

УДК 532.62

UDC 532.62

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ ВОДОЙ МЕТОДОМ
МОДЕЛИРОВАНИЯ КОНТУРА КАПЛИ,
КАСАТЕЛЬНЫХ К НЕЙ, ПОВЕРХ-
НОСТИ И КОНТАКТНЫХ УГЛОВ**

**THE MATHEMATICAL DEFINITION OF
THE CONTACT ANGLE SOLIDS
WATER BY CIRCUIT SIMULATION
DROPS, TANGENT TO IT, THE
SURFACE AND THE CONTACT
ANGLES**

С. М. Барайшук,

кандидат физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой практи-
ческой подготовки студентов БГАТУ;

Х. Л. Хуан,

выпускник магистратуры БГПУ;

О. М. Михалкович,

старший преподаватель кафедры физики
и методики преподавания физики БГПУ;

О. Г. Бобрович,

кандидат физико-математических наук,
доцент, доцент кафедры физики
БГТУ

S. Baraishuk,

Candidate of Physics and Mathematics,
Head of the Department of Practical Training
of Students, BSATU;

H. Hailing,

BSPU graduate;

O. Mikhalkovich,

Senior Teacher of the Department of Physics
and Methods of Teaching Physics, B&PU;

O. Bobrovich,

Candidate of Physics and Mathematics,
Associate Professor of the Department
of Physics, BSTU

Поступила в редакцию 18.04.17.

Received on 18.04.17.

В статье рассмотрена возможность построения математической модели точек контакта трех фаз. Математическое описание контура капли, поверхности и построение касательной позволяют математически точно описать изображения сидячих капель и находить углы смачивания. Полученные результаты позволяют использовать предложенный метод, не прибегая к значительным изменениям в экспериментальной, ранее известной установке, улучшая точность и воспроизводимость измерений.

Ключевые слова: смачивание, контактный угол, смачивание поверхности, метод математического моделирования изображений, погрешность измерений, точки трехфазного контакта.

In the article the possibility of constructing a mathematical model of contact points of three phases is considered. The mathematical description of the contour of the drop, the surface, and the construction of the tangent allow us to describe mathematically the images of the sessile drops and to find the angles of wetting. The obtained results make it possible to use the proposed method without resorting to significant changes in the experimental earlier known installations, improving the accuracy and reproducibility of the measurements.

Keywords: wetting, contact angle, wetting of the surface, method of mathematical modeling of images, measurement error, points of three-phase contact.

Явление смачивания или несмачивания очень широко распространено в природе, технике, сельском хозяйстве, повседневной жизни и играет важную, а иногда определяющую роль в протекании природных и технологических процессов, например в гидрометаллургических процессах, в технологии процессов соединения различных материалов - при пайке, сварке, склеивании, в процессах обработки минерального сырья с помощью флотации [1-4]. Для оптимального управления такими процессами необхо-

димо знать закономерности смачивания, основной характеристикой которого является краевой угол смачивания.

Исследование краевых углов смачивания позволяет получить информацию о взаимодействии твердых тел, жидкости и молекул газа или двух несмешивающихся жидкостей. В частности, смачиваемость поверхности взаимосвязана с характеристиками топографии поверхности (шероховатость, отношение полной площади поверхности к проективной), составом поверхности, межфаз-

ными взаимодействиями и свободной поверхностной энергией [5-6].

В современной науке отводится большое значение изучению явления смачивания. Такие задачи входят в перечень приоритетных научных исследований на 2016-2020 гг. Важным является создание простых и точных методов диагностики смачиваемости поверхности, а также математической интерпретации полученных результатов.

В представленной статье сделана попытка математически описать экспериментально получаемые данные о смачиваемости твердых тел методом моделирования контура капли, касательных к ней, поверхности и контактных углов.

Смачиваемость поверхности изучалась на установке по измерению равновесного краевого угла смачивания, описанной ранее [7-8], проведено математическое моделирование полученных изображений и интерпретация полученных данных в сравнении с результатами прямых измерений.

