

УДК 532.22

Определение поверхностного натяжения и контактного угла смачивания по форме поверхности осесимметричных пузырей и капель *

И.В. Марчук^{1,2}, В.В. Чеверда², П.А. Стрижак³, О.А. Кабов^{2,3}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: marchuk@itp.nsc.ru

Построены и протестированы алгоритмы решения уравнения Юнга–Лапласа, описывающего форму осесимметричной капли, лежащей на горизонтальной плоской поверхности, при различных способах задания начальных данных и геометрических параметров капли. Анализ уравнения Юнга–Лапласа показал, что семейство кривых, образующих поверхность капли, является однопараметрическим с точностью до масштабного коэффициента, роль которого играет капиллярная длина, а контактный угол смачивания определяет поворот кривой в точке контакта, однако на саму форму кривой не влияет. Основным естественным параметром, определяющим семейство образующих кривых, является кривизна на вершине капли. Форма капли однозначно задается тремя независимыми геометрическими параметрами. Этот факт позволяет рассчитывать физические свойства, такие как капиллярная длина и контактный угол смачивания, измеряя три независимых величины: высоту, диаметр капли, диаметр основания капли, или площадь осевого сечения капли, или ее объем.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, контактный угол смачивания, межфазная тензиометрия, профиль сидящей капли, уравнение Юнга–Лапласа.

Интерес к исследованию формы и поведения капель жидкости не ослабевает, несмотря на большое количество проведенных исследований. Связано это, прежде всего, с тем, что сама капля является прекрасным, практически эталонным объектом для изучения целого набора явлений, связанных с поверхностным натяжением, динамикой и теплообменом в области контактной линии, испарением и конденсацией [1–6]. Форма капли, сидящей на горизонтальной подложке, и ее зависимость от различных параметров исследованы в работах [7–9] и др. Результатом этих работ явился метод ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis) [10, 11], который позволяет по форме капель и пузырей определять свойства жидкости и контактной линии газ–жидкость–твердая поверхность, такие как поверхностное натяжение и контактный угол смачивания. Суть метода ADSA заключается в обработке цифрового изображения фотографии капли сбоку, при которой выделяется граница профиля капли, и последующим подбором коэффициентов для уравнения Юнга–Лапласа, которое описывает форму осесимметричной капли

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-39-00003).

на горизонтальной подложке так, чтобы измеренный и вычисленный профили капли совпадали как можно лучше. На практике минимизируется некоторый функционал, который описывает это совпадение профилей. В настоящей работе предлагаются алгоритмы для вычисления капиллярной длины и контактного угла смачивания по известным размерам капли: высота, диаметр, диаметр ее основания, площадь осевого сечения, объем. Указанные величины могут быть получены путем измерения на фотографии капли. Измерение высоты, диаметра и других размеров капли по ее фотографии можно выполнить с достаточно высокой точностью.

Форма капли, покоящейся на горизонтальной плоской поверхности (рис. 1), описывается уравнением Юнга–Лапласа и выражает равенство гидростатического и капиллярного давлений:

$$\rho g Z + \sigma(K - K_0) = 0, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения, Z — вертикальная координата, σ — коэффициент поверхностного натяжения, K — удвоенная средняя кривизна поверхности капли, K_0 — удвоенная средняя кривизна на вершине капли, капля осесимметричная [7]. Перепишем уравнение в виде

$$Z/l_\sigma + l_\sigma(K - K_0) = 0, \quad (2)$$

где $l_\sigma = (\sigma/\rho g)^{1/2}$ — капиллярная длина. Возьмем в качестве масштаба длины капиллярную длину l_σ , тогда в безразмерном виде уравнение принимает вид

$$z + \kappa - \kappa_0 = 0. \quad (3)$$

Таким образом, образующая поверхность капли кривая однозначно определяется тремя параметрами, в рассматриваемом случае это: кривизна на вершине капли K_0 , капиллярная длина l_σ , а также краевой угол смачивания θ — третий параметр, который, как известно [8], равен повороту кривой в точке ее пересечения с подложкой. Уравнение (3) удобно решать, используя описание кривой, образующей поверхность капли. Пусть $\psi(s)$ — это поворот кривой, образующей поверхность капли, отсчитываемый от вертикали. Здесь s — длина кривой. Удвоенная средняя кривизна выражается следующим образом:

$$\kappa = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \psi'(s) + \frac{\sin \psi(s)}{x(s)}. \quad (4)$$

С использованием равенства (4) можно записать систему обыкновенных дифференциальных уравнений для образующей кривой, определяемой уравнением (3):

$$\begin{aligned} z'(s) &= -\sin \psi(s), \\ x'(s) &= \cos \psi(s), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\psi'(s) = \kappa_0 - z - \sin \psi(s)/x(s).$$

Задавая три параметра ($l_\sigma, \kappa_0, \theta$) и решая систему (5), получаем кривую и форму капли.

