

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

На правах рукопису

БАРНА ОЛЬГА БОРИСІВНА

УДК 532.61

**УДОСКОНАЛЕНІ МЕТОД РОЗГОРНУТОГО МЕНІСКА ТА
ПРИЛАД ДЛЯ КОНТРОЛЮ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА
МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ**

Спеціальність 05.11.13 – Прилади і методи контролю та
визначення складу речовин

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Цей примірник дисертації, ідентифікований за БНІСДМЗ і іншими примірниками - Науковий керівник: доктор технічних наук, професор Кісіль І. С.

спис. Б.с.с.о. рад. 052.03
Вчений секретар І. С. Кісіль
Івано-Франківськ – 2014



25.06.2014

d522

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ВІДОМИХ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ	12
1.1 Аналіз відомих методів досліджень поверхневих властивостей речовин	12
1.2 Аналіз сучасних методів і засобів контролю поверхневих властивостей речовин, оснований на дослідженні форм осесиметричних менісків рідини.....	21
1.3 Аналіз факторів впливу на поверхневі властивості на межах розділу фаз та існуючого методу розгорнутого меніска	28
Обґрунтування і вибір напрямку дослідження.....	36
РОЗДІЛ 2 РОЗРОБЛЕННЯ УДОСКОНАЛЕНОГО МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДИН НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ ПРОФІЛЯ РОЗГОРНУТОГО МЕНІСКА БІЛЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО ЦИЛІНДРИЧНОГО СТРИЖНЯ	37
2.1 Удосконалений метод визначення поверхневих властивостей на межі розділу рідина – повітря – тверде тіло на основі аналізу профілю розгорнутого меніска.....	37
2.2 Математичне моделювання профілю розгорнутого меніска.....	39
2.3 Особливості розрахунку теоретичного профілю розгорнутого меніска	47
2.3.1 Зміна профілю розгорнутого меніска в залежності від початкових умов	47
2.3.2 Ітераційна процедура визначення кута змочування та поверхневого натягу удосконаленим методом розгорнутого меніска.....	52

2.4	Методика порівняння координат точок експериментального і теоретичного контурів розгорнутого меніска	59
2.5	Вплив меніска контрольованої рідини, утвореного над стінками посудини, на форму розгорнутого меніска.....	62
	Висновки до розділу	70
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ УДОСКОНАЛЕНОГО ПРИЛАДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ РІДИНА – ГАЗ – ТВЕРДЕ ТІЛО.....		
		72
3.1	Структурна схема приладу	72
3.2	Розроблення конструкції вузлів оптичної системи приладу	74
3.3	Розроблення і опис конструкції блоків приладу	76
3.4	Опис роботи електричної схеми вимірювального блоку приладу	81
3.5	Методика визначення координат точок контуру розгорнутого меніска із його зображення.....	82
3.5.1	Визначення координат контуру експериментального розгорнутого меніска із піксельною точністю	82
3.5.2	Визначення координат контуру експериментального розгорнутого меніска із субпіксельною точністю	92
3.6	Калібрування відеокамери приладу	94
	Висновки до розділу	96
РОЗДІЛ 4 МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ УДОСКОНАЛЕНОГО МЕТОДУ І ПРИЛАДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ.....		
		97
4.1	Аналіз невизначеностей вимірювань поверхневого натягу і крайового кута змочування на межах розділу фаз удосконаленими методом розгорнутого меніска і приладом.....	97

4.2 Оцінка стандартних невизначеностей вхідних величин і результатів вимірювання поверхневого натягу і крайового кута змочування розробленим приладом	102
4.3 Бюджет сумарної невизначеності вимірювання поверхневого натягу і крайового кута змочування та визначення їх розширених невизначеностей.....	117
4.4 Оцінювання вірогідності контролю поверхневих властивостей на межах розділу фаз	119
Висновки до розділу	123
РОЗДІЛ 5 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ РОЗРОБЛЕНИМ ПРИЛАДОМ, ЩО РЕАЛІЗУЄ УДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД РОЗГОРНУТОГО МЕНІСКА.....	125
5.1 Методика дослідження поверхневих властивостей на межі розділу рідина – повітря – тверде тіло розробленим приладом удосконаленим методом розгорнутого меніска.....	125
5.2 Лабораторні випробування розробленого приладу і аналіз їх результатів	135
Висновки до розділу	142
ВИСНОВКИ	143
Список використаних джерел.....	145
ДОДАТКИ	157

ВСТУП

Актуальність теми.

Поверхневі властивості на межах розділу різних фаз (тверде тіло, рідина, газ) відіграють важливу роль у поведінці систем, де мають місце ці межі розділу. Саме через них відбувається взаємодія різних фаз між собою, у результаті чого досягають бажаного ефекту від цієї взаємодії. Вплинути на поверхневі властивості на межах розділу різних фаз з метою досягнення необхідного ефекту можна за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР).

На даний час ПАР використовують практично в усіх галузях народного господарства. Особливістю при цьому є те, що невелика їх кількість у розчині має здатність впливати на процес взаємодії контактуючих фаз. Завдяки цьому можливе використання їх як миючих засобів, допоміжних речовин в технологічних процесах флотації руд, нафтогазовидобутку, при бурінні свердловин, а також при виробництві штучних волокон, каучуку, пластмас, як піноутворювачі, стабілізатори емульсій, деемульгатори, антистатики, інгібітори корозії тощо.

Тому для кожного із технологічних процесів, де мають місце відповідні технологічні рідини і де передбачається використання ПАР, актуальною задачею є вибір типу ПАР, основи його розчину і концентрації в ньому ПАР з урахуванням характерних особливостей і умов таких технологічних процесів. Одними із найбільш визначальних параметрів, що характеризують якість підібраних ПАР у розчині, є поверхневий натяг (ПН) та крайовий кут змочування (ККЗ) на межі розділу фаз розчин ПАР–повітря–тверде тіло. Вимірювання ПН досліджуваного розчину ПАР дозволяє на основі отриманих результатів здійснювати оптимальний підбір ПАР і його концентрації у розчинах з урахуванням особливостей технологічного процесу.

Одними з найбільш розповсюджених сучасних методів вимірювання поверхневих властивостей рідин та розчинів ПАР є методи дослідження та аналізу форми криволінійних поверхонь розділу фаз (висячої краплі, розгорнутого меніска, лежачої краплі тощо). Значну увагу розробленню різних модифікацій цих методів, їх удосконаленню та розробленню приладів для вимірювання поверхневого натягу на їх основі приділяли і приділяють А.В. Нейман, Р. Міллер, В.Б. Файнерман, А.М. Макієвські, І.С. Кісіль, Й.Й. Білінський та інші. Тим не менше підвищення точності отриманих результатів при дослідженні поверхневих властивостей, підвищення надійності роботи приладів для вимірювання ПН та ККЗ, а також розширення їх можливостей є і надалі актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження, результати яких знайшли відображення у дисертаційній роботі, виконувались здобувачем відповідно до плану навчання в аспірантурі на кафедрі методів контролю якості і сертифікації продукції Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ). Дисертаційна робота виконувалася відповідно до тематичного плану виконання науково-дослідної держбюджетної теми Д6-10П "Нові технології видобування вуглеводнів із родовищ з важковилучуваними запасами" (РК 0110U000116), та держбюджетної теми ІФНТУНГ Д17-12-П "Розроблення новітніх методів і систем експрес контролю наявності поверхнево – активних речовин у стічних водах, водоймищах і річках" (РК 0109U008878), де автор була виконавцем розділів, пов'язаних із розробленням методів і засобів для вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз рідина – газ, контролю концентрації ПАР у стічних водах, водоймищах і річках удосконаленим методом.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розроблення удосконалених методу розгорнутого меніска та приладу для підвищення

точності результатів контролю поверхневих властивостей на межах розділу рідина – повітря – тверде тіло.

Відповідно до цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

- провести аналіз відомих методів контролю ПН і ККЗ рідин і розчинів ПАР за допомогою дослідження форми менісків та їх технічних реалізацій, зокрема, провести порівняльний аналіз відомих методів дослідження ПН рідин методом розгорнутого меніска і виявити шляхи удосконалення цього методу;
- розробити і дослідити модель розгорнутого меніска, виявити особливості меніска такого типу;
- розробити удосконалений метод розгорнутого меніска для контролю ПН та ККЗ розчинів ПАР із покроковою методикою визначення координат точок контуру меніска;
- розробити та виготовити прилад для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска та розробити методику роботи з цим приладом;
- здійснити метрологічний аналіз розроблених удосконалених методу і приладу для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска та оцінити вірогідність контролю розробленим приладом;
- провести лабораторні випробування розробленого приладу для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска.

Об'єктом дослідження є процес контролю поверхневих властивостей розчинів ПАР на межах розділу фаз.

Предметом дослідження є методи та засоби аналізу форми меніска для контролю поверхневого натягу та крайового кута змочування розчинами ПАР твердих тіл.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач у дисертаційній роботі використовувалися моделювання криволінійної поверхні меніска на

основі теорії капілярності Лапласа, методи Рунге-Кутта розв'язку диференційних рівнянь капілярності, методи оптимізації типу «метод золотого січення» при розробленні алгоритмів побудови теоретичного контуру межі розділу фаз. При метрологічному аналізі удосконаленого методу та розробленого приладу використовувались методи оцінювання і вираження невизначеності вимірювань, в тому числі методи математичної статистики, теорії ймовірності, методи структурного аналізу складових невизначеності. Експериментальні дослідження проводилися на основі методів цифрового оброблення отриманих експериментальних зображень розгорнутих менісків, методів виділення контурів цих менісків, теорії подібності для порівняння теоретичних і експериментальних менісків, методів числового опрацювання результатів експериментів з використанням персональних комп'ютерів.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше досліджено залежність форми профіля розгорнутого меніска від таких факторів: радіуса зануреного циліндра, ПН і ККЗ досліджуваної рідини. Це дало можливість обґрунтувати вибір радіуса стрижня та його матеріалу;
- розроблена теоретична модель розгорнутого меніска, враховуючи його розмірні координати. Це дозволило порівнювати теоретичний контур меніска із експериментальним контуром, не переводячи координати точок ні теоретичного, ні експериментального контурів у безрозмірний формат;
- вперше за результатами моделювання профілю розгорнутого меніска та меніска над стінками посудини із досліджуваною рідиною обґрунтовано вибір розмірів посудини для досліджуваної рідини, що дозволило підібрати розміри стрижнів та посудини для досліджень в залежності від радіусів використовуваних стрижнів;
- удосконалено метод розгорнутого меніска, запропоновано покроковий спосіб визначення координат точок контуру меніска. Це дало можливість збільшити кількість точок експериментального контуру розгорнутого меніска,

що, в свою чергу, дозволило зменшити вплив неякісних випадкових експериментальних точок на результат контролю.

Практичне значення отриманих результатів:

1. розроблено прилад для контролю ПН та ККЗ розчинів ПАР удосконаленим методом розгорнутого меніска, за допомогою якого можна здійснювати підбір ПАР і їх концентрацій у розчинах для різних технологічних процесів;

2. розроблено програмне забезпечення, яке дозволяє визначати координати точок експериментального контуру розгорнутого меніска, розраховувати подібні до експериментальних контурів теоретичні контури і шляхом їх порівняння визначати значення ПН та ККЗ досліджуваних розчинів ПАР;

3. наукові результати використано у навчальному процесі кафедри методів та приладів контролю якості і сертифікації продукції ІФНТУНГ при проведенні науково-дослідної роботи студентами і виконанні ними курсових робіт та дипломних проектів.

Особистий внесок здобувача.

Основні теоретичні, розрахункові та експериментальні результати з формулюванням відповідних висновків отримані автором самостійно і стосуються здійснення математичного моделювання, розроблення методики і установки для дослідження профілю розгорнутого меніска з метою визначення ПН [1], методики розрахунку невизначеності виділення контуру розгорнутого меніска [2], дослідження особливостей методу розгорнутого меніска [3], методики дослідження динамічного і рівноважного ПН рідин і розчинів [4], удосконалення методу розгорнутого меніска та розробки приладу для вимірювання ПН та ККЗ [5].

У роботах, які опубліковані у співавторстві, здобувачеві належать: аналіз методів витягування різних тіл при вимірюванні ПН для оптимального вибору

концентрації ПАР у розчинах [6, 7], моделювання розгорнутого циліндричного меніска біля плоскої стінки [8], розроблення регресійної методики для контролю ПН рідин методом розгорнутого меніска [9], аналіз та розрахунок всіх складових невизначеності результатів вимірювання поверхневого натягу розробленим приладом [10], опис основних процедур для контролю міжфазного натягу розчинів ПАР на водній основі [11], аналіз існуючих методів та удосконалення методу розгорнутого меніска [12], особливості методів та приладів дослідження динамічного ПН рідин [13, 14, 16], використання методу розгорнутого меніска для дослідження стічних вод та природних водних середовищ на наявність поверхнево-активних речовин [15, 18, 20], розроблення окремих блоків та вузлів приладу для дослідження ПН методом розгорнутого меніска [17, 19].

Апробація результатів дисертації.

Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: 2-га і 4-та науково-практичні конференції студентів і молодих учених «Методи та засоби неруйнівного контролю промислового обладнання» (Івано-Франківськ, 2009, 2013); науково-технічна конференція «Підвищення ефективності буріння свердловин та інтенсифікації нафтогазовидобутку на родовищах України» (Івано-Франківськ, 2010); 9-та міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування 2010: стан і перспективи» (Київ, 2010); 6-та міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання» (Івано-Франківськ, 2011); 4-та науково-практична конференція студентів та аспірантів «Погляд у майбутнє приладобудування» (Київ, 2011); 16-ый міжнародний молодіжний форум «Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке» (Харьков, 2012); міжнародні науково-технічні конференції «Нафтогазова енергетика – 2011, 2013» (Івано-Франківськ, 2011, 2013); 7-а науково-практична

конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні» (Київ, 2011); 9-ая международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании», спец. выпуск Международного научного журнала «Acta Universitatis Pontica Euxinus» (Варна, Болгария, 2013); VIII міжнародна науково–технічна конференція «Метрологія і вимірювальна техніка» (Харків, 2012).

Публікації.

За результатами виконаних досліджень опубліковано 20 наукових робіт, з яких 5 статей у фахових наукових виданнях, що відповідають вимогам ДАК МОН України до публікацій результатів дисертаційних робіт (в т. ч. 1 стаття одноосібна), 2 статті у журналах, внесених до міжнародної науково-метричної бібліографічної бази Index Copernicus (в т. ч. 1 одноосібна), 1 патент України на винахід, 12 тез та матеріалів доповідей на науково-технічних конференціях (із них 7 конференцій – Міжнародні).

Обсяг та структура дисертації.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів основної частини, висновків, переліку використаної літератури та 8 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 174 сторінки, з яких основний зміст викладено на 145 сторінках друкованого тексту, 48 рисунках і 5 таблицях. Список використаних джерел складається із 96 найменувань.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ВІДОМИХ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ

1.1 Аналіз відомих методів досліджень поверхневих властивостей речовин

На даний час поверхнево-активні речовини (ПАР) широко використовуються в хімічній і нафтохімічній промисловості, в агропромисловому комплексі [21], для підвищення видобутку корисних копалин [22], при виробництві косметичних препаратів [23, 24], та в ряді інших технологічних процесів. Їх застосовують для різних цілей: в якості миючих агентів, для стабілізації дисперсних систем – емульсій, пін, суспензій, для пониження міцності поверхні оброблюваних матеріалів, флотації, для покриття поверхонь з метою гідрофобізації при нафтовидобутку, як компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів, і т. д.

Одними із основних критеріїв ефективності тієї чи іншої ПАР є її поверхневі властивості у розчинах (поверхневий натяг, крайовий кут змочування). Вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз дозволяє свідомо керувати підбором як окремих фаз, так і їх компонентів у відповідному технологічному процесі.

Фізика явищ на межі розділу двох фаз є великою областю для дослідження із багатьма практичними проявами і значною складністю у базовій двовимірній поведінці.

У відповідності із трьома станами речовини (твердий, рідкий, газоподібний) можна виділити наступні типи поверхонь розділу: газ – рідина, газ – тверде тіло, рідина – рідина, рідина – тверде тіло, тверде тіло – тверде тіло. Необхідною загальною умовою стабільного існування поверхні розділу між

двома фазами є позитивне значення вільної енергії утворення поверхні розділу: у випадку від'ємного чи нульового значення випадкові флуктуації викликали б неперервне розширення поверхні і в кінці-кінців призвели до повного диспергування однієї матерії в іншій. Прикладами поверхонь розділу, в яких вільна енергія на одиницю площі є такою, що відсутня протидія диспергуючим силам, є поверхні розділу між двома розрідженими газами, двома рідинами чи твердими тілами, що можуть змішуватися. Навіть у випадку двох рідин, що не змішуються, присутність відповідного третього компонента може настільки впливати на вільну енергію між фазної поверхні, що відбувається мимовільне емульгування.

Поняття «капілярність» має відношення до поверхонь розділу, що є досить рухомі для утворення рівноважної форми. Найбільш характерними прикладами є меніски та краплі, що утворені рідиною на повітрі чи в іншій рідині, а також тонкі плівки, наприклад плівка мильної бульбашки. Оскільки капілярність пов'язана із рівноважними системами, вчення про капілярність займає визначене місце в загальній термодинаміці і розглядає макроскопічну та статистичну поведінку поверхонь розділу, а не деталі їх молекулярної структури [25].

На даний час існує значна кількість методів вимірювання поверхневих властивостей рідин - поверхневого натягу (ПН) чи крайового кута змочування (ККЗ). У загальних випадках ККЗ вимірюють, проводячи дотичну до профілю лежачої краплі в точці контакту із твердою поверхнею. Вимірювання ПН рідини у загальному включає визначення ваги меніска рідини у капілярі, чи на дротині або пластині. Основними і найбільш поширеними є такі методи [25 - 47]: метод пластинки Вільгельмі та кільця Дю Нуї, метод ваги краплі, метод обертової краплі, метод максимального тиску у бульбашці, методи дослідження форми крапель.

Найбільш поширені на даний час методи дослідження поверхневих властивостей рідин, основані на вимірюванні сили, що діє на занурені пластинку чи кільце [26 - 39]. Для визначення ПН кільце (метод Дю Нуї) або пластину (метод Вільгельмі) занурюють у рідину і вимірюють силу, необхідну для відриву кільця від поверхні рідини чи для зрівноважування пластинки.

Метод пластини Вільгельмі є доволі точним методом, а також відносно простим у використанні. Згідно даного методу тонка пластина (відомих розмірів), підвішена до електроваг, торкається поверхні досліджуваної рідини і взаємодіє з поверхнею рідини. Вага пластинки тарується, при необхідності проводять калібрування еталонними вагами. Виміряна додаткова сила, що діє на пластину вертикально вниз після торкання поверхні дослідного взірця, пропорційна ПН σ досліджуваної рідини і рівна [27]:

$$F = l\sigma \cos\theta - V\rho g, \quad (1.1)$$

де l – периметр пластини, θ – ККЗ рідиною матеріалу пластини, V – об'єм рідини, витісненої зануреним кінцем пластини, ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння.

В загальному для вимірювання тільки ПН рідини пластини виконуються з матеріалів, які добре змочуються (тобто ККЗ $\theta = 0^\circ$), наприклад, із платини. Даний метод використовують для вимірювання статичного чи квазістатичного поверхневого натягу, значення якого при постійних зовнішніх умовах не змінюється, або змінюється дуже повільно. Типові зразки рідин – чисті рідини, полярні і неполярні масла, також розчини ПАР низьких концентрацій [38].

При відомому ПН σ і виміряній силі, необхідній для витягування пластинки із рідини, можна визначити ККЗ і відповідно, змочуваність твердих тіл. Вага досліджуваного твердого тіла урівноважується. Тверде тіло занурюється у досліджувану рідину і автоматично переміщується вгору і вниз. При реєстрації значень сили по глибині занурення отримують гістерезисну

петлю. За допомогою отриманих значень вимірних сил визначають кути змочування при натіканні і відтіканні рідини. Сфера застосування – визначення поверхневої енергії твердих тіл, таких як тонкі листи/плівки, лаковані поверхні, силіконові пластини, спеціально оброблені поверхні.

Такий підхід має в загальному досить високу точність (відносна похибка результатів вимірювань є приблизно 0,2%). Але неможливість одночасного вимірювання поверхневих властивостей рідини (як ПН, так і ККЗ), необхідність застосування електроваг із високою точністю та дорогого матеріалу пластини (платини у випадку вимірювання ПН) є значними недоліками даного методу.

Метод відриву кільця (Дю Нуї) є по своїй суті подібним до методу пластини Вільгельмі, з тією різницею, що замість платинової пластини використовують кругле платинове дротяне кільце. Цей метод є точнішим у порівнянні із методом пластинки, але при цьому цей метод має більш високі затрати (коректування значення вимірювання). Особливі переваги метод відриву кільця дає для повністю автоматизованих процесів вимірювання, наприклад, при визначенні залежностей концентрації і при контролі якості. При проведенні контролю даним методом тарують вагу кільця, при необхідності проводять калібрування еталонними вагами. Кільце повністю занурюється у досліджуваний зразок рідини, після чого воно витягується із рідини до того часу, поки сила не стане максимальною. По вимірній максимальній силі визначають поверхневий чи міжфазний рівноважні натяги, автоматично визначають концентрацію (критична концентрація міцелоутворення).

Зв'язок ПН з силою F , необхідною для відривання тонкого кільця радіусом R від поверхні рідини, яка добре його змочує (ККЗ $\theta = 0^\circ$), описується виразом:

$$\sigma = kF/(4\pi R), \quad (1.2)$$

де величина k залежить від радіуса кільця і товщини дроту, з якого воно зроблено, а також від ПН рідини, але остання залежність доволі слабка, що дозволяє використовувати цей метод як відносний:

$$\sigma = \frac{\sigma_e F}{F_e}, \quad (1.3)$$

де величини σ_e і F_e відносяться до еталонної рідини [46].

За допомогою приладів, робота яких заснована на принципі відриву кільця вдається досягти похибки вимірювання 0,25%. Але для розчинів, де рівновага між об'ємом та поверхнею встановлюється протягом тривалого часу, цей метод дає дуже високу похибку. Для зниження похибки визначення ПН необхідно слідкувати за чистотою кільця, так як поверхня під час вимірювання не обновлюється. До того ж даний метод не може забезпечити достатню швидкодію фіксування зміни ПН в часі та важко реалізується його автоматизація.

Дані методи основані на вимірюванні сили, що вимагає дуже прицепійного і, відповідно, дорогого обладнання. Також при вимірюванні поверхневого натягу необхідно забезпечити ККЗ $\theta=0^\circ$, що досягається шляхом використання платиного кільця чи пластини та ретельного їх очищення. У випадку вимірювання ККЗ необхідно наперед знати значення поверхневого натягу досліджуваної рідини. Дані методи не забезпечують визначення ПН та ККЗ досліджуваного твердого тіла одночасно.

Метод ваги краплі, або сталагмометричний метод визначення ПН базується на вимірюванні ваги крапель, що утворюються при витіканні рідини з вертикальної трубки з радіусом вихідного отвору r . Розрахунок проводять за формулою:

$$\sigma = \frac{V \Delta \rho g}{2\pi r f} \quad (1.4)$$

де V – об'єм краплі, $\Delta\rho$ – різниця густин контактуючих фаз (у випадку вимірювання міжфазного натягу), g – прискорення вільного падіння, f – емпіричний фактор, затабульований як функція відношення r/R_c (R_c – характеристичний розмір, визначений як $V^{1/3}$ [28]).

Для даного методу є можливість проводити відносне вимірювання ПН, використовуючи стандартну рідину (рідину з відомим значеннями ПН – σ_0 , вагою однієї краплі P_0 і густиною ρ_0). В цьому випадку зазвичай приймають, що вага краплі P у момент відриву пропорційна ПН на межі розділу рідина – газ, тобто $P = k\sigma$, де k – постійна даного приладу.

Вагу однієї краплі визначають, через підрахунок кількості крапель (n), що витікають із сталагмометра об'ємом V [28]:

$$P = \frac{\rho V \cdot g}{n} \quad (1.5)$$

При калібрування сталагмометра слід вважати, що $\sigma/\sigma_0 = P/P_0$, тому

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{n \rho_0} \quad (1.6)$$

Таким чином, знаючи густину рідини і кількість крапель, що витікають, можна знайти поверхневий натяг досліджуваної рідини.

До недоліків сталагмометричного методу можна віднести можливість випаровування рідини з поверхні крапель при їх тривалому утворенні і необхідність введення поправочних коефіцієнтів для точного визначення ПН.

Згідно методу капілярних хвиль – довжина капілярних хвиль на поверхні рідини, що наповнює глибоку ємність і при пертурбації об'єму всередині рідини, залежить від ПН та сили тяжіння. Хвилі такого типу називаються капілярно-гравітаційні хвилі. Згідно теорії Кельвіна:

$$v^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}, \quad (1.7)$$

$$\sigma = \frac{\lambda^3\rho}{2\pi\tau^2} - \frac{g\lambda^3\rho}{2\pi^2}, \quad (1.8)$$

де v – швидкість поширення хвиль, λ – довжина хвилі, g – прискорення вільного падіння, σ – ПН рідини, ρ – густина рідини, τ – період капілярної хвилі.

Експериментально капілярні хвилі вимірюються як стоячі хвилі і можна було б розглядати це як статичний варіант. Тим не менше, окремі елементи рідини в поверхневому шарі здійснюють майже обертовий рух, а поверхня періодично то розтягується, то стискується. Завдяки цьому навіть у чистій рідині спостерігається затухання хвиль. В розчинах чи на поверхнях, що затягнуті плівкою, в яких перехідні стани натягу і стискання поверхні супроводжуються значними локальними змінами ПН і переносом речовини між поверхневими шарами, затухання є значно більші. За дисперсією коефіцієнта затухання (тобто за зміною його з частотою) можна вивчати поверхневі релаксаційні процеси.

Даний метод є більш придатним для в'язких рідин, особливо для розчинів ПАР із в'язкоеластичними поверхневими властивостями. Варто зазначити, що дані капілярні хвилі є досить малими (амплітудою близько 5 Å та довжиною 0,1 мм) і можуть бути зафіксованими методом розсіювання лазерного світла, що вимагає дорогого технічного обладнання.

Метод осцилюючого потоку є динамічним методом вимірювання ПН і базується на утворенні стоячих хвиль в потоці рідини, що витікає з малого еліптичного отвору під дією постійного перепаду тиску. Форма і розмір стоячих хвиль залежать від ПН досліджуваної рідини і розмірів еліптичного отвору. Для

розрахунку поверхневого натягу σ потрібно визначити довжину хвилі і надалі вести розрахунок за формулою [25]:

$$\sigma = \frac{4\rho Q \left[1 + \frac{37 \left(\frac{a}{b} \right)^2}{34} \right]}{6r\lambda^2 + \frac{5}{3}\pi^3 r^3}, \quad (1.9)$$

де ρ – густина досліджуваної рідини, Q – витрата рідини, λ – довжина хвилі,

$\frac{a}{b} = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{r_{\max} + r_{\min}}$, $r = \frac{r_{\max} + 2r_{\min}}{2}$; де r_{\max} , r_{\min} – відповідно максимальний і

мінімальний радіуси потоку з еліптичного отвору.

Час існування поверхні при витіканні потоку обмежений проміжком $(3-16) \times 10^{-3}$ с, що обумовлено нестійкістю потоку при більшому часі існування поверхні. Точність вимірювання ПН за цим методом залежить від розмірів еліптичного отвору; чим менший отвір і більша швидкість витікання рідини, тим швидше настає адсорбційна рівновага на поверхні розділу фаз, що утворилась. До того ж результати вимірювання ПН цим методом за допомогою приладів з різними отворами не співпадають, тому вони зазвичай наводяться разом з розмірами використаних отворів [25].

Метод капілярних хвиль і метод осцилюючого потоку застосовуються виключно для вимірювання динамічного ПН, тому не можуть бути застосовані для дослідження рівноважного ПН та ККЗ. Це зумовлено тим, що ПАР не встигають адсорбуватись на поверхні розділу фаз.

Метод максимального тиску в газовій бульбашці базується на вимірюванні максимального тиску P_{\max} в газовій бульбашці, яка утворюється на виході з каліброваного отвору в досліджувану рідину. Вимірний тиск рівний сумі капілярного тиску внаслідок дії сил поверхневого натягу (ΔP) та гідростатичного тиску ($\rho_{\alpha} g h_{\alpha}$): $\Delta P = P_{\max} - \rho_{\alpha} g h_{\alpha}$ [29].

Сагден вивів відношення, що пов'язує глибину занурення капіляра в рідину h із капілярною сталою Лапласа $a = 2\sigma/(\Delta\rho g)$ та формою меніска бульбашки:

$$\frac{r}{X} = \frac{r}{b} + \left(\frac{r}{a}\right)\left(\frac{z_c}{b}\right)\left(\frac{\beta}{2}\right)^{1/2}, \quad (1.10)$$

де $X = a^2/h$, $\beta = 2b^2/a^2$, z_c – висота бульбашки, b – радіус кривизни бульбашки при вершині. Таким чином були протабульовані мінімальні значення X/r в залежності від заданих значень r/a в межах діапазону $0 < r/a \leq 1,5$. Поверхневий натяг визначають за допомогою даної таблиці із подальшою ітераційною процедурою.

Прямий і легший розрахунок ПН, але з дещо меншою точністю, можна зробити за такою залежністю:

$$\gamma = \frac{\Delta P r}{2} \left(1 - \frac{2r\Delta\rho g}{3\Delta P} - \frac{r\Delta\rho g}{6\Delta P^2} \right). \quad (1.11)$$

При $\frac{\Delta\rho r}{\Delta P} < 0,35$ розрахунок за цією формулою забезпечує систематичну похибку не більше 1%.

Метод вимірювання максимального тиску в газовій бульбашці відрізняється простотою апаратурного оформлення і досить високою точністю. Вимірне значення ПН не залежить від крайового кута змочування рідиною матеріалу капіляра та від густини рідини, вимірювання проводяться кожного разу у новій щойно утвореній поверхні, а випаровування з неї виключається. Тому цей метод є одним з найбільш поширених.

Метод максимального тиску в газовій бульбашці дає можливість проводити вимірювання ПН в широкому інтервалі часу утворення поверхні – від декількох десятих секунди до декількох годин. Для великих часових

інтервалів утворення газових бульбашок потрібна стабілізація тиску і температури, при яких проводяться вимірювання.

До недоліків методу слід віднести необхідність врахування при визначенні ПН гідростатичного тиску стовпа рідини в капілярі. Тому необхідно або розміщувати капіляр суворо на поверхні, або вимірювати глибину його занурення. До того ж ще одним недоліком даного методу для визначення концентрації ПАР за значенням ПН є нестійкість поверхні розділу фаз, що не дозволяє повністю адсорбуватися молекулам ПАР під час вимірювання ПН і досягти рівноважного ПН. Також при використанні даного методу відсутня можливість досліджувати ККЗ рідиною матеріалу капіляра.

Основні характеристики та особливості найбільш поширених методів дослідження поверхневих властивостей рідин подано у додатку А [29, 30].

Внаслідок проведеного теоретичного дослідження виявлено, що найбільш придатними методами для дослідження як ПН, так і ККЗ рідин є група методів, оснований на дослідженні форм осесиметричних менісків рідини, зокрема методи висячої та лежачої крапель. Тому дослідженню даних методів варто приділити більше уваги.