Прямые измерения краевого угла.

Смачивание, адгезия жидкости и ее способность смачивать твердые поверхности в соответствии с уравнениями

$$\cos Q = \frac{\sigma_{сг}}{\sigma_{жг}} \quad \text{ГТЭЖ}$$

$$Wa = 5_{жг} (1 + \cos e)$$

характеризуются краевым углом и работой адгезии. Эти два важнейших показателя поддаются непосредствен **НОР/у** измерению. Один из этих методов предусматривает непосредственное измерение краевого угла по форме капли, находящейся на пластинке [9]. Каплю проецируют на экран, добиваясь максимальной резкости в изображении контура капли. При измерении краевого угла таким методом необходимо зарисовать по проекции или сфотографировать форму капли. На снимке или рисунке проекции капли вручную проводят касательную в точке пересечения контура капли с подложкой и измеряют угол наклона этой касательной. Возможная ошибка измерения краевого угла может составлять 3-5 %. Краевой угол очень малых капель измеряют исходя из предположения, что капля сферична. Это несколько повышает точность измерения, хотя и в данном случае погрешность измерений не менее 2-3 %.

В нашей работе мы базировались на методике, описанной в работе [10]. При проведении эксперимента используется монохромный источник света. Специальное устройство формирует каплю и размещает на исследуемой поверхности. Образец находится на предметном столе, выровненном по горизонтали. Камеру устанавливают соосно образцу. Система *капля/образец* стабилизируется с течение 10-15 минут, а потом фотографируется. Изображение сохраняется в формате BMP. В качестве тестовых

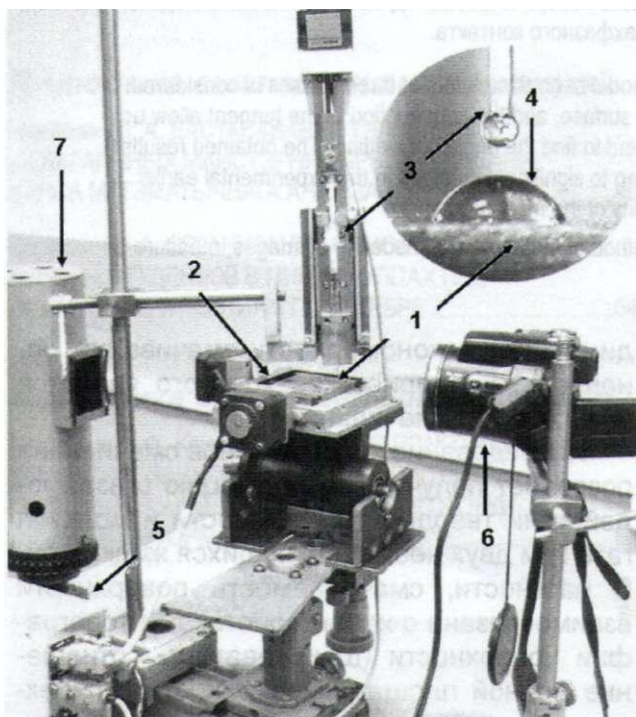


Рисунок 1 - Установка для измерения краевого угла смачивания:

- 1 - исследуемый образец;
- 2 - устройство позиционирования образца;
- 3 - шприц;
- 4 - капля жидкости;
- 5 - блок электроники управления;
- 6 - цифровая фотокамера;
- 7 - источник монохроматического света

образцов нами были использованы системы *Мо/стеклянная подложка*, полученные осаждением *Mo* в условиях облучения собственными ионами.

В нашей работе для определения контура капли применяли как групповые фильтры, так и специально разработанную программу *Angle*, которая фильтрует изображение системы *капля - подложка - воздух* таким образом, чтобы выделенной оказалась газовая фаза и изображение системы оказалось спроецировано на плоскость.

