на попередньому етапі. Середні точки кожної поліноміальної кривої (брався поліном другого порядку) вже розглядалися як експериментальні точки профілю і використовувалися далі для безпосереднього розрахунку поверхневого натягу.

Калібрування відеоустановки найточніше здійснюється, якщо використовувати еталонну оптичну сітку, що поміщається на місце, де формується крапля. Якщо виникає необхідність, можна також відкоригувати оптичну дісторсію.

Серед робіт, присвячених застосуванню відеотехніки для визначення поверхневого натягу, відзначимо також [44] (дослідження систем з наднизьким γ), [45] (отримання електрокапілярних кривих), [46] (дослідження рідких металів).

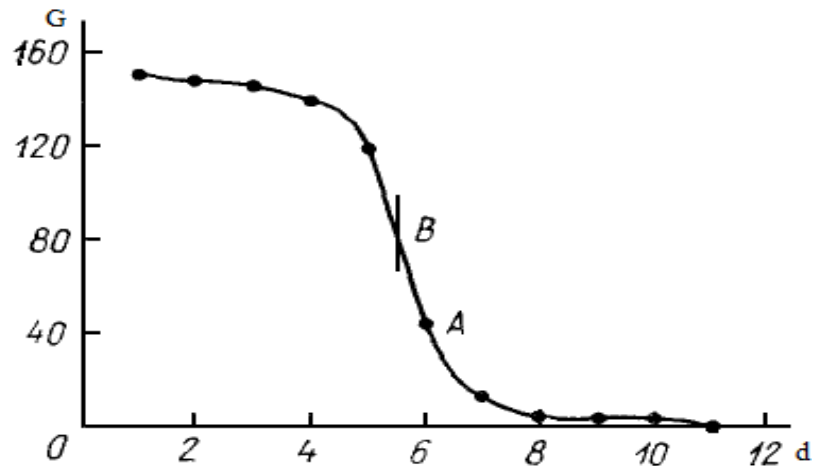


Рисунок 2.11 - Залежність яскравості G від координати d , суцільна лінія є апроксимуючою кривою

Торкаючись загальних питань влаштування установок для визначення поверхневого натягу методом висячої краплі, вкажемо ще на ряд моментів.

Для зручності регулювання і отримання оптимального зображення краплі осередок і оптичні вузли установки будь-якого типу бажано розташовувати на оптичній лаві. У свою чергу, лава повинна знаходитися на масивній, антивібраційній підставці. При цьому такі вузли, з якими дослідник стикається під час досвіду (мікроскоп, фотоапарат та інші), повинні кріпитися ізольовано від основної підставки.

Тривалість одного дослідження по визначенню поверхневого натягу розглянутими методами, може бути який завгодно великий (це важливо для тих випадків, коли необхідно гарантувати досягнення рівноваги).

На закінчення обговоримо точність методу висячої краплі, яка може залежати як від теоретичних, так і експериментальних факторів. Як було відзначено в класичних варіантах методів, які в порівнянні з ітераційними,

хоча і виграють в простоті (в сенсі числа вимірювань і обробки даних), програють останнім в точності. Вироблена оцінка похибки γ на прикладі описаному в [16] варіанта методу висячої краплі дала величину приблизно 0,15%. Близька величина помилки (0,1-0,2%) досягалася і в інших роботах, де використовувалися прецизійні установки. Мабуть, цю величину слід визнати найкращою з тих, які можна отримати класичними варіантами методів. Правда, в роботах з використанням ітераційних методик з обробкою до півсотні точок профілю, похибка була приблизно такою ж, але в світлі аналізу, її слід віднести за рахунок недостатнього числа точок.

Ефект від збільшення числа одержуваних в одному досліді точок профілю продемонстрований при роботі на відеоустановці. При порівняно невеликій роздільній здатності відеокамери, один піксель, відеосенсор якої відповідав прямокутнику $0,001 \times 0,0016$ см, коли знімалося до 750 точок профілю, вдалося досягти точності 0,15%. Однак зйомка в автоматичному режимі для однієї і тієї ж краплі кількох сотень (від 365 до 687) профілів з інтервалами в 1,2 с і їх статистична обробка дозволили вже отримати точність близько 0,05% [33].

Інший шлях зменшення похибки із залученням меншої кількості точок полягає в попередньому одноетапному або двоетапному згладжуванні точок, отриманих в результаті сегментації відео зображення. Наприклад, при визначенні поверхневого натягу гліцерину методом висячої краплини вже після першого етапу згладжування досягнута точність близько 0,05%.