1.2 Аналіз сучасних методів і засобів контролю поверхневих властивостей речовин, оснований на дослідженні форм осесиметричних менісків рідини

Значне місце серед сучасних методів вимірювання поверхневих властивостей рідин, як ПН σ , так і ККЗ θ , займають методи дослідження профілів осесиметричного меніска фіксованої форми.

Методи дослідження поверхневих властивостей речовин, оснований на аналізі форм їх поверхонь розділу, широко застосовуються на даний час різними організаціями, також відбувається постійний розвиток та

удосконалення даних методів. Дані методи використовують для визначення поверхневого чи міжфазного натягів, а також крайового кута змочування із форми утвореного меніска досліджуваної рідини. В загальному форма меніска визначена взаємодією сил поверхневого натягу та Земного тяжіння. Коли ці сили у рівновазі, тоді завдяки аналізу форми меніска рідини є можливість визначити поверхневий чи міжфазний натяги [26, 27].

Очевидно, що в ході експерименту меніск повинен знаходитися в стані механічної рівноваги, оскільки лише при цій умові працює формула Лапласа, яка є в основі розрахунків поверхневого натягу. Однак, при наявності механічної рівноваги в системі можуть бути відсутніми термічні і дифузійні рівноваги, які мають значно довший час релаксації, ніж механічна рівновага, що встановлюється практично миттєво. У такому випадку, якщо час спостереження за меніском обирається достатньо малим (наприклад, час фотоекспозиції), форму меніска також можна вважати фіксованою, хоча в такій ситуації при інтерпретації знайдених значень поверхневого натягу їх необхідно «прив'язувати» до тих динамічних умов, в яких проводились вимірювання. Очевидно, що подібні проблеми знімаються, коли задачею методів дослідження профілів менісків осесиметричної форми є визначення рівноважного поверхневого натягу. У таких випадках вимірювання проводяться після того, як мине досить багато часу, коли форма профілю меніска стає незмінною [26, 27].

Найбільш ранні праці в аналізі осесиметричних профілів менісків були Бешфорта і Адамса. Вони узагальнили профілі лежачих крапель для різних значень поверхневого натягу і радіусу кривизни при вершині краплі. Визначення поверхневого натягу і крайового кута змочування реальної краплі здійснювалося шляхом інтерполяції табличних профілів. Хартланд та Хартлі також зібрали численні рішення для визначення поверхневого натягу осесиметричних меж розділу рідина-рідина різної форми. Для цього була використана комп'ютерна програма, що інтегрувала рівняння Лапласа

відповідного вигляду і ці результати були представлені у вигляді таблиць. Основним недоліком цих методів є спосіб отримання даних. Опис поверхні краплі здійснюється шляхом вимірювання координат декількох заданих точок. Ці точки мають вирішальне значення, оскільки вони відповідають таким особливостям, як точки криволінійної прямої контакту двох фаз і повинні визначатися із високою точністю. Крім того, для визначення ККЗ точка дотику із твердою поверхнею, тобто точка трифазного контакту, повинні бути чітко встановлена. Однак отримати ці дані є не легкою задачею. Також використання даних таблиць є обмеженим лише для крапель певного розміру і деякого діапазону форм [41].

Мейз та Барнет [42] розробили більш придатну схему для визначення міжфазного натягу від форми лежачої краплі. Вони використовували чисельну нелінійну регресійну процедуру, в якій форма краплі розраховується відповідно до деякого ряду довільно вибраних і вимірних точок профілю краплі. Іншими словами, вимірня форма краплі (половина меридіанної секції) описується набором координат точок, але при цьому не надається особливого значення жодній із точок. Відповідно до порядку розрахунку виникає необхідність в обґрунтованій попередній оцінці форми краплі та її розміру, в іншому випадку розрахована теоретична крива не буде відповідати експериментально вимірній. Попередні оцінювання отримуються за допомогою значень таблиць Бешфорта і Адамса. Незважаючи на прогрес в області стратегії, є декілька недоліків в цьому алгоритмі. Функція відхилення обчислюється шляхом сумування квадратів горизонтальних відстаней між експериментально вимірними точками і теоретично розрахованої кривої. Таке обчислення не завжди може бути виправдане, особливо для лежачих крапель, форма яких зазнає значних змін під впливом сили земного тяжіння. Наприклад, великі краплі із низьким поверхневим натягом, як правило, мають тенденцію до вирівнювання (приплюснення) в області вершини. Таким чином, будь-які експериментальні

точки, які знаходяться поруч з вершиною, можуть бути причиною значної похибки, навіть якщо вони знаходяться дуже близько до найбільш точної апроксимаційної кривої і призвести до значних відхилень у розв'язку. Крім того, точне визначення вершини краплі має першочергове значення, оскільки координати вершини краплі є початковими даними для розрахункових кривих Лапласа.

Ротенберг із співавт. [41] розробили методику, що називається «Аналіз краплі осесиметричної форми – Профіль» (англ. Axisymmetric Drop Shape Analysis-Profile – ADSA-P), яка досконаліша від вказаних вище методів і не має попередніх недоліків. ADSA-P апроксимує експериментально вимірний профіль краплі до кривої Лапласа. У такому випадку цільова функція описує відхилення експериментального профілю від теоретичного профілю як суму квадратів нормальних відстаней між експериментальними точками та точками розрахункової кривої. Ця функція мінімізується за допомогою нелінійної регресійної процедури і у випадку лежачої краплі підбирає значення поверхневого натягу і ККЗ. Розташування вершини краплі вважається невідомою і початок координат розглядаються як незалежні змінні цільової функції. Таким чином, форма краплі може бути визначена із будь-якої зручної системи відліку і будь-яка вимірjana точка на поверхні є не менш важливою. Для визначення поверхневого натягу конкретні значення радіуса кривизни при вершині або координати вершини не є необхідністю. Програма вимагає в якості вхідних даних декілька точок координата уздовж профілю краплі, значення різниці густини вздовж межі розділу фаз, величину місцевого прискорення вільного падіння, а також відстань між основою краплі і горизонтальною віссю координат. Початкові припущення про місцезнаходження вершини і радіуса кривизни при вершині не потрібно. У результаті програма ADSA-P дає не тільки значення поверхневого натягу і крайового кута, але і об'єм, площу поверхні, радіус кривизни і контактний радіус краплі. По суті, ADSA-P використовує

чисельну процедуру, яка об'єднує обидва методи лежачої і висячої крапель. Відсутня необхідність у будь-яких таблицях, а також відсутнє обмеження у розмірі краплі на придатність методу.

Ченг із співавт. автоматизував методіку за допомогою цифрових отримання і аналізу зображень. Зображення лежачої або висячої краплі отримується за допомогою відеокамери, підключеної до комп'ютера. За допомогою програмного забезпечення для аналізу зображення автоматично отримують кілька сотень точок координат профілю краплі, які в свою чергу аналізуються програмою ADSA-P для обчислення поверхневого натягу.

Пізніше методика ADSA-P була переписана із впровадженням більш ефективних, точних і стабільних чисельних методів для усунення проблеми збіжності оригінальної програми, що виникають у краплях досить деформованої форми при дуже низьких значеннях поверхневого натягу. Крім того, були введені два додаткові параметри оптимізації: кут вертикального зсуву камери і співвідношення сторін відео-зображень. З урахуванням цих змін, точність і діапазон застосовності ADSA-P були додатково покращені.

Проте у більшості методів виникає проблема при визначенні ККЗ для плоских лежачих крапель із дуже низькими кутами контакту, скажімо, нижче 20° . При таких обставинах точність методіки ADSA-P також зменшується, оскільки досить важко отримати точні координати точок по краю профілю краплі. У таких ситуаціях більш успішним є спостереження краплі зверху і визначення ККЗ із діаметра контакту краплі із твердою поверхнею. Спочатку Бікерман запропонував розраховувати ККЗ за допомогою контактного діаметру і об'єму лежачої краплі, нехтуючи при цьому впливами гравітації та припускаючи, що краплі є частинами сфери. Очевидно, що такий підхід можна застосовувати лише для крапель невеликого розміру і (або) для рідин із досить великим поверхневим натягом. Модифікована версія ADSA, що називається «Аналіз краплі осесиметричної форми – контактний діаметр» (ADSA-CD), була

розроблена Ротенбергом, а пізніше здійснена Скіннером, які не ігнорували впливом гравітації. Методика ADSA-CD вимагає задання значень діаметра контакту, об'єму краплі і поверхневого натягу рідини, різницю густин розділу фаз рідина-рідина і прискорення вільного падіння як вхідні дані для розрахунку ККЗ за допомогою чисельного інтегрування рівняння капілярності Лапласа.

Було обґрунтовано, що метод аналізу форми краплі із використанням вигляду зверху є більш корисний для дещо неоднорідних крапель, які часто зустрічаються на грубих і гетерогенних поверхнях. У цих випадках усереднення значень діаметра контакту призводить до знаходження середнього значення ККЗ. Застосування методики ADSA-CD для усереднення відхилень лінії контакту трьох фаз (яку видно із зображення краплі зверху) виявилось більш пріоритетним і кращим у застосуванні, ніж методика ADSA-P, її можна застосовувати також і для великих кутів контакту. На жаль, у випадку ККЗ, значення яких є більше 90° , відсутня видимість зверху трифазної лінії. Для таких випадків вже інша версія методики ADSA була розроблена Моєм із співавт. і називається «Аналіз краплі осесиметричної форми – Максимальний діаметр» (ADSA-MD). ADSA-MD схожий на ADSA-CD, тим не менше, для розрахунку кута контакту даний метод полягає у вимірюванні максимального поперечного діаметра краплі. Методики ADSA-CD та ADSA-MD були об'єднані в одну програму, що має назву «Аналіз краплі осесиметричної форми – Діаметр» (ADSA-D).

Усі ці методи основані на дослідженні форми згорнутих менісків – лежачої, висячої чи обертової крапель і набули на даний час найбільшого поширення. Перевагами таких методів є відносна простота використання у лабораторних умовах, необхідність малої кількості досліджуваної рідини. Проте є і недоліки при вимірюванні поверхневого натягу: невеликі проміжки часу для досліджень (у зв'язку із здатністю більшості рідин швидко випаровуватись), труднощі у формуванні крапель (зокрема висячих) із в'язких рідин. Ці недоліки

можна усунути при дослідженнях поверхневих властивостей рідин за допомогою аналізу форми розгорнутого меніска.

Розгорнутий меніск легко отримати, розмістивши в широку посудину з досліджуваною рідиною вертикально орієнтоване тверде тіло.

Поверхня розгорнутого меніска, на відміну від згорнутих, не перетинає осі обертання. Крім того розгорнуті меніски існують тільки при контакті із протяжною частиною фази α , що утворює меніск, і поверхня якої горизонтальна (поверхня меніска асимптотично переходить у цю горизонтальну поверхню) [26].

В процесі витягування із рідини твердого тіла сферичної форми його положення відносно рідини можна охарактеризувати вертикальною відстанню від центра кулі до горизонтальні рідини, при цьому вважаючи, що ця відстань є від'ємною, коли центр кулі розміщений нижче поверхні рідини і додатною у випадку, коли центр кулі розміщений вище поверхні рідини [26]. Лінія трифазного контакту переміщується вздовж бічної поверхні кулі, при цьому ККЗ залишається постійним, а радіус контактної лінії, висота підняття меніска та кут нахилу дотичної до профілю меніска в точці трифазного контакту не є постійними величинами для однієї і тієї ж рідини, а залежать від глибини занурення кулі.

Обернений вершиною вниз конус – ще одне тіло правильної форми, навколо бічної стінки якого при дотиканні із поверхнею рідини утворюється розгорнутий меніск. Положення конуса відносно рідини у такому випадку характеризується вертикальною відстанню між горизонтальною поверхнею рідини і вершиною конуса, що вважається від'ємною у випадку, коли вершина конуса розміщена нижче горизонтальної поверхні і додатною, коли вершина – над горизонтальною поверхнею рідини. Як і у випадку із кулею, лінія трифазного контакту переміщується вздовж бічної поверхні конуса і при сталому значенні ККЗ змінюється радіус лінії трифазного контакту.

Перевагою дослідження розгорнутого меніска, утвореного навколо твердого тіла сферичної форми є відсутність необхідності встановлення кулі строго вертикально. Проте суттєвим недоліком методів витягування кулі та конуса є необхідність вимірювання радіуса замкненої лінії трифазного контакту, що змінюється в залежності від глибини занурення твердого тіла, а також складність виготовлення дослідних взірців твердого тіла. Тому запропоновано досліджувати профіль розгорнутого меніска, утвореного навколо бічної поверхні тонкого циліндра – стрижня.

1.3 Аналіз факторів впливу на поверхневі властивості на межах розділу фаз та існуючого методу розгорнутого меніска

Профіль розгорнутого меніска, утвореного навколо циліндричної поверхні зануреного у рідину стрижня, схематично зображений на рис. 1.1. Для його опису зручно початок координат ($z=0$) розмістити на рівень горизонтальної поверхні рідкої фази, а напрям осі z вибрати в глибину меніска. Крім того напрям зміни довжини дуги s і кута нахилу дотичної в точці профілю φ виберемо таким чином, щоб при $z \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, $s \rightarrow \infty$, а $\varphi \rightarrow 0$ (рис. 1.1) [26].

Баланс між силою поверхневого натягу та зовнішніми силами, такими як гравітація, для викривленої поверхні математично відображений у рівнянні капілярності Лапласа, що описує умову механічної рівноваги для двох гомогенних флюїдів, розділених межею розділу фаз. Рівняння, що встановлює залежність між різницею тисків через криволінійну межу розділу фаз, поверхневим натягом та кривизною меніска, є таким:

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P, \quad (1.12)$$

де R_1 та R_2 – радіуси головних кривизн поверхні меніска, ΔP – різниця тисків через криволінійну межу розділу фаз, σ – поверхневий натяг.

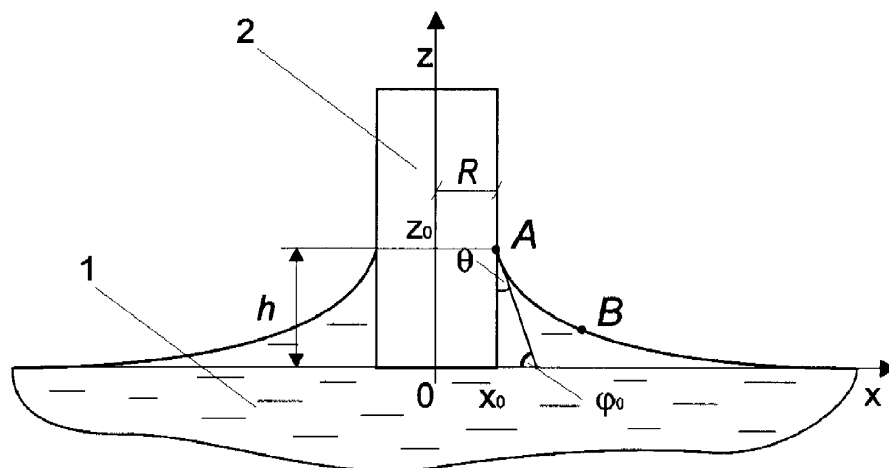


Рис. 1.1 Профіль розгорнутого меніска з лінією трифазного контакту на боковій поверхні циліндра

При відсутності будь-яких зовнішніх сил, крім сили Земного тяжіння, різницю тисків можна описати як гідростатичний тиск:

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho g h, \quad (1.13)$$

де ΔP_0 – різниця тисків в основі меніска, $\Delta \rho$ – різниця густин контактуючих фаз, g – прискорення вільного падіння, h – висота підняття меніска. Таким чином, при заданому значенні σ визначення форми меніска є нескладною задачею (визначення кривизн $\frac{1}{R_1}, \frac{1}{R_2}$). Проте зворотна задача, визначення ПН σ

із форми меніска, є в принципі можливим, але важким для втілення завданням.

Враховуючи, що в основі розгорнутого меніска на рівні $z = 0$ різниця тисків $\Delta P_0 = 0$, формула Лапласа матиме вигляд:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = - \left[\frac{\Delta \rho g}{\sigma} \right] z, \quad (1.14)$$

де коефіцієнт біля z в правій частині рівняння є капілярною сталою і визначається таким чином:

$$a^2 = \frac{\sigma}{\Delta\rho g}. \quad (1.15)$$

Відомо, що для поверхні, утвореної завдяки обертанню деякої кривої навколо осі, меридіальну кривизну $1/R_1$ визначають таким чином (рис. 1.2):

$$1/R_1 = d\varphi/ds. \quad (1.16)$$

Для циліндричної кривизни $1/R_2$ характерне таке співвідношення:

$$1/R_2 = \sin\varphi/x. \quad (1.17)$$

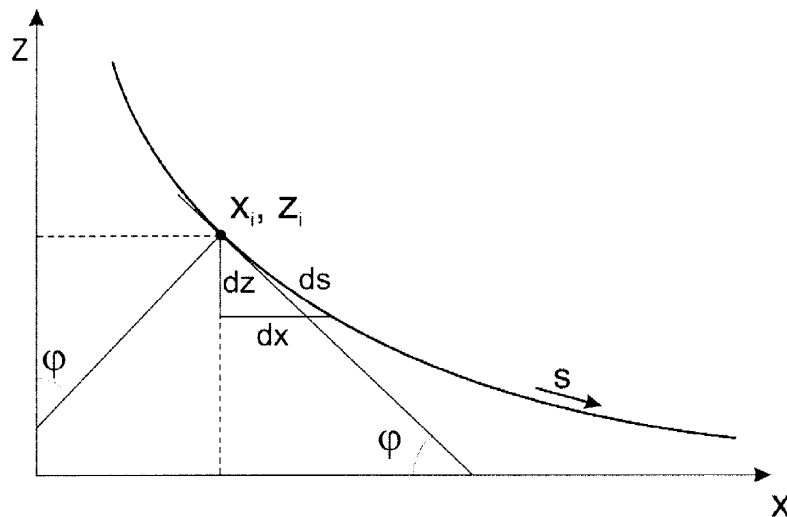


Рис. 1.2 Частина профілю розгорнутого меніска та основні параметри, що його характеризують

Отже із врахуванням (1.14)–(1.17), а також геометричних властивостей криволінійної поверхні розгорнутого меніска, основними диференціальними рівняннями, що описують кривизну поверхні розгорнутого меніска, є такі:

$$d\varphi/ds + \sin\varphi/x = -z/a^2, \quad (1.18)$$

$$d \sin\varphi/dx + \sin\varphi/x = -z/a^2, \quad (1.19)$$

$$d \cos \varphi / d z + \sin \varphi / x = -z / a^2 . \quad (1.20)$$

Дані диференціальні рівняння (1.18) ÷ (1.20) не вирішуються аналітичним шляхом, але мають часткові інтеграли із врахуванням початкових та кінцевих умов.

Частковим випадком розгорнутого меніска є циліндричний меніск, утворений вздовж бічної поверхні зануреної в рідину пластини. Для таких менісків характерна нульова циліндрична кривизна [26]:

$$1/R_2 = \sin \varphi / x = 0 . \quad (1.21)$$

Профіль даного меніска у січenni, перпендикулярному до довшої бічної поверхні пластини, мають характерний вигляд розгорнутого меніска (рис. 1.1).

Основні рівняння для циліндричних розгорнутих менісків на основі (1.18) – (1.20) мають вигляд:

$$d\varphi / d s = -z / a^2 , \quad (1.22)$$

$$d \sin \varphi / d x = -z / a^2 , \quad (1.23)$$

$$d \cos \varphi / d z = -z / a^2 . \quad (1.24)$$

Розв'язком даної системи диференціальних рівнянь є аналітичний вираз, що містить елементарні функції. Результатом інтегрування (1.24) із врахуванням умови $\varphi = 0$ при $z = 0$ є:

$$\cos \varphi = 1 - 0,5(z/a)^2 \quad \text{або} \quad z = 2a \sin(\varphi/2). \quad (1.25)$$

Підставляючи (1.25) в (1.22) і (1.23) із подальшим інтегруванням отримано залежність s та x від φ :

$$s = a \ln \operatorname{ctg}(\varphi/4) + C, \quad (1.26)$$

$$x = a [\ln \operatorname{ctg}(\varphi/4) - 2 \cos(\varphi/2)] + C, \quad (1.27)$$

а підстановка (1.25) у (1.27) дає залежність x від z :

$$x = a \left[\ln \left\{ \left(2 + \sqrt{4 - (z/a)^2} \right) / (za) \right\} - \sqrt{4 - (z/a)^2} \right] + C, \quad (1.28)$$

де C – константа інтегрування.

Із виразів (1.27) та (1.28) видно, що сімейство профілів циліндричних розгорнутих менісків є сукупність профілів однієї форми, зсунутих по осі x .

Хоча для опису профілю циліндричного меніска використовують аналітичну залежність x від z , що спрощує процедуру побудови теоретичного меніска, але при цьому отримання чіткого зображення експериментального циліндричного меніска є складною задачею. При дослідженні циліндричного меніска, що розміщений вздовж довшої бічної сторони пластини, виникають труднощі із фокусуванням камери на профілю меніска. Експериментально було досліджено, що отримане цифрове зображення меніска досліджуваної рідини є розмитим внаслідок деякої протяжності меніска вздовж бічної сторони пластини.

Для досить тонких циліндрів, що мають безрозмірний радіус, який розраховується із умови:

$$r\sqrt{c} \geq \cos\theta \quad (1.29)$$

(для води, наприклад, при повному змочуванні циліндра, тобто при $\theta=0$, дана умова матиме вигляд $r \geq 0,27$ см) Дерягіним було отримано співвідношення, що пов'язує капілярну сталу c , ККЗ θ , радіус циліндра $r = x_0$ і висоту лінії трифазного контакту z_0 над горизонтальною поверхнею рідини [26]:

$$z_0 = r \cos\theta \left\{ \ln 4 - E - \ln \left[r\sqrt{c} (1 + \sin\theta) \right] \right\}, \quad (1.30)$$

де E – константа Ейлера.

Для найбільш розповсюдженого випадку $\theta = 0$ із (1.30) впливає проста формула для розрахунку σ :

$$\sigma = 0,198 \Delta \rho g \left[r \exp(z_0/r) \right]^2. \quad (1.31)$$

Проте при малих радіусах циліндра висота підняття меніска z_0 також є малою внаслідок їх взаємозв'язку (1.30). Так, для води у випадку повного змочування циліндра, радіусом $r = 0,1 \cos \theta / \sqrt{c} \approx 0,027$ см висота z_0 згідно (1.30) складе всього 0,084 см. Виходячи з цього, використання вузьких циліндрів у методі розгорнутого меніска, хоча і дозволяє застосовувати для розрахунку ПН σ простий аналітичний вираз, збільшує відхилення у вимірюваних величинах (особливо у вимірюваній під час досліду висоті z_0). Отже, звідси впливає, що у методі розгорнутого меніска доцільно використовувати досить грубі циліндри, але у такому випадку для визначення ПН σ уже повинна вирішуватися загальна задача, сформульована рівняннями (1.18) ÷ (1.20). Дана проблема була детально розглянута Хантадзе і співав., які розробили кілька варіантів методу [48].

У одному із варіантів було запропоновано для випадку повного змочування ($\theta=0$) рідиною циліндра із трифазною лінією контакту на його бічній поверхні вимірювати поряд із діаметром циліндра $2r = 2x_0$ діаметр профілю $2x_m$ на висоті mr , де m може мати значення 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4 і 0,5. Потрібне значення r обирається таким чином, щоб добуток mr складав приблизно половину висоти меніска. Виміряні значення r та x_m при значенні θ рівному 0 ($\varphi_0 = \pi/2$) створюють дві додаткові умови, що необхідні для вирішення наведеної вище задачі знаходження поверхневого натягу:

$$\varphi|_{x=r} = \pi/2, \quad z|_{x=x_m} = mr. \quad (1.32)$$

У випадку неповного змочування циліндра рідиною ($0 < \theta < \pi/2$) був запропонований інший варіант, що оснований на аналізі профілю розгорнутого

меніска із «шийкою». Очевидно, що меніск такої форми утворюється, коли лінія трифазного контакту проходить по нижньому краю циліндра. Вимірювані величини у такому варіанті методу – діаметр «шийки» $2x_n$ та діаметр $2x_{(m)}$, що визначається на висоті mx_n . У такому випадку умови, що характеризують такий варіант, записують у такому ж вигляді, що і (1.32), але із заміною r на x_n . Подібність розглянутих варіантів дозволяє для розрахунку σ використати єдину табличну залежність: $x_{(m)}/mr$ від $r\sqrt{c}$ при $(\theta=0)$ або $x_{(m)}/mx_n$ від $x_n\sqrt{c}$.

На думку авторів даних праць, у розглянутих варіантах при вимірюванні лінійних параметрів із точністю ± 2 мкм похибка у визначенні σ може скласти 0,2%.

Ще один із варіантів методу розгорнутого меніска, основні риси якого взяті із праці методу лежачої краплі, придатний як для використання меніска із «шийкою», так і у випадку знаходження трифазної лінії на боковій поверхні циліндра, коли $0 < \theta < \pi/4$ [48]. Вимірюваними величинами є вертикальні відрізки $H_{\pi/6}$ та $H_{\pi/4}$ між горизонтальним рівнем рідини та точками перетину осі z і дотичних до профілю меніска, що проведені під кутами відповідно $\pi/6$ і $\pi/4$ до осі абсцис. Як і у другому варіанті знання діаметра циліндра тут не є необхідністю. Крайові умови, що характеризують даний варіант мають вигляд

$$(x+z)|_{\varphi=\pi/4} = H_{\pi/4}, \quad (x/\sqrt{3}+z)|_{\varphi=\pi/6} = H_{\pi/6} \quad (1.33)$$

Для безпосереднього розрахунку поверхневого натягу була табульована залежність $1/c H_{\pi/4}^2$ від співвідношення згадуваних відрізків $H_{\pi/6}/H_{\pi/4}$. Значення поверхневого натягу розраховують, використовуючи табличні дані залежності $\sigma = f(H_{\pi/6}/H_{\pi/4})$. Недоліком даного методу є необхідність проведення даних дотичних до профілю меніска із заданими кутами, що є складною процедурою, а також низька точність визначення поверхневого натягу σ за табличними

даними, причому даний метод може бути використаний при малих значеннях крайових кутів змочування θ від 0° до 15° .

Однією із найостанніших публікацій в напрямку дослідження розгорнутого меніска є патент України «Спосіб визначення параметрів капілярних сил на межі поділу фаз» (Луданов К.І.) [49]. Дана робота включає вимірювання висоти h підняття крайки меніска рідини на циліндричній поверхні вертикальної нитки радіусом R з досліджуваного матеріалу, одночасне вимірювання ваги меніска ΔW , який висить на нитці, а величини параметрів капілярних сил θ , a визначають за відповідними формулами, при цьому крайовий кут змочування θ розраховують методом послідовних наближень із функції $\theta_{i+1} = f(\theta_i, h/R, \Delta W)$, а капілярну сталу a визначають після розрахунку θ . Однак визначити точні координати точки трифазного контакту на боковій поверхні циліндра по оптичному зображенню профілю меніска досить складно. Особливо, коли забезпечують повне змочування рідиною зануреного стрижня, тобто ККЗ близький до 0. Також прецизійне вимірювання ваги меніска, що висить на нитці, вимагає значних економічних витрат.

У [50] розглянуто математичне моделювання профілю розгорнутого меніска. Автором пропонується здійснювати чисельне інтегрування диференціальних рівнянь (1.18) – (1.20), починаючи із горизонтальної поверхні рідини. При цьому початкову координату x_0 пропонується підбирати із врахуванням табличних даних, а початкова координата $z_0 = 0$. При різних значеннях капілярної сталої «шийка» розгорнутого меніска є різного діаметру і з'являється додаткова процедура підбору координат початкової точки інтегрування з метою побудови теоретичного контуру, подібного до експериментального.

Обґрунтування і вибір напрямку дослідження

Для усунення розглянутих вище недоліків існуючих методів, необхідно розробити метод визначення ПН рідин і розчинів ПАР, який буде мати високу достовірність вимірних даних і довгий час існування поверхні розділу фаз рідина – газ, не вимагатиме використання таблиць або апроксимаційних залежностей для розрахунку ПН, не вимагатиме вимірювання ваги меніска, чи сили, що діє на стержень, дозволить визначати ПН в'язких рідин та прилад, що реалізує запропонований метод. Також розроблюваний прилад і програмне забезпечення до нього повинні бути простими у використанні. Виходячи з вищесказаного, задачі дисертаційної роботи є наступні:

- 1) розробити і дослідити модель розгорнутого меніска, виявити особливості меніска такого типу;
- 2) розробити удосконалений метод розгорнутого меніска для контролю ПН та ККЗ розчинів ПАР із покроковою методикою визначення координат точок контуру меніска;
- 3) розробити та виготовити прилад для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска та розробити методику роботи з цим приладом;
- 4) здійснити метрологічний аналіз розроблених удосконалених методу і приладу для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска та оцінити вірогідність контролю розробленим приладом;
- 5) провести лабораторні випробування розробленого приладу для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска.

РОЗДІЛ 2

РОЗРОБЛЕННЯ УДОСКОНАЛЕНОГО МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДИН НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ ПРОФІЛЯ РОЗГОРНУТОГО МЕНІСКА БІЛЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО ЦИЛІНДРИЧНОГО СТРИЖНЯ

2.1 Удосконалений метод визначення поверхневих властивостей на межі розділу рідина – повітря – тверде тіло на основі аналізу профілю розгорнутого меніска

Суть удосконаленого методу полягає у наступному. Отримавши експериментально реальний повний чи частину профілю розгорнутого меніска, розраховують такий теоретичний контур цього меніска, який би із найменшим відхиленням відрізнявся від експериментального. В цьому випадку вважають, що фізико-хімічні параметри теоретично розрахованої межі розділу фаз (різниця густин контактуючих фаз, поверхневий натяг), які визначають капілярну сталу досліджуваної рідини на межі розділу із газовим середовищем, відповідають цим же параметрам експериментальної межі розділу фаз. Тоді, з урахуванням різниці густин контактуючих фаз і прискорення вільного падіння отримують значення ПН.

Визначення ПН σ рідин за допомогою такої методики передбачає такі основні процедури:

- отримання в оцифрованому вигляді множини координат точок профілю розгорнутого меніска, на межі розділу фаз;
- розрахунок множини теоретичних контурів профілів на основі диференціальних рівнянь, що описують профілі з урахуванням відомих фізико-хімічних та інших параметрів, що впливають на форми цих профілів;

– розроблення критерію подібності теоретичного і експериментального профілів контурів розгорнутого меніска;

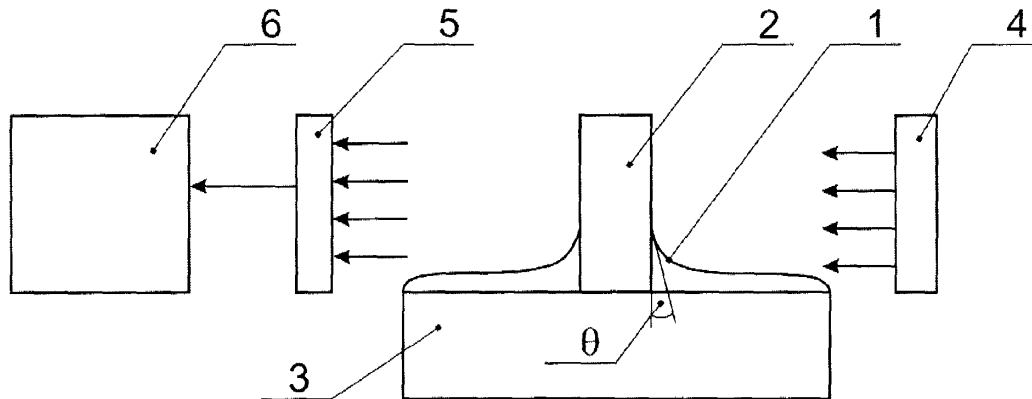
– вибір із множини отриманих теоретичних профілів такого, який найменше буде відрізнятися від експериментального згідно критерію подібності;

– оцінка точності визначення ПН σ на основі порівняння параметрів експериментального і теоретичного профілів контурів з урахуванням вибраного критерію подібності;

– додатковий розрахунок теоретичних контурів профілів меніска з метою досягнення заданої точності отриманого результату.