На поверхность образца 1, закрепленного на подвижном столике наклонно-поворотной платформы 2, с помощью медицинского шприца 3 помещается капля бидистиллированной воды 4 объемом $\sim 0,05$ мл. Процесс позиционирования образца и выдавливания капли производится с применением шаговых двигателей помощью блока управления 5. Затем, с помощью цифровой фотокамеры 6, имеющей выход на компьютер и возможность дистанционного спуска затвора, регистрируется изображение капли, подсвеченной монохроматическим источником света 7 (рисунок 1).

Краевой угол смачивания измеряли по углу касательной к поверхности капли с левой и правой ее сторон, используя компьютерное моделирование положения касательной к линии трехфазного контакта по изображению капли. Эту процедуру повторяли 10 раз на пяти различных участках поверхности образца. Температура воздуха при выполнении эксперимента была $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажность 75 %. В качестве смачивающей жидкости применяли бидистиллированную воду.

Равновесный краевой угол смачивания фиксировали автоматизированно, исключая при этом вмешательство оператора измерения, проводили по углу касательной к поверхности капли с левой и правой ее стороны, используя компьютерное моделирование положения касательной к линии трехфазного контакта по изображению капли. Программа *Angle* фильтрует изображение системы *капля - подложка - воздух* та-

ким образом, чтобы выделенной оказалась газовая фаза и изображение системы оказалось спроецировано на плоскость. В обязанности оператора при работе с программой *Angle* входит визуальное определение точки, в которую проецируется линия трехфазного контакта на плоскости, после чего программа автоматически строит прямую, которая определяет положение поверхности исследуемого образца, строит касательную к поверхности капли и измеряет угол между ними. Оценка инструментальной погрешности измерения и погрешности программного обеспечения проводилась согласно методикам, указанным в [11-12]. С учетом возможных погрешностей в определении реального местоположения линии трехфазного контакта (ЛТК) после фильтрации ошибка измерений составила 1 %. Эта процедура повторялась на 5 разных участках поверхности образца. В результате получали не непосредственно измеренное значение РКУС усредненное по 10 измерениям. После этого проводили математическое моделирование полученных изображений с целью упростить и уточнить методику обработки результатов измерений.

В нашей работе мы используем групповые фильтры изображений для выделения контура капли. После обработки получали следующие изображения (рисунок 2).

Для нахождения краевых углов смачивания нами была предпринята попытка смоделировать контур капли. При этом было сделано допущение, что контур капли будет представлять собой сегмент эллипса. Тогда форму капли можно описать функцией второго порядка.

Для этого на обработанном групповыми фильтрами изображении с установленной границей раздела *жидкость - газ* выбираем 6 точек $(X_1; Y_1); (X_2; Y_2); (X_3; Y_3); (X_4; Y_4); (X_5; Y_5); (X_6; Y_6)$ для каждого изображения (рисунок 3). Выборкой 4 из 6 строим уравнения эллипса, которые максимально точно укладываются на эти точки, и все полученные уравнения усредняем.

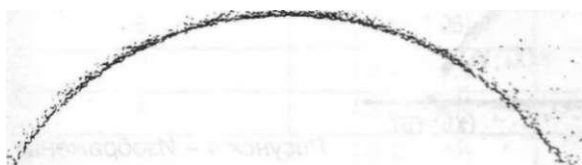


Рисунок 2 - Изображение контура капли после обработки

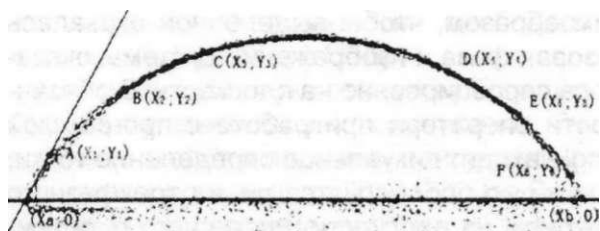


Рисунок 3 - Точки трехфазного контакта на проекции полученного изображения и точки на проекции поверхности капли

Решая в программном пакете Maple систему уравнений вида

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = 1,$$

в выбранных точках находим параметры эллипса: координаты центра $(x_0; y_0)$, большую (a) и малую полуоси (b) . Найдя все эти параметры, мы получаем функцию, описывающую контур капли.

