

УДК 532.68

АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ТВЕРДИХ ТІЛ

М. М. Чуйко¹⁾, Л. А. Витвицька¹⁾, З. Я. Витвицький²⁾

¹⁾Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел. (8-03422) 4-60-77

²⁾Івано-Франківський державний медичний університет, вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, тел. (8-0342) 52-81-70

Проанализированы особенности известных методов измерения поверхностного натяжения твердых тел. Предложен метод, который базируется на зависимости электрических, термодинамических и механических свойств твердого тела от величины поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело – жидкость и твердое тело – газ.

Поверхневий натяг є важливою характеристикою для контролю перебігу багатьох фізико-хімічних процесів, що стосуються різних видів діяльності людини. Так, від величини поверхневого натягу залежить степінь змочуваності твердого тіла рідиною, яка кількісно визначається крайовим кутом змочування, котрий, в свою чергу, визначається за таким аналітичним виразом (рівнянням Юнга) [1]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{mz} - \sigma_{mp}}{\sigma_{pz}}, \quad (1)$$

де σ_{mz} – поверхневий натяг на межі розділу тверде тіло – газ, σ_{mp} – поверхневий натяг на межі розділу тверде тіло – рідина, σ_{pz} – поверхневий натяг на межі розділу рідина - газ, θ – крайовий кут змочування.

З трьох вищевказаних величин поверхневого натягу, які входять в залежність (1), саме σ_{mz} має найбільше значення і тому має найбільший вплив на ступінь змочування твердого тіла рідиною, однак на даний час методи його вимірювання є найменш дослідженими. Це зумовлено наявністю для твердих тіл багатьох факторів, які є відсутні в більшості рідин, що значно ускладнює саму методіку вимірювання та встановлення

The features of the known methods of measuring of surface tension of solids are analysed. A method which is based on dependence of electrical, thermodynamics and mechanical properties of solid on the value of surface-tension on the border of division hard body – liquid and hard body - gas is offered.

достовірності отриманих результатів. Поверхневий натяг γ як механічна величина відображає роботу з утворення одиниці нової поверхні шляхом розтягу старої, з термодинамічної точки зору поверхневий натяг σ – це повний поверхневий залишковий термодинамічний потенціал, який відображає роботу з утворення нової одиниці поверхні шляхом розрізання. Значення γ_{pz} і σ_{pz} є рівнозначними для зрівноважених рідин. Проте при дослідженні незрівноважених рідин і твердих тіл значення γ і σ мають певну відмінність і тому використання різних методів контролю передбачає визначення того чи іншого виду поверхневого натягу

В даній статті наведено огляд існуючих методів вимірювання поверхневих натягів твердих тіл γ_{mz} і σ_{mz} , на основі яких обґрунтовано можливість застосування методу, який поєднує декілька відомих методів, але має свої особливості.

Змінюючи поверхневий натяг рідини і твердого тіла, можна впливати на міжфазний натяг тверде тіло – рідина і навпаки. В даний час широкого застосування набуло використання поверхнево – активних речовин (ПАР), які приводять до зменшення поверхневого натягу рідини, наприклад, нафти, що в свою чергу приводить і до зменшення міжфазного натягу нафта – порода, що полегшує і пришвидшує видобуток нафти. Аналогічно

впливають ПАР на поверхневий натяг твердого тіла та зменшують його, що приводить до зменшення міжфазного натягу на границі розділу скелет пористого тіла – пластова нафта і як наслідок до інтенсифікації видобутку нафти.

Майже кожен відомий метод вимірювання поверхневого натягу твердого тіла має свої негативні фактори впливу, що приводять до виникнення методичних похибок. Тому для визначення поверхневого натягу конкретного твердого тіла потрібно обирати той метод, який буде задовольняти необхідну точність та можливість його реалізації.

В даній статті пропонується аналіз відомих методів визначення поверхневого натягу твердих тіл з точки зору простоти їх реалізації та досконалості з урахуванням різноманітних факторів негативного впливу на його величину.

Відомі методи для визначення поверхневого натягу твердих тіл можна поділити на дві групи: високотемпературні та низькотемпературні методи контролю. Особливістю високотемпературних методів є те, що вони основані на дослідженні твердих тіл при температурі, близькій до температури плавлення, коли у них починають проявлятися властивості рідин. Для даної групи поверхневий натяг γ_{mz} визначається через механічні властивості твердих тіл. Основними високотемпературними методами є метод нульової повзучості, метод бульбашок інертного газу, метод автоелектронної і автоіонної мікроскопії. При низькотемпературних методах контролю дослідження поверхневого натягу твердих тіл здійснюють шляхом розколювання, визначення крайового кута змочування, та прилипання за допомогою інших методів контролю, де одним із інформативних параметрів є термодинамічна складова поверхневого натягу σ_{mz} .