Загальний алгоритм удосконаленого методу розгорнутого меніска для дослідження поверхневих властивостей рідин зображено у додатку Б.

Функціональна схема пристрою, що реалізує вказаний спосіб визначення ПН σ методом розгорнутого меніска, зображена на рис. 2.1.



1 – розгорнутий меніск досліджуваної рідини; 2 – циліндр, занурений у рідину;
3 – посудина із досліджуваною рідиною; 4 – джерело паралельного світла; 5 – пристрій прийому і передачі зображення; 6 – блок обробки інформації; θ – крайовий кут змочування досліджуваною рідиною матеріалу поверхні циліндра

Рис. 2.1 Функціональна схема пристрою для дослідження ПН рідин методом розгорнутого меніска

Для отримання чіткого зображення розгорнутого меніска світло із джерела паралельного світла 4 направляють на циліндричний стержень 2, занурений у посудину із досліджуваною рідиною 3, та розгорнутий меніск 1, утворений навколо циліндра. Далі пристрій прийому-передачі зображення 5, що містить в собі світлочутливу матрицю, передає сигнал у блок обробки інформації 6 (наприклад, персональний комп'ютер), після виконання певних операцій в якому отримують шукане значення ПН.

Виходячи із наведеного вище для практичної реалізації запропонованого методу і отримання конструктивних і метрологічних рекомендацій необхідно здійснити теоретичні дослідження щодо:

- особливостей зміни параметрів розгорнутого меніска в залежності від початкових умов: першої точки чисельного інтегрування, капілярної сталої, радіуса зануреного циліндра, ККЗ тощо;

- впливу розмірів посудини та змочуваності її стінок досліджуваною рідиною на форму розгорнутого меніска.

Також необхідно розробити методику порівняння теоретичного контуру із експериментальним і критерій вибору теоретичного контуру подібного до експериментального.

2.2 Математичне моделювання профілю розгорнутого меніска

Диференційні рівняння (1.18) ÷ (1.20) можна записати таким чином:

$$\begin{cases} dx/d\varphi = -\cos\varphi / (z/a^2 + \sin\varphi/x), \\ dz/d\varphi = \sin\varphi / (z/a^2 + \sin\varphi/x). \end{cases} \quad (2.1)$$

Системи диференційних рівнянь (1.18) – (2.1) є математичною моделлю розгорнутого меніска, утвореного навколо циліндра, зануреного у досліджувану

рідину. Дані диференційні рівняння не вирішуються аналітичним шляхом, але мають часткові інтеграли із врахуванням початкових умов.

Для моделювання розгорнутого меніска як початкові умови задають координати т. A , що є точкою трифазного контакту (рис. 1.1), а саме $z_0 = h$ – висота підняття меніска, $x_0 = R$ – радіус циліндра, $\varphi_0 = 90^\circ - \theta$ – кут між дотичною до профілю меніска в т. трифазного контакту та горизонтальною віссю координат.

Таким чином початкові умови для початку процесу інтегрування системи (2.1) з метою математичного моделювання розгорнутого меніска мають вигляд:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 \dots 0 \text{ із кроком } -h_\varphi; \\ x_0 &= R; \quad z_0 = h; \\ a^2 &= \sigma / \Delta \rho g. \end{aligned} \quad (2.2)$$

За допомогою чисельного інтегрування цих диференційних рівнянь отримують множину теоретичних контурів, в залежності від початкових умов [51].

Для розв'язування такої системи диференційних рівнянь використовують методи Рунге-Кутта різних порядків. Згідно [52] методи нижчих порядків вимагають меншу кількість обчислень функції, які необхідно здійснити для знаходження наступного значення функції, що збільшує швидкість обчислень, але при цьому мають меншу точність обчислення функції. Даний метод є однокроковим методом, тобто для знаходження наступної точки інтегрування необхідно знати лише значення попередньої точки. Таким чином інтегрування починають із задання початкових умов – точки початку інтегрування.

Для чисельного інтегрування системи диференційних рівнянь найчастіше використовують метод Рунге-Кутта четвертого порядку [51 - 54], при цьому для метода Рунге-Кута четвертого порядку локальна похибка обмеження має порядок $O(h^5)$, а його глобальна похибка має порядок $O(h^4)$.

У даній роботі пропонується використовувати удосконалений метод Рунге-Кутта – метод Дорманда-Принца [55], що реалізує так званий «метод адаптивного кроку» – процедура, яка визначає, чи правильна довжина кроку використовується. На кожному кроці інтегрування отримують два різні значення, як порівнюють між собою. Якщо ці два значення більші заданої точності, величина кроку зменшується, у випадку, коли ці значення менші заданої точності із більшою, ніж потрібно, кількістю значущих цифр – величина кроку збільшується. Таким чином оптимізується довжина кроку.

На k -му кроці інтегрування методом Дорманда-Принца відбуваються такі обчислення, враховуючи, що відомо $y' = f(t, y)$ [55]:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= hf(t_k, y_k); \\
 k_2 &= hf\left(t_k + \frac{1}{5}h, y_k + \frac{1}{5}k_1\right); \\
 k_3 &= hf\left(t_k + \frac{3}{10}h, y_k + \frac{3}{40}k_1 + \frac{9}{40}k_2\right); \\
 k_4 &= hf\left(t_k + \frac{4}{5}h, y_k + \frac{44}{45}k_1 - \frac{56}{15}k_2 + \frac{32}{9}k_3\right); \\
 k_5 &= hf\left(t_k + \frac{8}{9}h, y_k + \frac{19372}{6561}k_1 - \frac{25360}{2187}k_2 + \frac{64448}{6561}k_3 - \frac{212}{729}k_4\right); \\
 k_6 &= hf\left(t_k + h, y_k + \frac{9017}{3168}k_1 - \frac{355}{33}k_2 - \frac{46732}{5247}k_3 + \frac{49}{176}k_4 - \frac{5103}{18656}k_5\right); \\
 k_7 &= hf\left(t_k + h, y_k + \frac{35}{384}k_1 + \frac{500}{1113}k_3 + \frac{125}{192}k_4 - \frac{2187}{6784}k_5 + \frac{11}{84}k_6\right),
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

де h – довжина кроку інтегрування, t_k – аргумент функції y_k на k -ому кроці інтегрування, $k_1 \dots k_7$ – коефіцієнти, необхідні для розрахунку наступної точки інтегрування.

Далі розраховують точку на $k+1$ кроці методом Рунге-Кутта 4-го порядку:

$$y_{k+1} = y_k + \frac{35}{384}k_1 + \frac{500}{1113}k_3 + \frac{125}{192}k_4 - \frac{2187}{6784}k_5 + \frac{11}{84}k_6 \quad (2.4)$$

і точку на $k+1$ кроці методом Рунге-Кутта 5-го порядку:

$$z_{k+1} = y_k + \frac{5179}{57600}k_1 + \frac{7571}{16695}k_3 + \frac{393}{640}k_4 - \frac{92067}{339200}k_5 + \frac{22}{525}k_6 + \frac{1}{40}k_7, \quad (2.5)$$

де y_{k+1} – розраховане значення методом Рунге-Кутта 4-го порядку на $k+1$ кроці інтегрування, z_{k+1} – розраховане значення методом Рунге-Кутта 5-го порядку на $k+1$ кроці інтегрування.

Похибку на $k+1$ кроці інтегрування розраховують як абсолютне значення різниці $E_{k+1} = |z_{k+1} - y_{k+1}|$. Далі порівнюють із заданою точністю (по замовчанню відносна похибка $\varepsilon_{rel} = 10^{-3}$, абсолютна похибка $\varepsilon_{tol} = 10^{-6}$) і коригуванням кроку інтегрування добиваються виконання умови $\varepsilon_{n+1} \leq \max(\varepsilon_{rel} \cdot y_k, \varepsilon_{tol})$. Корекція на кожному кроці відбувається таким чином [55]:

$$h_{opt} = \left(\frac{\varepsilon h}{2|z_{k+1} - y_{k+1}|} \right)^{1/5} h, \quad (2.6)$$

де ε – наперед задана точність інтегрування, h – поточний крок інтегрування, h_{opt} – оптимальний крок для знаходження наступної точки.

Проте при підвищенні абсолютної і/або відносної похибки в разі затрачається значно більше машинного часу на розв'язок поставленої задачі. Тому пропонується для підвищення точності обчислення функції, а також для знаходження оптимальної кількості кроків інтегрування, використовувати метод корекції на кроці, який полягає в тому, що розраховують значення функції з

поточним i в два рази меншим кроком інтегрування. Оцінюють локальну похибку на кроці [51 - 53] за виразом:

$$E_{Ti} = \frac{16}{15} \left(y_{i(h/2)} - y_{i(h)} \right), \quad (2.7)$$

де $y_{i(h)}$, $y_{i(h/2)}$ – отримані значення функції з поточним i в два рази меншим кроком інтегрування. У випадку, коли похибка перевищує певне задане значення, крок інтегрування зменшують і обчислення функції повторюють. Використання такої методики дозволяє підвищити точність обчислення функції і підібрати необхідну кількість кроків інтегрування, хоча й збільшує об'єм розрахунків.

У (2.2) важливе значення має вибір кроку інтегрування h_ϕ , оскільки це впливає на методичну невідповідність запропонованого методу. При розв'язуванні системи рівнянь (2.1) з постійним кроком інтегрування необхідно правильно вибрати значення кроку інтегрування, який встановлюють експериментально. Для цього розраховують для деякого діапазону значень h_ϕ локальну похибку на кроці за допомогою (2.7) і вибирають із даного діапазону те значення h_ϕ , при якому E_{Ti} є мінімальним. В загальному, більші значення кроку інтегрування збільшують швидкість обчислення контуру меніска, але зменшують точність, менші значення кроку інтегрування — навпаки, хоча при дуже малих значеннях h_ϕ зростає вплив похибки заокруглення на процес інтегрування. В методі з корекцією на кроці крок інтегрування змінюється таким чином, щоб отримати необхідне значення похибки обмеження.

З метою оптимального підбору кількості кроків інтегрування для змодельованого теоретичного контуру були розраховані похибки обмеження згідно (2.7) $E_{x(h)}$ (для координати x) та $E_{z(h)}$ (для координати z) при різній кількості кроків інтегрування (рис. 2.2).

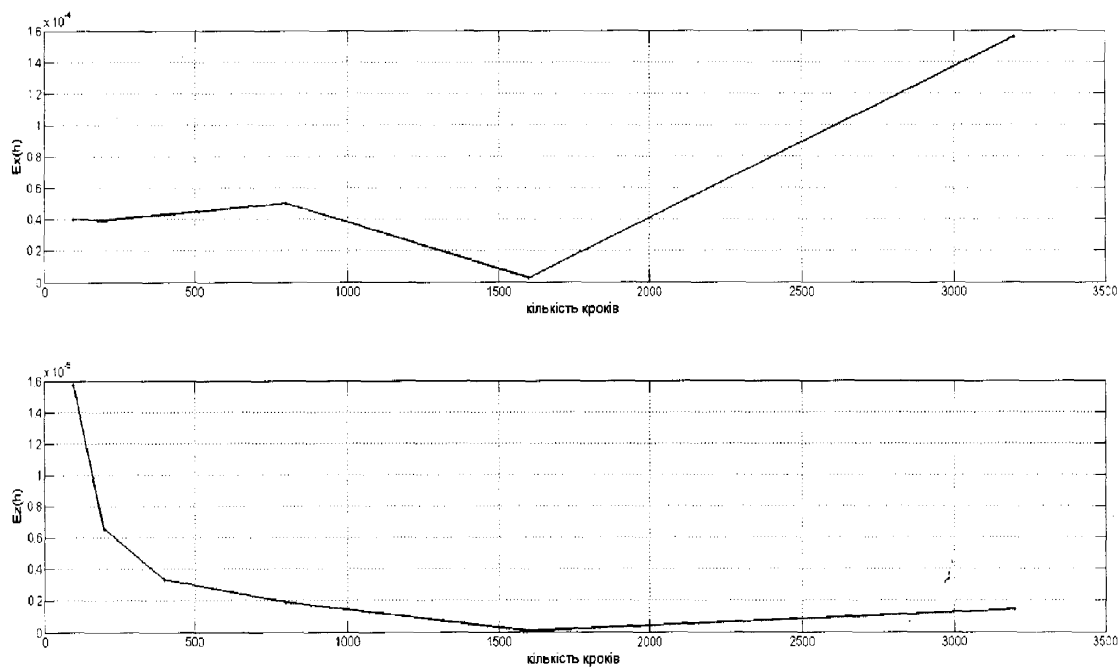


Рис. 2.2 Залежність похибок обмеження $E_{x(h)}$ та $E_{z(h)}$, розрахованих згідно (2.7), від кількості кроків інтегрування

Як видно із рис. 2.2, оптимальна кількість кроків інтегрування, при якій похибка обмеження має мінімальне значення, рівна 1000÷2000 кроків.

Обов'язковими умовами для існування меніска є виконання кінцевих умов інтегрування:

$$\begin{aligned} \varphi_{end} &\rightarrow 0, \\ z_{end} &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Фактично дані кінцеві умови описують область переходу криволінійної поверхні меніска у горизонтальну поверхню рідини. Зрозуміло із (2.1), що значення φ_{end} , z_{end} дуже близькі до 0, але не дорівнюють 0, оскільки в правій частині рівнянь з'являється невизначеність. Тому для недопущення «зациклювання» обчислювальної програми встановлюють значення других крайових умов $\varphi_{end} = 10^{-6}$, $z_{end} = 10^{-9}$ (м).

Для розрахунку теоретичних контурів розгорнутого меніска числовим методом із змінним кроком інтегрування та перевіркою виконання кінцевих умов інтегрування був розроблений відповідний алгоритм (рис. 2.3), що включає наступні дії:

- введення початкових умов (2.2) для інтегрування, а саме: x_0 , z_0 , φ_0 – як параметри першої точки інтегрування, кроку інтегрування h_φ та значення капілярної сталої a^2 ;

- розрахунок параметрів наступної точки контуру методами Рунге-Кутта 4-го (2.4) і 5-го (2.5) порядків;

- розрахунок похибки обмеження на кроці та наступного оптимального кроку інтегрування згідно (2.6);

- перевірка входження значення похибки обмеження в задані межі і на основі цього прийняття рішення щодо збільшення чи зменшення кроку;

- перевірка належності значення кроку заданому діапазону від деякого мінімального значення до деякого максимального для усунення випадків збільшення чи зменшення значення кроку інтегрування настільки, що призводить до невірного ходу розрахунку;

- перевірка відповідності поточного значення кута φ_{k+1} деякому кінцевому значенню φ_{end} , що задається рівним 10^{-7} рад. Якщо поточний кут не досягнув кінцевого значення, розраховують наступну точку інтегрування до моменту досягнення $\varphi_{k+1} = \varphi_{end}$;

- перевірка виконання обов'язкової кінцевої умови інтегрування $0 \leq z_{k+1} \leq z_{end}$, на основі чого приймається рішення щодо зміни однієї з початкових умов інтегрування і побудови контуру спочатку, або завершення процедури.

На основі рівняння капілярності Лапласа розроблена математична модель капілярної поверхні розгорнутого меніска у вигляді системи звичайних

диференційних рівнянь. Приведений алгоритм чисельного інтегрування задачі Коші з корекцією похибки на кожному кроці, адаптованого до особливостей конкретних диференційних рівнянь. Розроблено алгоритм розрахунку контуру розгорнутого меніска на основі наведеної методики чисельного інтегрування диференційних рівнянь із врахуванням як початкових, так і кінцевих умов інтегрування.

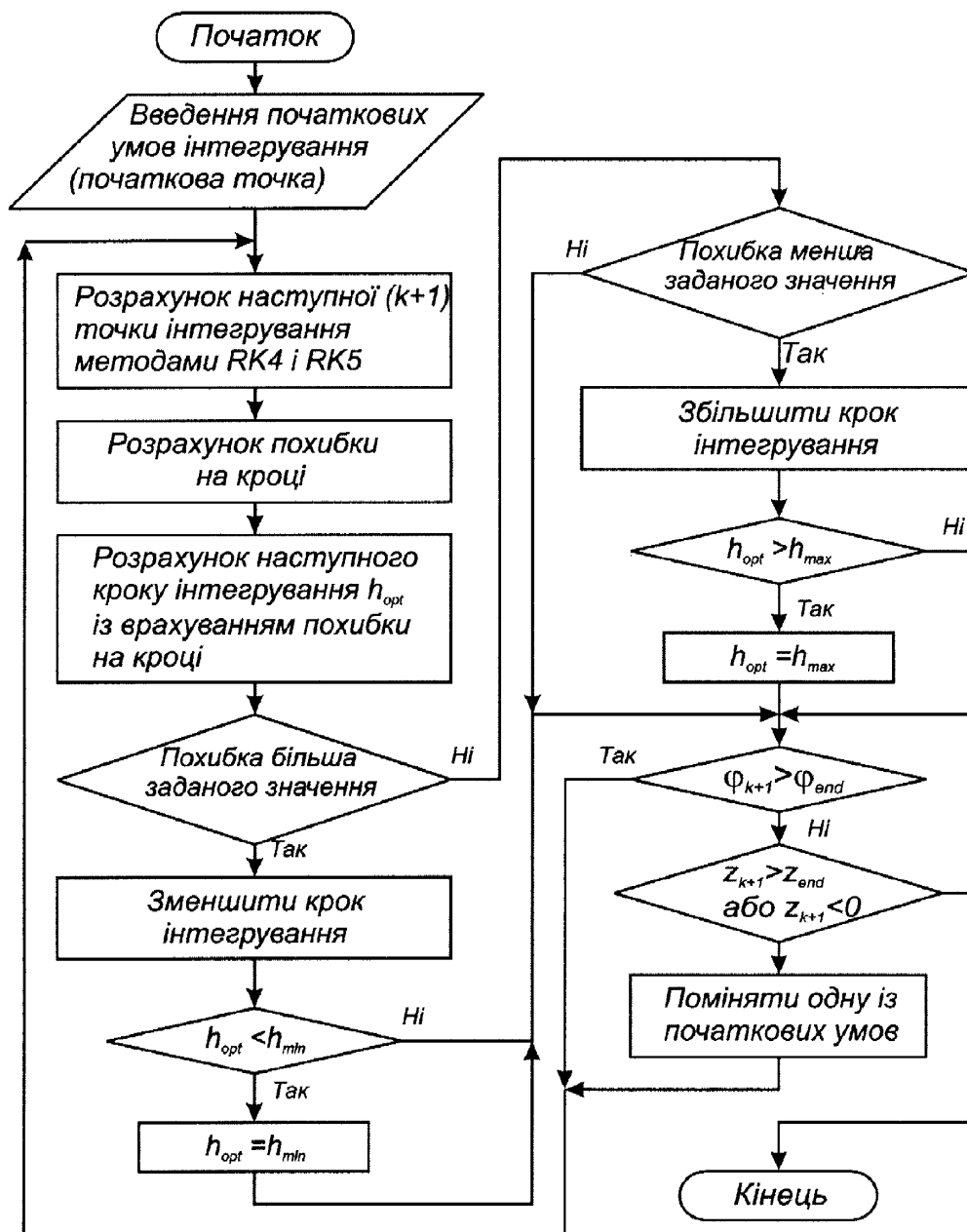


Рис. 2.3 Алгоритм чисельного розрахунку контуру розгорнутого меніска

2.3 Особливості розрахунку теоретичного профілю розгорнутого меніска

2.3.1 Зміна профілю розгорнутого меніска в залежності від початкових умов

За допомогою проведеного вище математичного моделювання можуть бути отримані ряд контурів розгорнутого меніска в залежності від вхідних даних.

Одним із основних параметрів, що впливає на форму розгорнутого меніска є радіус зануреного циліндра. При однакових значеннях капілярної сталості і ККЗ в залежності від радіуса циліндра мінятимуться висота підняття меніска і його кривизна (рис. 2.4).

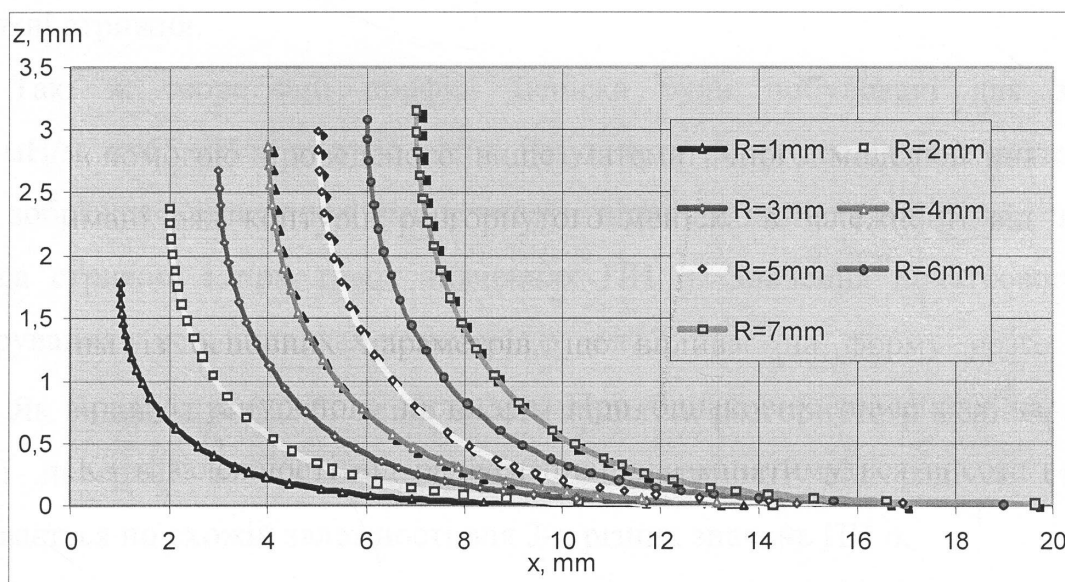


Рис. 2.4 Математичне моделювання розгорнутих менісків при різних радіусах циліндра, але однакових значеннях кута $\varphi_0 = 90^\circ$ (ККЗ $\theta = 0^\circ$) та капілярної

$$\text{сталості } a^2 = 7,34 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^2$$

Як видно із рис. 2.4 висота підняття меніска для одних і тих же рідини та матеріалу стрижня пропорційна радіусу стрижня. Також було отримано, що при радіусах $R \geq 10$ мм зміна висоти є незначною, але оскільки при таких відносно великих радіусах стрижня потрібний широкий кут огляду камери, то стержні із радіусами $R \geq 10$ мм не доцільно використовувати у даному випадку. Тому необхідно обирати для дослідження стержні, для яких висота підняття є співрозмірна і близька до їх радіусів (в діапазоні від 2 мм до 8 мм). При менших значеннях ККЗ досліджуваною рідиною поверхні стрижня висота підняття меніска вздовж бічної стінки стрижня збільшується, отже, для покращення отриманих зображень розгорнутого меніска рекомендовано використовувати стержні для досліджень із малим значенням ККЗ, або збільшувати змочуваність відомими методами: нанесення шорсткості на поверхню, ретельне очищення поверхні стрижня.

Такі ж теоретичні профілі меніска були побудовані для значень $\sigma=75$ мН/м, $\sigma=65$ мН/м та $\sigma=55$ мН/м. Результати таких досліджень показано на 0, де зображено залежності зміни висоти підняття меніска від різних значень радіуса стрижня і при трьох значеннях ПН σ . Значення початкового кута інтегрування у всіх випадках незмінне: $\varphi_0 = \pi/2$.

Як видно із рис. 2.5, зміна висоти підняття розгорнутого меніска вздовж бічної поверхні зануреного стрижня в залежності від радіуса стрижня відбувається по схожій залежності для 3-х різних значень ПН σ .

Було змодельовано ряд розгорнутих менісків для стержнів різного діаметру і рідин із різними ПН при повному змочуванні рідиною стержнів з метою дослідження висоти підняття меніска вздовж бічної стінки та форми менісків. Результати даних досліджень подані у додатку В.

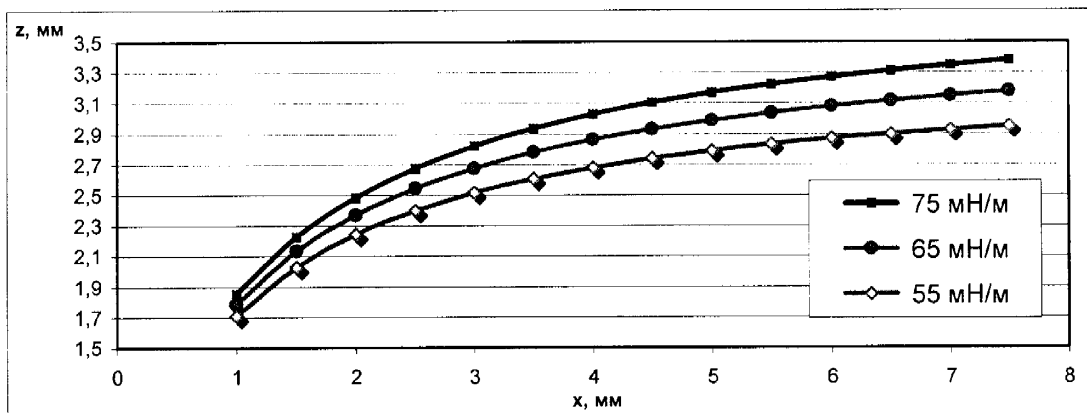


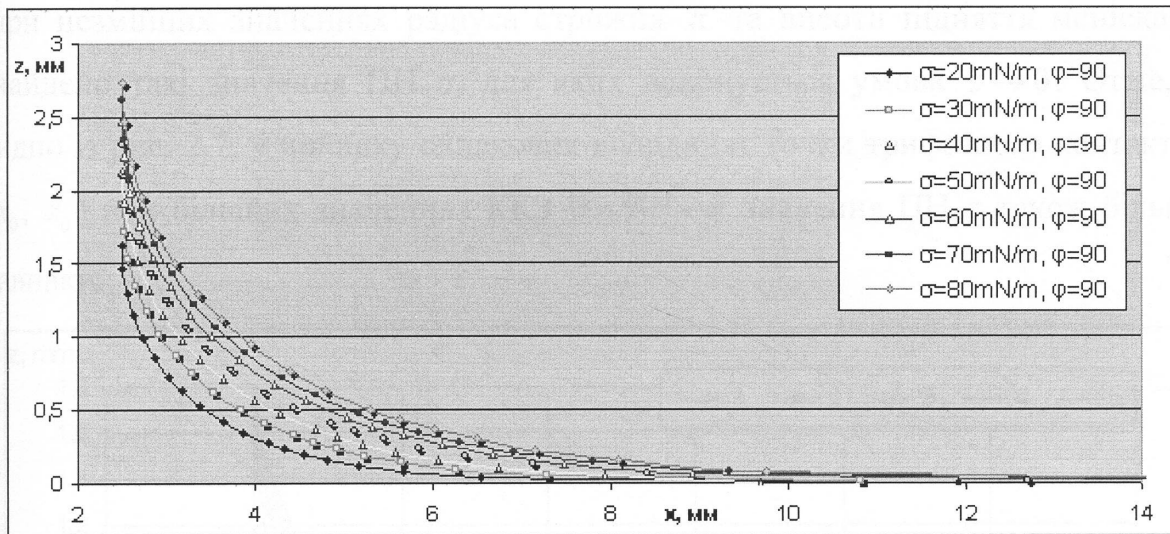
Рис. 2.5 Зміна висоти підняття розгорнутого меніска вздовж бічної поверхні зануреного стрижня в залежності від радіуса стрижня для 3-х різних значень ПН

σ

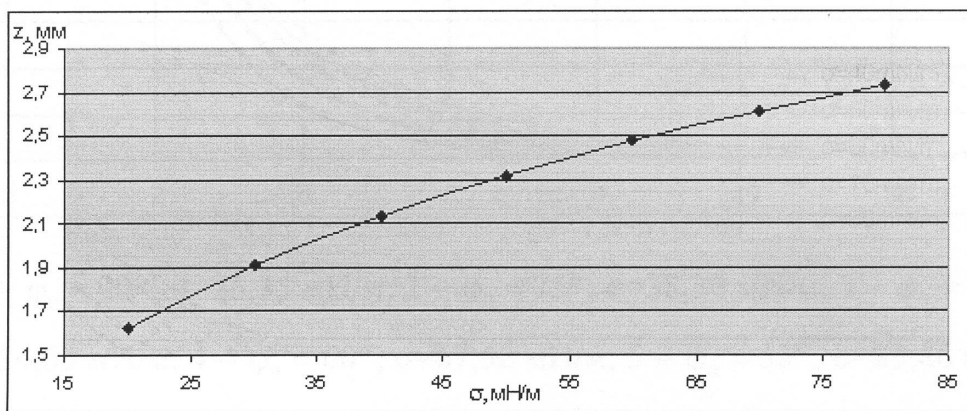
Також можна зробити висновок, що для менших значень ПН σ характерні менші значення підняття меніска вздовж бічної поверхні зануреного стрижня. Цю властивість можна враховувати при виборі розміру стрижня для досліджень поверхневих властивостей певної рідини.

При математичному моделюванні профілів розгорнутих менісків, утворених навколо занурених стержнів із однаковими радіусами і з однаковими кутами змочування, досліджено, що висота підймання меніска вздовж бічної стінки стрижня пропорційна ПН розчину (рис. 2.6).

На рис. 2.6, а зображені математично змодельовані профілі розгорнутих менісків при різних ПН, а звідси і висоти підйому меніска, на рис. 2.6, б — залежність висоти підйому меніска по стінці стрижня від значення ПН при радіусі зануреного стрижня $R = 2,5$ мм та при повному його змочуванні $\varphi = 90^\circ$ ($\theta = 0^\circ$).



