

02.00.04

Ш 647

Челябинский политехнический институт  
имени Ленинского комсомола

На правах рукописи

Ширлева Нелли Ивановна

РАЗРАБОТКА АВТОКОЛЛИМАЦИОННОГО СПОСОБА  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Челябинск - 1990

Работа выполнена на кафедре физики Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР, доктор химических наук, профессор ВЯТКИН Г.П.,  
кандидат технических наук, доцент  
ГЕРАСИМОВ В.К.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
СУХМАН А.П.,  
кандидат технических наук, доцент  
ПАШКЕЕВ И.Ю.

Ведущее предприятие — Институт проблем материаловедения  
АН УССР (г. Киев).

Защита диссертации состоится "26" декабря 1990 г.  
в 14 часов на заседании специализированного совета Д 053.13.03  
Челябинского политехнического института имени Ленинского комсо-  
мола.

Адрес института: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Челябинского политехнического института.

Автореферат разослан "17" ноября 1990 г.

Учёный секретарь специализированного  
совета, доктор физико-математических  
наук

  
В.С. ЗОТОВ

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В поверхностных явлениях, происходящих на границе раздела фаз, основную роль играет сама граница, обладающая особым свойством — избытком свободной энергии. Для изучения поверхностных явлений особый интерес представляют величины, характеризующие состояние поверхности или её изменение: это прежде всего поверхностное натяжение и работа адгезии.

Среди методов, приемлемых для определения поверхностных свойств жидких металлов наибольшими преимуществами обладает метод лежащей капли как статистический метод, позволяющий определять равновесное значение поверхностных характеристик, а также метод, обладающий достаточно высокой точностью и имеющий широкие возможности для исследований, так как позволяет определять поверхностное натяжение, плотность, краевой угол смачивания, работу адгезии, изучать скорость испарения жидкостей и др.

В методе лежащей капли (МЛК) поверхностные свойства определяются по геометрическим параметрам, измеренным по фотографии профиля меридионального сечения капли.

Недостатком всех способов МЛК является трудоёмкость процесса измерения, ограничение точности измерения геометрических параметров величиной разрешающей способности используемых фотообъективов, а также наличие систематических погрешностей, обусловленных искажением профиля фотоизображения объёмного объекта и невозможностью измерять интегральные параметры по всему периметру смачивания капли.

Поэтому задача разработки оперативного, точного и надёжного способа определения поверхностных свойств жидкостей по размерам лежащей капли является актуальной.

Работа выполнялась в рамках координационного плана (1986–1990 г.г.) Научного совета АН СССР "Физика, химия и механика поверхности" и Научного совета АН УССР "Поверхностные явления в расплавах и контактирующих с ними твёрдых фазах" по проблеме "Поверхностные явления в расплавах и контактирующих с ними средах" (задание 1.14.2.6.72 "Разработка и совершенствование методики измерения поверхностного натяжения расплавов автовольфрамовым методом на промышленной установке типа ИМАШ").

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является разработка оперативного, обладающего повышенной точностью, варианта метода лежащей капли для определения поверхностного натяжения, плотности, краевого угла смачивания, работы адгезии и других характеристик поверхности раздела.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи.

1. Разработать оптический метод измерения радиуса кривизны в вершине капли с помощью микроскопа при наблюдении капли сверху.

2. Разработать методики расчёта капиллярной постоянной, плотности, краевого угла смачивания и работы адгезии капель, формируемых на плоских смачиваемых и несмачиваемых подложках и подложках с кольцевым ребром по геометрическим параметрам, измеренным автоколлимационным методом.

3. Создать математическое и программное обеспечение решения задачи п.2.

4. Провести анализ точности всех наиболее известных вариантов метода лежащей капли в сравнении с новым.

5. Провести измерения поверхностного натяжения, плотности, краевого угла смачивания и работы адгезии жидкостей при высоких и низких температурах и сравнить полученные результаты с известными данными.

### Научная новизна

1. Впервые разработан автоколлимационный метод измерения радиуса кривизны  $R_0$  в вершине асферического осесимметричного мениска жидкости.

2. Разработан новый вариант метода лежащей капли с автоколлимационным измерением радиуса кривизны в вершине, позволяющий производить измерения геометрических параметров непосредственно на капле с помощью вертикального микроскопа без операции фотографирования.

3. Впервые в одном опыте произведены измерения капиллярной постоянной, краевого угла смачивания и работы адгезии на примере сплава олова с титаном на графитовых подложках в зависимости от концентрации титана для углов смачивания, меняющихся от  $30^\circ$  до  $150^\circ$ .

## Основные положения, выносимые на защиту

1. Автоколлимационный метод определения радиуса кривизны вершины асферической поверхности капли.
2. Автоколлимационный способ определения поверхностного натяжения, плотности, краевого угла смачивания и работы адгезии жидкостей.
3. Сравнительный анализ точности известных и предлагаемого способа измерения поверхностных свойств по геометрическим параметрам капли.

Практическая значимость работы определяется прежде всего достоинствами автоколлимационного метода, заключающимися в оперативности, простоте, высокой точности и надёжности, возможности в одном опыте определять крайовой угол смачивания и работу адгезии.