Очевидно, що велику кількість точок (сотні, тисячі) отримати і обробити вручну традиційними способами (при використанні мікроскопа або фотографії) практично неможливо. Таким чином, відеоустановка - єдиний інструмент, що дозволяє досягти в методі висячої краплі точності в соті частки відсотка.

В даному розділі описана удосконалена методика контролю поверхневого натягу рідин методом висячої краплі, методи отримання координат точок контуру висячої краплі та теоретичні основи методу висячої краплі.

3 МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ МЕТОДОМ ВИСЯЧОЇ КРАПЛІ

3.1 Аналіз основних положень концепцій невизначеності

Невизначеність вимірювання - це параметр, який пов'язаний з результатом вимірювання і характеризує розкид значень, які з достатньою підставою можуть бути приписані вимірюваній величині[47].

Невизначеності класифікуються за методами оцінювання та за способом їх вираження.

За методом оцінювання невизначеності поділяються на два типи: невизначеність типу *A*, до цього типу невизначеності відносяться складові, які оцінюються шляхом застосування статистичних методів та невизначеність типу *B*, до цього типу невизначеності відносяться складові, які оцінюються іншими способами.

За способом вираження невизначеності поділяються на: стандартну невизначеність - невизначеність результату вимірювання, яка визначається як стандартне відхилення, сумарну невизначеність - стандартна невизначеність результату вимірювання, який отримують із значень інших величин, зв'язаних з вимірювальною величиною, розширену невизначеність - це інтервальна оцінка невизначеності вимірювання, яка представляє собою добуток стандартної невизначеності на коефіцієнт охоплення, який залежить від виду розподілу та рівня ймовірності, відносну невизначеність - відношення стандартної, сумарної чи розширеної невизначеності до оцінки вимірюваної величини .

Оцінки складових невизначеності можна отримувати апостеріорно або апріорно.

Апостеріорне оцінювання проводиться за результатами конкретного вимірювання величини і може бути тільки при проведенні багатократних спостережень вимірювальної величини. Оброблення методами математичної статистики багатократних спостережень дає можливість отримати міру їх розсіювання навколо оцінки очікуваного значення, приймаючи його за результат вимірювання. В якості оцінки міри розсіювання результатів спостережень беруть експериментальне стандартне відхилення, яке називається стандартною невизначеністю типу *A*.

Апріорна оцінка складових невизначеності результатів вимірювання проводиться за умов коли багатократні спостереження для дослідження випадкового чи систематичного ефекту в даному вимірюванні не проводиться. В такому разі опираються на інформацію, яку отримали з раніше проведених вимірювань та фізичних властивостей вимірювальної величини.

Розсіяність результатів, отримана в даному випадку, характеризується оціненим стандартним відхиленням, яке називається стандартною невизначеністю типу *B*.

Види складових невизначеності можна класифікувати як джерела їх виникнення. Вони поділяються на невизначеності величини, що вимірюється та невизначеності вимірювального експерименту.

Є декілька факторів, якими обумовлені невизначеності величини, що вимірюється:

1) Невизначеність моделювання, коли в свідомості людини уявлення про об'єкт дослідження відображається у вигляді моделі, з певними параметрами. Величини, які визначаються за моделями, відрізняються від реальних об'єктів. Така відмінність визначається невизначеністю, яка обумовлена неадекватністю моделі вимірюваної величини.

2) Невизначеність специфікації, коли розмір вимірюваної величини, залежить від параметрів зовнішніх впливів на вимірюваний об'єкт. Тому для вимірювання потрібно зробити попередній опис вимірюваної величини, в

якому є вказівки щодо часу та умов даного вимірювання. При неповному описі виникає відповідна невизначеність.

3) Природні невизначеності, коли за умови підвищення точності вимірювання чи збільшенні чутливості засобу вимірювання, проявляються природні чинники, які обмежують достовірність вимірювань.

Невизначеності вимірювального експерименту поділяються на: методичні невизначеності, які обумовлені недосконалим методом вимірювання, інструментальні невизначеності, які визначаються недосконалим засобом вимірювальної техніки, що використовується, суб'єктивні невизначеності, які обумовлені невірними діями оператора або особливостями органів чуття оператора.

Тобто поділ невизначеностей на тип A та B показує відмінність в способах оцінки складових, а не відмінність в джерелах їх виникнення. Обидва типи невизначеності оцінюються на основі розподілу ймовірностей і характеризуються кількісно стандартним відхиленням.