Аналогом методу визначення поверхневого натягу (ПН) рідин за допомогою мильної плівки на рамці з рухомою стороною є високотемпературний метод визначення ПН твердих тіл на основі їх нульової повзучості. В даному випадку роль мильної плівки відіграє фольга, а роль розтягуючої сили – підвішені тягарці. При нагріванні такого досліджуваного тіла в ньому починають проявлятися рідинні властивості у вигляді повзучості, яка зумовлена як дією ваги тягарців на фольгу, так і впливом поверхневого натягу самої фольги. Досліджується швидкість деформації зразків фольги з підвішеними тягарцями при тривалому нагріванні фольги у печі. Ця

швидкість залежить від співвідношення сили поверхневого натягу $F_{нат}$ і розтягуючої сили вантажу $F_{розт}$. Для фольги, зразок якої має довжину l_x , ширину l_y і товщину $l_x \ll l_y$, (координатну площину yz орієнтують при цьому вздовж поверхні фольги), відома така розрахункова залежність [2]:

$$\gamma_{mz} = F_{розт} / l_y. \quad (2)$$

Перевагою даного методу є простота його реалізації. Недоліками є тривалий час вимірювання, так як зразок повинен довгий час витримуватись в печі, а також можливість досліджувати переважно тільки металеві тверді тіла, з яких можна виготовити зразки необхідних розмірів (фольгу товщиною до 20 мкм).

Суть методу бульбашок інертного газу полягає у дослідженні стінок бульбашок, які утворились при об'єднанні молекул інертного газу. Даний газ за допомогою прискорювача важких іонів вводиться при низькій температурі в тонку металеву фольгу на глибину близько 20 нм. Після цього зразок розміщують в ампулі з тим же газом, підігрівають до високої температури і витримують декілька годин до повного охолодження. Поверхневий натяг γ_{mz} розраховують за допомогою такої залежності [2]:

$$\gamma_{mz} = \frac{3NkT}{8\pi r^2 n}, \quad (3)$$

де N – кількість молекул інертного газу, n – кількість бульбашок, r – радіус бульбашки, k – постійна Больцмана, T – температура відпалу.

Недоліком даного методу є те, що він є придатним тільки для металів, а похибка вимірювання закладається ще на теоретичному етапі, де приймається, що газ буде поводити себе як ідеальний, що можливе лише при великих значеннях тиску для високих значень поверхневого натягу металів. Реальна форма бульбашки крім того не є сферичною, а поліедричною, тому як γ_{mz} , так і r є величинами усередненими.

Як відомо, у рідинах при заданому зовнішньому тиску p_N^{β} тиск у рідині p_N^{α} залежить від поверхневого натягу γ_{mz} і кривизни поверхні. Отже, якщо, наприклад, рідина має форму циліндра із заокругленим кінцем, то тиск на кінці циліндра буде вищим, ніж у середині, що викличе перетікання рідини з

кінця до середини циліндра. Аналогічно до рідин тверді тіла реагують на різницю хімічних потенціалів, яка виникає внаслідок локальних збільшень тиску твердого тіла, що у свою чергу викликає переміщення частинок з місць з високим хімічним потенціалом до місць з меншим значенням потенціалу при збільшенні температури. Саме на цьому базується метод автоелектронної і автоіонної мікроскопії. Даний метод реалізується за допомогою використання автоелектронного або автоіонного проекторів, де об'єктом дослідження є металеве вістря, в якому при високій температурі (2/3 температури плавлення і більше) відбувається переміщення частинок. Вимірювання проводять наступним чином: на електроди, одним з яких і є металеве вістря, а другим – флуоресцентний екран, подається різниця електричних потенціалів до тих пір, поки буде відбуватися перенесення частинок, що свідчить про вирівнювання хімічного потенціалу в різних точках металевого вістря. Це значення різниці потенціалів фіксується. Вважаючи для простоти тіло ізотропним, можна прийняти, що хімічний потенціал (йдеться про чисту речовину) визначається тиском p_N^α , отже, відсутності перенесення повинна відповідати умова $\Delta p_N^\alpha = 0$ або, якщо врахувати формулу Лапласа і порівняти ділянки дуже великої c_1 (кінчик вістря) і малої c_2 кривизни, то одержуємо формулу для поверхневого натягу [3]:

$$\gamma_{mz} \approx \frac{-\Delta p_N^\beta}{(c_1 + c_2)}. \quad (4)$$

Значення r визначається за допомогою автоелектронного або автоіонного проекторів, які представляють зображення вістря на екрані. Використання таких проекторів дозволяє точно визначити необхідні величини, проте незручність полягає в тому, що напруга для отримання зображення повинна бути на порядок вищою, ніж компенсуюче поле. Тому для отримання зображення необхідно працювати в імпульсному режимі, щоб не порушити досліджувану поверхню.