Для реализации метод не требует специальных установок. Так, для измерений жидкостей при комнатных температурах необходим один микроскоп, а для измерений жидких металлов метод может быть реализован на серийно выпускаемых высокотемпературных высоковакуумных установках типа АМАШ, оснащённых высокотемпературным микроскопом, что обеспечивает широкое применение метода не только в научно-исследовательских лабораториях, но и в промышленных условиях.

Метод используется в вузовско-академическом отделе металлургии ЧИИ, на кафедре физических основ микроэлектроники Кабардино-Балкарского госуниверситета, а также на кафедре физической и коллоидной химии Киевского технологического института пищевой промышленности.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на I-й Уральской конференции "Поверхность и новые материалы" (г. Свердловск, 1974 г.), на Всесоюзном семинаре "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии" (г. Челябинск, 1985 г.), на X Всесоюзной конференции "Поверхностные свойства расплавов и твёрдых тел на различных границах раздела и применение в материаловедении" (г. Киржач Москов-

ской обл., 1986 г.), на IV Всесоюзной школе-семинаре по поверхностным явлениям в расплавах (г. Грозный, 1988 г.), на II Всесоюзном совещании "Приборостроение в области коллоидной химии и физико-химической механики" (г. Яремча Ивано-Франковской обл., 1990 г.), на VII Всесоюзной конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (г. Челябинск, 1990 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в II работах и защищены авторским свидетельством.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и приложения. Объём работы составляет 117 страниц машинописного текста. Библиография содержит 92 названия. В приложении приведено программное обеспечение автоколлимационного метода.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, краткая характеристика нового метода, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В первой главе даётся обзор наиболее распространённых способов определения капиллярной постоянной  $a^2$ , плотности  $\rho$ , поверхностного натяжения  $\gamma$ , краевого угла смачивания  $\theta$  и работы адгезии  $W_A$  по размерам лежащей капли. В разделе I.1 подробно рассмотрены наиболее распространённые способы определения капиллярной постоянной  $a^2$ : 1) по диаметру экватора  $2x_{90^\circ}$  и высоте капли над экватором  $z_{90^\circ}$ ; 2) способ Дорсея; 3) способ горизонтальных хорд.

Проведённый анализ показал, что способ горизонтальных хорд в настоящее время имеет наибольшую точность и позволяет осуществить автоматизацию измерения координат профиля капли. Остальные способы весьма трудоёмки.

В разделе I.2 рассмотрены способы определения объёма, используемые для определения плотности в МЛК. Наиболее точным считают способ расчёта объёма по Д.В. Ханталзе, в котором объём капли вычисляют по отклонению искомого объёма от объёма эллипсоида вращения. Точность измерения объёма достигает 0,1 % при

погрешности измерения, определяемой нерезкостью контура, равной  $2 \cdot 10^{-3}$  мм.

В разделе I.3 проведён обзор способов определения краевого угла смачивания, который показал, что наиболее распространён способ определения краевого угла смачивания по наклону касательной, который имеет низкую приборную точность определения малых краевых углов  $\theta$ . Для капель с  $\theta < \pi/4$  не разработан способ определения капиллярной постоянной и работы адгезии, что является существенным недостатком ММК.

Критический анализ способов определения капиллярной постоянной и плотности показал, что оценки точности этих способов являются завышенными, так как погрешности определения геометрических параметров определяются разрешающей способностью измерительного микроскопа, в то время как оптическая система состоит из фотообъектива, фотопластинки и измерительного микроскопа. Из оптики известно, что разрешающая способность оптической системы приблизительно равна сумме разрешающих способностей всех составляющих и определяется наименьшей из них, в данном случае разрешающей способностью используемых фотообъективов, равной  $2 \cdot 10^{-2}$  мм, которая на порядок меньше разрешающей способности измерительного микроскопа.

Во второй главе проведён анализ точности известных способов, исходя из разрешающей способности фотообъектива, для капель, размеры которых и значение капиллярных постоянных лежат в заданных интервалах. Для этого из зависимостей, связывающих капиллярную постоянную с измеряемыми параметрами, получены выражения для расчёта погрешностей, составлены программы расчёта с использованием уравнения капиллярности, которые приведены в Приложении. Отдельные результаты расчёта точности определения одного из значений капиллярной постоянной ( $\alpha^2 = 10 \text{ мм}^2$ ) в зависимости от размера капли при погрешности измерения диаметра экватора  $\Delta 2x_{\text{э}} = 2 \cdot 10^{-2}$  мм приведены в табл. I, из которой видно, что точность лучших способов не превышает 1,5%. Это на порядок меньше точности, оцениваемой только по разрешающей способности измерительного микроскопа.

Таблица I

Точность определения капиллярной постоянной различными способами

С п о с о б ы								
по точкам экватора		Дорсея		горизонтальных хорд				
№	$x_{00}$	$\frac{\Delta a^2}{a^2}, \%$	$\frac{\Delta a^2}{a^2}, \%$	координаты точки, град				$\frac{\Delta a^2}{a^2}, \%$
	мм			$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	
I	6	24	4,7	22	34	46	58	3,0
2	8	18	3,0	21	36	50	65	2,0
3	9	15	2,5	21	37	53	70	1,6

Анализ всех способов МК показал, что основным недостатком их является осуществление обмера капли по фотографии профиля меридионального сечения. Это обуславливает длительность и трудоёмкость процесса измерения параметров, ограничивает точность способов.