После этого определяем по изображению точки трехфазного контакта на проекции полученного изображения слева (x_a, y_a) и справа (x_b, y_b) и по их координатам строим прямую $(x_a, y_a)(x_b, y_b)$. Несмотря на то, что в наших экспериментах поверхность выравнивали по горизонтали, для более точного расчета мы построили прямую линию, которая описывает изучаемую поверхность, наклоненную под некоторым углом

$$+ \alpha$$

Обычно в экспериментах существуют погрешности выравнивания по горизонту. Если исследуемая поверхность имеет отклонение от горизонтали, то наклон прямой поверхности не равен нулю. Мы нашли значение тангенса угла наклона исследуемой поверхности

$$k_2 = \frac{y_b - y_a}{x_b - x_a}$$

Как видно, по изображению угол контакта можно всегда непосредственно находить

в такой системе. Мы находили тангенс угла между касательной к эллипсу и линией, простирающейся вдоль поверхности образца. В точках трехфазного контакта строили касательные к эллиптической поверхности капли:

$$k_2 = - \frac{b^2 (x - x_0)}{(y - y_0)^2}$$

После чего можно найти тангенс угла между касательной и прямой, проходящей вдоль поверхности образца:

$$\text{tga} = \frac{2K}{1 + k_2 k}$$

откуда всегда можно найти непосредственно краевой угол смачивания в изучаемой системе. В результате мы получаем угол контакта как обратную тригонометрическую функцию

$$\alpha = \arctg \frac{2K}{1 + k_2 k}$$

В нашей работе, учитывая предварительное выравнивание образца, для упрощения мы принимали значение тангенса наклона исследуемой поверхности $k_2 = 0$. После этого определяли по изображению точки трехфазного контакта на проекции полученного изображения слева $(x_a, 0)$ и справа $(x_b, 0)$ и по их координатам строили прямую, проходящую вдоль поверхности. По ее пересечению с эллипсом находили точки трехфазного контакта (рисунок 4).

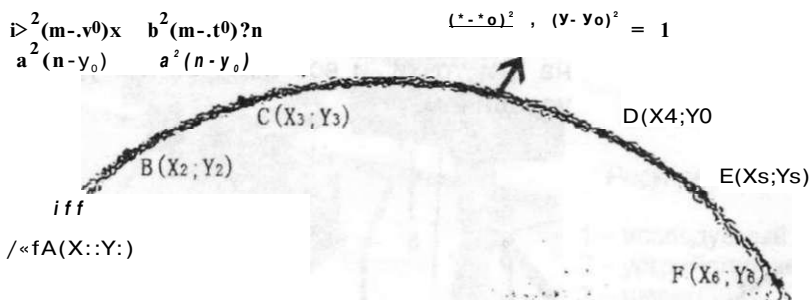


Рисунок 4 - Изображение капли с построенной моделью эллипса

В точках трехфазного контакта строили касательные к эллиптической поверхности капли по известной формуле:

$$y = - \frac{b^2 (x - x_0)}{a^2 (y - y_0)} + \frac{b^2 (x - x_0) x}{a^2 (p - y_0)} + p$$

всегда можно определить

$$k = - \frac{b^2 (x - x_0)}{a^2 (y - y_0)}$$

Тангенс угла наклона между касательной к проекции капли и прямой, проходящей вдоль поверхности, можно найти по формуле

$$\text{tga} = |K| = - \frac{b^2 (x - x_0)}{a^2 (y - y_0)}$$

откуда всегда можно найти непосредственно краевой угол смачивания в изучаемой системе. В результате мы получаем значение угла контакта обратными тригонометрическими функциями

$$a = \arctg |K| = \arctg \frac{b^2 (x - x_0)}{a^2 (y - y_0)}$$

Моделирование углов смачивания для реальных материалов. В нашей работе мы изучали стеклянную поверхность с нанесенными молибденовыми покрытиями. Рассмотрим полную методику расчета.