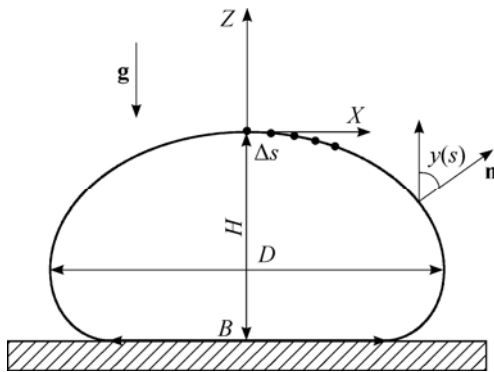


Рис. 1. Профиль и размеры капли, система координат, сетка.

Видно, что параметр l_σ участвует здесь только в качестве масштаба длины, параметр θ саму форму кривой не определяет, а лишь задает поворот кривой в точке ее пересечения с подложкой. Фактически семейство кривых является однопараметрическим семейством с параметром κ_0 [8, 9].

Метод решения системы уравнений следующий. Пусть заданы начальная безразмерная кривизна κ_0 и поворот θ . Опишем численный алгоритм построения кривой приближенного решения системы (5). Задаем шаг вдоль кривой $\Delta s = l/N$, где l такое, что $\pi \leq \psi(l) < (N+1)\pi/N$, а N достаточно велико для требуемой точности расчета. Хорошей оценкой l для практического использования в расчетах является:

$$l = \begin{cases} 2 + \ln(\theta/\kappa_0), & \kappa_0 < \theta, \\ 2\theta/\kappa_0, & \kappa_0 \geq \theta. \end{cases}$$

Для малой начальной кривизны зависимость поворота кривой от длины является экспоненциальной. Это можно показать, если пренебречь в третьем уравнении системы (5) первым и третьим членами правой части и использовать приближение $\sin \psi(s) \approx \psi(s)$ при малых $\psi(s)$ в первом уравнении, что соответствует в верхней части плоской капли уравнению $\psi''(s) = \psi(s)$. При большой начальной кривизне в третьем уравнении системы (5) можно пренебречь вторым и третьим членами правой части, тогда $\psi'(s) = \kappa_0$ и зависимость поворота кривой от длины получается линейная. Форма капли при этом будет близка к сферической, а l оценивается как длина дуги окружности радиуса $2/\kappa_0$.

Обозначим значения в узлах:

$$x_i = x(i \cdot \Delta s), \quad z_i = z(i \cdot \Delta s), \quad \psi_i = \psi(i \cdot \Delta s),$$

дополнительно вычисляется текущий объем капли и площадь осевого сечения (боковой проекции) капли:

$$V_i = V(i \cdot \Delta s), \quad S_i = S(i \cdot \Delta s).$$

Алгоритм численного решения следующий.

1. На вершине капли задается: $x_0 = z_0 = \psi_0 = V_0 = S_0 = 0$.
2. На первом шаге определяем: $\psi_1 = \kappa_0 \Delta s / 2$, $x_1 = \cos \psi_1 \Delta s$, $z_1 = -\sin \psi_1 \Delta s$,
 $V_1 = -\pi x_1^2 y_1 / 2$, $S_1 = x_1 y_1$.
3. При $i \geq 1$, $\psi_{i+1} = \psi_i + (\kappa_0 - z_i - (\sin \psi_i / x_i)) \Delta s$, $x_{i+1} = x_i + \cos \psi_{i+1} \Delta s$,
 $z_{i+1} = z_i - \sin \psi_{i+1} \Delta s$, $V_{i+1} = V_i + \pi x_{i+1}^2 \sin \psi_{i+1} \Delta s$, $S_{i+1} = S_i + 2x_i \sin \psi_{i+1} \Delta s$.
4. Увеличиваем i и считаем до тех пор, пока $\psi_i < \theta$. Получаем i_θ такое, что
 $\psi_{i_\theta-1} < \theta \leq \psi_{i_\theta}$.
5. Длину последнего шага корректируем посредством выражения
 $\Delta s_{i_\theta} = (\theta - \psi_{i_\theta-1}) / (\kappa_0 - z_{i_\theta-1} - \sin \psi_{i_\theta-1} / x_{i_\theta-1})$ так, чтобы в точности выполнялось равенство $\psi_{i_\theta} = \theta$.