В третьей и четвёртой главах дается описание метода лежащей капли с автоколлимационным измерением радиуса в вершине для определения поверхностных свойств жидкостей.

В разделе 3.1 описывается автоколлимационный метод определения радиуса кривизны в вершине капли. В оптике автоколлимационный метод широко используется для определения радиуса кривизны сферической поверхности. Измерения сводятся к определению разности отсчёта по вертикали двух положений микроскопа относительно сферической поверхности, соответствующих резкому изображению перекрестья, находящемуся в осветительной системе в плоскости, сопряжённой с плоскостью предмета (рис. I). Первое изображение получается, когда плоскость предмета совпадает с вершиной сферы, второе - с центром сферы. Разность отсчётов равна радиусу сферы. Если отражающей поверхностью является поверхность капли, которая асферична, то второе резкое изображение перекрестья получается не в центре кривизны вершины капли, а в плоскости наименьшей волновой аберрации, которая отстоит от вершины на расстоянии  $R_{HBA} < R_0$ , где  $R_0$  - радиус кривизны в вершине.

В оптике обычно решается задача нахождения  $R_{HBA}$  по форме поверхности, заданной соответствующим аналитическим выражением.



В диссертационной работе решается обратная задача: определение  $R_0$  и формы поверхности капли по измеренным значениям  $R_{HBA}$  и диаметру экватора  $2x_{90}$ . При этом форма поверхности определяется системой дифференциальных уравнений Лапласа, решение которой в квадратурах не существует

$$\left. \begin{aligned} dx &= R_1 \cos \varphi d\varphi; & dz &= R_1 \sin \varphi d\varphi; \\ \frac{1}{R_1/R_0} + \frac{\sin \varphi}{x/R_0} &= 2 + \frac{z}{a^2/R_0} \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

Здесь  $R_1$  - радиус кривизны меридионального сечения капли в точке поверхности с координатами  $x, z$ ;  $\varphi$  - угол между осью вращения и нормалью к точке  $x, z$ ;  $R_0$  - радиус кривизны в вершине;  $a^2 = \sigma/\rho g$  - капиллярная постоянная, выраженная как отношение поверхностного натяжения  $\sigma$  к плотности жидкости  $\rho$  и ускорению свободного падения  $g$  (рис. 2). Для однозначного определения формы капли и радиуса кривизны достаточно знать расстояние  $R_{HBA}$  и диаметр экватора  $2x_{90}$ , измерение которых осуществляется автоколлимационным микроскопом при наблюдении капли сверху.

Расчёт  $R_0$  производится следующим образом. Измеряемое расстояние  $R_{HBA}$  и радиус кривизны  $R_0$  связаны выражением, справедливым для параксиальных лучей, источник которых расположен на расстоянии  $S$  от поверхности. Резкое автоколлимационное изображение перекрестья получится при равенстве  $S$  и  $R_{HBA}$ , следовательно,

$$\frac{2}{R_0} = \frac{1}{S} + \frac{1}{S_0'} = \frac{1}{R_{HBA}} + \frac{1}{S_0'}, \quad (2)$$

где  $S_0'$  - расстояние от вершины капли до точки пересечения параксиальных лучей, определяющей плоскость Гаусса, которая расположена на расстоянии  $\Delta_{HBA}$  от предметной плоскости, являющейся одновременно плоскостью наименьшей волновой аберрации

$$S_0' = R_{HBA}' + \Delta_{HBA}. \quad (3)$$

Идея метода заключается в том, что в систему уравнений (I) подставляется измеренное значение диаметра экватора  $2x_{90}$  и приближённое значение  $R_0$ . Тем самым задаётся приближённая форма поверхности. Это позволяет путём расчёта аберраций найти  $\Delta_{HBA}$ , а из (3), (2) получить следующее приближение  $R_0$ .