На рисунке 2 приведено изображение капли жидкости на поверхности образца, полученное экспериментально, после обработки групповыми фильтрами.

Мы выбрали 6 точек для определения функцией контура капли (-3.22; 0.41), (-2.55; 1.06), (-1.47; 1.63), (0.12; 1.82), (1.39; 1.49), (-2.39; 0.88). С помощью программы Maple получили значение координат 6 точек.

Для определения функцией контура капли

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = 1$$

нам надо найти центр эллипса (x₀; y₀) и большую (a) и малую (b) полуоси. Было построено 4 уравнения (выборка 4 из 6 точек, которые максимально точно укладываются на эти экспериментальные). Было получено 9 различных комбинаций (таблица 2), и с помощью пакета Maple были проведены дальнейшие расчеты. Поочередно подставляли эти значения в полученное ранее уравнение эллипса.

Подставляя значения для первой выборки (-3.22; 0.41), (-2.55; 1.06), (0.12; 1.82), (1.39; 1.49) в уравнение эллипса, получим следующие выражения:

$$\frac{(x - x_0)^2}{a^2} + \frac{(y - y_0)^2}{b^2} = 1;$$

$$\frac{(-2.55 - x_0)^2}{a^2} + \frac{(1.06 - y_0)^2}{b^2} = 1;$$

$$\frac{(0.12 - x_0)^2}{a^2} + \frac{(1.82 - y_0)^2}{b^2} = 1;$$

$$\frac{(1.39 - x_0)^2}{a^2} + \frac{(1.49 - y_0)^2}{b^2} = 1;$$

Решая полученную систему уравнений, используя математические пакеты, мы нашли координаты центра эллипса:

$$(-0.2165035493; -1.825740035),$$

его большую a = 3.793433360

и малую b = 3.660169241

полуоси.

Таблица 1 - Выборки экспериментальных точек для моделирования

Номер выборки	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
1	(-3.22; 0.41)	(-2.55; 1.06)	(0.12; 1.82)	(1.39; 1.49)
2	(-3.22; 0.41)	(-2.55; 1.06)	(0.12; 1.82)	(-2.39; 0.88)
3	(-3.22; 0.41)	(-2.55; 1.06)	(1.39; 1.49)	(-2.39; 0.88)
4	(-2.55; 1.06)	(-1.47; 1.63)	(1.39; 1.49)	(-2.39; 0.88)
5	(-2.55; 1.06)	(-1.47; 1.63)	(0.12; 1.82)	(1.39; 1.49)
6	(-2.55; 1.06)	(-1.47; 1.63)	(0.12; 1.82)	(-2.39; 0.88)
7	(-3.22; 0.41)	(-1.47; 1.63)	(0.12; 1.82)	(-2.39; 0.88)
8	(-3.22; 0.41)	(-1.47; 1.63)	(0.12; 1.82)	(1.39; 1.49)
9	(-3.22; 0.41)		(1.39; 1.49)	(-2.39; 0.88)

Это дало возможность получить уравнение эллипса в следующем виде:

$$\frac{(x + 0.2165035493)^2}{3.793433360^2} + \frac{(y + 1.825740035)^2}{3.660169241^2}$$

Последовательной подставкой оставшихся значений выбрали наиболее точно описывающие изображение функции.