В більшості випадків оптимальною оцінкою очікуваного значення μ величини x , яка вимірюється випадковим чином, є середнє арифметичне чи середнє значення \bar{x} з n спостережень:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k . \quad (3.1)$$

Експериментальну дисперсію спостережень, яка оцінює дисперсію σ^2 розподілу ймовірностей x отримують як:

$$s^2(x_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 . \quad (3.2)$$

Така оцінка дисперсії вибірки та її квадратний корінь $s(x_k)$, яку називають еспериментальним стандартним відхиленням, характеризує мінливість спостережуваних значень x_k , а точніше їх розсіяність відносно середнього значення \bar{x} .

Оскільки за результат багатократних вимірювань приймають середнє значення \bar{x} , то важливо оцінити його дисперсію.

Найкраща оцінка дисперсії середнього значення $s^2(\bar{x})$ виражається як:

$$s^2(\bar{x}) = s^2\left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k\right) = \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^n s^2(x_k) = \frac{n}{n^2} s^2(x_k) = \frac{s^2(x_k)}{n}. \quad (3.3)$$

Тому оцінка дисперсії середнього значення в n раз менша від оцінки дисперсії результату окремого спостереження.

На практиці стандартна невизначеність середнього значення є більш зручною, ніж оцінка дисперсії, оскільки має таку ж розмірність, що і вимірювальна величина. Вона рівна додатному квадратному кореню з оцінки дисперсії (3.2) і розраховується за формулою:

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}. \quad (3.4)$$

Таким чином, стандартна невизначеність середнього значення є в \sqrt{n} разів меншою за стандартну невизначеність окремого спостереження.

При оцінюванні стандартної невизначеності за типом A необхідно враховувати, що число спостережень n повинно бути достатньо великим, щоб \bar{x} давало надійну оцінку очікування μ випадкової змінної x і щоб $s^2(\bar{x})$ забезпечувало надійну оцінку дисперсії $\sigma^2(\bar{x})$.

З виразу (3.4) слідує що оцінка стандартного відхилення середнього арифметичного $s(\bar{x})$ рівна:

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x_k)}{\sqrt{n}}. \quad (3.5)$$

Оцінки стандартної невизначеності типу A не обов'язково надійніші від оцінка типу B , і що у багатьох практичних ситуаціях вимірювання, коли кількість спостережень обмежена, складові невизначеності отримані з оцінювання за типом B , можуть бути визначені з більшою достовірністю, ніж складові, отримані за типом A .

Стандартну невизначеність типу B отримують з функції щільності ймовірностей, яка базується на ступені впевненості в тому, що подія відбудеться. Для складової невизначеності, отриманої з оцінювання за типом B , оцінюючу дисперсію $u^2(x)$ вираховують, використовуючи наявні дані. Оцінене стандартне відхилення $u(x)$ отримують як додатній квадратний корінь з дисперсії і називають стандартною невизначеністю типу B .

$u^2(x)$ та $u(x)$ іноді називаються відповідно дисперсією та стандартною невизначеністю типу B .

Як правило, оцінювання стандартної невизначеності за типом B зводиться до застосування апріорного закону розподілу. Наприклад, для результату вимірювання x , який описується нормальним розподілом, стандартна невизначеність типу B оцінюється за формулою:

$$u(x) \approx \frac{b-a}{6}, \quad (3.6)$$

де a та b — ліва та права границі розподілу відповідно.

Отже, розрахунок стандартної невизначеності за типом B можливий в разі наявності певної інформації про величину, для якої здійснюється оцінювання.

3.2 Розрахунок сумарної невизначеності

Складові невизначеності, які використовуються в даному методі контролю поверхневого натягу рідин визначаються за типом невизначеності типу B .

Стандартна невизначеність типу B для рівномірного закону розподілу визначається за формулою:

$$u_B(x) = \frac{x_B - x_H}{2\sqrt{3}} \quad (3.7)$$

де x_B, x_H – верхнє і нижнє значення результатів спостережень, що описуються рівномірним законом розподілу.

За формулою (2.43) для визначення невизначеності необхідно взяти частинні похідні змінних:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \beta} = -\frac{\rho g b^2}{\beta^2}, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial g} = \frac{\rho b^2}{\beta}, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \rho} = \frac{g b^2}{\beta}, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial b} = \frac{2\rho g b}{\beta}. \quad (3.11)$$

Отже враховуючи, що густина води рівна ($\rho=1$), прискорення вільного падіння ($g=9,8$), результат ітераційного підбору ($\beta=10,0$), а радіус кривизни краплі ($b=0,5$):