а)



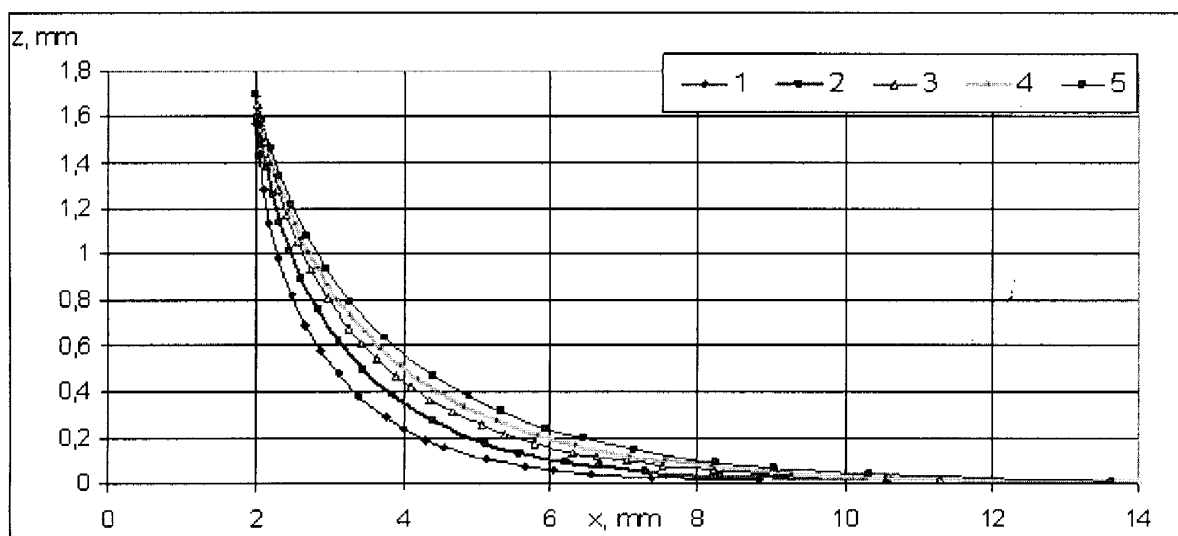
б)

а) – математично змодельовані профілі розгорнутого меніска при різних значеннях ПН σ ; б) – залежність висоти підняття меніска вздовж бічної стінки зануреного стрижня від значення ПН σ розчину

Рис. 2.6 Сімейство теоретичних профілів менісків, побудованих при різних значеннях ПН σ і при однакових вхідних параметрах $R = 2,5$ мм, $\varphi = 90^\circ$

При сталих радіусі зануреного стрижня та висоті підняття меніска було отримано ряд контурів, що зображено на рис. 2.7. Для побудови даного сімейства профілів було задано деякі значення кута φ_0 і відносно цих значень

(при незмінних значеннях радіуса стрижня R та висоти підняття меніска h) знайдено такі значення ПН σ , для яких виконується умова $z \rightarrow 0$. Отже, як видно із рис. 2.7, у випадку однакових координат точки трифазного контакту A (x_0, z_0) при більших значеннях ККЗ $\theta = 90^\circ - \varphi$ значення ПН σ також більші і навпаки.



1 – $\varphi_0 = 90^\circ$, $\sigma = 25,35$ мН/м; 2 – $\varphi_0 = 75^\circ$, $\sigma = 38,30$ мН/м; 3 – $\varphi_0 = 65^\circ$,
 $\sigma = 54,65$ мН/м; 4 – $\varphi_0 = 60^\circ$, $\sigma = 67,52$ мН/м; 5 – $\varphi_0 = 55^\circ$, $\sigma = 85,86$ мН/м

Рис. 2.7 Сімейство теоретичних профілів менісків, побудованих із незмінними вхідними параметрами $R = 2$ мм, $h = 1,7$ мм при різних значеннях вхідних параметрів φ_0 та σ

Такий варіант застосовується при підборі теоретичного профілю меніска, що є найбільш подібний до експериментального. Координати початкової точки отримують із чіткої частини експериментального профілю, дана точка є близькою до точки трифазного контакту, але не є нею, або методом апроксимації чітко отриманих точок експериментального профілю отримують координати точки трифазного контакту. Далі способом ітерацій, по чергово змінюючи значення ПН σ та φ_0 , підбирають такий теоретичний меніск,

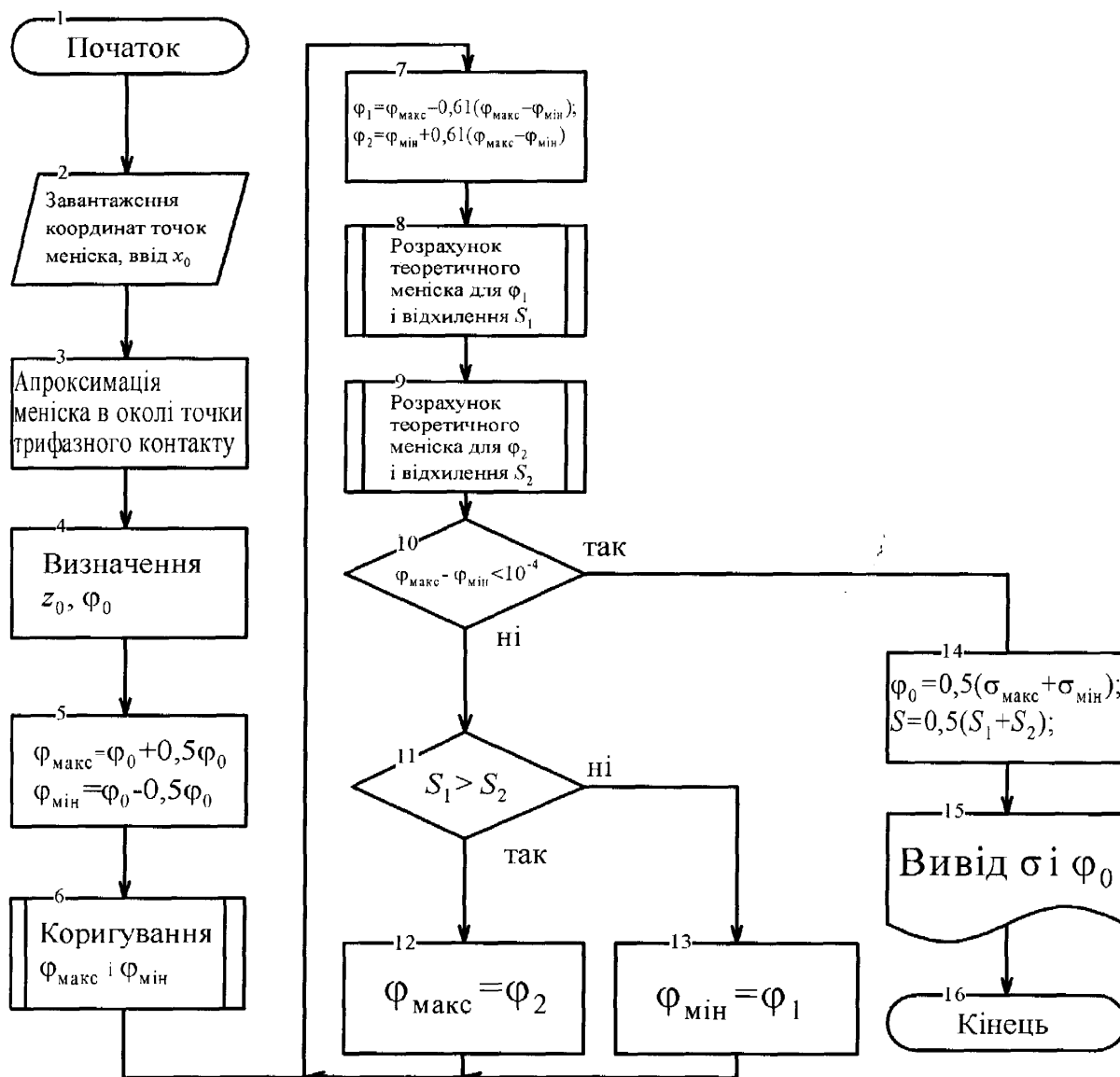
відхилення якого від експериментального меніска відповідало б заданій наперед точності.

2.3.2 Ітераційна процедура визначення кута змочування та поверхневого натягу удосконаленим методом розгорнутого меніска

Початковий кут інтегрування $\varphi_0 = 90^\circ - \theta$ можна визначати, апроксимуючи частину координат точок експериментального меніска в околі точки А (рис. 1.1). Але похибка визначення цього кута шляхом апроксимації координат точок експериментального меніска і у подальшому похибка визначення поверхневого натягу є значними. Значення кута φ_0 і поверхневого натягу σ , при відомих інших параметрах ρ , x_0 і z_0 , однозначно визначають один теоретичний меніск, який відповідає експериментальному меніску.

Почергово змінюючи значення кута φ_0 і поверхневого і натягу σ , розраховуючи для цих значень координати точок теоретичного меніска і порівнюючи їх із координатами точок експериментального меніска ітераційним методом можна знайти і розрахувати такий теоретичний меніск рідини, який відповідає експериментальному. Розрахунок можливих координат точок теоретичних менісків рідини для різних значень φ_0 і σ , порівняння цих координат із координатами точок експериментального меніска рідини реалізують у вигляді програми для персонального комп'ютера.

Алгоритми цієї програми представлений на рис. 2.8 і рис. 2.9, та реалізований у вигляді двох підпрограм. Одна підпрограма призначена для підбирання потрібного значення φ_0 , а друга – для потрібного значення σ на основі відомого методу оптимізації – методу «золотого січення» [56].

Рис. 2.8 Алгоритм підпрограми визначення кута φ_0

Розглянемо запропонований алгоритм роботи підпрограми для визначення кута φ_0 (рис. 2.8). В програму завантажуються координати точок експериментального меніска рідини і вводять усі інші вхідні дані (оператор 2). З метою звуження діапазону, в якому відбувається визначення кута φ_0 , що в свою чергу підвищує швидкодію роботи програми, частину точок експериментального меніска рідини в околі точки А (рис. 1.1) апроксимують

поліномом 5-го порядку. З отриманого рівняння поліному визначають висоту меніска z_0 і початкове значення кута φ_0 (оператори 3 і 4 рис. 2.8).

Задають межі $[\varphi_{\min}, \varphi_{\max}]$ зміни значень кута φ_0 . З метою прискорення швидкодії програми початкове значення кута φ_0 визначають, апроксимуючи частину експериментального розгорнутого меніска в околі точки А (рис. 1.1). Тоді значення меж розраховують згідно виразів $\varphi_{\max} = \varphi_0 + 0,5\varphi_0$, $\varphi_{\min} = \varphi_0 - 0,5\varphi_0$ (оператор 5 на рис. 2.8). Значення φ_{\max} не повинне перевищувати 90° , а значення φ_{\min} не повинне бути меншим 0° . Якщо розраховані межі $[\varphi_{\min}, \varphi_{\max}]$ не задовольняють приведені вище вимоги, то значення φ_{\min} і φ_{\max} при потребі коригують таким чином: $\varphi_{\min} = 0^\circ$, $\varphi_{\max} = 90^\circ$ (оператор 6). Після цього розраховують кути φ_1 і φ_2 (оператор 7):

$$\varphi_1 = \varphi_{\max} - 0,61(\varphi_{\max} - \varphi_{\min}), \quad \varphi_2 = \varphi_{\min} + 0,61(\varphi_{\max} - \varphi_{\min}) \quad (2.9)$$

Далі розраховують координати точок двох теоретичних розгорнутих менісків шляхом числового розв'язку системи диференціальних рівнянь (2.1) і зміни поверхневого натягу σ так, щоб отримані координати точок теоретичних розгорнутих менісків мали найменші відхилення від координат точок експериментального розгорнутого меніска (оператори 8 і 9). При цьому розраховують величину цих відхилень, яка узагальнюється середнім арифметичним значенням відхилень S . Методика розрахунку середнього арифметичного значення відхилень S буде приведена нижче. Алгоритм зміни поверхневого натягу σ для розрахунку координат точок таких теоретичних розгорнутих менісків приведений на рис. 2.9 і також буде розглянутий нижче. Для розрахунку першого теоретичного розгорнутого меніска задають значення кута рівним φ_1 , а для другого – φ_2 .

Отримані для кожного теоретичного меніска середні арифметичні значення відхилень S_1 і S_2 порівнюють між собою (оператор 11). Залежно від результату порівняння перераховують межі φ_{\min} , φ_{\max} (оператори 12 і 13):

$$\varphi_{\max} = \varphi_2, \text{ якщо } S_1 < S_2 \quad S1 < S2, \quad (2.10)$$

$$\varphi_{\min} = \varphi_1, \text{ якщо } S_1 > S_2 \quad S1 > S2. \quad (2.11)$$

Після цього розрахунок нових значень кутів φ_1 , φ_2 , координат точок двох теоретичних менісків, на основі яких розраховують поверхневий натяг σ повторюють (оператори 7 – 13) до тих пір поки не виконається умова $\varphi_{\max} - \varphi_{\min} < 10^{-4}$ (оператор 10). Кінцеве значення кута φ_0 розраховують згідно виразу

$$\varphi_0 = 0,5(\varphi_{\max} + \varphi_{\min}). \quad (2.12)$$

За отримане значення поверхневого натягу приймають

$$\sigma = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2), \quad (2.13)$$

де σ_1 , σ_2 – значення поверхневих натягів, отриманих при розв'язуванні системи диференціальних рівнянь (2.1) для двох теоретичних менісків (оператори 8 і 9).

Розглянемо алгоритм розрахунку поверхневого натягу σ (рис. 2.9) при розрахунку координат точок кожного із двох теоретичних розгорнутих менісків. В підпрограму для розрахунку координат точок теоретичного розгорнутого меніска завантажуються (оператор 2) координати точок експериментального розгорнутого меніска і кут φ_0 , який рівний значенню кута φ_1 або φ_2 .

В операторі 3 (рис. 2.9) задають межі $[\sigma_{\min}, \sigma_{\max}]$ зміни значень поверхневого натягу σ в ітераційній процедурі рівними $\sigma_{\min} = 1$ мН/м, $\sigma_{\max} = 100$ мН/м (вважається, що поверхневий натяг досліджуваних рідин буде

знаходиться саме в цих межах). Після цього розраховують значення поверхневих натягів σ_1 і σ_2 (оператор 4):

$$\sigma_1 = \sigma_{\max} - 0,61(\sigma_{\max} - \sigma_{\min}); \quad \sigma_2 = \sigma_{\min} + 0,61(\sigma_{\max} - \sigma_{\min}). \quad (2.14)$$

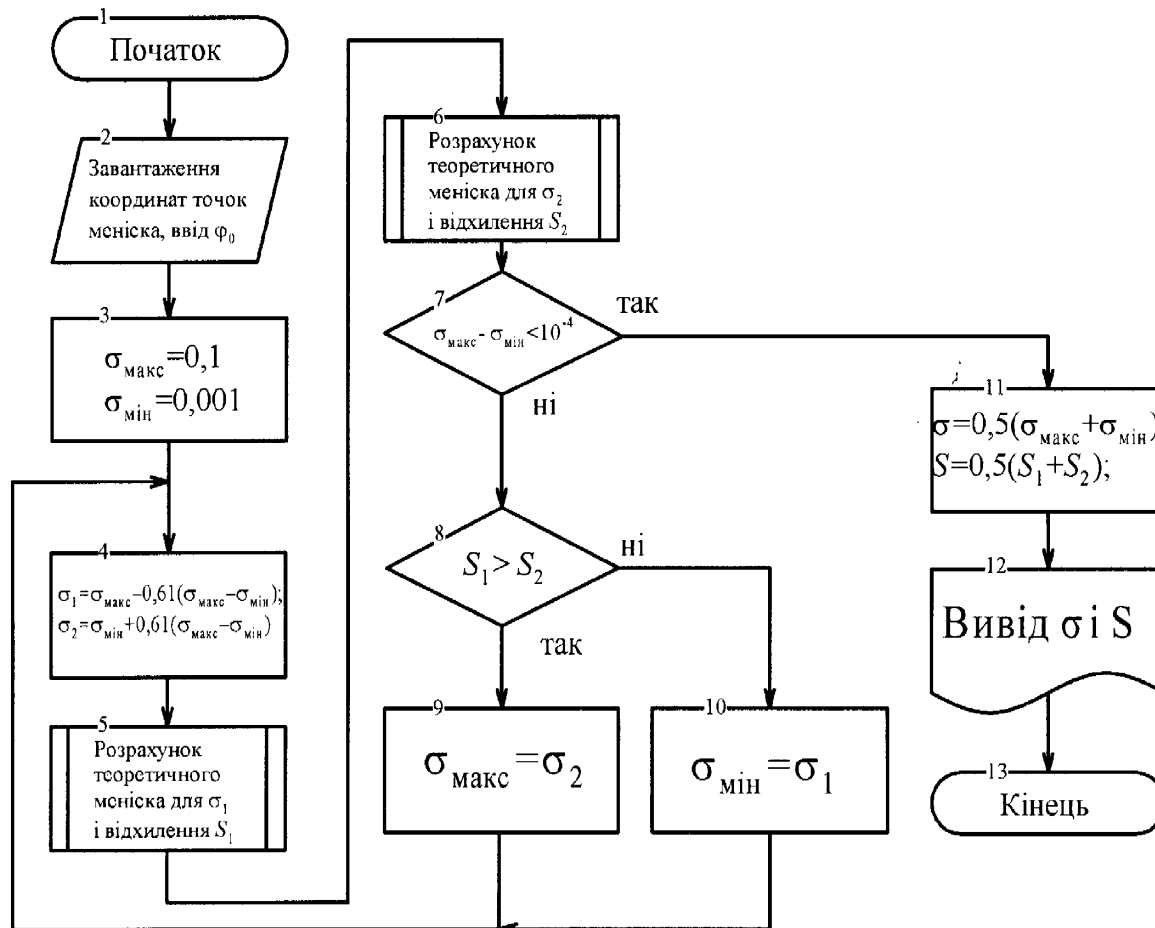


Рис. 2.9 Алгоритм підпрограми визначення поверхневого натягу σ

Для заданих значень x_0 , z_0 , φ_0 , σ_1 і σ_2 розраховують координати точок двох теоретичних розгорнутих менісків шляхом числового розв'язку системи диференціальних рівнянь (2.1). При цьому для кожного теоретичного розгорнутого меніска розраховують середні арифметичні значення відхилень координат точок теоретичного і експериментального розгорнутих менісків S_1 і S_2 згідно виразу

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left((x_{ei} - x_{(1)i})^2 + (z_{ei} - z_{(1)i})^2 \right)}{N-1}}, \quad (2.15)$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left((x_{ei} - x_{(2)i})^2 + (z_{ei} - z_{(2)i})^2 \right)}{N-1}}, \quad (2.16)$$

де x_{ei} , z_{ei} – координати експериментального контуру; $x_{(1)i}$, $z_{(1)i}$ та $x_{(2)i}$, $z_{(2)i}$ – найближчі до точок експериментального контуру точки теоретичної кривої, розраховані при однакових значеннях x_0 , z_0 , φ_0 і різних σ_1 та σ_2 , відповідно.

При розрахунку параметра S згідно (2.15) найближчі точки теоретичного меніска до експериментального вибирають так, щоб виконувалась умова $\left| z_{ei}/x_{ei} - z_{(1,2)i}/x_{(1,2)i} \right| \rightarrow \min$.

Розраховані для кожного теоретичного меніска середні арифметичні значення відхилень S_1 і S_2 порівнюють між собою (оператор 8). Залежно від результату порівняння перераховують межі σ_{\min} , σ_{\max} (оператори 9 і 10)

$$\sigma_{\max} = \sigma_2, \text{ якщо } S_1 < S_2, \quad (2.17)$$

$$\sigma_{\min} = \sigma_1, \text{ якщо } S_1 > S_2. \quad (2.18)$$

Після цього розрахунок нових значень поверхневих натягів σ_1 , σ_2 , координат точок двох теоретичних менісків і середніх арифметичних відхилень S_1 і S_2 (оператори 4 – 10) повторюють до тих пір поки не виконається умова $\sigma_{\max} - \sigma_{\min} < 10^{-4}$ (оператор 7). Кінцеві значення поверхневого натягу σ і середнього арифметичного відхилення S розраховують згідно виразів

$$\sigma = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2), \quad (2.19)$$

$$S = 0,5(S_1 + S_2). \quad (2.20)$$

Отримані значення поверхневого натягу σ і середнього арифметичного відхилення S в подальшому використовують згідно приведеного на рис. 2.9 алгоритму для розрахунку кута φ_0 .

Згідно із приведених на рис. 2.8 і рис. 2.9 алгоритмів було розроблено програмне забезпечення, яке дозволяє на основі експериментально отриманих координат точок розгорнутого меніска рідини розраховувати поверхневий натяг σ цієї рідини.

У випадках, коли точка початку числового інтегрування і побудови теоретичного контуру не є точкою трифазного контакту (тобто початковий кут інтегрування $\varphi_0 \neq 90^\circ - \theta$). Наприклад, коли досліджувана рідина повністю змочує занурений стержень, то експериментально визначити точку трифазного контакту практично неможливо. У таких випадках береться та частина експериментального контуру розгорнутого меніска, яка може бути чітко виділена (п.5.1). Тоді після проведення ітераційних процедур по визначенню поверхневого натягу та початкового кута інтегрування з метою визначення ККЗ досліджуваною рідиною матеріалу зануреного стрижня проводять чисельне інтегрування від початкової точки із параметрами x_0 , z_0 , φ_0 , але із від'ємним кроком інтегрування (напрямо інтегрування зміниться в сторону стрижня, а не горизонтальної поверхні рідини) до моменту досягнення значення радіуса циліндра $x'_i = R$. Знайдене значення кута інтегрування при цьому рівне $\varphi'_i = 90^\circ - \theta$, звідки легко знайти ККЗ θ .

На основі математичного аналізу зміни форми розгорнутого меніска в залежності від діаметра зануреного стрижня, фізичних параметрів досліджуваної рідини, а також інших параметрів, розроблено рекомендації щодо підбору радіуса стрижня та його змочуваності. Розроблені алгоритми ітераційних процедур для знаходження початкового кута інтегрування φ_0 та

поверхневого натягу σ з метою побудови теоретичного меніска, подібного до експериментального.

2.4 Методика порівняння координат точок експериментального і теоретичного контурів розгорнутого меніска

В загальному удосконалений метод розгорнутого меніска передбачає регресійну методику порівняння теоретичного контуру, побудованого на основі системи диференціальних рівнянь (2.1), із експериментально отриманим профілем розгорнутого меніска. Експериментально отримані точки x_{ei}, z_{ei} , $i = 1, \dots, N$, що описують меридіальний профіль меніска, порівнюють із кривою Лапласа за допомогою нормальної відстані d_i між експериментальними точками і точками теоретичного контуру (рис. 2.10). Із кожної точки експериментального контуру проводять нормаль до теоретично розрахованого контуру розгорнутого меніска. Довжина даної нормалі відображає величину відхилення експериментального контуру від розрахованого у кожній точці експериментального контуру.

Відхилення для кожної i -ї точки експериментального контуру e_i розраховують як квадрат мінімальної відстані d_i від i -ї точки експериментального контуру до теоретичного контуру (рис. 2.10):

$$e_i^2 = d_i^2 = (x_{ei} - x_{ti})^2 + (z_{ei} - z_{ti})^2, \quad (2.21)$$

де x_{ei}, z_{ei} – експериментальні точки контуру, x_{ti}, z_{ti} – точки теоретичного контуру, найближчі до відповідних експериментальних.

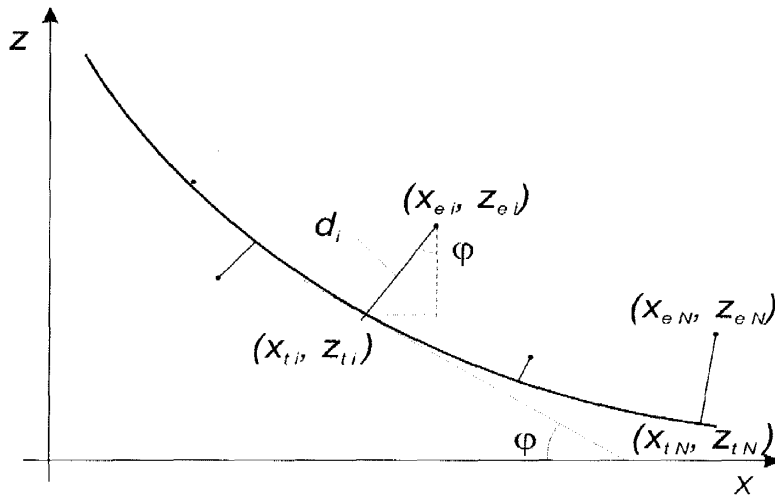


Рис. 2.10 Порівняння експериментальних точок контуру із теоретичною кривою

Загальне відхилення експериментальних точок від кривої Лапласа розраховують як середнє квадратичне відхилення:

$$E = \sqrt{\sum_{i=1}^N e_i^2 / N} = \sqrt{\sum_{i=1}^N [(x_{ei} - x_{ti})^2 + (z_{ei} - z_{ti})^2] / N}, \quad (2.22)$$

де N – кількість точок експериментального контуру.

Із множини теоретично розрахованих відносно капілярної сталої a^2 контурів обирають такий, для якого відхилення експериментального контуру від теоретичного буде найменшим:

$$E = \sqrt{\sum_{i=1}^N e_i^2 / N} \rightarrow \min, \quad (2.23)$$

На рис. 2.11 зображено залежності відхилення теоретичних контурів від експериментального. Відхилення розраховувалось для різних теоретичних контурів, побудованих відносно початкового кута інтегрування та значення поверхневого натягу. Параметрами експериментального контуру у даному випадку були $\sigma = 61 \text{ мН/м}$, $\phi_0 = 82^\circ$. Як видно із рис. 2.11 мінімальне відхилення теоретичного контуру від експериментального досягалось при цих же значеннях поверхневого натягу і початкового кута інтегрування.

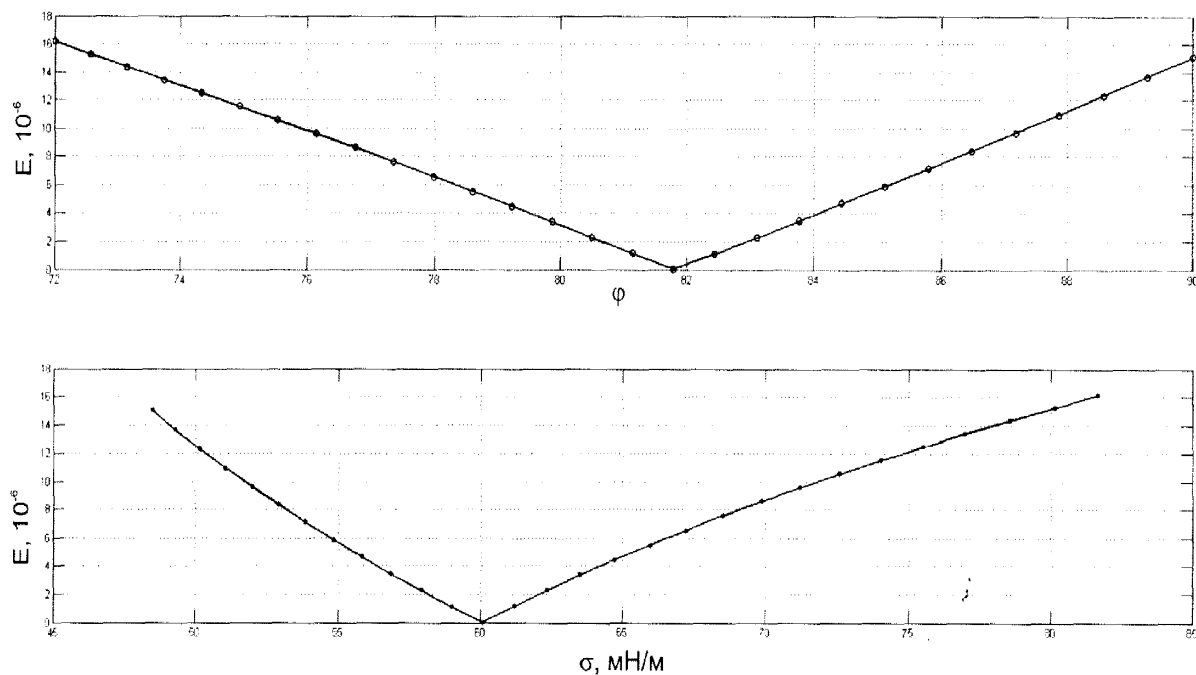


Рис. 2.11 Залежність розрахованого відхилення теоретичного контуру від експериментального

Розроблена методика порівняння координат точок теоретичного із експериментальним дозволяє здійснити підбір подібного теоретичного профілю до експериментального із множини профілів (подібних до наведених на рис. 2.7), побудованих із однієї початкової точки інтегрування. При цьому враховують, що початковою точкою для процедури інтегрування є точка, отримана експериментально на деякій відстані від бічної стінки циліндра (розд. 2.1). Як результат отримують значення не тільки поверхневого натягу, але і початкового кута інтегрування. Якщо необхідно визначити ККЗ θ досліджуваною рідиною поверхні циліндра, а також точку трифазного контакту, чисельно інтегрують систему (2.1), змінюючи при цьому в отриманих початкових умовах інтегрування знак кроку інтегрування на протилежний. При кожному кроці зворотного інтегрування отримують точки теоретичного контуру до моменту досягнення теоретичної координати x радіуса зануреного стрижня,

тобто $x_{ii} = R$. Отримані при цьому значення z_{ii} та φ_{ii} будуть шуканими параметрами.

2.5 Вплив меніска контрольованої рідини, утвореного над стінками посудини, на форму розгорнутого меніска

В удосконаленому методі пропонується досліджувану рідину наливати у циліндричну посудину до самого верху, аж до утворення меніска над краями посудини. Таким чином при дослідженні поверхні рідини за допомогою оптичного пристрою отримують зображення меніска рідини над краями посудини. Утворений таким чином меніск досліджуваної рідини над краями посудини має характерні особливості лежачої краплі. Досліджуючи поведінку поверхні рідини від центру посудини до її країв, підбирають оптимальний розмір посудини, при якому меніск, утворений на краях матиме мінімальний вплив на розгорнутий меніск, утворений навколо циліндричного стрижня, розміщеного в центрі посудини.

На форму меніска, утвореного над краями посудини, крім розміру посудини, мають вплив такі параметри, як кут змочування рідиною матеріалу стінок посудини та значення поверхневого натягу рідини. З метою дослідження даного явища необхідно здійснити моделювання меніска, утвореного над краями посудини, подібно до моделювання лежачої краплі.

При математичному моделюванні лежачої краплі початок координат розміщують в омбілічній точці краплі, а напрям осі z співпадає із напрямом гравітації. Для лежачої краплі різниця тисків двох контактуючих середовищ, що викликана кривизною поверхні розділу фаз, описується тим же рівнянням (1.13), що характеризує поверхню розгорнутого меніска.

З іншого боку, при відсутності зовнішніх сил, крім сили Земного тяжіння, що мають вплив на краплю, різницю тисків у точці криволінійної поверхні лежачої краплі ΔP описують залежністю:

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho g z = 2\sigma/b + \Delta \rho g z, \quad (2.24)$$

де $\Delta P_0 = 2\sigma/b$ – різниця тисків в омбілічній точці лежачої краплі, b – радіус кривизни в омбілічній точці, z – координата профілю краплі по вертикалі.

Різниця тисків для меніска, що утворений двома криволінійними поверхнями – розгорнутим меніском та меніском над стінками посудини рівна:

$$\Delta P' = \Delta P_1 + \Delta P_2 = -\Delta \rho g z_1 + 2\sigma/b_2 + \Delta \rho g z_2 = 2\sigma/b_2 + \Delta \rho g(z_2 - z_1), \quad (2.25)$$

де індекс 1 відноситься до параметрів розгорнутого меніска, індекс 2 – до лежачої краплі (згорнутого меніска).

При математичному моделюванні спільного меніска, утвореного розгорнутим меніском навколо стрижня та меніском над краями посудини, було розраховано координати по вертикалі таким чином:

$$z' = \frac{-\Delta P'}{\Delta \rho g} = -\frac{(2\sigma/b_2 + \Delta \rho g(z_2 - z_1))}{\Delta \rho g} = z_1 - z_2 - \frac{2a^2}{b_2}, \quad (2.26)$$

де z_1 – вертикальна координата профілю розгорнутого меніска, z_2 – вертикальна координата меніска над посудиною, b_2 – радіус кривизни в омбілічній точці меніска над посудиною. Результати моделювання спільного меніска рідини згідно (2.26) зображено на рис. 2.12.

Дані меніски були змодельовані при умовах: радіус зануреного стрижня $r = 2,5$ мм, $a^2 = 7,3394 \cdot 10^{-6}$ м², радіуси посудин рівні $R = 10$ мм, 15 мм, 20 мм, 25 мм та 30 мм, радіус кривизни в омбілічній точці, відповідно радіусам посудини, рівний 0,044 м, 0,237 м, 1,33 м, 7,60 м, 44,0 м.