Таким образом, вышеописанный алгоритм определяет процедуру $P_N(\kappa_0, \theta)$ для вычисления образующей кривой поверхности осесимметричной капли. Обычно кривизна κ_0 на вершине капли неизвестна и является величиной, которая находится в процессе вычислений. Будем рассматривать функцию $P_N(\kappa_0, \theta)$ как отображение из $(0, +\infty) \times (0, \pi)$

в R^8 , так как для каждой пары (κ_0, θ) можно однозначно вычислить набор безразмерных величин

$$\left(\frac{H}{D}, \frac{B}{D}, \frac{D}{l_\sigma}, \frac{H}{l_\sigma}, \frac{V}{l_\sigma^3}, \frac{S}{D^3}, \frac{S}{HD}, \theta \right). \quad (6)$$

Например, если известны высота капли H , ее диаметр D и диаметр смоченного пятна B , то можно рассмотреть функцию G — сужение $P_N(\kappa_0, \theta)$ на пространство R^2 — в следующем виде:

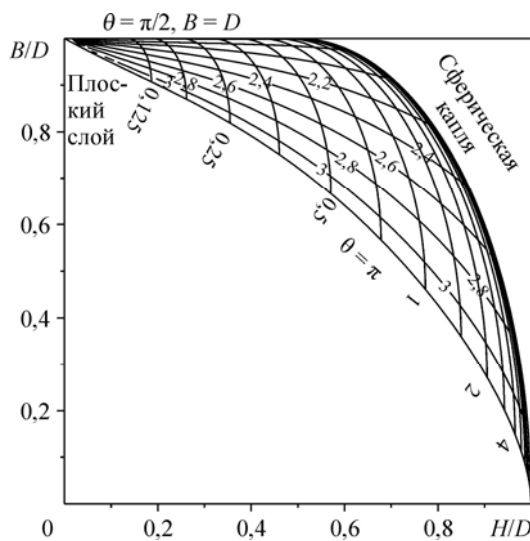
$$G(\kappa_0, \theta) = \left(\frac{H}{D}, \frac{B}{D} \right). \quad (7)$$

Затем методом Ньютона вычисляются подходящие (κ_0, θ) , для которых выполняется равенство (7). Таких сужений (проекторов) отображения $P_N(\kappa_0, \theta)$ на пространство R^2 можно выделить несколько для нескольких наборов из трех измеряемых величин, определяющих каплю:

$$\begin{aligned} (H, D, B) &\rightarrow \left(\frac{H}{D}, \frac{B}{D} \right), \quad (l_\sigma, D, H) \rightarrow \left(\frac{D}{l_\sigma}, \frac{H}{l_\sigma} \right), \quad (l_\sigma, \theta, V) \rightarrow \left(\theta, \frac{V}{l_\sigma^3} \right), \\ (l_\sigma, D, V) &\rightarrow \left(\frac{D}{l_\sigma}, \frac{V}{l_\sigma^3} \right), \quad (H, D, S) \rightarrow \left(\frac{H}{D}, \frac{S}{HD} \right), \quad (H, D, V) \rightarrow \left(\frac{H}{D}, \frac{V}{HDD} \right). \end{aligned}$$

Во всех случаях, кроме двух последних, сужение является инъективным отображением, а значит, определено обратное отображение и решение единственно. Для каждого из вышеперечисленных шести наборов из трех задаваемых величин (параметров капли) методом Ньютона реализована процедура вычисления (κ_0, θ) и, следовательно, становится известен весь профиль капли и остальные величины из (6).