В точке пересечения прямой, проходящей вдоль поверхности, и эллипса построили уравнение касательной к эллиптической поверхности капли:

$$\frac{(x + 0.2165035493) \times 3.660169241^2}{3.793433360^2} \times (y + 1.825740035) +$$

Для нахождения точек пересечения x_a , x_b и оси прямой, проходящей вдоль поверхности, подставляем ее уравнение в уравнение эллипса и получаем

$$x_a = -3.504308771; \quad x_b = 3.071301672.$$

Подставляя один из $(x_a; 0)$, $(x_b; 0)$ в уравнение касательной к эллиптической поверхности капли, получили:

$$\frac{(-3.504308771 + 0.2165035493) \times 3.660169241^2}{3.793433360^2} \times (0 + 1.825740035) = 1.721664425.$$

То есть $\operatorname{tga} = 11.721664425$, откуда $a = \operatorname{arctg}(11.721664425) = 59.2^\circ$.

Повторили вышеуказанные шаги, подставляя выбранные точки, которые наиболее точно описывают эллипс, и получили таблицу значений углов смачивания для данной системы (таблица 2).

Таблица 2 - Полученные моделированием углы смачивания для образца, изображения которого обработаны групповыми фильтрами

	1	2	3	4	5	7	8
	59.2	59.8	59.8	61.8	60.1	59.2	59.5

Таблица 3 - Полученные в результате прямых измерений углы смачивания для образца

	1	2	3	4	5	7	9
	60.4	62	62.6	59.9	58.5	62	60.4

Проделили то же самое и для изображений, обработанных программой Angle, и получили среднее значение угла смачивания $60,6^\circ$.

Среднее значение краевого угла смачивания для образца 1, полученного моделированием контура капли, $61,5 \pm 1,8$; погрешность таких измерений 2,9 %. При непосредственных измерениях краевого угла на описанной ранее установке в автоматическом режиме получили среднее значение $60,60$. Разница непосредственного измерения и значения, полученного с помощью предложенной модели, менее 0,90, или 1,5 %. Полученные оценки погрешности позволяют использовать предложенную модель для анализа экспериментальных изображений для измерения краевых углов смачивания.

Заключение. Проведя анализ изображений капли, математическое моделирование контура капли и краевых углов, были получены результаты, близкие к результатам прямых измерений, полученных с применением ранее описанных методик. Разброс значений краевого угла смачивания относительно медианного значения непосредственных измерений по известной методике не превышает 2 %, среднее значение погрешности не выходит за пределы 3,4 %, максимальное значение погрешности на изученных образцах 5,6 %, что все равно остается на уровне лучших промышленных образцов измерителей краевых углов смачивания.

Полученная при допущении, что контур проекции капли можно описать функцией второго порядка, математическая модель расчетов краевого угла смачивания позволяет получить значения с погрешностью не более 5,6 %. При этом разница с результатами прямых измерений не превышает 2,9 %.

Возможность математически точно построить модель смачивания, получая изображения на уже существующем аппаратном обеспечении, позволяет использовать этот метод для определения краевого угла смачивания в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химия флотационных процессов / П. А. Ребиндер [и др.]. - М.: Metallurgizdat, 1933. - 230 с.
2. Плаксин, И. Н. Metallurgiya blagorodnykh metallov / И. Н. Плаксин. - М.: Metallurgizdat, 1958. - 366 с.
3. Спасский, А. Г. / А. Г. Спасский, Г. Н. Смирнов // Сварочное производство. - 1970. - № 8. - С. 41.
- Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. - М.: Химия, 1976.
5. Kwok, X. D., Tian Y., Peng X. F. Self aggregation of vapor - liquid phase transition // Journal Progress in Natural Science. - 2003. - 3 (6). - P. 451-456.
5. Chibowski, E. Problems of contact angle and solid surface energy determination / E. Chibowski, R. PereaCarpio // Journal Advances in solloid and Interface Science. - 2002. - 98 (2). - P. 245-246.
- " . Автоматизированный комплекс для измерения равновесного краевого угла смачивания на плоских поверхностях / Е. П. Макаревич [и др.] // Патент РФ 7074 по заявке 20100661, от 12.10.2010.
3. Барайшук, С. М. Экспериментальное выученное змочвання цвёрдых паверхню вадкасцяў1 у курсе агульнай ф\з\и / С. М. Барайшук, І. У. Дзядзюля // Весті БДПУ. Сер. 3. Ф(з)ка. Матэматыка. Інфарматыка. - 2011. - № 4 (70). - С. 29-32.
9. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. - М.: Химия, 1974. - 52 с.
10. Барайшук, С. М. Изучение смачиваемости твердых тел методом математического моделирования контактных углов / С. М. Барайшук, О. Г. Бобрович, Х. Л. Хуан // Вестник науки и образования. - 2016. - № 8 (20). - С. 5-7.
- II. Метрологическое обеспечение измерительных систем. Основные положения : ГОСТ РФ 8.569 - 2002 ГСП. - Режим доступа : <http://www.gosthelp.ru/home/download.phd?view.82>
12. Типовая методика аттестации программного обеспечения средств измерений и порядок ее проведения / Государственная система обеспечения единства измерений РФ // РЕКОМЕНДАЦИЯ МИ 2955 - 2005. - ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ФГУП ВНИИМС 21 ноября 2005 г. - Режим доступа : <http://www.stepsdocs.ru/gost-18258-72.html>