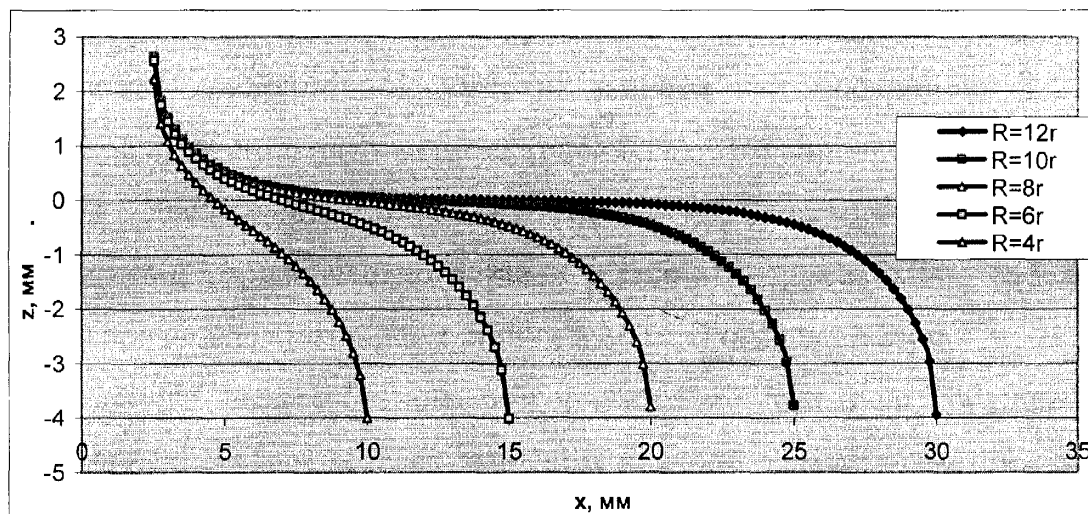


Рис. 2.12 Математично змодельований меніск, що утворений розгорнутим меніском навколо стрижня та меніском над краями посудини

Як видно із рис. 2.12, чим більший радіус посудини із досліджуваною рідиною, тим менший вплив меніска, утвореного над стінками посудини, на розгорнутий меніск, що утворений навколо циліндричного стрижня, зануреного у рідину посередині посудини. Проте, враховуючи конструктивні властивості приладу, досить складно розмістити всередині приладу посудину великих розмірів. Тому доцільним є підбір посудини оптимальних розмірів.

Аналіз впливу розмірів посудини був проведений для математично змодельованого розгорнутого меніска, побудованого із такими параметрами: радіус зануреного циліндра $\sigma=72\text{мН/м}$ (враховуючи, що максимальний поверхневий натяг розчинів ПАР рівний поверхневому натягу води), ККЗ $\theta=0^\circ$, радіус зануреного циліндра $R = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{м}$. Розрахована висота підняття даного меніска $z_0 = 2,6375 \cdot 10^{-3}\text{м}$, а кінцева точка інтегрування, при якій $z_{\text{end}} \rightarrow 0$, $x_{\text{end}} = 0,016\text{м}$. Отже для даного випадку розмір посудини повинен бути більшим 16 мм. При таких розмірах посудини вплив меніска, утвореного над стінками посудини, в околі центру посудини є мінімальним, тобто він не впливає на висоту підняття розгорнутого меніска та його форму біля стінки зануреного

стрижня. Проте, чим далі від центру посудини до її країв, тим більшою є різниця тисків криволінійної поверхні меніска над посудиною (2.24), що впливає на форму спільного меніска (рис. 2.12). Це має велике значення для проведення досліджень, оскільки відлік вертикальної координати z відбувається від горизонтального рівня рідини, тому необхідно забезпечити ділянку із горизонтальним рівнем рідини в області огляду камери.

Для даного змодельованого розгорнутого меніска було побудовано ряд спільних менісків, утворених як меніском навколо зануреного стрижня, так і меніском над стінками посудини, в залежності від радіуса посудини. На рис. 2.13 зображено залежність різниці вертикальних координат контуру розгорнутого меніска в області його кінцевої точки $x_{end} = 0,016$ м та контуру загального меніска, утвореного розгорнутим меніском в центрі посудини та меніском над краями посудини та розрахованого згідно (2.26), $\Delta z = |z_{end} - z'|$ в залежності від радіусу посудини.

Враховуючи, що похибка отриманого зображення – 1 піксель, при цьому роздільна здатність зображення в середньому $1,2 \cdot 10^{-3}$ мм/піксель, різниця вертикальних координат $\Delta z = |z_{end} - z'|$ не повинна перевищувати 1 піксель, тобто $1,2 \cdot 10^{-3}$ мм, що зображено на рис. 2.13. Виконання поставленої умови можливе при діаметрах посудини більших 60 мм, що конструктивно передбачено у розробленому приладі.

За результатами математичного моделювання меніска рідини над стінками посудини і розгорнутого меніска, утвореного навколо бічної поверхні зануреного стрижня було розраховано значення мінімального радіуса посудини (в міліметрах) із досліджуваною рідиною, при якому меніск, утворений над стінками посудини не впливатиме на розгорнутий меніск. Ці рекомендаційні дані занесені в табл. Г1 у додатку Г.

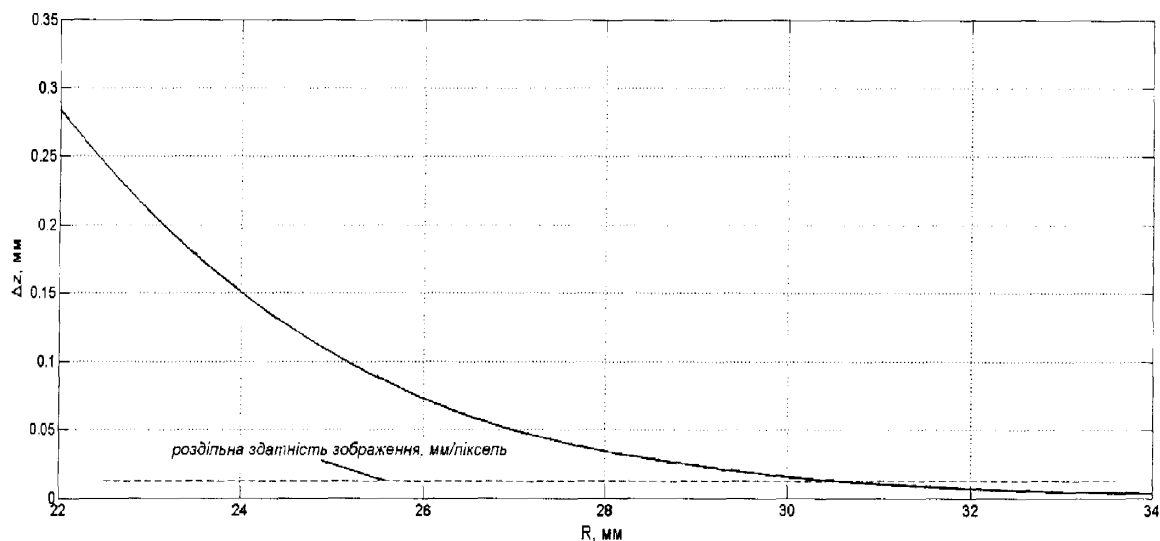


Рис. 2.13 Різниця вертикальних координат розгорнутого меніска і загального меніска в області горизонтальної координати $x_{end} = 0,016$ м в залежності від радіусу посудини

Отже, при діаметрах посудини із досліджуваною рідиною більше 60 мм вплив меніска, утвореного над стінками посудини, на розгорнутий меніск буде мінімальним при заданих діаметрах зануреного стрижня.

Розглянемо детальніше профіль меніска, утвореного над краями посудини, в області стінки посудини.

При наливанні досліджуваної рідини, що не змочує стінок посудини ($\theta > 90^\circ$), у посудину процес утворення меніска над стінками посудини відбувається таким чином (рис. 2.14). Рідину наливають у посудину (рис. 2.14, пол. 1), при цьому утворюється кут натікання θ . При збільшенні кількості рідини збільшується висота підняття меніска і він досягає внутрішнього краю стінки посудини (рис. 2.14, пол. 2, 3), потім пересувається по торцю стінки посудини (рис. 2.14, пол. 4). При цьому висота меніска збільшується, досягаючи максимального значення (рис. 2.14, пол. 5).

Із (2.26) зрозуміло, що найменший вплив на розгорнутий меніск матиме той меніск над стінками посудини, в якого кривизна в омбілічній точці $1/b_2$ є

найменша. При математичному моделюванні було досліджено, що кривизна згорнутого меніска спочатку при досягненні внутрішнього краю стінок посудини збільшується, а потім при досягненні зовнішнього краю посудини кривизна зменшується, також при цьому сам меніск підіймається над краями посудини, що покращує якість проведення досліджень. Отже, у випадку, коли досліджувана рідина не змочує матеріалу стінки посудини, рідину краще наливати із надлишком, щоб меніск був утворений над зовнішнім краєм стінок (рис. 2.14, пол. 5).

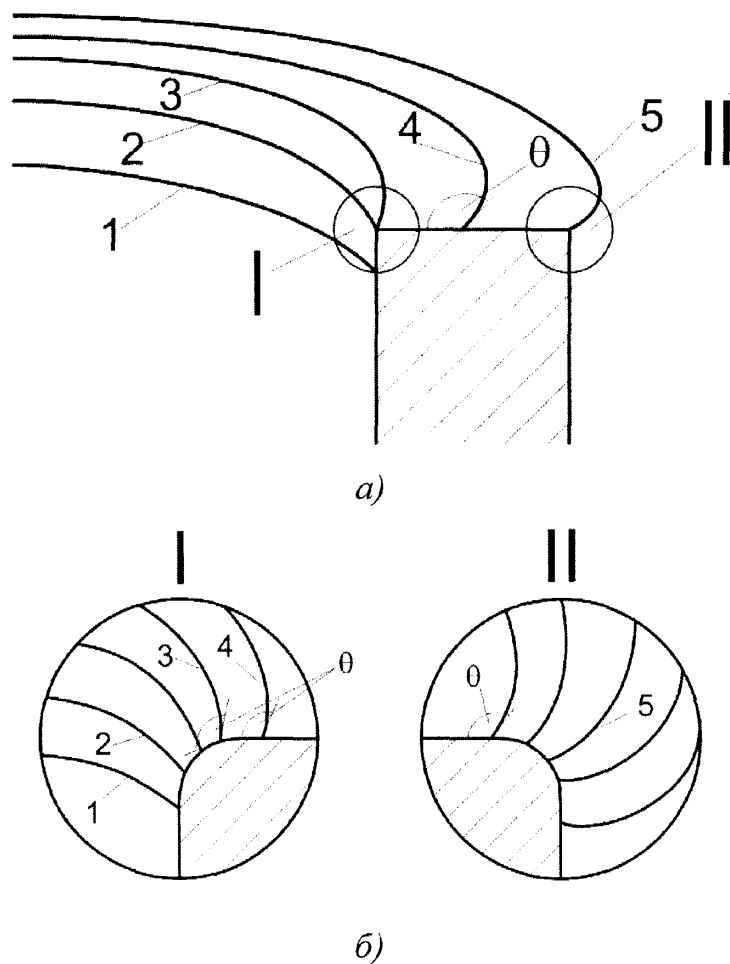


Рис. 2.14 Процес утворення меніска над стінкою посудини у випадку незмочування рідиною матеріалу посудини

Процес утворення меніска над стінками посудини, у випадку, коли досліджувана рідина змочує матеріал посудини, зображений на рис. 2.15. Як видно із рис. 2.15, найменшу кривизну має меніск, утворений на самій внутрішній кромці посудини (рис. 2.15, пол. 2). Даний меніск має найменший вплив на розгорнутий меніск, утворений в центрі посудини. Проте при дослідженнях зображення меніска, утвореного таким чином є нечітким, оскільки меніск зливається із краями посудини, при цьому самі краї розпливаються при фокусуванні на центр посудини.

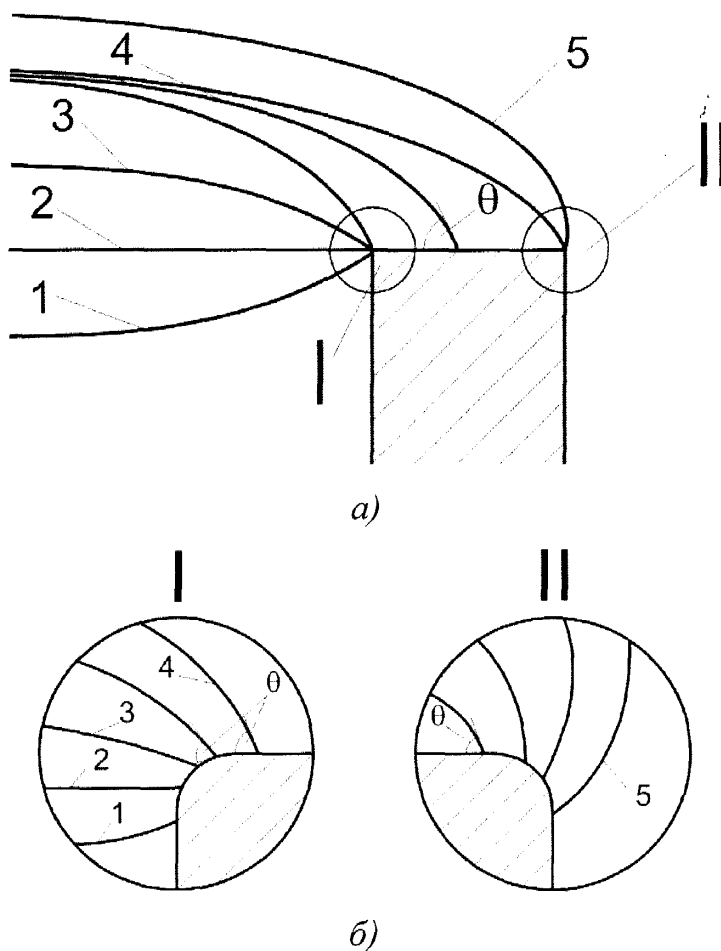


Рис. 2.15 Процес утворення меніска над стінкою посудини у випадку змочування рідиною матеріалу посудини

Як і у випадку незмочування рідиною стінок посудини, кривизна меніска спочатку при досягненні внутрішнього краю стінок посудини і при пересуванні

меніска по торцю стінки збільшується, а потім при досягненні зовнішнього краю посудини кривизна зменшується, при цьому збільшується висота підняття меніска над краями посудини. Чіткість отриманих зображень при цьому покращується.

Проведені аналітичні дослідження показали, що досліджувану рідину, незалежно від того, чи змочує вона матеріал посудини, чи ні, необхідно наливати із надлишком у посудину для отримання максимальної висоти підйому меніска над посудиною і при цьому мінімальної кривизни меніска над стінками посудини.

На основі розрахованих спільних менісків, утворених розгорнутим меніском і меніском над краями посудини, проведений аналіз впливу меніска, утвореного над стінками посудини, на розгорнутий меніск, розроблено рекомендації щодо підбору оптимальних розмірів посудини для досліджень. Також проаналізовано поведінку меніска над стінками посудини в залежності від змочуваності чи незмочуваності посудини досліджуваною рідиною, на основі чого зроблені рекомендації щодо розміщення досліджуваної рідини у посудині.

Висновки до розділу

Згідно із проведеними математичним моделюванням розгорнутого меніска та пов'язаних із цим теоретичними дослідженнями, отримано такі результати:

- запропоновано удосконалений метод визначення ПН рідин на основі аналізу профілю розгорнутого меніска;

- розроблені математична модель капілярної поверхні розгорнутого меніска у вигляді системи звичайних диференціальних рівнянь і алгоритм розрахунку контуру розгорнутого меніска на основі наведеної методики чисельного інтегрування диференціальних рівнянь із врахуванням як початкових, так і кінцевих умов інтегрування. Розрахована оптимальна кількість кроків інтегрування від 1000 до 2000;

- на основі математичного аналізу зміни форми розгорнутого меніска в залежності від діаметра зануреного стрижня, фізичних параметрів досліджуваної рідини, а також інших параметрів, розроблено рекомендації щодо підбору стрижня для досліджень. Рекомендований радіус стрижня від 2 мм до 7 мм, також рекомендовано з метою збільшення змочуваності стрижня (зменшення ККЗ) наносити на поверхню стрижня шорсткість та ретельно очищувати його поверхню;

- розроблені алгоритми ітераційних процедур для знаходження початкового кута інтегрування φ_0 та поверхневого натягу σ з метою побудови теоретичного меніска, подібного до експериментального;

- розроблена методика порівняння координат точок теоретичного контуру із експериментальним, що дозволяє здійснити підбір подібного теоретичного профілю до експериментального. Для визначення ККЗ θ досліджуваною рідиною поверхні циліндра, а також точки трифазного контакту, чисельно

інтегрують систему (2.1) із початкової точки, що знаходиться на деякій відстані від стінки стрижня, із протилежним знаком кроку інтегрування до моменту досягнення теоретичної координати x величини радіуса зануреного стрижня, тобто $x_{ii} = R$;

- проведений аналіз впливу меніска, утвореного над стінками посудини, на розгорнутий меніск в центрі посудини. На основі чого рекомендовано використовувати посудину діаметром більше 60 мм, але, враховуючи конструктивні особливості розробленого приладу, меншим 80 мм. Також рекомендовано з метою кращого огляду меніска наливати досліджувану рідину із надлишком у посудину.

РОЗДІЛ 3
РОЗРОБЛЕННЯ УДОСКОНАЛЕНОГО ПРИЛАДУ ДЛЯ
ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖІ
РОЗДІЛУ ФАЗ РІДИНА – ГАЗ – ТВЕРДЕ ТІЛО

3.1 Структурна схема приладу

Розроблена структурна схема приладу ПРМ-1 зображена на рис. 3.1. Основними вузлами і блоками розробленого приладу є:

1 – блок живлення, що забезпечує необхідну величину струму для живлення освітлювача 2;

2 – освітлювач, побудований на матриці із шести SMD світодіодів білого світла;

3 – світлорозсіювальне молочне скло, що встановлене в напрямку поширення світла для забезпечення однорідного розсіяного світлового поля;

4 – непрозора діафрагма, положення якої регулюється відносно розгорнутого меніска та стрижня у двох напрямках для забезпечення чіткого, без світлових плям, зображення профілю меніска та горизонтальної поверхні рідини. Відлік вертикальної координати профілю меніска здійснюють від горизонтальної поверхні рідини;

5 – скляний стержень, занурений у досліджувану рідину 6. На стержень наносять шороховатість для кращого змочування досліджуваною рідиною;

6 – досліджувана рідина, налита по вінця у посудину 7;

7 – посудина із досліджуваною рідиною, що являє собою стакан для зважування низький, виготовлений згідно ТУ 92-891.029-91 із скла ТС ГОСТ 21400-75. Діаметр посудини підбирається ≥ 50 мм;

8 – підвіс, що являє собою нерозтяжну нитку (дротину) для забезпечення вертикальності стрижня;

9 – підіймальний столик, за допомогою якого регулюють положення посудини 7 відносно оптичної осі, а також забезпечують змочування поверхні стрижня над лінією трифазного контакту шляхом максимального підймання відносно зануреного стрижня та подальшого опускання до потрібного рівня;

10, 11 – мікроскоп та ПЗЗ камера, що являють собою цифровий мікроскоп (USB Digital Microscope), за допомогою якого можна отримувати зображення періодичністю від 1 с протягом тривалого часу. Кожне зображення отримують у цифровому вигляді розміром 1600×1200 точок (пікселів) із деяким значенням інтенсивності від 0 до 255 у кожному пікселі. Отримані зображення заносяться в пам'ять ПК 13 для подальшої їх обробки;

12 – двопозиційний механізм регулювання положення цифрового мікроскопа;

13 – персональний комп'ютер із відповідним програмним забезпеченням.

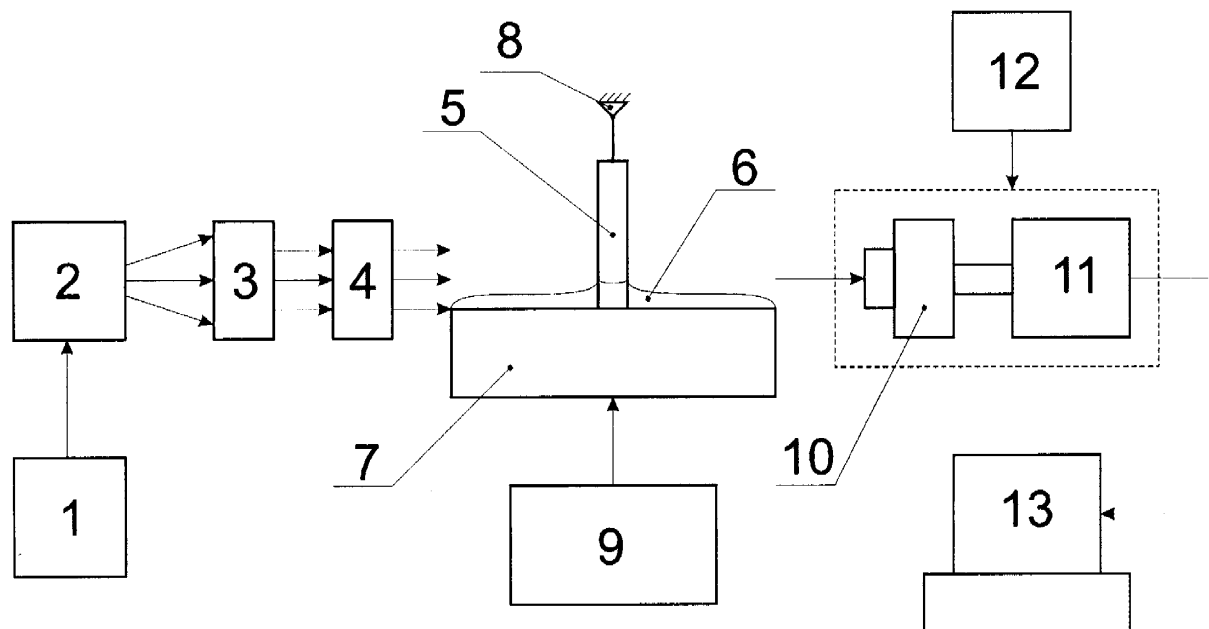


Рис. 3.1 Структурна схема приладу для дослідження поверхневих властивостей рідин методом розгорнутого меніска

3.2 Розроблення конструкції вузлів оптичної системи приладу

В освітлювачі приладу використовують SMD світлодіоди типу OF-SMD3216W, які розміщені в 2 ряди по 3 штуки і дають монохромне освітлення. Застосування світлодіодів дозволяє досягти оптимальної яскравості освітлення меніска, виключити хроматичні аберації, а також дає можливість змінювати яскравість освітлення меніска досліджуваної рідини та стрижня, зануреного в рідину. Для забезпечення кращої рівномірності освітлення використовується світлофільтр, який виготовлений з матового скла 3 (рис. 3.1).

При безпосередньому освітленні розгорнутого меніска досліджуваної рідини джерелом світла (тобто при відсутності регульованої діафрагми 4 згідно рис. 3.1) на зображенні розгорнутого меніска досліджуваної рідини з'являються відблиски (рис. 3.2, *а*), які спотворюють видимий контур цього меніска, що в свою чергу не дає змоги визначити дійсні координати точок такого меніска, а в подальшому правильно визначити поверхневий натяг досліджуваної рідини запропонованим методом.

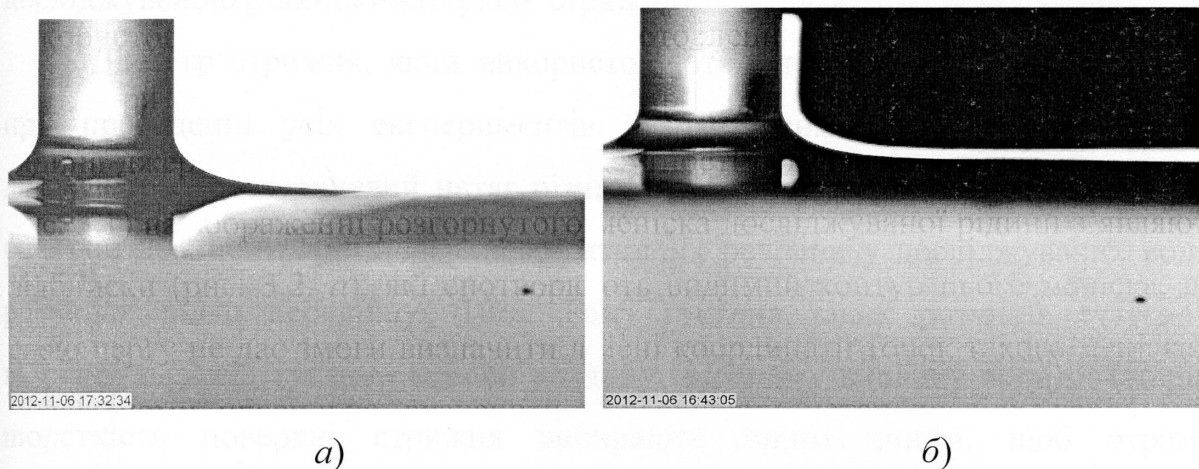


Рис. 3.2 Зображення розгорнутого меніска досліджуваної рідини:
а — при відсутності діафрагми між джерелом світла і меніском, *б* — з використанням діафрагми потрібної форми

В ході зроблених експериментальних досліджень було виявлено, що форма шторки діафрагми повинна відтворювати форму меніска досліджуваної рідини, а також в процесі налаштування розробленого приладу шторку діафрагми потрібно позиціонувати в горизонтальному і вертикальному напрямках таким чином, щоб отримати на видимому зображенні розгорнутого меніска досліджуваної рідини вузький світловий проміжок між цим меніском і шторкою діафрагми (рис. 3.2,б). В такому випадку видимий контур розгорнутого меніска досліджуваної рідини на зображенні відповідає дійсному меніску рідини, який використовують для визначення поверхневого натягу запропонованим методом.

Згідно сказаного вище необхідно, щоб форма шторки меніска відповідала формі меніску досліджуваної рідини. Передбачається, що розробленим приладом будуть здійснюватись дослідження поверхневого натягу різних рідин в діапазоні від 10 мН/м до 80 мН/м. Таким рідинам відповідає значна кількість розгорнутих менісків, так як форма розгорнутого меніска залежить від поверхневого натягу, густини рідини, діаметру стрижня, кута змочування досліджуваною рідиною матеріалу стрижня.

Діаметр стрижня, який використовують в приладі є величиною сталою при проведенні усіх експериментів. Розробленим приладом пропонується досліджувати поверхневий натяг різних водних розчинів поверхнево-активних речовин. Концентрація поверхнево-активних речовин у досліджуваних водних розчинах рідко перевищує 10%. Тому густина таких розчинів суттєво не відрізняється від густини основи розчину (в даному випадку води). Матеріал і шорсткість поверхні стрижня вибирають таким чином, щоб отримати максимальне змочування стрижня досліджуваною рідиною. Тоді кут змочування рідиною стрижня не перевищує 10° і зміна кута змочування від 0° до 10° суттєво не впливає на форму розгорнутого меніска. Єдиним параметром,

від якого суттєво змінюється форма меніска рідини є поверхневий натяг, що потрібно врахувати при виготовленні шторки діафрагми.

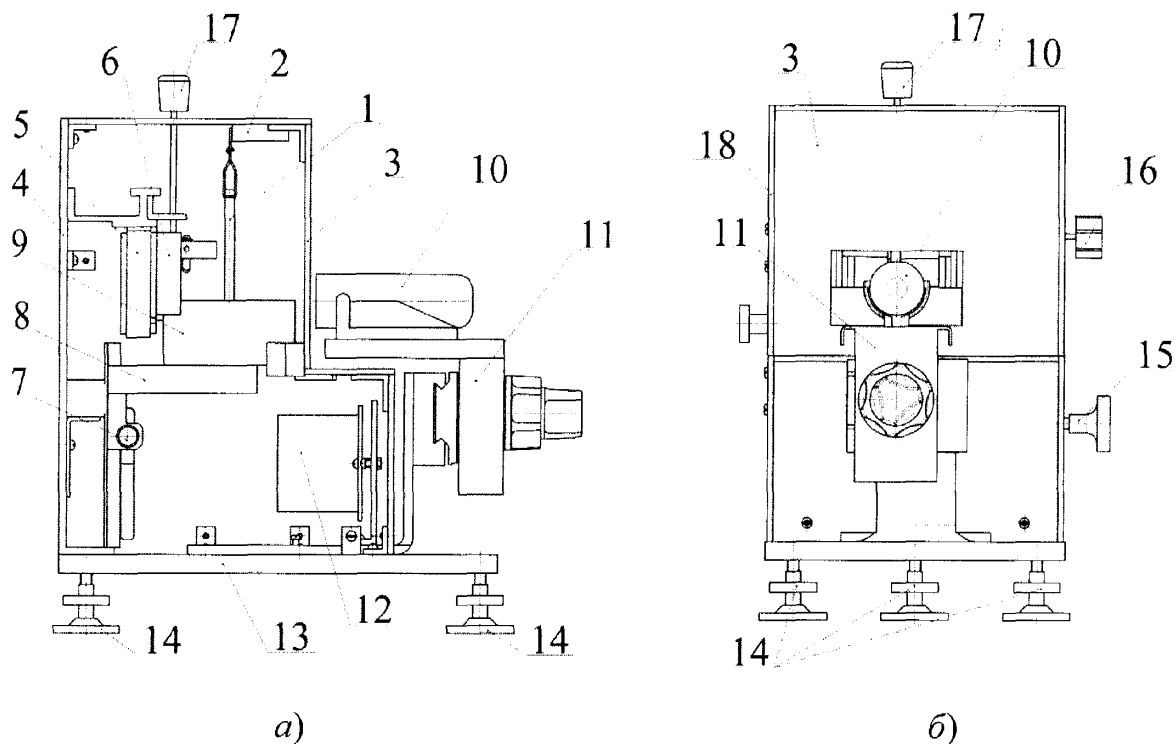
В ході зроблених експериментів було встановлено, що достатньо виготовити тільки одну шторку діафрагми, форма якої відповідає певному усередненому значення поверхневого натягу. При різних значеннях поверхневого натягу суттєво змінюється висота розгорнутого меніска досліджуваної рідини (рис. 2.6), а зміна кривизни меніска при цьому не є помітною. Тому зміну висоти меніска і форми в певних січеннях меніска можна компенсувати за рахунок переміщення шторки діафрагми у вертикальному і горизонтальному напрямках.

При виготовленні шторки діафрагми було вибрано розгорнутий меніск води тому, що вона є основою досліджуваних розчинів поверхнево-активних речовин, має найбільше значення поверхневого натягу і висоту підняття меніска над горизонтальним рівнем рідини. Шторку діафрагми було виготовлено наступним чином. На факсному папері лазерним принтером роздрукували негатив зображення розгорнутого меніска води. Це зображення перебили на мідну фольгу шляхом нагріву і одночасного притискання факсного паперу до фольги. Фольгу протравили розчином хлорного заліза з подальшим шліфуванням країв.