На рис. 2 приведены изолинии контактных углов и безразмерных капиллярных длин, отражены предельные случаи: плоская капля $D \gg l_\sigma$ и сферическая капля $D \ll l_\sigma$. Данная карта изолиний охватывает все возможные случаи при контактных углах $\theta \geq \pi/2$. То есть, если измерить размеры капли (H, D, B) , то можно в любой точке на этой



карте получить значения контактного угла и капиллярной длины. Если известно значение капиллярной длины, то для вычисления формы капли и, в частности, контактного угла смачивания достаточно измерить два независимых размера капли, например, ее высоту H и диаметр смоченного пятна B . Измеренные по фотографиям геометрические параметры капли содержат ошибку измерений, которая не может быть меньше, чем разрешающая способность фотокамеры. Поэтому полученные в ходе вычислений величины

Рис. 2. Изолинии контактных углов и капиллярных длин.

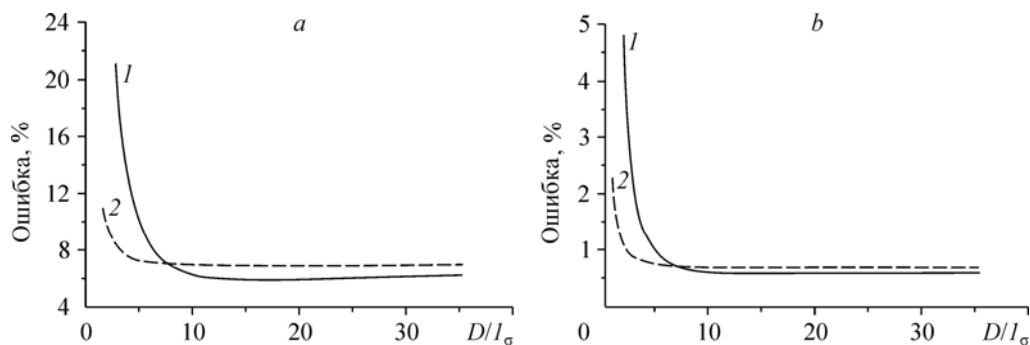


Рис. 3. Зависимость ошибки измерения капиллярной длины (1) и контактного угла (2) от диаметра капли воды.

$\theta = 120^\circ$; точность измерения размеров капли — 100 (а) и 10 (б) мкм.

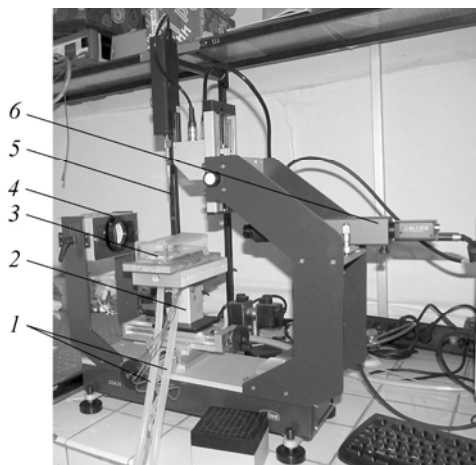
контактного угла и капиллярной длины будут неточными. Пусть точность измерений линейных размеров на изображении капли составляет δl . Тогда измеряемые параметры H, D, B лежат в промежутках $[H - \delta l, H + \delta l]$, $[D - \delta l, D + \delta l]$, $[B - \delta l, B + \delta l]$. Вообще говоря, эти промежутки могут быть разной длины, но на способ оценки ошибок это не влияет. Решив последовательно все случаи сочетаний $H \pm \delta l, D \pm \delta l, B \pm \delta l$, находим промежутки $[\theta_{\min}, \theta_{\max}]$, $[l_{\sigma \min}, l_{\sigma \max}]$, в которых содержатся значения контактного угла и капиллярной длины. На самом деле нет необходимости рассчитывать все шесть вариантов для $(H \pm \delta l, D \pm \delta l, B \pm \delta l)$. Нужно рассчитать $(H + \delta l, D - \delta l, B + \delta l)$ и $(H - \delta l, D + \delta l, B - \delta l)$.

На рис. 3 представлены рассчитанные ошибки измерений капиллярной длины и контактного угла. Видно, что точность измерения 10 мкм дает приемлемую точность вычисления контактного угла и поверхностного натяжения.