Автоколлимационный метод  
измерения радиуса кривизны  
сферы

К расчету aberrаций

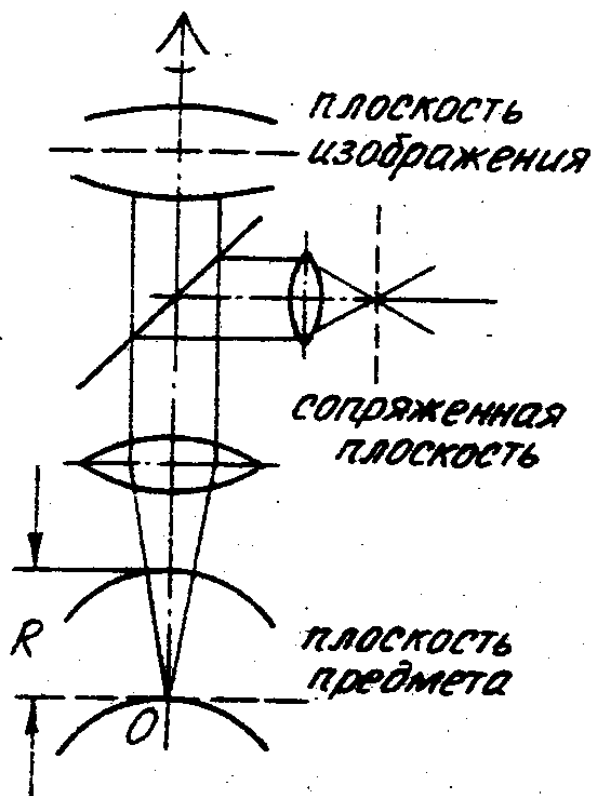


Рис.1

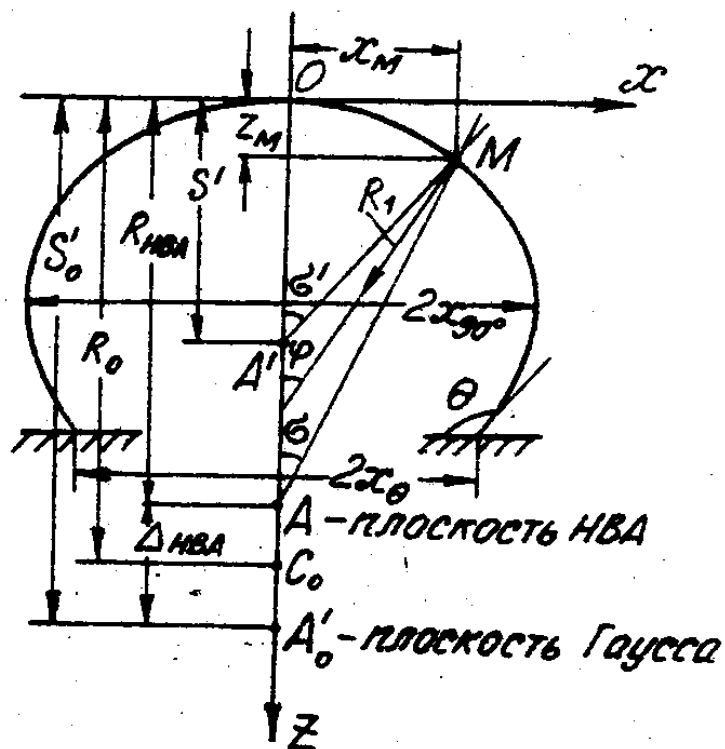


Рис.2

Зависимость краевого угла смачивания сплава Sn-Ti  
на графитовых подложках от концентрации Ti

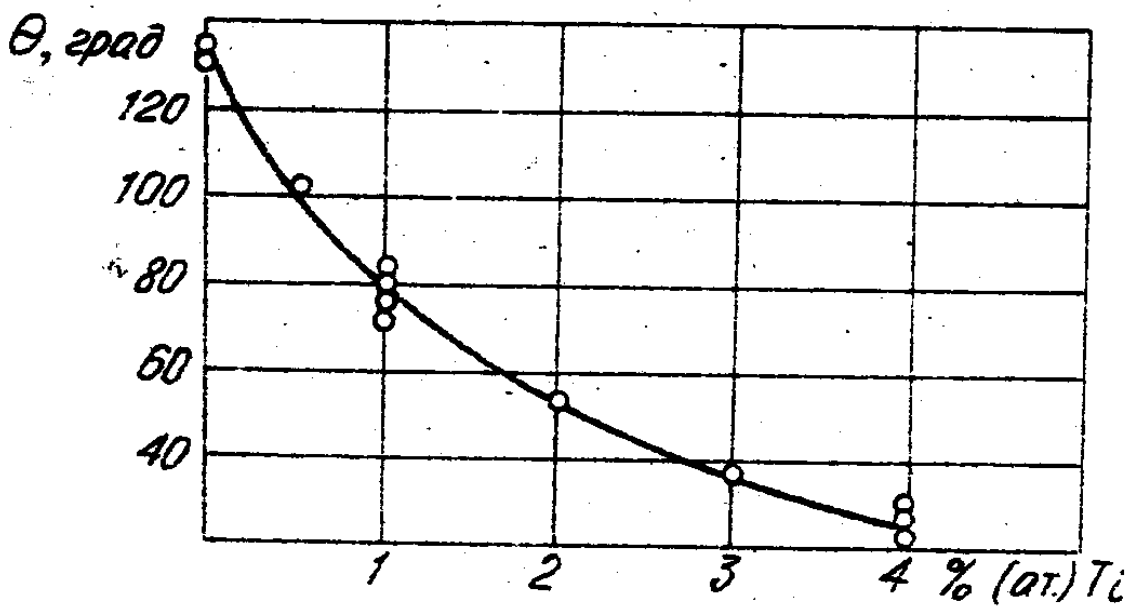


Рис.3

Волновая aberrация  $N$  на расстоянии  $\Delta$  от плоскости Гаусса имеет вид

$$N_{\Delta} = \left( \frac{a}{4} \varepsilon^2 + \frac{b}{6} \varepsilon^3 + \frac{c}{8} \varepsilon^4 - \frac{\Delta}{2} \varepsilon \right) (\beta'_A)^2 = \left( \bar{N} - \frac{\Delta}{2} \varepsilon \right) (\beta'_A)^2,$$

где  $\varepsilon = (\beta/\beta'_A)^2$ ,  $\beta'_A$  — угол между отражённым лучом и осью вращения, наибольший апертурный угол. Величина

$$\Delta_{HBA} = \frac{2 \sum_{i=1}^3 \bar{N}_i \varepsilon_i}{\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^2} = \frac{2 \sum_{i=1}^3 \left( \frac{a}{4} \varepsilon_i^2 + \frac{b}{6} \varepsilon_i^3 + \frac{c}{8} \varepsilon_i^4 \right) \varepsilon_i}{\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^2} \quad (4)$$