Одним з найбільш часто використовуваних низькотемпературних методів, застосовуваних для визначення поверхневого натягу твердих тіл, є метод розколювання кристалу, який полягає у розрахунку σ_{mz} за рівноважною силою f для утворення одиниці нової поверхні тіла. Одним із способів реалізації цього методу є той випадок,

коли від кристалу відщеплюється мала пластинка товщиною h .

При розгляді зігнутої пластинки як консольної балки згідно з теорією пружності була отримана така розрахункова формула [3]:

$$\sigma_{mz} = \frac{3f^2 l^2 (1 - \nu^2)}{El_y^2 h^3}, \quad (6)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона, l_y – ширина пластинки, l – довжина тріщини, E – модуль Юнга.

Проте вищеописане відщеплювання не завжди зручне і можливе. Більш широкого розповсюдження набув спосіб розколювання кристалічної пластинки на дві рівні частини. Теорія цього методу також виходить з припущення, що кожному частину, що відгинається під дією сили f , можна розглядати як консольну балку, для якої розрахункова формула є такою [3]:

$$\sigma_{mz} = \frac{6f^2 l^2 (1 - \nu^2)}{El_y^2 h^3}. \quad (7)$$

Основне обмеження методу розколювання пов'язано з наявністю пластичності у реальних твердих тілах, а також впливу згинного моменту відщеплюваних пластинок.

Суть методу прилипання полягає в тому, що два зразки одного і того ж матеріалу з максимально гладкими поверхнями з'єднують між собою (здійснюють їх прилипання). Для зразків довільної форми, в тих випадках, коли залишається зазор між ними, силу прилипання f визначають через силу їх взаємодії шляхом її екстраполяції на нульову відстань. Робоча формула в даному випадку має такий вигляд [3]:

$$\sigma_{mz} = \frac{f}{4\pi} (c_1 c_2 + c_1' c_2' + (c_1 c_1' + c_2 c_2') \sin^2 \omega + (c_1 c_2' + c_1' c_2) \cos^2 \omega), \quad (8)$$

де c_i і c_i' – головні кривизни поверхні відповідно першого і другого зразка одного і того ж тіла, ω – кут між головними напрямками на першій і другій поверхні.

Для зразків у вигляді кулі радіусом r формула (8) приймає такий вигляд:

$$\sigma_{mz} = f/2\pi r, \quad (9)$$

а при взаємодії схрещених циліндрів з радіусом r ($\omega = \pi/2$) такий вигляд:

$$\sigma_{mz} = f/4\pi r. \quad (10)$$

Поряд із досить простими формулами для наведених зразків, негативним фактором такого методу є те, що величина f , якщо зразки не прилипають один до одного, визначається шляхом екстраполяції, що вносить свою похибку в отриманий результат.

Відомий метод, який базується на анізотропії σ_{mz} для різних площин кристалу. Згідно з теоремою Вульфа в рівноважному кристалі існує точка Вульфа, відстані від якої до граней монокристала h_i задовольняють умові [1]:

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \dots = \sigma_i/h_i = \dots \quad (11)$$

Під h_i , можна розуміти також половину відстані (по нормалі) між кристалографічно тотожними поверхнями монокристала. Даний метод анізотропії σ_{mz} досить важко реалізувати, так як інколи доводиться досліджувати дуже малі відстані за допомогою мікроскопічних методів. На отримані результати вплив має чистота речовини (об'єкта) дослідження, оскільки наявність домішок приводить до зміни граней кристалу, а значить і до зміни значення поверхневого натягу.

Існує ряд методів визначення поверхневого натягу твердих тіл, які основані на вимірюванні крайового кута змочування рідиною поверхні твердого тіла, так як ці методи є простими з точки зору їх реалізації. Так, метод межі двох зерен кристалу полягає у порівнянні значень поверхневого натягу між зернами полікристалу при їх контакті з газом σ_{mz} і рідиною σ_{mp} . Використовуючи рівняння Неймана і вважаючи поверхні зерен осесиметричними, отримано таку просту розрахункову залежність [4]:

$$\frac{\sigma_{mz}}{\sigma_{mp}} = \frac{\cos(\theta_{mp}/2)}{\cos(\theta_{mz}/2)}, \quad (12)$$

де θ_{mp} і θ_{mz} - крайові кути на границях розділу відповідних фаз, які визначаються за допомогою електронної мікроскопії. Проте даний метод відноситься до не точних методів визначення поверхневого натягу твердих тіл, оскільки досліджуваний об'єкт повинен поводити себе як абсолютно тверде тіло, якщо враховувати рівняння Неймана, а виконання залежності (12) передбачає здійснення власної перебудови для утворення необхідних крайових кутів, що уже перечить першій умові.