REFERENCES

1. Fiziko-khimiya flotatsionnykh protsessov P. A. Rebinder [i dr.]. - M. : Metallurgizdat, 1933. - 230 s.
2. Plaksin, I. N. Metallurgiya blagorodnykh metallov / I. N. Plaksin. - M.: Metallurgizdat, 1958. - 366 s.
3. Spasskiy, A. G. / A. G. Spasskiy, G. N. Smirnov // Svarochnoye proizvodstvo. - 1970. - № 8. - S. 41.
4. Summ, B. D. Fiziko-khimicheskiye osnovy smachivaniya i rastekaniya / B. D. Summ, Yu. V. Goryunov. - M. : Khimiya, 1976.
5. Kwok, X. D., Tian Y., Peng X. F. Self aggregation of vapor - liquid phase transition // Journal Progress in Natural Science. - 2003. - 3 (6). - P. 451-456.
6. Chibowski, E. Problems of contact angle and solid surface energy determination / E. Chibowski, R. Perea-Carpio // Journal Advances in solloid and Interface Science. - 2002. - 98 (2). - P. 245-246.
7. Avtomatizirovanny kompleks dlya izmereniya ravnovesnogo krayevogo ugla smachivaniya na ploskikh poverkhnostyakh / Ye. P. Makarevich [i dr.] // Patent RB 7074 po zayavke 21100661, ot 12.10.2010.
8. Barayshuk, S. M. Eksperymentalnaye vyuehennye zmochvannya tsvyordykh paverkhnayu vадkastyami u kurse agulnay fiziki / S. M. Barayshuk, I. U. Dzyadzyulya // Vestsi BDPU. Ser. 3. Fizika. Matematyka. Infarmatyka. - 2011. - № 4 (70). - S. 29-32.
9. Zimon, A. D. Adgeziya zhidkosti i smachivaniye / A. D. Zimon. - M.: Khimiya, 1974. - 52 s.
10. Barayshuk, S. M. Izucheniyе smachivayenmosti tvyordykh tel metodom matematicheskogo modelirovaniya kontaknykh uglov / S. M. Barayshuk, O. G. Bobrovich, Kh. L. Khuan // Vestnik nauki i obrazovaniya. - 2016. - № 8 (20). - S. 5-7.
11. Metrologicheskoye obespecheniye izmeritelnykh sistem. Osnovnyye polozheniya : GOST RF 8.569 - 2002 GSI. - Rezhim dostupa: <http://www.gosthelp.ru/home/download.phd?view.82>.
12. Tipovaya metodika attestatsii programmnoy obespecheniya sredstv izmereniy i poryadok yeyo provedeniya / Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy RF // REKOMENDATSIYA MI 2955 - 2005. - ZAREGISTRIROVANA FGUP VNIIMS 21 noyabrya 2005 g. - Rezhim dostupa: <http://www.stepsdocs.ru/gost-18258-72.html>.