находится из условия  $\partial f / \partial \frac{\Delta}{2} = 0$ , где

$$f\left(\frac{\Delta}{2}\right) = \sum_{i=1}^3 N^2(\varepsilon_i) = \sum_{i=1}^3 \left( \bar{N}(\varepsilon) - \frac{\Delta}{2} \varepsilon_i \right)^2 (\beta'_A)^4.$$

Коэффициенты  $a, b, c$  находятся из решения системы линейных уравнений для продольных aberrаций трёх отражённых лучей

$$\Delta S'_i = a \varepsilon_i + b \varepsilon_i^2 + c \varepsilon_i^3, \quad i = 1, 2, 3,$$

где  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = 0,75$ ,  $\varepsilon_3 = 0,5$ . Величина  $\Delta S'_i$  определяется как разность координат  $S'_i - S'_0$ , отсчитываемых от вершины казлы, где  $S'_0$  — координата точки пересечения параксиальных лучей, определяющих положение плоскости Гаусса;  $S'_i$  — координата точки пересечения с осью одного из трёх отражённых лучей, имеющих углы  $\beta'_i = \sqrt{\varepsilon'_i} \beta'_A$ . Определение  $S'$  осуществляется через координаты  $x$  и  $z$  точки пересечения этих лучей с поверхностью казлы

$$S' = \frac{x}{\operatorname{tg} \beta'} + z,$$

которые, в свою очередь, определяются методом последовательных приближений.

Цикл расчёта aberrаций  $\Delta S'_i$  повторяется до тех пор, пока новое приближение  $R_{0i+1}$  не будет равно предыдущему  $R_{0i}$  с необходимой точностью, после чего форма казлы определена, следовательно, определено значение  $a^2$ .

Для определения объёма измеряется третий параметр — диаметр сечения казлы подложкой, равный диаметру кольцевого ребра подложки  $2x_{\varphi}$ . Зная форму казлы и диаметр сечения казлы подложкой  $2x_{\varphi}$ , из (1) рассчитываются  $\varphi$  и  $z_{\varphi}$ , после чего по формуле Бертранда определяется объём

$$V = \pi x_{\varphi}^2 a^2 \left( \frac{z}{R_0} - \frac{2 \sin \varphi}{x_{\varphi}} + \frac{z_{\varphi}}{a^2} \right), \quad (5)$$

плотность  $\rho$  и, наконец, поверхностное натяжение  $\gamma = a^2 \rho g$ .

Расчёт краевого угла смачивания  $\theta$ , капиллярной постоянной  $a^2$  и работы адгезии  $W_A$  производится по измеряемым параметрам: максимальному диаметру, расстоянию  $R_{HBA}$  и объёму капли.

Для капель, не смачивающих материал подложки, максимальный диаметр равен диаметру экватора  $2x_{90^\circ}$ , а расчёт  $a^2$  и  $R_0$  производится описанным выше способом. Определение краевого угла  $\theta$  осуществляется методом последовательных приближений: подбирается угол  $\theta$ , которому соответствует сечение диаметром  $2x_\theta$ , отсекающее объём, равный измеренному с заданной точностью.

Для капель, смачивающих материал подложки, способ расчёта  $a^2$  и  $\theta$  заключается в следующем. Методом последовательных приближений подбирается такое значение капиллярной постоянной  $a^2$ , которое вместе с  $R_0$ , рассчитанным по  $R_{HBA}$ , определяет такую форму капли, для которой измеренное сечение  $2x_\theta$  отсекает объём, равный измеренному с заданной точностью. Для всех способов расчёта разработано программное обеспечение.

Для всех вариантов автоколлимационного способа определения поверхностных свойств произведён расчёт точности. Выражение относительной погрешности измерения капиллярной постоянной  $a^2$ , полученное из равенства

$$a^2/R_0^2 = 1/f(x_{90^\circ}/R_0),$$

имеет вид

$$\frac{\Delta a^2}{a^2} = \sqrt{\left(2 + \frac{f' x_{90^\circ}}{f R_0}\right)^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{f' x_{90^\circ}}{f R_0}\right)^2 \left(\frac{\Delta 2x_{90^\circ}}{2x_{90^\circ}}\right)^2},$$

где  $f' < 0$ , а  $\Delta 2x_{90^\circ}$  — предельная погрешность определения диаметра экватора равна разрешающей способности объектива микроскопа  $D = \lambda/2A = 2,5 \cdot 10^{-3}$  мм с апертурой  $A = 0,1$  и длиной волны  $\lambda = 5 \cdot 10^{-4}$  мм

$$\Delta 2x_{90^\circ} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм.} \quad (6)$$

Предельная погрешность измерения радиуса кривизны  $R$  складывается из предельных погрешностей измерения вершины капли и положения плоскости наименьшей аберрации

$$\Delta R = \sqrt{\Delta Z_0^2 + \Delta Z_{HBA}^2}$$

В свою очередь,  $\Delta Z_e$  равна половине глубины резкости микроскопа

$$\Gamma/2 = \lambda/4A^2 = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ мм.}$$

При определении  $R_0$  сферической поверхности  $\Delta Z_{HBA}$  также будет равна  $\Gamma/2$ . Эксперимент, проводимый на каплях с  $5 < R_0 < 20$  мм, показал, что при наличии aberrаций погрешность  $\Delta Z_{HBA}$  пропорциональна величине радиуса кривизны в вершине капли  $\Delta Z_{HBA} = 5 \cdot 10^{-3} R$ . Следовательно,

$$\Delta R = 0,5 \sqrt{\Gamma^2 + 10^{-4} R^2} \quad (7)$$

В табл. 2 приведены отдельные результаты расчёта точности определения капиллярной постоянной ( $a^2 = 10 \text{ мм}^2$ ) автоколлимационным методом для десяти измерений при погрешности  $\Delta x_{90^\circ}$  и  $\Delta R$ , определяемой разрешающей способностью микроскопа  $D = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ , которые показывают, что приборная точность автоколлимационного способа на порядок выше точности способа горизонтальных хорд.