Эксперименты по измерению краевого угла смачивания двух жидкостей — воды и FC-72 — выполнены с помощью прибора Kruss DSA-30 (рис. 4), предназначенного для измерения краевых углов смачивания методами пузыря и капли. В качестве твердой поверхности служила плоская подложка из полированной нержавеющей стали с серебряным покрытием размером $135 \times 60 \times 8$ мм³. Параметры поверхности были следующие: шероховатость поверхности — $R_a = 0,02$, $R_z = 0,08$ мкм (база 0,25 мм), плоскостность — 1 мкм на 50 мм. Серебряное покрытие использовалось, чтобы обеспечить воспроизводимость измерений, так как свойства различных образцов нержавеющей стали могут отличаться. Для измерения краевого угла смачивания легкокипящих жидкостей рабочая поверхность помещалась в герметичный корпус, изготовленный из прозрачных лексановых пластин. При помощи

Рис. 4. Прибор для измерения краевого угла смачивания Kruss DSA-30 с рабочей ячейкой, адаптированной под измерения как методом капли, так и методом пузыря, а также с термостабилизацией измеряемых объектов.

1 — вход и выход воды для термостабилизации, 2 — подвижная платформа, 3 — рабочая ячейка, 4 — источник параллельного света, 5 — шприц с рабочей жидкостью, 6 — камера высокого разрешения.



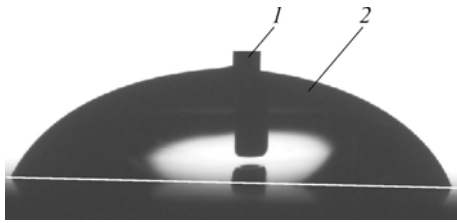


Рис. 5. Капля воды, помещенная при помощи шприца на рабочую поверхность.

$T_w = 20\text{ }^\circ\text{C}$; 1 — игла, через которую подается жидкость, 2 — капля рабочей жидкости.

термостата вода с заданной температурой прокачивалась через металлическую пластину, тем самым создавая условия с постоянной и контролируемой температурой. В случае измерения краевого угла методом капли верхняя стенка ячейки заменялась парафиновой пленкой. Капля жидкости дозировалась специальным шприцем, игла которого проникала через эту парафиновую пленку и находилась в непосредственной близости от рабочей поверхности (рис. 5). После того как капля нужного объема была создана, игла убиралась из поля видения камеры и проводилось измерение краевого угла смачивания двумя методами: методом касательной, встроенным в программное обеспечение прибора, и вторым методом, описанным выше, — с помощью измерения диаметра, основания и высоты капли. В дальнейшем эти два метода сравнивались. На рис. 6 представлена капля воды, покоящаяся на рабочей поверхности, для которой краевой угол смачивания измерялся методом задания геометрических параметров, и затем моделировался профиль капли. Измеренный при помощи встроенного в прибор программного обеспечения краевой угол смачивания составил $65,5 \pm 4,5^\circ$, а измеренный методом задания геометрических параметров — $62,51^\circ$, что совпадает с удовлетворительной точностью. Аналогичным образом измерялся краевой угол смачивания для пузырька воздуха, находящегося под рабочей поверхностью, в заполненном жидкостью объеме. Для этого использовалась та же ячейка, в которой вместо парафиновой ленты сверху герметично крепилась крышка, таким образом ячейка получалась полностью герметичной. Далее ячейка заполнялась рабочей жидкостью и в объем жидкости под рабочую поверхность помещался пузырек воздуха.

Краевой угол смачивания для пузырька воздуха, находящегося под рабочей поверхностью в объеме жидкости, измерялся также двумя методами: методом касательной, встроенным в программное обеспечение прибора, и методом измерения геометрических параметров пузырька. Пузырек воздуха в воде, находящийся под рабочей поверхностью, и пример реконструкции профиля при помощи алгоритма, предложенного выше, показан на рис. 7.

Краевой угол смачивания, измеренный методом касательной при помощи программного обеспечения, встроенного в прибор, составляет $61,7 \pm 4^\circ$, а краевой угол, полученный путем анализа геометрических размеров пузырька, составляет $64,1^\circ$. Тем самым