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \beta} = -\frac{1 \cdot 9,8 \cdot 0,5^2}{1,0^2} = 2,45, \frac{\text{кг}}{\text{с}^2}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial g} = \frac{1 \cdot 0,5^2}{1,0} = 0,25, \frac{\text{кг}}{\text{м}}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \rho} = \frac{9,8 \cdot 0,5^2}{1,0} = 2,45, \frac{\text{м}^3}{\text{с}^2}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial b} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 9,8 \cdot 0,5}{1,0} = 9,8, \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}$$

Знаходимо невизначеності за формулою (4.7):

Відомо, що крок з яким підбирається коефіцієнт ітераційного підбору становить в межах від 0,08 до 0,1, стандартна невизначеність буде рівною:

$$\Delta u_\beta = \frac{x_B - x_H}{2\sqrt{3}} = \frac{0,1 - 0,08}{2\sqrt{3}} = 0,017$$

Також відомо, що середнє значення прискорення вільного падіння варіюється від 9,8 до 10, стандартна невизначеність матиме вигляд:

$$\Delta u_g = \frac{x_B - x_H}{2\sqrt{3}} = \frac{10 - 9,8}{2\sqrt{3}} = 0,17, \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$$

Середнє значення густини рідини від 0,7 до 1,8, тоді стандартна невизначеність розраховується:

$$\Delta u_\rho = \frac{x_B - x_H}{2\sqrt{3}} = \frac{1,8 - 0,7}{2\sqrt{3}} = 0,95, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

Крок з яким варіюється значення радіуса кривизни рівний від 0,01 до 0,1, тому стандартна невизначеність визначається як:

$$\Delta u_b = \frac{x_B - x_H}{2\sqrt{3}} = \frac{0,1 - 0,01}{2\sqrt{3}} = 0,078, \text{ м}$$

Тоді розраховуємо сумарну невизначеність:

$$u_{\text{сум.}} = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \beta}\right) \cdot \Delta u_\beta\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho}\right) \cdot \Delta u_\rho\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial g}\right) \cdot \Delta u_g\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial b}\right) \cdot \Delta u_b\right)^2} \quad (3.12)$$

Отже:

$$\begin{aligned} u_{\text{сум.}} &= \sqrt{(2,45 \cdot 0,017)^2 + (2,45 \cdot 0,95)^2 + (9,8 \cdot 0,17)^2 + (0,25 \cdot 0,078)^2} = \\ &= \sqrt{0,0017 + 5,42 + 2,77 + 0,0004} = \sqrt{8,1921} = 2,86, \frac{\text{Н}}{\text{м}} \end{aligned}$$

Розрахуємо розширену невизначеність:

$$u_{\text{роз.}} = u_{\text{сум.}} \cdot k \quad (3.13)$$

де k – коефіцієнт охоплення.

Тому:

$$u_{\text{розр.}} = 2,86 \cdot 1,96 = 5,6, \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Можна зробити висновок, що таким чином аналіз факторів впливу на процес проведення контролю за розробленою удосконаленою методикою, дав можливість розрахувати на основі концепції невизначеності ступінь достовірності контролю. Отримане значення сумарної невизначеності контролю поверхневого натягу рідини свідчить про достатню вірогідність контролю.

ВИСНОВКИ

- 1) Зроблено аналіз методів і вибір методу контролю поверхневого натягу рідин.
- 2) Розглянуто теоретичні основи для контролю поверхневого натягу рідин вибраним методом.
- 3) Розроблено вдосконалену методику контролю поверхневого натягу рідин.
- 4) Зроблено метрологічний аналіз вибраного методу.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <http://techtrend.com.ua>
2. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчётов. – Л.: Химия, 1966. – 258 с.
3. Зимон А. Д., Лещенко Н. В. Коллоидная химия. – М.: АГАР, 2001. – 320 с.
4. Cheng P., Li D., Boruvka L., Rotenberg Y., Neumann A. // Colloids Surf. – 1990. – Vol. 43, № 24. – P. 151–167.
5. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов. 5-е изд., испр. – М.: Высш. школа, 2003. – 527 с.
6. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
7. Столяров Е. А. Расчёт физико-химических свойств жидкостей: Справочник / Е. А. Столяров, Н. Г. Орлова – Л.: Химия, 1976. – 112 с.
8. Горелов В. О. Розробка удосконалених методик і приладу для вимірювання поверхневого натягу рідин і розчинів методом лежачої краплі: Дис. ...канд. техн. наук: 05.11.13. – Івано-Франківськ, 2003. – 150 с.
9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1976. – 289 с.
10. Білинський Й.Й., Городецька О.С. Автоматизований контроль поверхневого натягу рідин методом лежачої краплі: Монографія. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2008. – 146 с.
11. Русанов А. И., Прохоров В. П. Межфазная тензометрия // СПб.: Химия, 1994. 400с.
12. Padday J.F., Russell D.R. // J. Colloid Science, 15, 1960. P. 503.
13. Погорелов А.В. Дифференциальная геометрия – М., Наука, 1974. – 176 с.