Таблица 2

Точность определения капиллярной постоянной автоколлимационным способом

$N$	$x_{90^\circ}$ , мм	$\Delta a^2/a^2$ , %
1	6	0,4
2	8	0,2
3	10	0,2

Для расчёта погрешности определения объёма использовалось выражение

$$\Delta V = \sqrt{(\partial V/\partial R \Delta R)^2 + (\partial V/\partial x \Delta x)^2},$$

где  $\Delta x$  и  $\Delta R$  находились из (6) и (7), соответственно.

Один из результатов расчёта точности определения объёма представлен в табл. 3 для углов сечения  $\varphi = 94^\circ$  и  $\varphi = 152^\circ$ . Из результатов видно, что приборная точность метода определения объёма, следовательно, и плотности может быть выше 0,1 %. Это точность лучших методов определения плотности. Кроме того, как

показывают расчёты, точность определения объёма зависит от угла сечения  $\varphi$ , уменьшаясь при приближении  $\varphi$  к  $90^\circ$ .

Таблица 3

Точность определения объёма автоколебационным способом

$\varphi$ , град	$2x_{90^\circ}$ , мм <sup>2</sup>	$a^2$ , мм <sup>2</sup>	$\Delta V/V$ , %
94	14,0	7,5	0,22
152	14,8	7,7	0,08

Произведён расчёт точности способов определения краевого угла смачивания, капиллярной постоянной и работы адгезии для капель, смачивающих и не смачивающих материал подложки. В качестве примера выбрана капля олова с  $a^2 = 7,75$  мм<sup>2</sup>,  $R_0 = 17,607$  мм и  $2x_{90^\circ} = 14,8$  мм, для неё задавались сечения, ограниченные крайним углом смачивания  $\theta$ . Для каждого  $\theta$  определялись погрешности  $\Delta a^2$  и  $\Delta \theta$  по погрешностям измерения  $\Delta 2x_{90^\circ}$ ,  $\Delta R$  и  $\Delta V$ .

$$\Delta a^2 = \sqrt{(\partial a^2 / \partial 2x_{90^\circ} \Delta 2x_{90^\circ})^2 + (\partial a^2 / \partial R \Delta R)^2 + (\partial a^2 / \partial V \Delta V)^2};$$

$$\Delta \theta = \sqrt{(\partial \theta / \partial 2x_{90^\circ} \Delta 2x_{90^\circ})^2 + (\partial \theta / \partial R \Delta R)^2 + (\partial \theta / \partial V \Delta V)^2}.$$

Для расчётов брали точность определения объёма  $\Delta V/V$ , равную средней точности определения плотности  $\Delta \rho / \rho = 0,5\%$ . Из табл. 4, где представлены отдельные результаты расчёта, видно, что приборная точность определения малых углов высока и достигает уровня лучших способов определения  $\theta$ .

В пятой главе описаны результаты экспериментальной проверки автоколебационного способа. В разделе 5.1 представлены результаты определения капиллярной постоянной и плотности воды, полученные новым способом. Для измерений использовали микроскоп МВТ-71 с объективом МТ-22 и рабочим отрезком 60 мм. В плоскость полевой диафрагмы объектива была вставлена микрошкала от объект-микрометра на 100 делений с ценой деления 0,01 мм. С помощью такого микроскопа можно производить автоколебационные измерения радиусов  $R < 60$  мм.

Таблица 4

Точность определения краевого угла смачивания и капиллярной постоянной автоколлимационным способом

$\theta$ , град	$\frac{\Delta \theta_R}{\theta}, \%$	$\frac{\Delta \theta_x}{\theta}, \%$	$\frac{\Delta \theta_V}{\theta}, \%$	$\frac{\Delta a^2}{a^2}, \%$	$\frac{\Delta \rho}{\rho}, \%$	$\frac{\Delta \gamma}{\gamma}, \%$	$\frac{\Delta \theta}{\theta}, \%$	$\frac{\Delta a^2}{a^2}, \%$	$\Delta \theta$ , град
15	0,10	0,06	0,67	1,60	0,40	4,00	0,7	4,30	0,1
40	0,06	0,02	0,60	0,35	0,04	1,00	0,6	1,10	0,2
80	0,04	0,01	0,44	0,24	0,02	0,12	0,4	0,27	0,3
120	0,10	0,02	0,64	0,24	0,01	0,12	0,6	0,24	0,7
160	0,37	0,06	2,00	0,24	0,01	0,12	2,0	0,24	3,2