Для низькоенергетичних твердих поверхонь (наприклад, полімерів) використовують метод критичного поверхневого натягу, який полягає у експериментальному визначенні крайового кута змочування для різних рідин на одній і тій же твердій поверхні, знаходженні функціональної залежності $\cos \theta = f(\gamma_{pe})$ з наступною екстраполяцією даної залежності для визначення γ_{pe} , яке відповідає $\cos \theta = 1$ [5]. Це значення поверхневого натягу і прирівнюється до значення поверхневого натягу твердого тіла σ_{mz} . Однак даний метод оснований на припущенні лінійного виду залежності $\cos \theta = f(\gamma_{pe})$, що підтверджується не для всіх твердих поверхонь і рідин.

Як видно з вищенаведеного аналізу, в напрямку вимірювання поверхневого натягу твердих тіл проводять ще дуже мало досліджень, а всі відомі методи вимірювання поверхневого натягу твердих тіл є наближеними. Тому нами зроблена спроба дослідити тверде тіло на основі взаємозалежності між його поверхневим натягом та електропровідними властивостями. Пропонується досліджувати зміну поверхневого натягу зразка, тобто зміну поверхневої термодинамічної енергії за зміною ємності плоского конденсатора, в якому знаходиться досліджуваний зразок із дозованою краплею хімічно чистої рідини. Зміна поверхневого натягу зразка буде приводити до зміни його адсорбційних властивостей і до зміни ступеня його змочуваності однією і тією ж рідиною, а значить і до зміни ємності конденсатора. В якості досліджуваних зразків було взято зразки нафтоносної породи-колектора, які представляють собою пористі діелектричні середовища з різними розмірами зерен. Експериментальна установка (рис.1) складається з двох конденсаторів 1 і 2, один з яких вимірювальний, в якому знаходиться досліджуваний зразок, а другий – порівняльний, в якому розміщений постійний зразок з краплею тієї ж рідини, для якого визначено ступінь змочування за оптично вимірним значенням крайового кута змочування.

Конденсатори 1 і 2 ввімкнені в коливні кола двох генераторів 3 і 4. Сигнали генераторів поступають на змішувач 5. Вихідний сигнал змішувача визначається різницею частот коливань генераторів, яка в свою чергу визначається різницею ємностей конденсаторів. Різниця частот буде пропорційною ступеню змочуваності досліджуваного зразка, а значить і

його поверхневому натягу. Сигнал змішувача в перетворювачі 6 перетворюється в уніфікований сигнал постійного струму, який вимірюється і реєструється потенціометром 7.

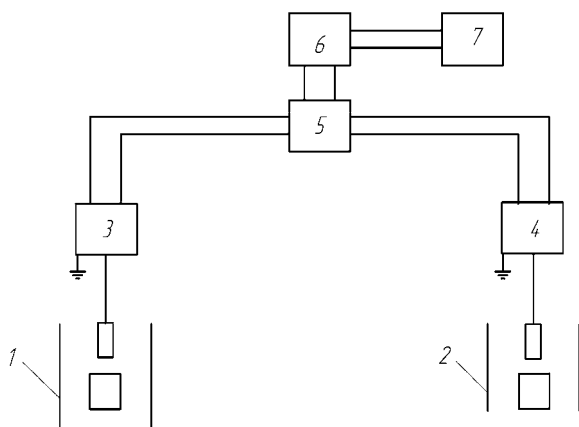


Рисунок 1 – Схема установки для вимірювання поверхневого натягу твердих тіл

Таким чином на основі аналізу відомих методів вимірювання поверхневого натягу твердих тіл встановлено, що всі вони належать до опосередкованих вимірювань і жоден з них не може забезпечити швидкого, надійного і точного вимірювання з високою

відтворюваністю результатів. Запропоновано метод, який також відноситься до опосередкованих методів, однак дозволяє проводити експрес-вимірювання, при цьому відтворюваність результатів залежить тільки від однаковості форми, розмірів і чистоти оброблення зразків досліджуваних твердих тіл.

Література

1. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей: Пер. с англ.* – М.: Мир, 1979. – 568 с.
2. Русанов А.И., Прохоров В.А. *Межфазная тензиометрия.* – С.-Петербург.: Химия, 1984. – 397 с.
3. Зимон А.Д. *Адгезия жидкости и смачивание.* – М.: Химия. – 1974. – 416 с.
4. Островська Л.Ю. *Капілярні властивості мікро- та наноструктурних плівок вуглецю// Фізика і хімія твердого тіла, т.8, №2.* – 2007. – С. 357-365.
5. Слободян З.В., Маглатюк Л.А., Купович Р.Б. *Вплив пластичної деформації сталей на змочування їх поверхні інгібіторами типу Корсол// Фізико-хімічна механіка матеріалів, №3.* – 2007. – С.125 - 126.