3.3 Розроблення і опис конструкції блоків приладу

Прилад для визначення поверхневого натягу рідин методом розгорнутого меніска (ПРМ-1) містить в собі оптико-механічний блок, який підключають до персонального комп'ютера. Оптико-механічний блок приладу ПРМ-1 (рис. 3.3) складається із скляного циліндра 1, який підвішується на підвісі 2. Підвіс 2 закріплений на корпусі 3. На стійці 4 закріплюються освітлювач 5 і вузол переміщення 6 столика 7. Освітлювач 5 призначений для освітлення

розгорнутого меніска досліджуваної рідини і містить вузол переміщення 6 шторки, яка призначена для усунення відблисків на поверхні рідини. На столику 8 розміщують ємність 9 з досліджуваною рідиною. Отримання зображень меніска досліджуваної рідини навколо скляного циліндра 1 здійснюється за допомогою відеокамери 10, яка закріплена на вузлі переміщення 11. Всередині корпусу приладу ПРМ знаходиться блок живлення 12 освітлювача 5. Корпус 4, стійка 5, вузол переміщення 11 відеокамери 10 і блок живлення 12 змонтовані на масивній основі 13. Прилад ПРМ встановлюється в горизонтальне положення за допомогою регульованих ніжок 14.



а — вигляд всередині; *б* — вигляд спереду. 1 — скляний циліндр; 2 — підвіс; 3 — корпус; 4 — стійка; 5 — вузол освітлення; 6 — вузол переміщення шторки; 7 — вузол переміщення столика; 8 — столик; 9 — ємність з досліджуваною рідиною; 10 — відеокамера; 11 — вузол переміщення відеокамери; 12 — блок живлення; 13 — основа; 14 — ніжки; 15 — ручка переміщення столика; 16, 17 — ручки поперечного і вертикального переміщення шторки; 18 — дверцята

Рис. 3.3 Креслення приладу ПРМ-1

Розглянемо основні вимоги до елементів конструкції приладу. Елементами приладу, які безпосередньо контактують з досліджуваними розчинами ПАР є скляні стержень 1 і ємність 9. Тому до до цих елементів приладу висувають підвищені вимоги щодо їх розмірів, матеріалу, поверхні тощо.

Матеріал стрижня 1 і ємності 9 повинен бути для зручності проведення експериментальних спостережень хімічно нейтральним до досліджуваних рідин і змочуватися цими рідинами. Явище змочування характеризує виведене Юнгом співвідношення для визначення ККЗ θ краплі, що розміщена на твердій поверхні:

$$\cos \theta = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LV}, \quad (3.1)$$

де індекси S , L і V означають відповідно тверду, рідку і газоподібну фази, що контактують між собою [57]. Із співвідношення (3.1) видно, що ККЗ не залежить від розміру краплі, а відноситься лише до лінії трифазного контакту. Вода і приготовані на її основі розчини ПАР добре змочує платину – ККЗ $\theta = 0^\circ$. Але платина досить дорогий матеріал і враховуючи, що для проведення дослідів не є обов'язковим забезпечення повного змочування, тому для досліджень ПН рідин обрано скло як матеріал стрижня.

Також було досліджено вплив оброблення поверхні матеріалу на властивості його змочуваності [57 - 61]. Як гідрофільність, так і гідрофобність поверхні збільшуються при наявності на ній нерівностей. На основі дослідження залежності змочуваності від величини нерівностей на поверхні [57 - 61] зроблено висновок про необхідність оброблення бічної поверхні скляного стрижня 1 для забезпечення кращого змочування поверхні стрижня досліджуваними водними розчинами ПАР. Оброблення бічної поверхні було здійснено шляхом шліфування абразивним папером з величиною абразивної частки 320 (дана величина була підібрана експериментально).

Діаметр скляного стрижня, зануреного в рідину, повинен бути в межах $2 \div 8$ мм – у такому випадку досягається найкраще для досліджень співвідношення радіус стрижня – висота підняття меніска (п.п. 2.3). В приладі використано скляний стержень діаметром 4,77 мм.

Ємність являє собою посудину, виготовлену із скла ТС ГОСТ 21400-75 згідно ТУ 92 - 891.029-91. Діаметр посудини повинен бути більшим 60 мм згідно з п.п. 2.5 для зменшення впливу країв посудини на форму розгорнутого меніска досліджуваного розчину ПАР. Глибина посудини повинна бути більшою 10 мм для можливості забезпечення змочування частини стрижня над поверхнею рідини. Ємність 9 встановлюють на рухомий столик 8, положення якого регулюється механізмом 7.

Для отримання зображень розгорнутого меніска використовують цифровий мікроскоп 10, який підключають до персонального комп'ютера через кабель USB. Для керування роботою відеокамери 10 на персональному комп'ютері встановлюють відповідне програмне забезпечення Microsafe Shiny Vision. За допомогою використаних відеокамери і програмного забезпечення можна отримувати зображення з періодом від 1 с протягом тривалого часу, що встановлюють при налаштуванні програмного забезпечення. Кожне зображення отримують у цифровому вигляді розміром 1600×1200 точок (пікселів). Отримані зображення заносяться на жорсткий диск персонального комп'ютера для подальшої їх обробки з метою визначення поверхневого натягу досліджуваного розчину ПАР. Відеокамеру 10 закріплюють на двохкоординатному вузлі переміщення 11, який дозволяє змінювати її положення у вертикальному і поперечному напрямках для необхідного просторового розміщення відеокамери відносно скляного стрижня 1 із розгорнутим меніском досліджуваного розчину ПАР.

Всі вузли приладу змонтовані на масивній основі 13 для зменшення впливу випадкових вібрацій. Регульовані ніжки 14 дозволяють горизонтувати прилад.

Загальний вигляд розробленого приладу ПРМ-1, під'єданого до ПК, представлений на рис. 3.4.

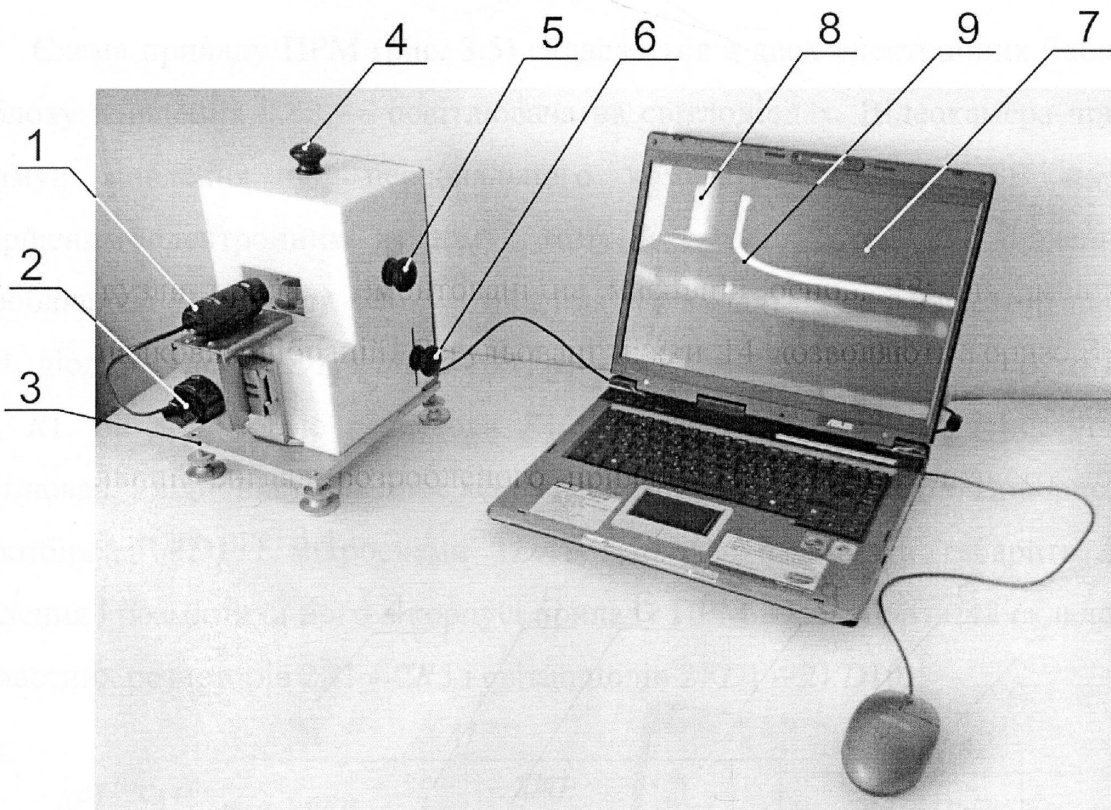


Рис. 3.4 Загальний вигляд приладу ПРМ-1

На рис. 3.4 позначено: 1 – цифрова камера, положення якої регулюється по вертикалі і горизонталі ручкою 2 двопозиційного механізму; 3 – масивна основа приладу, що розміщена на 4-х ніжках для горизонтування всього приладу; 4, 5 – ручки для налаштування положення шторки 7 відносно утвореного меніска рідини та джерела світла з метою уникнення відблиску світла на поверхні рідини; 6 – ручка підйимального столика із посудиною з досліджуваною рідиною для зручності розташування меніска рідини відносно світлового екрана, а також для забезпечення кута відтікання рідини відносно

стрижня; 8 – частина скляного стрижня; 9 – досліджуваний розгорнутий меніск рідини.

3.4 Опис роботи електричної схеми вимірювального блоку приладу

Схема приладу ПРМ (рис. 3.5) складається з двох електронних блоків *A1* — блоку живлення і *A2* — освітлювача на світлодіодах. Відеокамера приладу отримує живлення від персонального комп'ютера через USB порт, є завершеним електронним вузлом і тому її схема і схема її живлення не розроблялись. До складу блоку живлення *A1* входять трансформатор напруги *1TV1*, діодний міст *1VD1*, фільтр *1C1*, регульований стабілізатор напруги *1DA1*, *1R1*, *R1*. За допомогою резистора *R1* регулюють напругу, яка поступає на освітлювач, і відповідної змінює яскравість світіння світлодіодів. Використання мікросбірки *1VD1* і мікросхеми *1DA1* дозволяє зменшити габарити блоку живлення і розмістити його в корпусі приладу ПРМ. Освітлювач *A2* складається з баластних резисторів *2R1 – 2R5* і світлодіодів *2VD1 – 2VD10*.

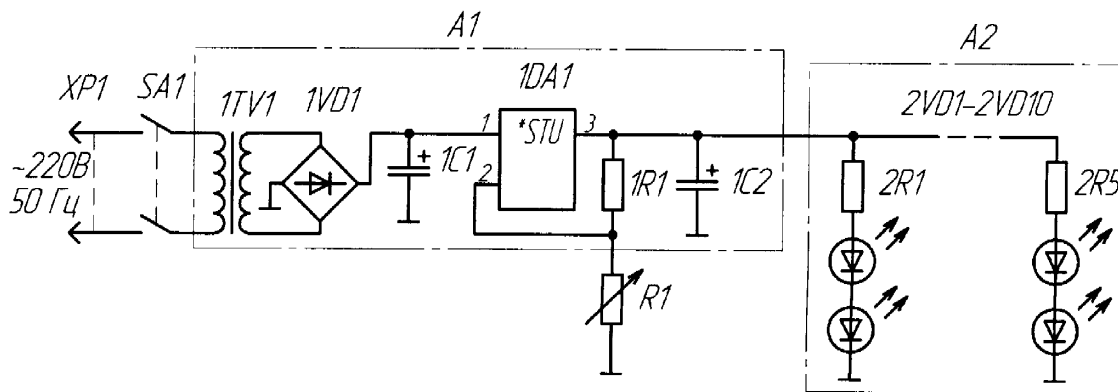


Рис. 3.5 Електрична схема приладу ПРМ

В приладі використовують інтегральний стабілізатор напруги типу LM317T, який виробляє стабільну напругу 1,25 В між виводами 2 і 3. При ввімкненні резисторів *1R1* і *R1* з'являється можливість регулювання напруги на

виході стабілізатора за рахунок стабілізації напруги на резисторі $1R1$ і стабілізації струму, який протікає через резистор $R1$. При цьому напруга на виході схеми стабілізатора визначається згідно виразу

$$V = 1,25 \left(1 + \frac{R1}{1R1} \right) + 50 \cdot 10^{-6} R1. \quad (3.2)$$

В освітлювачі приладу використовують SMD світлодіоди типу OF-SMD3216W з максимальним прямим струмом 35 мА при падінні напруги 3,2 В. Тому вибрано максимальний робочий струм світлодіодів 20 мА. Як видно із електричної схеми максимальний струм, який споживає блок освітлення становить 100 мА. При такому струмові напруга на конденсаторі $1C1$ становить 11 В. Мінімальне падіння напруги на регулювальному елементів мікросхеми $1DA1$, згідно із специфікацією на цю мікросхему становить 3В. Таким чином необхідне максимальне значення напруги, яка надходить на блок освітлення становить 8 В. При таких умовах опір баластних резисторів $2R1 - 2R5$ становитиме 82 Ом. Якщо вибрати опір резистора $1R1$ 180 Ом, то опір регулювального резистора $R1$ становитиме 1 кОм. Максимальна потужність, яка розсіюється на мікросхемі $1DA1$ не перевищує 300 мВт, тому її встановлювати на радіатор не потрібно.

3.5 Методика визначення координат точок контуру розгорнутого меніска із його зображення

3.5.1 Визначення координат контуру експериментального розгорнутого меніска із піксельною точністю

Для отримання цифрового зображення розгорнутого меніска призначена цифрова камера–мікроскоп. Цифрове зображення має ряд переваг: можливість комп'ютерної обробки, висока точність вимірювання геометричних параметрів

меніска, автоматизація процесу отримання зображення, архівування та збереження зображень тощо.

Процес виділення точок контуру меніска із зображення зануреного в рідину капіляра полягає у обробленні отриманих координат точок меніска ітераційним способом для визначення поверхневих властивостей рідин і розчинів ПАР. Зображення розгорнутого меніска, а також частини стрижня, зануреного у досліджувану рідину, отримують за допомогою цифрового мікроскопу. Отримане зображення із роздільною здатністю 1200×1600 пікселів має вигляд матриці, в якій 1200 рядків та 1600 стовпців. Кожен елемент такої матриці відповідає деякому пікселю зображення і містить три складових інтенсивності кожного із основних кольорів – червоного (R), зеленого (G) і синього (B). Іntenсивність кожної складової може мати значення від 0 до 255.

Розроблена методика обробки зображення складається із таких кроків:

- перетворення зображення із кольорового (RGB) в градації сірого та підвищення контрасту,
- фільтрація зображення з метою видалення шумів,
- виділення контуру меніска та бінаризація зображення,
- пошук крайньої точки меніска,
- покрокове визначення всіх точок меніска,
- згладжування контуру меніска.

Перетворення кольорового зображення у зображення у градаціях сірого відбувається за залежністю, яка враховує яскравість кожного із трьох кольорів:

$$Gray = 0,2989 \cdot R + 0,5870 \cdot G + 0,1140 \cdot B, \quad (3.3)$$

де *Gray* – інтенсивність світіння пікселя у градаціях сірого, *R* – інтенсивність складової червоного кольору в пікселі кольорового зображення, *G* – інтенсивність складової зеленого кольору в пікселі кольорового зображення, *B* – інтенсивність складової синього кольору в пікселі кольорового зображення.

Після такого перетворення вихідне зображення у цифровому форматі матиме вигляд матриці, розміром 1200×1600 , в кожному елементі якої є значення інтенсивності I від 0 (чорний колір) до 255 (білий колір). За допомогою операції покращення контрасту (різниці між максимальним і мінімальним рівнями півтонів у деякій області зображення) зменшують спотворення, що викликані при отриманні зображення в оптико-електронних перетворювачах. Збільшення контрасту забезпечують шляхом розтягування значень інтенсивностей динамічного діапазону з метою охоплення всього можливого інтервалу зміни яскравості. На рис. 3.6, *a* зображено гістограму інтенсивностей всього зображення та на рис. 3.6, *б* зміну інтенсивності примежової зони деякої області зображення до збільшення контрасту, на рис. 3.6, *в*, *г* – гістограму інтенсивностей зображення та зміну інтенсивності примежової зони, відповідно, після підвищення контрасту. Як видно із рис. 3.6 після даної операції зменшується кількість шумів, зокрема в області контурів зображення – примежевій зоні, що покращує якість виділення контурів розгорнутого меніска із отриманого зображення.

Забезпечення необхідної точності виділення контуру меніска забезпечується шляхом попередньої фільтрації зображення. Така фільтрація дає змогу видалити шуми на рисунку і дрібні елементи, які не мають відношення до меніска. Причиною появи шумів є теплові шуми в ПЗЗ-матриці фотокамери. Для фільтрації зображення пропонується використання медіанного фільтра. Характерною особливістю медіанного фільтра є збереження перепадів інтенсивності зображення (контурів), а також збереження яскравості фону. Особливо ефективним є медіанний фільтр для імпульсного шуму (типу «сіль-перець»). Тому доцільно у даному випадку використовувати саме медіанну фільтрацію.

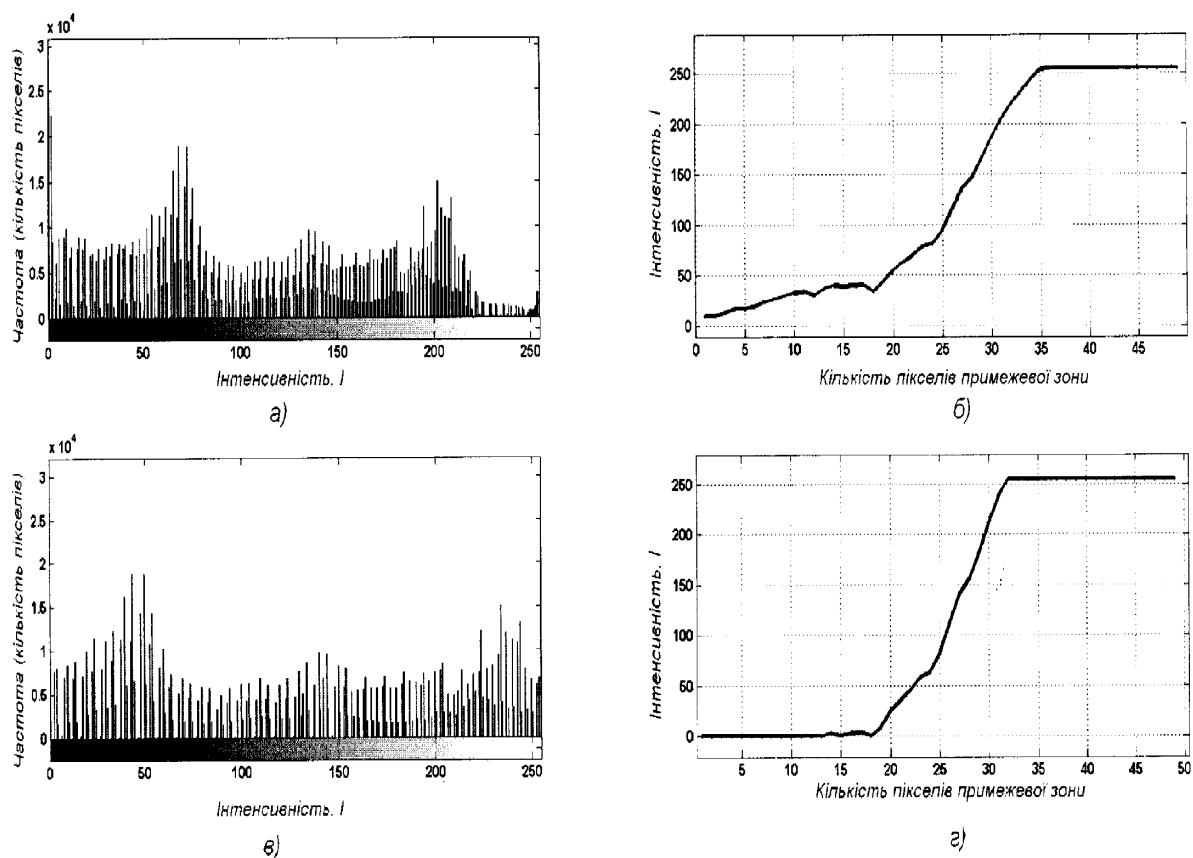


Рис. 3.6 Гістограма зображення та розподіл інтенсивностей примежової зони зображення до і після підвищення контрасту

Суть такої фільтрації полягає у поступовому скануванні «вікном» із непарною кількістю елементів. Приклади таких «вікон» приведені на рис. 3.7.

Нехай вибірка буде позначатися як $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$, де y_1, y_2, \dots, y_n — значення інтенсивності світіння пікселя, який потрапляє у вікно. Функція медіанної фільтрації має вигляд:

$$x' = \text{med}(y_1, y_2, \dots, y_n). \quad (3.4)$$

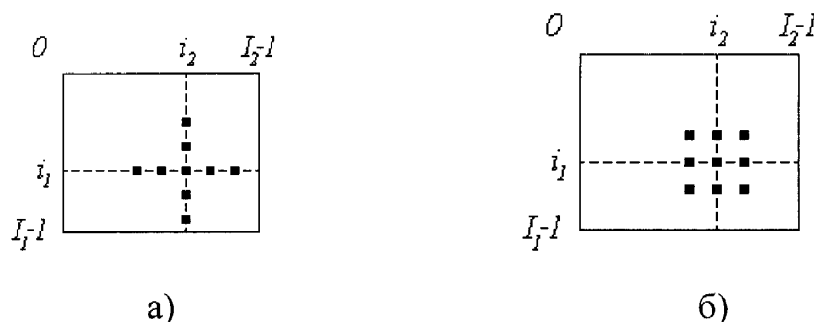


Рис. 3.7 «Вікна» для виконання медіанної фільтрації зображення

Алгоритм роботи функції *med* полягає у сортуванні значень y_1, y_2, \dots, y_n у порядку зростання або спадання. Тоді медіаною буде значення, яке знаходиться у середині відсортованої вибірки.

Для отримання необхідного результату фільтрації треба оптимально вибрати розмір вікна. При збільшенні розміру вікна покращується шумоподавлення, але при занадто великому значенні розміру вікна суттєво зменшується чіткість контурів на зображенні, що має вплив на результат визначення градієнтів яскравості. Оптимальне значення було визначено експериментально і це значення рівне 13×13 пікселів.

Медіанна фільтрація реалізується шляхом почергового проходження фільтруючого вікна по кожній точці зображення (зліва направо та зверху вниз). Під час кожного кроку із елементів, які потрапили у «вікно» виділяється медіана і відбувається заміна значення інтенсивності світіння поточного пікселя на значення отриманої медіани.

Наступною операцією отримання координат точок меніска є виділення точок перепаду градацій зображення. Результатом є бітове зображення, на якому відображуються тільки границі перепаду яскравості. Виділення меж на зображенні відбувається за допомогою оператора Кенні [63, 64], в якому для визначення краю об'єкта зображення використовують оператор Собела. Першим кроком алгоритму Кенні є фільтрація зображення оператором Гауса, що за характером дії є фільтром низьких частот. Фільтрування зображення

оператором Гауса здійснюють у вікні розміром $H \times H$ точок, де $H = 3, 5, 7, \dots$. При обробці матриці P отримаємо матрицю F , в якій значення елемента буде обчислюватись за виразом:

$$F_{z,x} = \frac{1}{\sigma_A^2} \sum_{k=z-N}^{z+N} \sum_{l=x-N}^{x+N} \left(P_{k,l} \cdot e^{-\frac{(z-k)^2 + (x-l)^2}{\sigma_A^2}} \right), \quad (3.5)$$

де z, x — координати елементів матриць; k, l — індекси елементів матриць всередині вікна; N — половина розміру вікна: $N = (H-1)/2$; σ_A — середнє квадратичне відхилення розсіювання функції Гауса.

Для отримання необхідного результату фільтрації² треба оптимально вибрати розмір вікна H . При збільшенні розміру вікна покращується шумоподавлення, але при занадто великому значенні H суттєво зменшується чіткість контурів об'єктів на зображенні, що має вплив на результат визначення градієнтів яскравості. Оптимальне значення H визначають експериментально і це значення рівне $H=15$.

Подальше виділення меж на зображенні відбувається за допомогою оператора Собела шляхом покрокового опрацювання сегментів зображення розміром 3×3 пікселі. Порядок обробки зображення відбувається аналогічно, як і при фільтруванні, тобто покроково з виділенням сегменту зображення L , його опрацюванням і визначенням яскравості результуючого пікселя.

Використання оператора Собела передбачає обчислення двох матриць для виділення градієнта по горизонталі і вертикалі [64]:

$$G_y = \begin{bmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix} \cdot L, \quad G_x = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot L.$$

Величина градієнта G_{xy} та його напрям Θ в кожній точці зображення визначаються відповідно:

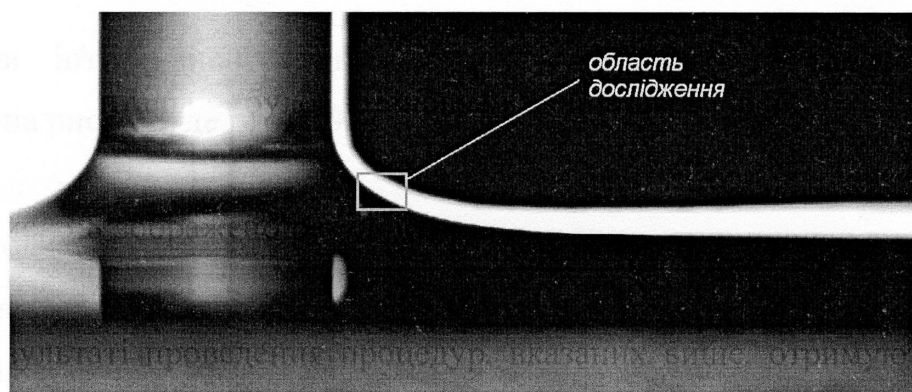
$$G_{xy} = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}, \quad (3.6)$$

$$\Theta = \arctan\left(\frac{G_y}{G_x}\right). \quad (3.7)$$

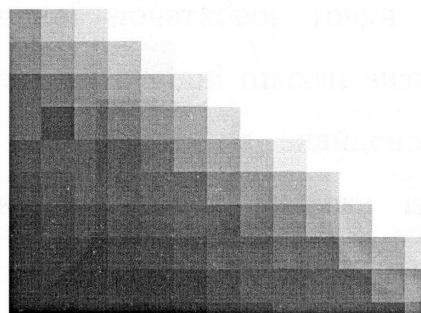
Експериментально було встановлено, що оптимальний поріг градієнта становить 0,25.

На рис. 3.8 зображено результати відповідних етапів обробки зображення меніска.

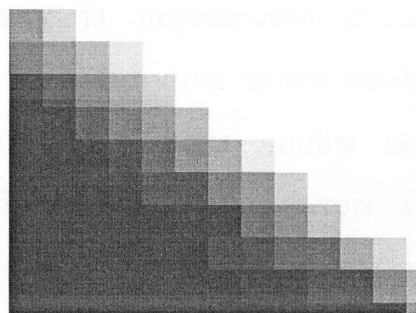
В результаті проведення процедур, вказаних вище, отримують матрицю меж зображення розміром 1200×1600 пікселів у логічному форматі, де логічна «1» відповідає точці максимального градієнта інтенсивності.



а)



б)



в)

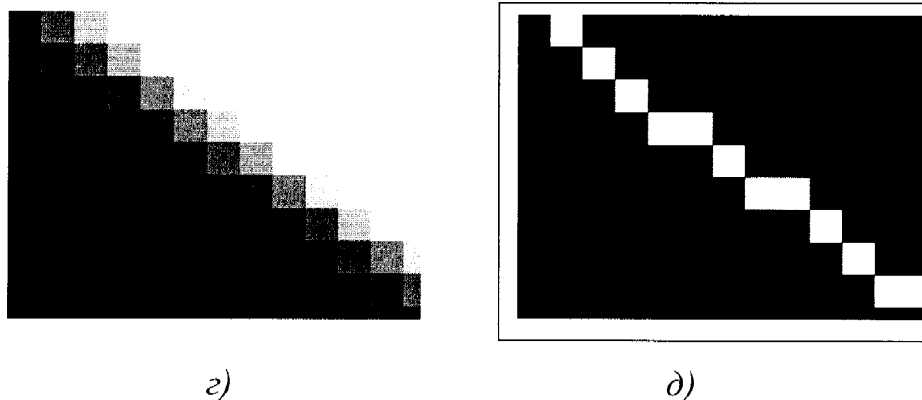


Рис. 3.8 Процес виділення точок контуру меніска із зображення: *a* – вихідне зображення; *б* – досліджувана ділянка вихідного зображення із значним збільшенням; *в*, *г* – ділянка зображення після підвищення контрасту та після виконання медіанної фільтрації, відповідно; *д* – виділений контур на ділянці зображення

Зміни інтенсивностей, що ілюструють процес виділення контурів, зображені на рис. 3.9, де рис. 3.9, *a* – *г* відповідають зображенням на рис. 3.8, *б* – *д*.

Знаходження правої крайньої точки меніска визначається поступовим скануванням і перевіркою точок зображення із виділеними межами знизу вгору і справа наліво.

Подальше визначення координат точок меніска виконується покроково від визначеної початкової точки меніску із перевіркою сусідніх точок. Перевіривши всі сусідні пікселі визначається наступна точка меніска. Така ж перевірка виконується із знайденою точкою. Таким чином визначаються координати всіх точок меніска із зображення. Результатом буде масив координат точок, що відповідають точкам контуру меніска, із точністю визначення 1 піксел.

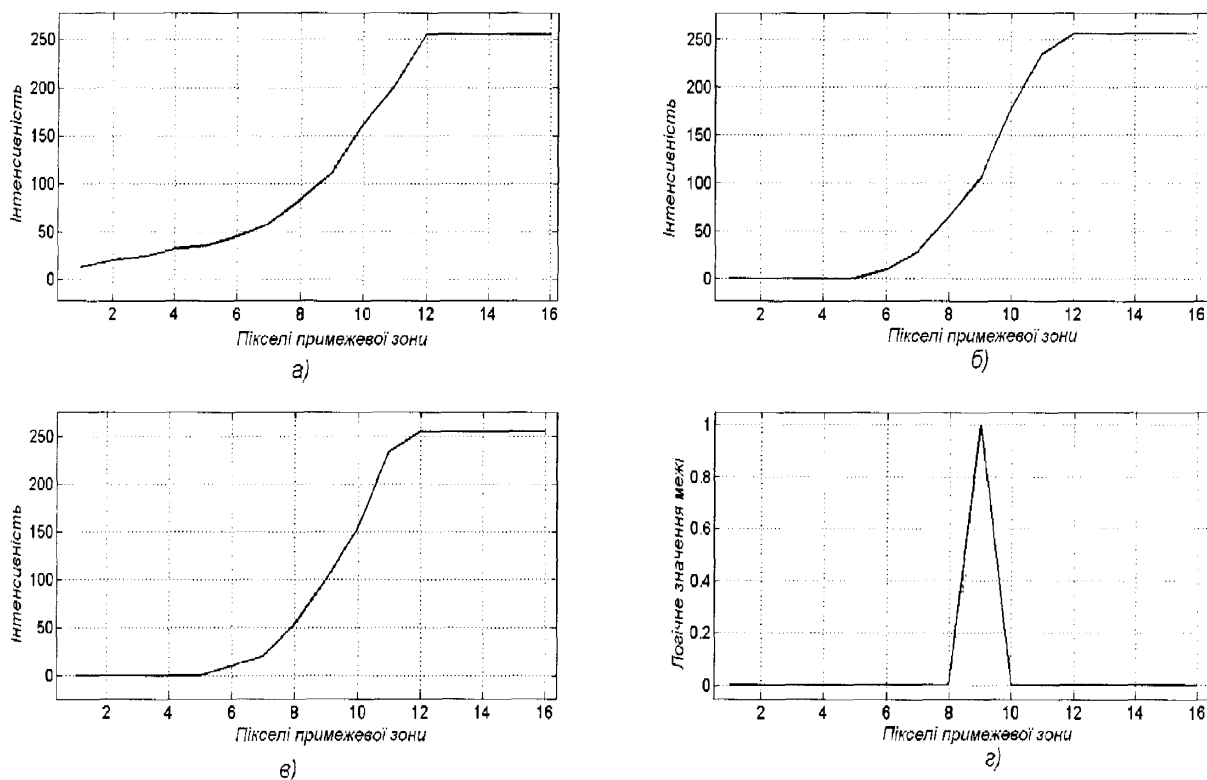


Рис. 3.9 Зміни інтенсивності примежової зони: *а* – вихідного зображення; *б, в* – зображення після підвищення контрасту та після виконання медіанної фільтрації; відповідно, *г* – логічне зображення межі, в якому значення 1 відповідає точці контуру

Отриманий масив даних приводять до дійсних розмірів шляхом перемноження на коефіцієнти пропорційності. Ці коефіцієнти визначаються шляхом попереднього калібрування розробленого приладу.