Капли воды формировались на подложках из сплава молибдена с кольцевым ребром, эллиптичность окружности не превышала 0,002 мм. Горизонтальность подложки контролировали на первом этапе уровнем, на втором — качеством автоколлимационного изображения. Для каждой капли определяли 10 раз значения  $R_{\text{нвд}}$  и 2-3 раза диаметр экватора по микрошкале вертикального и горизонтального перемещения с ценой деления 0,01 мм. По средним значениям  $R_{\text{нвд}}$  и  $2x_{\text{гр}}$  определяли средние  $\bar{a}^2$ ,  $\bar{\rho}$  и  $\bar{\gamma}$  для каждой капли. Капли формировались разных размеров, и измерения проводили при разных температурах. Методом наименьших квадратов рассчитаны температурные зависимости при  $17 < t < 24^\circ \text{C}$

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}^2 &= 7,67 - 1,4 \cdot 10^{-2} t \pm 0,04, (\text{мм}^2), & S_{\Delta a^2} &= 0,5\%, \\ \bar{\rho} &= 1,009 - 5 \cdot 10^{-4} t \pm 0,005, (\text{г/см}^3), & S_{\Delta \rho} &= 0,5\%, \\ \bar{\gamma} &= 75,4 - 0,15 \cdot t \pm 0,4 (\text{мДж/м}^2), & S_{\Delta \gamma} &= 0,6\%. \end{aligned} \right\} (8)$$

Для сравнения приведены данные, взятые из справочника Кикоина

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= 7,71 - 1,4 \cdot 10^{-2} \cdot t; \\ \rho &= 1,003 - 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot t; \\ \gamma &= 75,8 - 0,15 \cdot t. \end{aligned} \right\} (9)$$

Сравнение показывает совпадение в пределах погрешности опыта.

Для высокотемпературных измерений использовали промышленную высокотемпературную высоковакуумную установку ИМАШ-75, оснащённую высокотемпературным микроскопом МВТ-71. Для проведения измерений в вакуумной камере был установлен новый нагреватель, сле-

данный из графита марки МП-6. Капля формировалась на подложке из графита. Эллиптичность кольцевого ребра не превышала 0,002 мм. Для исследований использовали олово ОВЧ-000. Опыты проводили в вакууме при непрерывной откачке от 400 до 800 °С.

Для каждой капли олова по вышеизложенной методике определяли среднее значение капиллярной постоянной, плотности и поверхностного натяжения. По данным эксперимента методом наименьших квадратов рассчитаны температурные зависимости

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}^2 &= 8,177 - 5,9 \cdot 10^{-4} t \pm 0,029; & S_{n_{a^2}} &= 0,37\%; \\ \bar{\rho} &= 7,180 - 7,2 \cdot 10^{-4} t \pm 0,036; & S_{n_{\rho}} &= 0,53\%; \\ \bar{\gamma} &= 574,7 - 0,095 \cdot t \pm 3,0; & S_{n_{\gamma}} &= 0,58\%. \end{aligned} \right\} \quad (I0)$$

Для сравнения приведены данные для олова<sup>I)</sup> для того же температурного интервала

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}^2 &= 8,021 - 4,31 \cdot 10^{-4} t \pm 0,085; & S_{n_{a^2}} &= 1,1\%; \\ \bar{\rho} &= 7,113 - 5,6 \cdot 10^{-4} t \pm 0,025; & S_{n_{\rho}} &= 0,35\%; \\ \bar{\gamma} &= 558,7 - 0,071 \cdot t \pm 6,2; & S_{n_{\gamma}} &= 1,2\%. \end{aligned} \right\} \quad (II)$$

Сравнение показывает совпадение результатов в пределах погрешности. Отсюда можно сделать вывод, что метод с автоколлимационным измерением радиуса в вершине даёт достоверные результаты по измерению поверхностного натяжения и плотности.

В разделе 5.3 описаны результаты измерения на установке ИМАШ-75 краевого угла смачивания и работы адгезии сплава олова с добавками титана на графитовых подложках, полученные автоколлимационным способом. Для измерений было взято олово марки ЧДА и йодистый титан. Подложки сделаны из графита марки МП-6. По мере растворения  $Ti$  в  $Sn$  капля растекалась, и процесс растекания заканчивался по истечении 50 мин. Объём капли измеряли как сумму объёмов  $Sn$  и  $Ti$ ; что справедливо для идеальных растворов. Сплав  $Sn - Ti$  при малых концентрациях можно считать идеальным.\* Для измерений брали капли, в которых концентрация  $Ti$  составляла 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 % (ат.). Для концентрации 0 % брали олово марки ОВЧ-00. Из результатов измерений, представленных на рис. 3, следует плавное убывание краевого угла смачивания с ростом концентрации  $Ti$ . Краевой угол смачивания чистого олова

I) Иващенко Д.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі. - Київ: Наук. думка, 1972. - 232 с.



равен  $I40-I44^0$ , что хорошо согласуется с известными данными и говорит о достоверности полученных результатов и правильности алгоритмов расчёта и программы.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан автоколлимационный метод измерения радиуса кривизны в вершине капли с учётом асферичности её поверхности.