14. Hartland S., Hartley R. W. Axisymmetric fluid liquid interfaces, Amsterdam, Elsevier, 1976, 782p.
15. Кісіль І. С., Кісіль Р.І. Вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз. Методи максимального тиску у бульбашці, лежачої і висячої крапель та об'єму. – Івано-Франківськ: Факел, 2010. – 298с
16. Andreas J. M., Hauser E. A., Tucker. W. B. //J. Phys. Chem. 1938. V. 42. № 8. P 1001 – 1019.
17. Fordham S. //Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1948. V. 194, № 1036. P. 1 – 16.
18. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
19. Misak M. D. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 27, № 1. P. 141–142.
20. Winkel D. // Phys. Chem. 1965. V. 69, № 1. P. 348 – 350.
21. Smolders C. A., Duyvis E. M. // Rec. trav. chim. 1961. V. 80., № 7. P. 635–649.
22. Bashforth F. and Adams J. C. an attempt to test the theories of capillary action. ...Cambridge at the University Press, 1883.
23. Butler J. N., Bloom B. H. // Surface Sci. 1966. V. 4, № 1. P. 1 – 17.
24. Maze C., Burnet G. // Surface Sci. 1969. V. 13, № 2. P. 451–470.
25. Maze C., Burnet G. // Surface Sci. 1971. V. 24, № 1. P. 335–342.
26. Huh C., Reed R. L // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91, № 2. P. 472–484.
27. Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W. // Ibid. 1983. V. 93, № 1. P. 169–183.
28. Girault H. H. J., Schiffrin D. J., Smith B. D. V. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 101, № 1. P. 257–266.
29. Boyce J. F. Schurch S., Rotenberg Y., Neumann A. W. // Colloids Surf 1984. V. 9, № 4. P. 307–317.
30. Kingery W. D., Humenik M. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57, № 3. P 359–363.
31. Bartell F. E., Bard R. J. // Ibid. 1952. V. 56, № 4. P. 532–538.

32. Quincke G. Über Capillaritäts-Constanten geschmolzener chemischer Verbindungen // *Ann. Phys. u. Chem.*, 1869, 138. S.141-155.
33. Pallas N. R., Harrison Y. // *Colloids Surf.* 1990. V. 43. № 2/4. P. 169–194.
34. Kakiuchi T., Nakamishi M., Senda M. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1988. V. 61, № 6. P. 1845–851.
35. Іващенко Ю. М., Єременко В. Н. Основи прецезійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі. К.: Наукова думка, 1972. 231с.
36. Ambwani D. S., Fort T. // *Surface and colloid science.* V. 11/Ed. by Good R. J., Stromberg R. R. N. Y.: Plenum Press. 1979. P .93–119.
37. Patterson R. E., Ross S. // *Surface Sci.* 1979. V. 81, № 2. P 451–463.
38. Vos H., Los J.M. // *J Colloid Interface Sci.* 1980.V.74, № 2.P 360– 369.
39. McCracken M. S., Severance W. F., Jones T. // *Anal. Chem.* 1982. V.54, №13. P. 2394–2397.
40. Girault H. H. J., Schiffrin D. J., Smith B. D. V. // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 137, № 2. P. 207–217.
41. Anastadis S. H., Chen J. – K., (Koberstein J. T. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 119, № 1. P. 55–66.
42. Girault H. H. J., Schiffrin D. J., Smith B. D. V. // *J. Colloid Interface Sci.* 1984. V. 101, № 1. P. 257–266.
43. Мошкин В. И., Петров А. Л., Титов В. С., Якушенков Ю. Г. *Техническое зрение роботов М.: Машиностроение, 1990. 272 с.*
44. Satherley J., Girault H. H. J., Schiffrin D. J., // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V. 136, № 2. P. 574–580.
45. Kontturi K., Mutromaki L., Sundholm G., Valtonen T. // *Kemia-Kemi.* 1988. V.15, №9. P. 747 – 750.
46. Liggieri, A., Pesserone A., // *High Temp. Technol.* 1989. V. 7, №2. P. 82 – 86.
47. Захаров И.П. Теория неопределенности в измерениях / И.П. Захаров, В.Д.Кукуш. – Харьков: Консум, 2002. –256 с.48.