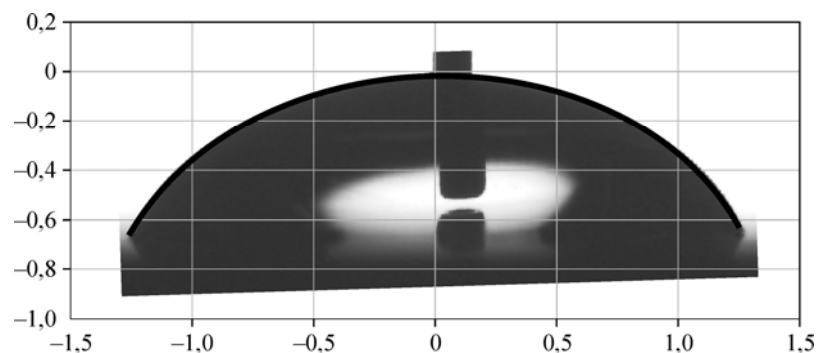
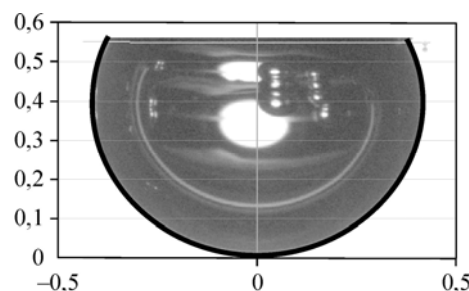


Рис. 6. Капля воды на рабочей поверхности и вычисленный профиль (черная кривая) по заданным геометрическим параметрам капли. $\theta_{\text{теор}} = 62,51$.

Рис. 7. Пузырек воздуха в воде, находящийся под исследуемой поверхностью, и смоделированный профиль (черная кривая) по заданным геометрическим параметрам пузырька. $\theta_{\text{теор}} = 64,1$.



показано удовлетворительное совпадение методов. Измеренный методом газового пузырька контактный угол смачивания легкокипящей жидкости FC-72 на подложке из нержавеющей стали с зеркальным алюминиевым покрытием составляет $11,8 \pm 0,5^\circ$.

Форма осесимметричной капли, лежащей на горизонтальной плоской подложке, однозначно задается тремя независимыми геометрическими параметрами. Этот факт позволяет рассчитывать физические свойства, такие как капиллярная длина и контактный угол смачивания, измеряя три независимые величины, например, высоту и диаметр капли, диаметр основания капли, или площадь ее осевого сечения, или её объем. Точность измерений размеров капли однозначно определяет максимальную величину ошибки вычисления угла смачивания и поверхностного натяжения. Измерения размеров капли на уровне 10 мкм дают хорошую (выше 1 %) точность определения краевого угла и поверхностного натяжения, при этом диаметр капли должен быть более чем 3–5 раз больше капиллярной постоянной (для определения капиллярной длины). Описанный алгоритм легко реализуется и может быть полезен для вычисления контактных углов и поверхностного натяжения.

Список литературы

1. Zhang L., Li Z.-D., Zhao J.-F. Rebound of liquid droplets caused by sudden decrease of gravity // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. 2014. Vol. 2, No. 1. P. 41–54.
2. Moraila-Martínez C.L., Cabrerizo-Vilchez M.A., Rodríguez-Valverde M.A. Controlling the morphology of ring-like deposits by varying the pinning time of driven receding contact lines // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. 2013. Vol. 1, No. 1. P. 195–205.
3. Fedorets A.A., Marchuk I.V., Kabov O.A. Coalescence of a droplet cluster suspended over a locally heated liquid layer // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. 2013. Vol. 1, No. 1. P. 51–62.
4. Волков Р.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Особенности испарения двух капель воды, движущихся последовательно через высокотемпературные продукты сгорания // *Теплофизика и аэромеханика*. 2014. Т. 21, № 2. С. 269–272.
5. Кузнецов Г.В., Куйбин П.А., Стрижак П.А. Движение капель мелкодисперсной жидкости в потоке высокотемпературных газов // *Теплофизика и аэромеханика*. 2014. Т. 21, № 5. С. 637–645.
6. Sikarwar B.S., Muralidhar K., Khandekar S. Effect of drop shape on heat transfer during dropwise condensation underneath inclined surfaces // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. 2013. Vol. 1, No. 4. P. 339–356.
7. Padday J.F. Sessile drop profiles: corrected methods for surface tension and spreading coefficients // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1972. No. 330. P. 561–572.
8. Финн Р. Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория. М.: Мир, 1989. 312 с.
9. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 398 с.
10. Del Río O.I., Neumann A.W. Axisymmetric drop shape analysis: computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops // *J. of Colloid and Interface Sci.* 1997. Vol. 196, No. 2. P. 136–147.
11. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2007. No. 134, 135. P. 322–329.

Статья поступила в редакцию 10 октября 2014 г.,
после доработки — 10 ноября 2014 г.