2. На основе автоколлимационного метода реализован способ определения поверхностных свойств жидкостей по размерам лежащей капли. Способ включает оригинальные методы расчёта:

- капиллярной постоянной  $\alpha^2$ , плотности  $\rho$  и поверхностного натяжения  $\gamma$  жидкости по измеренным значениям диаметра экватора  $2x_{90}$ , диаметра сечения капли подложкой  $2x_{\varphi}$  и расстоянию от вершины капли до плоскости наименьшей волновой аберрации

$R_{HBA}$ :

- краевого угла смачивания  $\theta$ , капиллярной постоянной  $\alpha^2$  и работы адгезии  $W_A$  по измеренным значениям максимального диаметра  $2x_{90}$ , объёма  $V$  и расстояния  $R_{HBA}$ .

Для всех методов расчёта разработано программное обеспечение.

Произведён расчёт точности нового и наиболее распространённых способов определения поверхностных свойств, исходя из предельных погрешностей измерения геометрических параметров, определяемых разрешающей способностью всей оптической системы, который показал, что приборная точность предлагаемого способа на порядок выше точности известных. Экспериментально показана возможность использования способа для измерения:

- поверхностного натяжения и плотности при комнатных температурах на каплях воды и при высоких температурах на каплях олова;

- краевого угла смачивания и работы адгезии на каплях олова с добавками титана, формируемых на графитовых подложках.

Экспериментально проверены следующие преимущества способа:

- оперативность, обусловленная прямыми измерениями на капле, исключая операцию фотографирования;

- более высокая точность, достигнутая исключением из опти-

ческой системы фотообъектива и обмера капли по фотографии;

– надёжность результатов измерения, осуществляемая за счёт контроля осесимметричности при автоколлимационных измерениях. Неоднозначность радиуса в вершине искажает автоколлимационное изображение;

– способ позволяет для малых углов смачивания в одном опыте определять капиллярную постоянную и краевой угол;

– для измерений поверхностных свойств расплавленных металлов способ может быть реализован на серийно выпускаемых высокотемпературных высоковакуумных установках, оснащённых высокотемпературными микроскопами типа ИМАН.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.С. 1288550 СССР, МКН<sup>4</sup> G 01 N 13/02. Способ определения поверхностного натяжения жидкостей и расплавов / Г.П. Вяткин, В.К. Герасимов, Т.П. Привалова, Н.И. Ширяева // Открытия. Изобретения. – 1987. – № 5. – С. 165.

2. Ширяева Н.И., Привалова Т.П., Герасимов В.К. Определение поверхностного натяжения расплавов по автоколлимационным измерениям // У Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: Тез. докл. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – Ч. 2. – С. 429–431.

3. Вяткин Г.П., Герасимов В.К., Привалова Т.П., Ширяева Н.И. Новый способ определения капиллярной постоянной жидкости // I Уральская конференция "Поверхность и новые материалы": Тез. докл. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. – Ч. 2. – С. 54–56.

4. Ширяева Н.И., Герасимов В.К., Сухин А.Л. Измерение поверхностного натяжения на промышленных высоковакуумных установках // Всесоюзный семинар "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургических технологий": Тез. доклад. – Челябинск: ЧПИ, 1985. – С. 59.

5. Ширяева Н.И., Герасимов В.К. Измерение поверхностного натяжения расплавов на установках типа ИМАН // Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий: Тематич. сб. науч. тр. / Челяб. политех. ин-т. – Челябинск, 1985. – С. 107–109.

6. Ширяева Н.И., Герасимов В.К. Анализ точности метода лежащей капли по автоколлимационным измерениям радиуса в вершине // Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. науч. тр. / Челяб. политех. ин-т. - Челябинск, 1987. - С. 85-87.

7. Ширяева Н.И., Вяткин Г.П., Герасимов В.К. Определение работы адгезии и краевого угла смачивания по автоколлимационному измерению радиуса кривизны в вершине капли // II Уральская конференция "Поверхность и новые материалы": Тез. докл. - Ижевск, 1988. - С. 76-77.

8. Ширяева Н.И., Герасимов В.К. Измерение поверхностного натяжения и плотности олова методом лежащей капли с автоколлимационным измерением радиуса в вершине // Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. науч. тр. / Челяб. политех. ин-т. - Челябинск, 1989. - С. 95-99.

9. Вяткин Г.П., Ширяева Н.И., Герасимов В.К. Автоколлимационное измерение радиуса кривизны вершины лежащей капли и определение поверхностного натяжения и краевого угла смачивания расплавов // Адгезия расплавов и пайка материалов. - Киев, 1990. - Вып. 24. - С. 1-9.

10. Ширяева Н.И. Определение краевого угла смачивания и работы адгезии по автоколлимационным измерениям параметров капли // II Всесоюзное совещание по приборостроению в области коллоидной химии и физико-химической механики: Тез. докл. - Яремча, Ивано-Франков. обл., 1990. - С. 32-33.

11. Ширяева Н.И. Определение поверхностных свойств расплавов методом лежащей капли с автоколлимационным измерением радиуса в вершине // VII Всесоюзная конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" / Челяб. политех. ин-т. - Челябинск, 1990. - Т. II. - Ч. I. - С. 20-23.

12. Вяткин Г.П., Ширяева Н.И. Расчёт радиуса кривизны в вершине капли по автоколлимационным измерениям с учётом аберраций // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1991. - Вып. 26. - С. 1-5.

*Ширяева*

---

Подписано к печати 05.11.90. Формат 60x90 1/16. Печ. л. 1.  
Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 463/992.

---

УОП ЧПИ. 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.