Контур розгорнутого меніска, знайдений із піксельною точністю, у розмірному форматі, зображений на рис. 3.10.

Як видно із рис. 3.10, контур розгорнутого меніска, знайдений із точністю до пікселя, у розмірному форматі має вигляд ламаної. Утворені при переведенні із піксельного формату у розмірний «сходінки» контуру мають значний вплив на подальше дослідження поверхневих властивостей. Тому з метою підвищення

точності визначення координат точок розгорнутого меніска розроблено методуку субпіксельного визначення координат профілю меніска.

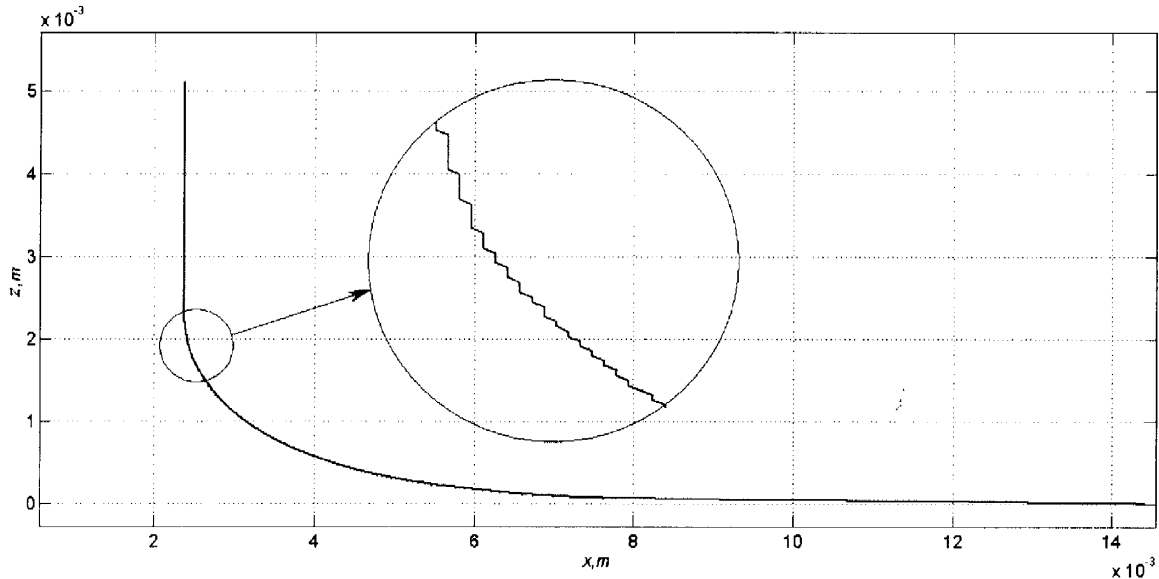


Рис. 3.10 Координати точок контуру розгорнутого меніска, знайдені із піксельною точністю

Для подальшого дослідження контуру розгорнутого меніска і співставлення його із теоретичним меніском використовують згідно п.п. 2.1 тільки якісно отриману частину експериментального контуру між початковою точкою на відстані $0,05R \div 0,1R$ від стінки стрижня із радіусом R $x_{e1} = (0,05 \div 0,1)R + R$, z_{e1} та кінцевою точкою контуру, для чого проводять горизонтальну пряму на відстані $(0,005 \div 0,01)z_{e1}$ від горизонтального рівня рідини, отримуючи кінцеву точку експериментального контуру з координатами x_{en} , z_{en} в точці перетину горизонтальної прямої із контуром розгорнутого меніска.

Підпрограма для цифрового оброблення експериментального зображення та визначення координат контуру експериментального розгорнутого меніска із піксельною точністю подана у додатку Г.1.

3.5.2 Визначення координат контуру експериментального розгорнутого меніска із субпіксельною точністю

Для визначення координат точок із субпіксельною точністю, координати точок контуру, попередньо знайдені із піксельною точністю, співставляють із вихідним зображенням. Для кожної точки знаходять градієнт інтенсивності по горизонталі G_x (рис. 3.11, *a*) та вертикалі G_z (рис. 3.11, *б*) у діапазоні $\pm m$, де m – кількість пікселів примежової зони, $m = 5 \div 15$ пікселів.

Відомо [65], що проблема знаходження точного положення контуру частини зображення полягає у розв'язанні класичної задачі знаходження екстремуму, що передбачає, відповідно, знаходження похідної функції.

Для кожної точки примежової зони знаходять похідні градієнтів інтенсивності dG_x по горизонталі (рис. 3.11, *a*) та dG_z (рис. 3.11, *б*) по вертикалі у вказаному діапазоні $\pm m$ пікселів. Максимуми (мінімуми) знайдених похідних відповідають точному положенню краю зображення.

Розрахунок другої похідної ddG_x (рис. 3.11, *a*) та ddG_z (рис. 3.11, *б*) дозволяє знайти точне положення межі зображення у точці перетину кривої із нульовим рівнем. Проте, як видно із рис. 3.11, на зображеннях ddG_x та ddG_z дана крива другої похідної має кілька точок перетину із нульовим рівнем, тому для уникнення помилкового знаходження межі зображення пропонується наступне.

Після знаходження похідних зміни інтенсивності dG_x та dG_z ділять діапазон $\pm m$ пікселів на $n = 50 \dots 100$ точок, а самі значення зміни інтенсивності

dG_x та dG_z інтерполюють кубічними сплайнами відповідно до нової кількості точок. Далі знаходять абсолютні максимуми похідних, координати x яких відповідають точному положенню межі зображення відносно попередньо знайденої межі зображення із піксельною точністю. Таким чином знаходять відхилення по горизонталі $\pm\Delta x$ та вертикалі $\pm\Delta z$ (переважно у долях пікселя) від початкових значень координат межі зображення і отримують координати точок контуру розгорнутого меніска із субпіксельною точністю.

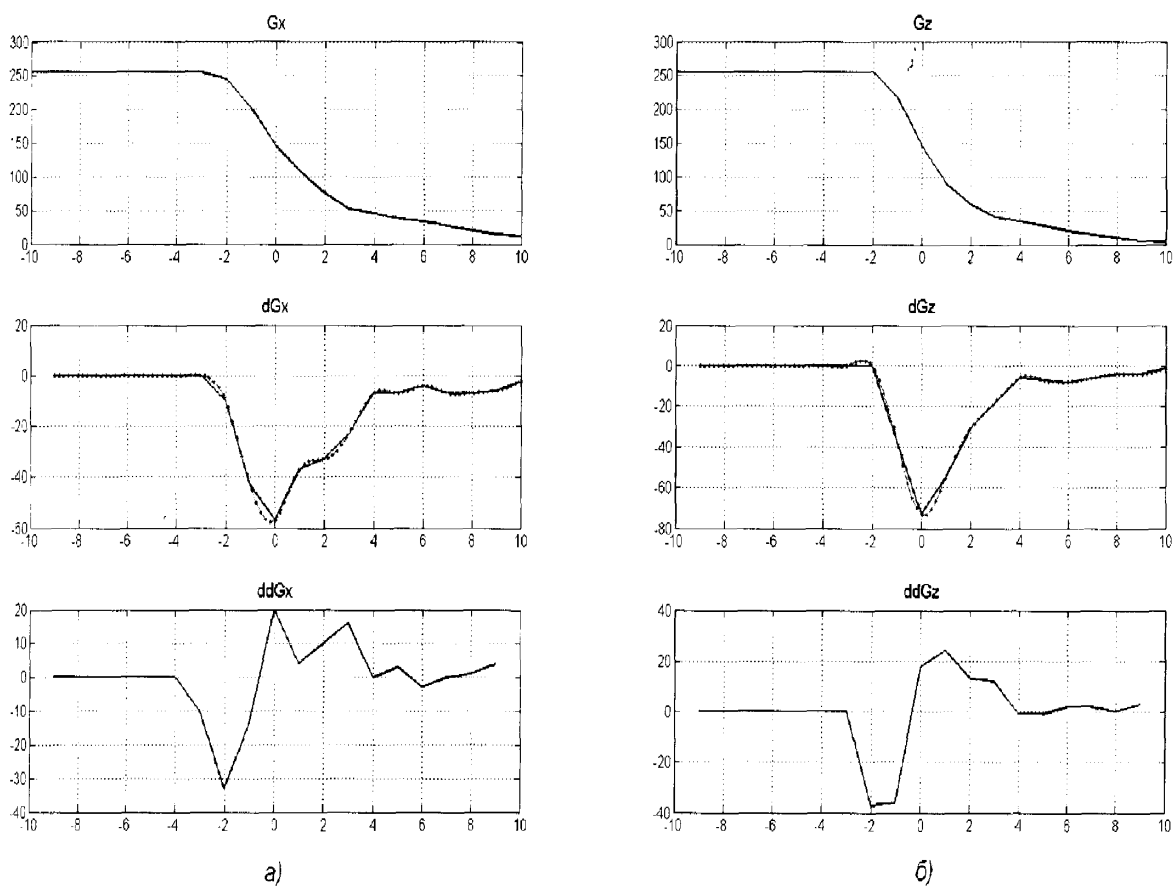


Рис. 3.11 Основні етапи знаходження межі зображення із субпіксельною точністю: *а)* по горизонталі зображення, *б)* по вертикалі зображення

Підпрограма для визначення координат контуру експериментального розгорнутого меніска із субпіксельною точністю подана у додатку Г.2.

3.6 Калібрування відеокамери приладу

При проведенні кожного експериментального дослідження ПН водного розчину ПАР необхідно використовувати координати точок контуру розгорнутого меніска, які мають розмірність довжини. З цифрового зображення розгорнутого меніска отримують координати точок його контуру в точках (пікселях) зображення. Тому необхідно визначати коефіцієнт перетворення оптичної системи відеокамери приладу K_{opt} . При цьому можна скористатись спеціальними калібрувальними сітками або шкалами для мікроскопів, які необхідно точно розмістити в місці, де буде знаходитись циліндр із розгорнутим меніском. Або скористатись об'єктом на зображенні розгорнутого меніска, розміри якого наперед відомі. Другий спосіб має перевагу в тому, що процес калібрування оптичної системи відеокамери приладу і процес визначення ПН досліджуваного розчину ПАР об'єднуються при проведенні дослідження, що зменшує випадкову похибку визначення координат точок розгорнутого меніска. Таким об'єктом на отримуваних зображеннях розгорнутого меніска є циліндр, який упускають у досліджувану рідину. Щоб використовувати цей циліндр потрібно точно виміряти його діаметр, що було зроблено за допомогою мікрометра МК 25 – 50, який має похибку $\pm 0,01$ мм. Вимірювання здійснювали декілька разів і за результуючий діаметр взяли середнє арифметичне всіх вимірів. Середнє арифметичне діаметра циліндра склало 4,77 мм.

Процедура визначення коефіцієнта оптичного перетворення відеокамери приладу K_{opt} полягає у наступному. При проведенні дослідження на цифровому зображенні циліндра із розгорнутим меніском за допомогою програмного

забезпечення відраховують кількість пікселів N_3 , які відповідають діаметрові циліндра N_k . Після чого розраховали коефіцієнт перетворення K_{opt} за виразом:

$$K_{opt} = \frac{N_k}{N_3}. \quad (3.8)$$

В подальшому отримане значення K_{opt} використовують для зворотної процедури визначення розмірних координат точок контуру розгорнутого меніска із відомих координат цих точок, отриманих із цифрового зображення.

Висновки до розділу

Згідно із проведеними дослідженнями та на основі поданого в третьому розділі матеріалу можна зробити такі висновки:

– розроблено структурну схему і конструкцію приладу ПРМ для контролю поверхневого натягу розчинів ПАР методом розгорнутого меніска рідини біля циліндричного тіла, який дозволяє визначати ПН водних розчинів ПАР, а також по відповідних методиках визначати концентрацію ПАР у стічних водах;

– розроблено конструкцію вузла приладу для освітлення розгорнутого меніска досліджуваної рідини, який дозволяє отримувати неспотворене контрастне зображення контуру розгорнутого меніска рідини біля стінки циліндричного тіла, що зменшує похибку визначення ПН досліджуваних розчинів ПАР;

– розроблено електричну схему для живлення освітлювача приладу, яка забезпечує регулювання і стабілізацію струму живлення елементів освітлення для отримання розгорнутого меніска рідини потрібної яскравості;

– розроблено програму для виділення координат точок контуру розгорнутого меніска із його експериментального зображення, програму для підбору найбільш подібного теоретичного контуру меніска до експериментального, на основі чого отримують шукане значення поверхневого натягу досліджуваної рідини;

– розроблено методику калібрування оптичної системи відеокамери приладу для визначення коефіцієнта перетворення оптичної системи відеокамери приладу.

РОЗДІЛ 4
МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ УДОСКОНАЛЕНОГО МЕТОДУ І
ПРИЛАДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ

4.1 Аналіз невизначеностей вимірювань поверхневого натягу і крайового кута змочування на межах розділу фаз удосконаленими методом розгорнутого меніска і приладом

При оцінюванні точності та достовірності результатів будь-якого вимірювання виникає невизначеність даних результатів вимірювання. Невизначеність вимірювання вказує на те, що для даного результату вимірювання фізичної величини немає єдиного (істинного) значення, а є нескінченне число значень, розсіяних навколо результату, які узгоджуються з усіма спостереженнями та даними, і ці значення із різним ступенем упевненості можуть бути приписані вимірюваній величині.

Розрахунок невизначеності результатів вимірювання поверхневого натягу рідин удосконаленим методом розгорнутого меніска і приладом для дослідження поверхневих властивостей проводився згідно рекомендації [66, 67] та інструкції [68], що встановлюють загальні правила оцінювання і представлення невизначеності вимірювання. Основою для розрахунку невизначеності являються Рекомендація 1 (СІ-1981) Міжнародного комітету мір і ваг (МКМВ) і Рекомендація INC-1 (1980) Робочої групи по невизначеності, що була організована Міжнародним бюро мір і ваг (МБМВ) по дорученню МКМВ.

Згідно [66] складають модельне рівняння, що виражає залежність між вихідною Y та вхідними X_1, \dots, X_m величинами: $Y = f(X_1, \dots, X_m)$. Оскільки у запропонованому методі дослідження поверхневого натягу рідин відсутня явна аналітична залежність (п.п. 2.1) між вихідною величиною (значення

поверхневого натягу) та вхідними величинами (різниця густин досліджуваних фаз, радіус зануреного циліндра, коефіцієнт перетворення оптичної системи, координати точок експериментального контуру тощо), то було проведено детальний аналіз впливу вхідних величин та їхніх невизначеностей на отриманий результат вимірювання.

При аналізі процесу вимірювання поверхневого натягу методом розгорнутого меніска було досліджено [10], що на результат вимірювання поверхневого натягу методом розгорнутого меніска впливають такі стандартні невизначеності вхідних величин (рис. 4.1):

– невизначеність визначення різниці густин $\Delta\rho$ фаз рідина – газ $u(\sigma(\Delta\rho))$, що включає невизначеності попереднього визначення густини досліджуваної рідини $u(\rho_\alpha)$ і повітря над нею $u(\rho_\beta)$;

– невизначеність вимірювання радіуса r зануреного скляного стержня $u(\sigma(r))$, яка включає невизначеність засобу вимірювання радіуса циліндра $u_B(r)$ і невизначеність результату визначення радіуса циліндра $u_A(r)$ на основі статистичних даних;

– невизначеність виділення контуру розгорнутого меніска із отриманого його цифрового зображення $u(\sigma(x,z))$, що включає невизначеність отримання координат контуру профіля меніска у цифровому форматі $u_{pix}(x,z)$ та невизначеність коефіцієнта перетворення оптичної системи $u(K_{opt})$.

Невизначеність $u_{pix}(x,z)$ включає невизначеність $u_A(E_{xz})$ типу А відхилень координат точок x і z експериментального контуру РМ від цих же координат математично розрахованого контуру РМ, невизначеність $u_A(I_{xz})$ типу А відхилень координат точок x і z експериментального контуру РМ від цих же координат розмитого розрахованого контуру РМ і невизначеність $u_B(pix)$ типу В внаслідок отримання зображення у цифровому (дискретному) форматі.

Невизначеність коефіцієнта перетворення оптичної системи приладу $u(K_{opt})$ включає невизначеність $u_B(n_{pix})$ відліку віддалі між лініями сітки на її цифровому зображенні і невизначеність $u_B(n_k)$ технології виготовлення сітки;

– невизначеність чисельного методу Рунге–Кутта розв’язку системи диференціальних рівнянь, що описують РМ, з метою побудови теоретичного контуру розгорнутого меніска $u(\sigma_{RK})$, яка включає невизначеності $u_B(x_{RK})$ і $u_B(z_{RK})$ результатів чисельного інтегрування при визначенні координат x і z контуру;

– невизначеність підбору теоретичного контуру, подібного до експериментального $u(\sigma(E_{xz}))$;

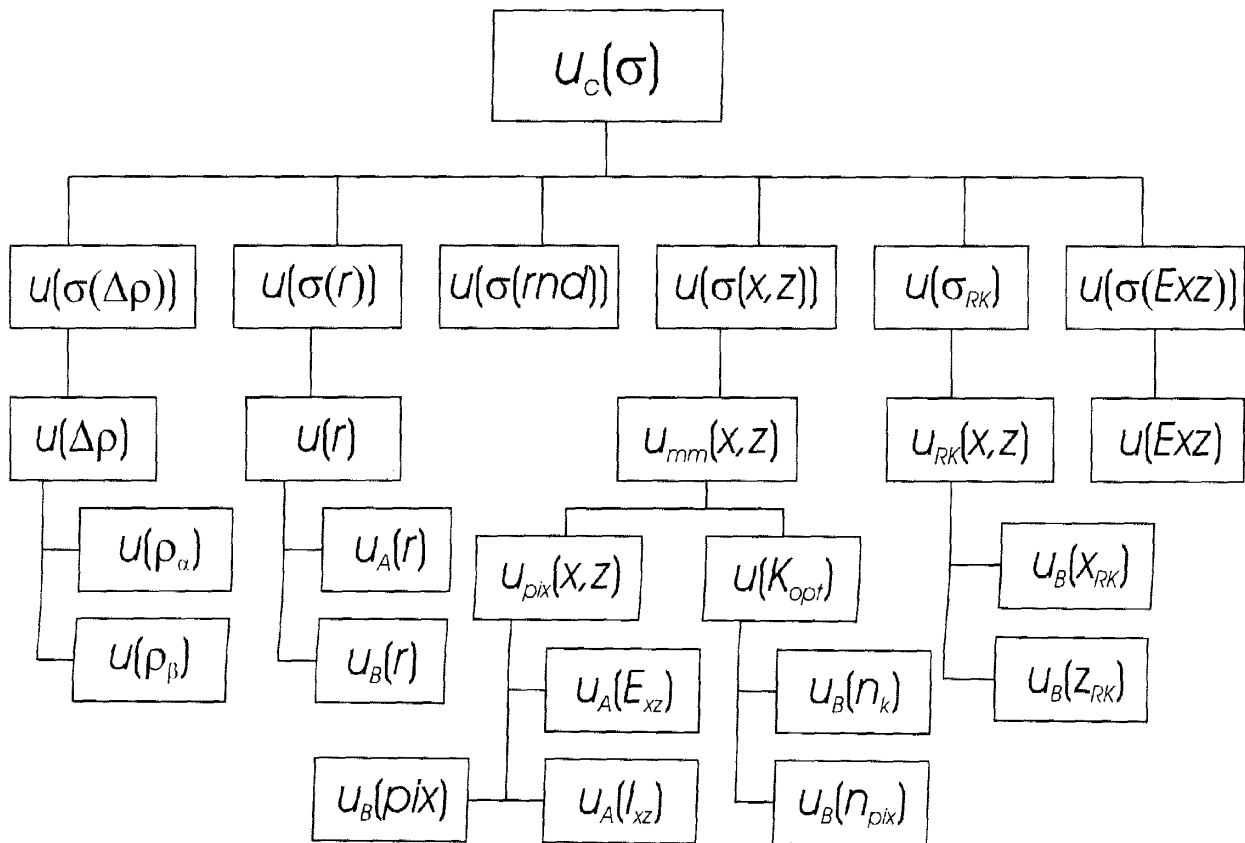


Рис. 4.1 Складові сумарної стандартної невизначеності вимірювань поверхневого натягу удосконаленим методом і приладом

– невизначеність заокруглення результатів при їх обчисленні на ЕОМ $u(\sigma(rnd))$.

На рис. 4.1 зображено схему обчислення сумарної стандартної невизначеності $u_c(\sigma)$ на основі стандартних невизначеностей вхідних величин, що присутні при вимірюваннях удосконаленим методом розгорнутого меніска і приладом для дослідження поверхневих властивостей розчинів ПАР.

Сумарна стандартна невизначеність є оцінкою стандартного відхилення вимірюваної величини Y і характеризує розкид значень, які із достатньою вірогідністю можуть бути присвоєні даній величині [66 – 69]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)}, \quad (4.1)$$

де $u_i(y)$ – внесок невизначеності кожної вхідної величини X_i у сумарну невизначеність вимірюваної величини $u_c(y)$ і визначається як добуток коефіцієнта чутливості на невизначеність вхідної величини [66]:

$$u_i(y) = |c_i| u(x_i), \quad (4.2)$$

де c_i – коефіцієнт чутливості, що показує як оцінка вихідної величини змінюється із зміною оцінок вхідних величин і розраховується як часткові похідні вихідної величини по кожній із вхідних величин, оцінені при значеннях вхідних величин $c_i = \partial f / \partial x_i = \partial Y / \partial X_i$ [66, 68]. Таким чином, при невеликій зміні вхідної оцінки x_i на величину Δx_i оцінка y зміниться на $(\Delta y)_i = (\partial f / \partial x_i)(\Delta x_i)$. У випадку, коли зміна вхідної оцінки x_i співпадає із її стандартною невизначеністю, то відповідна зміна вихідної величини y буде рівна $(\partial f / \partial x_i) u(x_i)$ [68].

Оскільки відсутня явна аналітична залежність між вхідними та вихідною величинами і неможливо розрахувати часткові похідні залежності вихідної

величини по кожній із вхідних величин, то внесок невизначеності кожної вхідної величини у даному випадку був розрахований експериментально. Оцінка внеску невизначеності $u_i(y)$ кожної вхідної величини приймалась рівною вимірній зміні вихідної величини Y , що викликана зміною заданої вхідної величини X_i на її невизначеність $u(x_i)$, при цьому значення інших вхідних величин підтримувались сталими:

$$u_i(y) = |\Delta Y| = \left| \left\{ y|_{x_1, \dots, x_i} - y|_{x_1, \dots, x_i + u(x_i)} \right\} \right|. \quad (4.3)$$

Було досліджено, що зміна вихідної величини ПН $\Delta\sigma$, що викликана зміною вхідних величин (радіуса циліндра, густини рідини), пропорційна вимірному значенню ПН досліджуваної рідини, тобто із збільшенням вимірюваного значення ПН внесок невизначеності вхідних величин (4.3) зростає. Навпаки, зміна вихідної величини ККЗ $\Delta\theta$, що викликана зміною вхідних величин, зростала із зменшенням вимірюваного значення ККЗ рідиною досліджуваного твердого тіла і була максимальною при повному змочуванні. Досліджувані зміни вихідних величин, як ПН $\Delta\sigma$, так і ККЗ $\Delta\theta$, майже не залежать від радіуса зануреного стрижня. Тому розрахунок внесків невизначеностей вхідних величин проводився на моделі розгорнутого меніска, побудованого із параметрами: ПН $\sigma=73$ мН/м (дистильована вода), ККЗ $\theta=0^\circ$, радіус зануреного циліндра 2,5 мм.

Таким чином розраховувалися усі невизначеності вхідних величин $u_1(\sigma), \dots, u_8(\sigma)$ і сумарна стандартна невизначеність вимірювання поверхневого

натягу $u_c(\sigma) = \sqrt{\sum_{i=1}^8 u_i^2(\sigma)}$ згідно (4.1).

4.2 Оцінка стандартних невизначеностей вхідних величин і результатів вимірювання поверхневого натягу і крайового кута змочування розробленим приладом

Для визначення поверхневого натягу розробленим приладом попередньо проводять вимірювання діаметра зануреного циліндра та різницю густин контактуючих фаз. Дані фізичні величини, як правило, вимірюються прямим методом із застосуванням відповідних ЗВТ, у яких попередньо зазначено межі відхилення результатів вимірювання.

У випадку, коли в технічній документації для вимірюваної величини вказаний довірчий інтервал у вигляді $\pm a$ без зазначення довірчого рівня, то приймають згідно [66 - 73] прямокутний розподіл із стандартним відхиленням $a/\sqrt{3}$, коли крайні значення настільки ж вірогідні, як і значення в центрі, або трикутний розподіл із стандартним відхиленням $a/\sqrt{6}$, коли крайні значення маловірогідні.

Для визначення різниці густин контактуючих фаз $\Delta\rho$ використовують серійні густиноміри. Стандартне відхилення результатів вимірювання густини рідинного середовища за допомогою густиноміра ВІП–2М становить $\Delta\rho_\alpha = \pm 0,1 \text{ кг/м}^3$ [74], а стандартне відхилення густини газового середовища за допомогою густиноміра ИПРБ–01 $\Delta\rho_\beta = \pm 0,005 \text{ кг/м}^3$ [75]. Враховуючи, що всередині заданих меж значення густин підпорядковуються рівномірному закону розподілу, складовими невизначеності вимірювання різниці густин контактуючих фаз є невизначеності типу В [73] вимірювання густини кожної із фаз, тобто:

$$u_B(\rho_\alpha) = 0,1/\sqrt{3} = 0,057735 \text{ кг/м}^3, \quad (4.4)$$

$$u_B(\rho_\beta) = 0,005/\sqrt{3} = 0,002887 \text{ кг/м}^3, \quad (4.5)$$

де $u_B(\rho_\alpha)$ – невизначеність вимірювання густини рідинного середовища, $u_B(\rho_\beta)$ – невизначеність вимірювання густини газового середовища.

Стандартна невизначеність $u(\Delta\rho)$ вимірюваної різниці густин контактуючих фаз $\Delta\rho$ визначається таким чином:

$$u(\Delta\rho) = \sqrt{u_B(\rho_\alpha)^2 + u_B(\rho_\beta)^2} = 0,058 \text{ (кг/м}^3\text{)}. \quad (4.6)$$

Внесок стандартної невизначеності вимірної різниці густин контактуючих фаз буде рівна згідно (4.3):

$$u(\sigma(\Delta\rho)) = 0,64 \cdot 10^{-2} \text{ мН/м}. \quad (4.7)$$

У розробленому приладі використовують змінні скляні стержні, за допомогою яких визначають коефіцієнт перетворення цифрового формату зображення (у точках – пікселях) у розмірний формату координат точок розгорнутого меніска. При вимірюванні діаметра стрижня виникає невизначеність, методику обчислення якої викладено нижче.

Для оцінювання стандартної невизначеності типу А було проведено багаторазове вимірювання діаметра зануреного скляного циліндра ($n = 30$ вимірювань) за допомогою мікрометра МК 25 – 50 із ціною поділки 0,01 мм. Причому вимірювання проводилось по колу на торці стрижня в тій його частині, що передбачається занурювати у рідину. Далі, згідно відомого алгоритму [69] оцінювання стандартної невизначеності за типом А, були проведені наступні обчислення.

Найкраща доступна оцінка математичного сподівання чи очікуваного значення радіуса скляного стрижня розраховувалась як середнє значення проведених вимірювань [69] і була такою:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n r_i / n = 2,3856, \quad (4.8)$$

де r_i – вимірне значення радіуса циліндра при i -му спостереженні, n – кількість спостережень.

Стандартна невизначеність за типом А значення радіуса стрижня була обчислена таким чином [71]:

$$u_A(\bar{r}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2 / (n(n-1))} = 0,0019 \text{ (мм)}. \quad (4.9)$$

Оскільки зчитування показів діаметра стрижня проводились із аналогової шкали мікрометра, то, приймаючи рівномірний закон розподілу значень результатів вимірювання діаметра всередині заданих меж, оцінювання невизначеності типу В було розраховано за формулою [66, 76]:

$$u_B(r) = \frac{(r + q/2) - (r - q/2)}{2\sqrt{3}} = \frac{q}{2\sqrt{3}} = 0,0029 \text{ (мм)}, \quad (4.10)$$

де q – ціна поділки шкали приладу.

Сумарна стандартна невизначеність вимірювання радіуса зануреного стрижня і її внесок у сумарну стандартну невизначеність вимірювання поверхневого натягу рівні, відповідно:

$$u(r) = \sqrt{u_A(\bar{r})^2 + u_B(r)^2} = 0,0035 \text{ (мм)}. \quad (4.11)$$

$$u(\sigma(r)) = 0,25 \text{ мН/м}. \quad (4.12)$$

В процесі визначення координат експериментального контуру розгорнутого меніска виникає невизначеність, пов'язана із обробкою зображення, виділенням контуру лише меніска, переведенням точок профілю із точкового формату у розмірний. Така невизначеність має значний вплив на визначення ПН розчинів ПАР.

Внаслідок того, що для отримання зображення розгорнутого меніска у цифровому вигляді, використовують ПЗЗ-матрицю, то в результаті зображення

отримують у вигляді матриці розміром $(n \times m)$ точок (пікселів) [77]. Кожний піксель відповідає деякій інтенсивності (яскравості) зображення. Точність отримання зображення у цифровому форматі складає 0,5 пікселя зображення [78].

У розробленому приладі для отримання зображення використовують цифрову камеру, що являє собою цифровий USB-мікроскоп Microsafe Shiny Vision MM-2288-5X із роздільною здатністю 2,0 мегапікселя. За допомогою даної камери отримують зображення зануреного циліндра та розгорнутого меніска рідини із максимальною роздільною здатністю 1200×1600 пікселів. Внаслідок цього зображення розгорнутого меніска є дискретним, тому пропонується визначати дану невизначеність шляхом моделювання зображення розгорнутого меніска. На відміну від [78], де запропоновано розраховувати невизначеність виділення контурів на основі порівняння вхідного та спотвореного зображень, невизначеність розраховують на основі порівняння реального експериментально отриманого зображення та змодельованого на його основі зображення. Схема розрахунку невизначеності отримання зображення та виділення контуру розгорнутого меніска зображена на рис. 4.2.

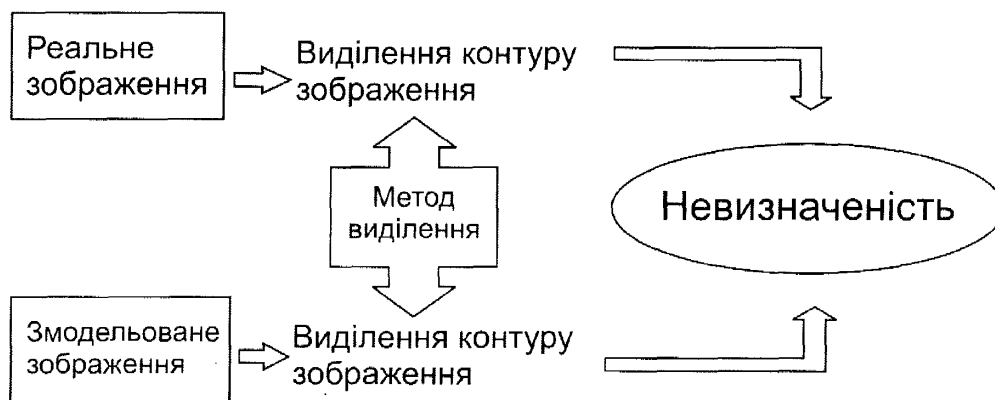


Рис. 4.2 Схема розрахунку невизначеності отримання зображення та виділення контуру розгорнутого меніска

Для розрахунку невизначеності обробки експериментального зображення та виділення з нього контуру, як приклад, було здійснене математичне моделювання профілю розгорнутого меніска на основі реального зображення із такими параметрами: капілярна стала $\alpha^2 = 6,352 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, радіус зануреного циліндра $R=2,5 \text{ мм}$. На основі побудованого теоретичного контуру було побудовано змодельоване зображення розгорнутого меніска.

Над реальним зображенням розгорнутого меніска проводилися такі операції:

- перетворення зображення із кольорового (RGB) в градації сірого та підвищення контрасту;
- фільтрація зображення з метою видалення шумів.

Наступні операції проводилися як з реальним, так і з математично змодельованим зображенням контуру:

- виділення контуру меніска та бінаризація зображення;
- пошук крайньої точки контуру меніска та покрокове визначення всіх точок контуру, відштовхуючись від крайньої точки.

Обробка зображень проводилась у програмному середовищі MATLAB. Із можливих варіантів виділення контуру зображення (методи: Sobel, Prewitt, Roberts, Laplasian of Gaussian, zero-cross, Canny) був обраний метод Canny, оскільки в результаті проведення багаторазових експериментів та аналізу джерел [80 – 81] даний метод є оптимальним. Внаслідок того, що всі точки контуру розгорнутого меніска із його контурного зображення визначаються покроково, починаючи від знайденої першої точки контуру, значно зменшується кількість помилок визначення контуру, таких наявність зайвих точок контуру (помилкові позитиви), відсутність точок контуру (помилкові негативи) та зсуви [83].

З метою оцінки відхилення результатів обробки експериментального зображення від змодельованого зображення розраховувалися відстані між

точками контуру реального зображення в пікселях та змодельованого контуру меніска по двох осях. Розрахунок середнього квадратичного відхилення точок реального зображення від змодельованого по двох напрямках проводився таким чином:

$$E_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{ei} - x_{mi})^2 / (n-1)}, \quad E_z = \sqrt{\sum_{i=1}^m (z_{ei} - z_{mi})^2 / (m-1)}, \quad (4.13)$$

де x_{ei} , z_{ei} – координати точок контуру експериментального меніска (реальне зображення); x_{mi} , z_{mi} – координати точок контуру математично змодельованого меніска (в пікселях).

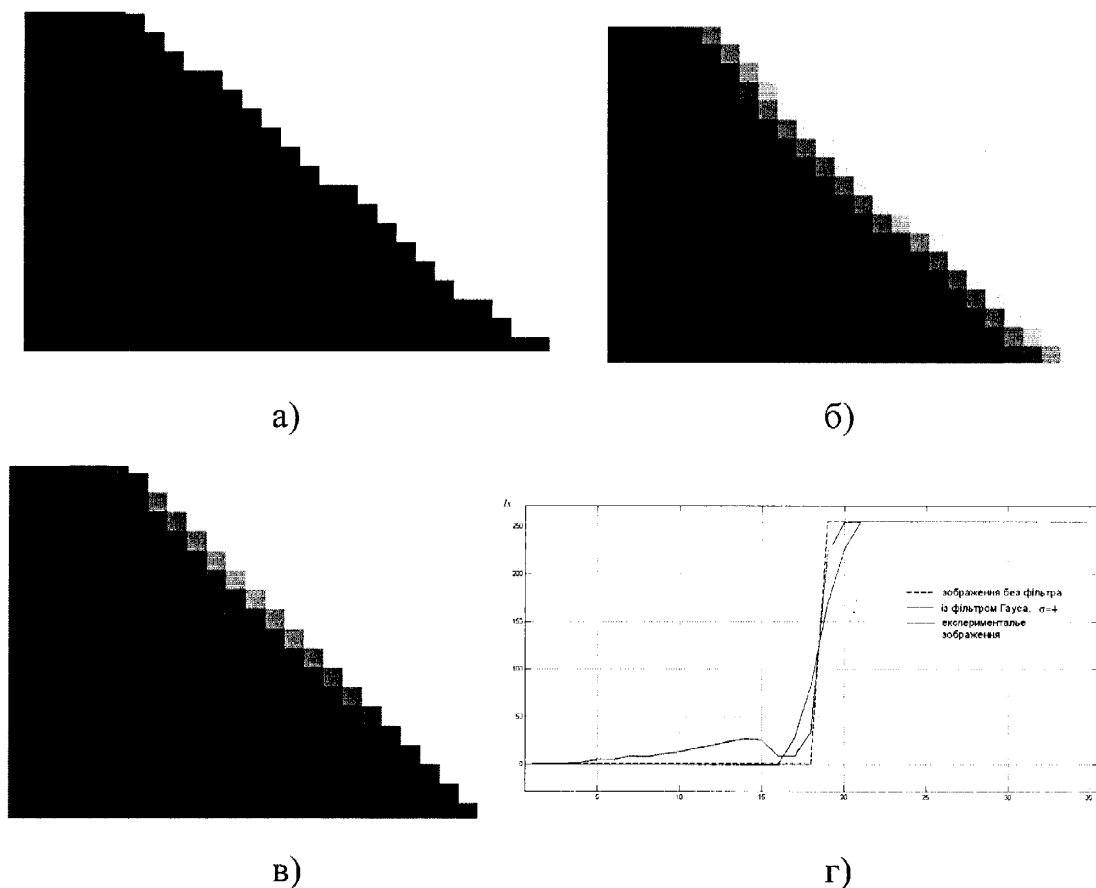
Невизначеність типу A відхилення точок експериментального контуру меніска від точок математично змодельованого контуру у даному прикладі рівна:

$$u_A(E_{xz}) = \sqrt{E_x^2 + E_z^2} = \sqrt{0,7328^2 + 0,5622^2} = 0,924 \text{ (пікселя)}. \quad (4.14)$$

З метою дослідження впливу чіткості меж профілю розгорнутого меніска на величину невизначеності було також створено кілька зображень розгорнутого меніска різної чіткості (рис. 4.3). Для цього вихідне зображення розмивалось за допомогою оператора Гауса [78]. Розмивання Гауса – це тип фільтру розмивання зображення, що використовує функцію Гауса для розрахунку трансформації кожного пікселя у зображенні. Рівняння функції Гауса у двох напрямках:

$$G(x, z) = \frac{1}{2\pi\sigma_g^2} e^{-\frac{x^2+z^2}{2\sigma_g^2}}, \quad (4.15)$$

де σ_g – середнє квадратичне відхилення розсіювання функції Гауса.



а) – ділянка змодельованого зображення контуру розгорнутого меніска, б) – ця ж ділянка із Гаусовим фільтром, в) – експериментальне зображення контура меніска, г) – зміна інтенсивностей змодельованих та експериментального зображень в околі контура меніска

Рис. 4.3 Зображення ділянок контурів розгорнутого меніска реального і змодельованого зображень та зміну інтенсивності примежової кривої для цих ділянок

На рис. 4.3, а зображено зміни інтенсивностей на ділянці профіля змодельованого контура меніска, на рис. 4.3, б – на ділянці цього ж зображення, але із Гаусовим фільтром ($\sigma_g=4$), на рис. 4.3, в – на частині реального експериментального контуру та на рис. 4.3, г зміну інтенсивності зображення в околі контура меніска у всіх трьох випадках.

Змінюючи значення середнього квадратичного відхилення розсіювання функції Гауса, було підбрано таке значення ($\sigma_g=0,5$), при якому зміна інтенсивності примежової кривої I_{xz} створеного зображення найбільше відповідає зміні інтенсивності контура меніска реального експериментального контуру (рис. 4.4). У цьому випадку розрахована за допомогою (4.13), (4.14) невизначеність типу A відхилення координат контуру розмитого змодельованого зображення від експериментального зображення становить $u_A(I_{xz}) = 0,643$ пікселя.

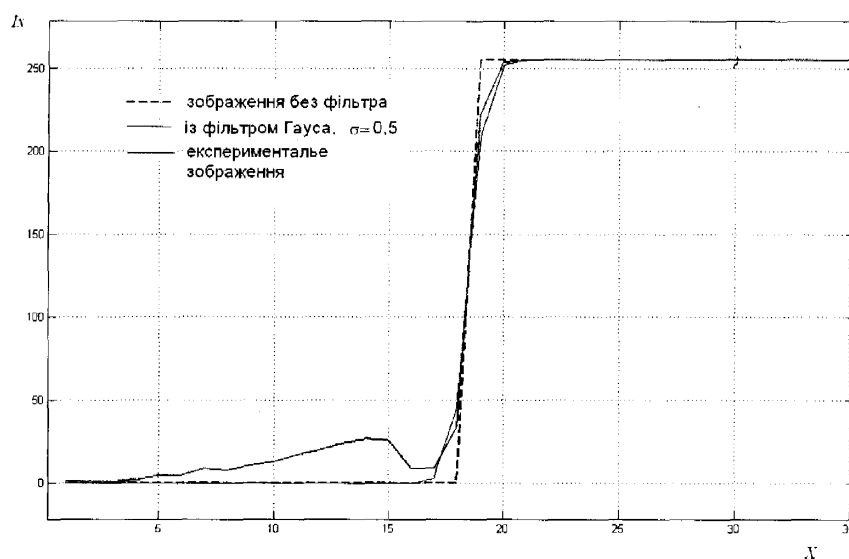


Рис. 4.4 Зміна інтенсивностей примежової кривої на зображенні без фільтра, на розмитому Гаусовим фільтром ($\sigma = 0,5$) зображенні та на експериментально отриманому зображенні

Невизначеність типу B , що виникає внаслідок отримання зображення у цифровому (дискретному) форматі рівна [78]:

$$u_B(pix) = \theta_{pix} / \alpha_{pix}, \quad (4.16)$$

де $\theta_{pix}=0,5$ (пікселя) – невиключена систематична похибка отримання дискретного зображення (у пікселях) [78], $\alpha_{pix} = \sqrt{3}$ для рівномірного закону розподілу. Тоді $u_B(pix) = 0,289$ (пікс.).

Таким чином сумарна невизначеність отриманих координат контуру (в пікселях), що виникає внаслідок отримання зображення у цифровому вигляді та при виділенні контуру меніска, рівна:

$$u_{pix}(x,z) = \sqrt{u_A(E_{xz})^2 + u_A(I_{xz})^2 + u_B(pix)^2} = 1,162 \text{ (піксель)}. \quad (4.17)$$

На точність визначення дійсних координат точок експериментального контуру розгорнутого меніска має вплив невизначеність, з якою знаходять коефіцієнт перетворення оптичної системи K_{opt} (3.8).

Для знаходження невизначеності розрахунку коефіцієнта перетворення оптичної системи, а також для знаходження невизначеності внаслідок астигматичності зображення, використовували калібрувальну сітку яка входить у комплект мікроскопів МБС, лінії якої нанесені через $1 \pm 0,01$ мм [84]. Для визначення коефіцієнта перетворення K_{opt} калібрувальну сітку фотографували таким чином, щоб лінії сітки або поділки шкали калібру були строго вертикальні або горизонтальні і розміщені в центрі зображення. На цифровому зображенні в комп'ютері за допомогою програмного забезпечення відраховують кількість пікселів n_{pix} , які відповідають певній кількості n_k поділок калібру. Коефіцієнт перетворення K_{opt} розраховують за виразом $K_{opt} = n_k / n_{pix}$. Було розраховано, що кількості поділок калібрувальної сітки $n_k = 10$ мм відповідало у даному випадку $n_{pix} = 752$ пікселя (тобто $K_{opt} = 0,0133$ мм/пікс.).

Невизначеність розрахунку коефіцієнта перетворення оптичної системи приладу K_{opt} залежить від точності виготовлення сітки і точності здійснення відліку відстані між лініями сітки на її зображенні. Згідно [84] абсолютна

похибка відстаней між лініями сітки, яку було використано для калібрування оптичної системи приладу, становить $\Delta n_k = \pm 0,01$ мм, тоді невизначеність типу В для заданих границь при рівномірному закону розподілу рівна $u_B(n_k) = \Delta n_k / \sqrt{3} = 5,774 \cdot 10^{-3}$ мм. Абсолютна похибка, з якою здійснюють відлік відстані між лініями сітки на цифровому зображенні, становить $\Delta n_{pix} = \pm 1$ піксель. Невизначеність типу В для заданих границь при рівномірному закону розподілу рівна $u_B(n_{pix}) = \Delta n_{pix} / \sqrt{3} = 0,5774$ пікселя. Згідно (4.1, 4.2) розраховують сумарну стандартну невизначеність при обчисленні коефіцієнта оптичного перетворення системи K_{opt} :

$$\begin{aligned} u(K_{opt}) &= \sqrt{\left(\frac{\partial K_{opt}}{\partial n_k} u_B(n_k)\right)^2 + \left(\frac{\partial K_{opt}}{\partial n_{pix}} u_B(n_{pix})\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(u_B(n_k)/n_{pix}\right)^2 + \left(n_k u_B(n_{pix})/n_{pix}^2\right)^2}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Розраховане значення невизначеності коефіцієнта перетворення оптичної системи:

$$u(K_{opt}) = \sqrt{\left[(5,774 \cdot 10^{-3})/752\right]^2 + \left[(10 \cdot 0,5774)/752^2\right]^2} = 1,283 \cdot 10^{-5} \text{ мм/піксел.}$$

Для отримання координат точок контуру у розмірному форматі (мм) значення координат в пікселях множать на коефіцієнт оптичного перетворення. Таким чином сумарну стандартну невизначеність при виділенні координат точок експериментального контуру розгорнутого меніска визначають згідно (4.1, 4.2):

$$\begin{aligned} u_{mm}(x, z) &= \sqrt{\left(K_{opt} u_{pix}(x, z)\right)^2 + \left(0,1 n_{pix} u(K_{opt})\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(0,0133 \cdot 1,162\right)^2 + \left(0,1 \cdot 752 \cdot 1,283 \cdot 10^{-5}\right)^2} = 0,0155(\text{mm}). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Внесок сумарної невизначеності, що виникає при виділенні координат точок контуру із його експериментального зображення, визначений експериментально згідно (4.3):

$$u(\sigma(x, y)) = \left\{ \left| \sigma|_{x_0, z_0} - y|_{(x_0, z_0) + u_{\text{num}}(x, z)} \right| \right\} = 0,058 \text{ (мН/м)}. \quad (4.20)$$

При дослідженні поверхневих властивостей рідин удосконаленим методом розгорнутого меніска виникає невизначеність, яка містить в собі дві складові: невизначеність методики побудови теоретичного контуру розгорнутого меніска та невизначеність розрахунку подібного теоретичного контуру розгорнутого меніска.

На невизначеність методики побудови теоретичного меніска мають значний вплив невідповідності, що виникають у процесах заокруглення та обмеження [52, 53].

Невідповідність в результаті заокруглення виникає в процесі обчислень на ПЕОМ. Її виникнення пов'язано з тим, що на зберігання мантиси числа виділяється певний об'єм пам'яті. Якщо в результаті арифметичної операції отримують результат, в якому кількість значимих цифр є більшою за кількість цифр, яку може вмістити мантиса, тоді відбувається заокруглення результату обчислень. В процесі виконання наступних арифметичних дій дані невідповідності накопичуються. В розробленій програмі для обчислення контурів крапель використовують тип з фіксованою крапкою Real, розмір мантиси якого складає 16 цифр. Таким чином 16-та значуща цифра буде заокруглюватись під час обчислень. Абсолютна похибка ΔE заокруглення в такому випадку в такому випадку не буде перевищувати 10^{-14} .

Невизначеність заокруглення в результаті обчислень на ЕОМ рівна, враховуючи рівномірний закон розподілу, $u(\text{rnd}) = \frac{10^{-14}}{\sqrt{3}} = 5,77 \cdot 10^{-15}$, що є у

порівнянні з іншими невизначеностями незрівнянно малою, а тому вкладом даної невизначеності у сумарну невизначеність нехтуємо: $u(\sigma(rnd)) \cong 0$.

Абсолютна похибка заокруглення на одному кроці є досить малою, але при значних об'ємах обчислень, які здійснюються для розрахунку контуру розгорнутого меніска, відбувається накопичення похибок заокруглення. Таким чином, сумарне значення невідповідності заокруглення може бути суттєвим.

Сумарні значення невідповідності заокруглення знаходять як суму значень похибок на кроці. При меншому кроці інтегрування кількість кроків зростає, зростають сумарні значення похибки заокруглення, а значення похибки обмеження, яку розраховують за допомогою (2.7) зменшується. Таким чином, вибравши оптимальне значення кроку інтегрування, можна досягнути мінімального значення невизначеності інтегрування системи рівнянь (2.1).

Інформативним параметром для оцінення точності методу є сумарна невідповідність (заокруглення і обмеження) у кінці інтервалу, оскільки похибки заокруглення і обмеження накопичуються на кожному кроці і досягають свого максимального значення при останньому кроці інтегрування. Якщо відомі кінцеві умови чисельного інтегрування, то дана кінцева загальна невідповідність розраховується таким чином [53]:

$$E(y(b), h) = |y(b) - y_M|, \quad (4.21)$$

де $y(b)$ – дійсне значення функції в кінці інтервалу $[a, b]$ (тобто кінцева умова інтегрування), h – крок інтегрування, y_M – обчислене значення функції на останньому кроці інтегрування (M – кількість кроків інтегрування h , $M = (b - a)/h$).

Кінцеву загальну невідповідність $E(y(b), h)$ використовують для дослідження поведінки невідповідностей результатів при різній довжині кроків

інтегрування. Також за її допомогою оцінюють потрібну кількість обчислень для отримання точного наближення [53].

Враховуючи кінцеві умови інтегрування (2.17) системи системи диференціальних рівнянь капілярності (2.10) кінцева загальна невідповідність для функції $z(\varphi)$ в залежності від величини кроку на інтервалі $[\varphi_0, 0]$ матиме вигляд:

$$E_{int}(z_{(\varphi=0)}, h) = |z_{(\varphi=0)} - 0| = z_{(\varphi=0)}, \quad (4.22)$$

а невизначеність залежності $z(\varphi)$, що виникла в результаті чисельного інтегрування методом Рунге-Кутта, враховуючи рівномірний закон розподілу значень координати z в кінці інтервалу рівна:

$$u(z_{RK}) = E_{int}(z_{(\varphi=0)}, h) / \sqrt{3} = z_{(\varphi=0)} / \sqrt{3}. \quad (4.23)$$

Для знаходження кінцевої загальної похибки при отриманні залежності $x(\varphi)$ як чисельний розв'язок першого рівняння системи (2.10) необхідно використати формулу Річардсона [53], оскільки $x_{(\varphi=0)} \rightarrow \infty$ і точне значення $x(\varphi)$ в кінці інтервалу невідоме. Найкраще наближення $x_{(\varphi=0)}$ має вигляд:

$$x(\varphi=0) \approx \frac{16x_h - x_{2h}}{15}, \quad (4.24)$$

де x_h, x_{2h} – розраховані значення $x(\varphi)$ в кінці інтервалу із кроком h та $2h$ відповідно. Тоді значення кінцевої загальної похибки для $x(\varphi)$ при інтегруванні із кроком h рівне:

$$E_{int}(x_{(\varphi=0)}, h) = |x(\varphi=0) - x_h| = \frac{|x_h - x_{2h}|}{15} \quad (4.25)$$

і, відповідно, невизначеність інтегрування по координаті x :

$$u(x_{RK}) = E_{im}(x_{(\varphi=0)}, h) / \sqrt{3} = \frac{|x_h - x_{2h}|}{15\sqrt{3}}. \quad (4.26)$$

Розраховані значення невизначеностей $u(x_{RK})$ та $u(z_{RK})$ при таких кроках інтегрування $h = \pi/40000; \pi/2000; \pi/1000; \pi/500; \pi/250$ зображені на рис. 4.5.

Як видно із рис. 4.5 невизначеність $u(z_{RK})$ зростає із зростанням кроку інтегрування h , а невизначеність $u(x_{RK})$ спадає із зростанням кроку інтегрування. Таким чином можна підібрати оптимальний крок інтегрування, для якого сумарне значення цих невизначеностей буде мінімальним.

Також були розраховані значення невизначеностей для $x(\varphi)$ та $z(\varphi)$ при кроках інтегрування $h = \pi/3200; \pi/1600; \pi/800; \pi/400; \pi/200$ та при $h = \pi/2400; \pi/1200; \pi/600; \pi/300; \pi/150$.

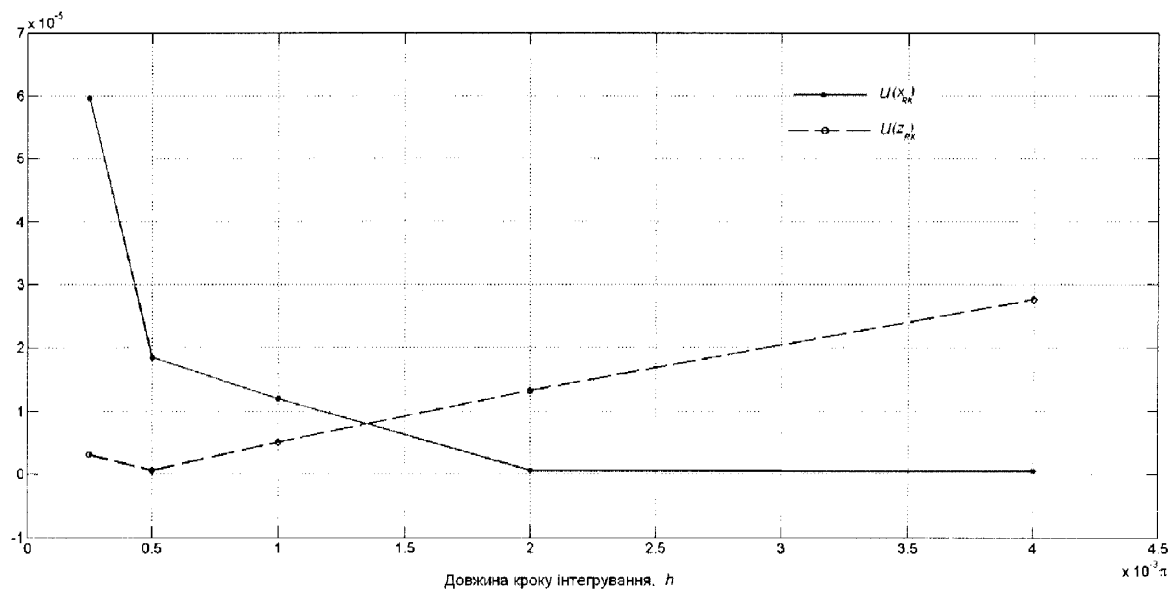


Рис. 4.5 Невизначеності для розрахованих чисельним методом залежностей $x(\varphi)$ та $z(\varphi)$

Таким чином було встановлено, що при кроках інтегрування $h = \pi/2000 \dots \pi/400$ невизначеності $u(x_{RK})$ і $u(z_{RK})$ не перевищували $1,9 \cdot 10^{-8}$ м та $1,3 \cdot 10^{-8}$ м відповідно.

Сумарна невизначеність чисельного інтегрування була розрахована так:

$$u_{RK}(x, z) = \sqrt{(u(x_{RK}))^2 + (u(z_{RK}))^2} = \sqrt{(1,9 \cdot 10^{-8})^2 + (1,3 \cdot 10^{-8})^2} = \quad (4.27) \\ = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ (m)}.$$

На точність визначення поверхневого натягу розчинів ПАР має значний вплив точність, з якою будуть обчислені параметри теоретичного контуру розгорнутого меніска, подібного до експериментального контуру. Відхилення кожної точки експериментального і теоретичного контурів розгорнутого меніска розраховували як середнє квадратичне відхилення точок реального зображення від змодельованого згідно (4.13):

$$E_{x,z} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(x_{ei} - x_i)^2 + (z_{ei} - z_i)^2]}{(n-1)}}, \quad (4.28)$$

де n – кількість точок, що порівнюються.

Процес здійснення розрахунків подібних теоретичних контурів розгорнутого меніска встановлений таким чином, щоб середнє значення величини $E_{x,z}$ не перевищувало значення $\bar{E}_{x,z} \leq 10^{-3}$ мм. Таким чином невизначеність розрахунку подібного теоретичного контуру розгорнутого меніска до експериментального рівна:

$$u(E_{xz}) = \bar{E}_{xz} / \sqrt{3} = 0,577 \cdot 10^{-6} \text{ м.} \quad (4.29)$$

Внески невизначеності інтегрування та невизначеності підбору подібного теоретичного контуру у сумарну невизначеність, обчислені експериментальним методом, рівні, відповідно:

$$u(\sigma_{RK}) = 0,82 \cdot 10^{-4} \text{ мН/м}, \quad u(\sigma(E_{xz})) = 0,15 \cdot 10^{-2} \text{ мН/м}. \quad (4.30)$$

Враховуючи, що жодна із вхідних величин не розглядалась корельовано із іншими в будь-якій значній мірі, розрахована сумарна стандартна невизначеність згідно (4.1) рівна:

$$u_c(\sigma) = \sqrt{\sum_{i=1}^8 u_i^2(\sigma)} = 0,257 \text{ (мН/м)}. \quad (4.31)$$

Визначення ККЗ за допомогою розробленого приладу відбувається після ітераційної процедури визначення ПН шляхом моделювання теоретичного контуру розгорнутого меніска у зворотньому напрямку від початкової точки із параметрами x_0 , z_0 , φ_0 , тобто із від'ємним кроком інтегрування до моменту досягнення значення радіуса циліндра $x'_i = R$ (п.п. 2.3.2). Таким чином на невизначеність ККЗ впливає сумарна стандартна невизначеність вимірювання ПН. Розрахована експериментальним методом величина впливу невизначеності вимірювання ПН на невизначеність вимірювання ККЗ рівна $u_c(\theta(\sigma)) = 1,58^\circ$.

4.3 Бюджет сумарної невизначеності вимірювання поверхневого натягу і крайового кута змочування та визначення їх розширених невизначеностей

Бюджет невизначеності вимірювання поверхневого натягу містить всі вхідні величини для визначення поверхневого натягу запропонованим методом та приладом, їхні невизначеності та внески невизначеностей кожної із вхідних величин у вимірювану величину (табл. 4.1) [66 - 69].

Розширену невизначеність розраховують шляхом множення сумарної стандартної невизначеності вхідної величини на коефіцієнт охоплення:

$$U = ku_c(\sigma). \quad (4.32)$$

Таблиця 4.1 - Бюджет сумарної невизначеності вимірювання ПН та ККЗ

№ п/п	Вхідна величина	Стандартна невизначеність	Внесок невизначеності вхідної величини у невизначеність результату, мН/м
1	Невизначеність визначення різниці густин рідкої і газоподібної фаз	$u(\Delta\rho) = 0,041 \text{ (кг/м}^3\text{)}$	$u(\sigma(\Delta\rho)) = 0,64 \cdot 10^{-2}$
2	Невизначеність вимірювання радіуса скляного стрижня	$u(r) = 0,00353 \text{ (мм)}$	$u(\sigma(r)) = 0,25$
3	Невизначеність виділення контуру розгорнутого меніска із отриманого його цифрового зображення	$u_{mm}(x, z) = 0,0155 \text{ (мм)}$	$u(\sigma(x, y)) = 0,058$
4	Невизначеність заокруглення в результаті обчислення на ЕОМ	$u(rnd) = 5,77 \cdot 10^{-15}$	$u(\sigma(rnd)) \cong 0$
5	Невизначеність чисельного методу Рунге-Кутта побудови теоретичного контуру	$u_{RK}(x, z) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ (мм)}$	$u(\sigma_{RK}) = 0,82 \cdot 10^{-4}$
6	Невизначеність підбору подібного теоретичного контуру	$u(E_{xz}) = 0,577 \cdot 10^{-3} \text{ (мм)}$	$u(\sigma(E_{xz})) = 0,15 \cdot 10^{-2}$
Сумарна стандартна невизначеність вимірювання ПН			$u_c(\sigma) = 0,257$
Розширена невизначеність вимірювання ПН			$U(\sigma) = 0,514, p=0,95$
Відносна розширена невизначеність для виміряного значення ПН σ			$\bar{U}_{0,95}(\sigma) = 0,6\%$
Невизначеність вимірювання ККЗ			
Сумарна стандартна невизначеність вимірювання ККЗ			$u_c(\theta(\sigma)) = 1,58^\circ$
Розширена невизначеність вимірювання ККЗ			$U(\theta) = 3,16^\circ, p=0,95$
Відносна розширена невизначеність для виміряного значення ККЗ θ			$\bar{U}_{0,95}(\theta) = 3,5\%$

Значення коефіцієнта охоплення обирають на основі рівня довіри, необхідного для інтервалу від $\sigma - U$ до $\sigma + U$. Приблизне значення коефіцієнта охоплення для рівня довіри $p = 0,95$ рівне 2 [66, 68].

Тоді розрахована розширена невизначеність вимірювання поверхневого натягу запропонованим методом розгорнутого меніска та розробленим приладом рівна:

$$U(\sigma) = 2 \cdot 0,257 = 0,514 \text{ мН/м.} \quad (4.33)$$

У табл.4.1 подано бюджет сумарної невизначеності вимірювання ПН удосконаленим методом та розробленим приладом. Окремо бюджет сумарної невизначеності вимірювання ККЗ не складають, оскільки всі вхідні величини при розрахунку ККЗ, уже враховані у сумарну невизначеність вимірювання ПН.

Повний результат вимірювання ПН та ККЗ містить в собі оцінку вихідної величини і приписане їй значення розширеної невизначеності із вказуванням рівня довіри:

$$(\sigma_{\text{вим}} \pm 0,5) \text{ мН/м, } p = 0,95, \quad (4.34)$$

$$(\theta_{\text{вим}} \pm 3)^\circ, p = 0,95. \quad (4.35)$$

4.4 Оцінювання вірогідності контролю поверхневих властивостей на межах розділу фаз

Якість процедури контролю технічного стану виробу, ступінь його правдоподібності характеризується вірогідністю контролю. Кількісною оцінкою вірогідності є ймовірність того, що результат контролю відповідає дійсному стану об'єкта. Вірогідність контролю може приймати значення від 0 до 1. В ідеальному випадку контроль дає абсолютно вірний результат і тоді вірогідність дорівнює 1 [71]. В реальних умовах цього практично неможливо досягти за рахунок похибок вимірювання засобів контролю та розсіювання контрольованих параметрів. Наявність похибок є основною причиною прийняття неправильних рішень, в результаті чого частина продукції, яка знаходиться в допустимих межах бракується, а частина бракованих виробів визнається відповідними встановленим нормам.

Результатом контролю технічного стану об'єкта, на відміну від вимірювання, є висновок: об'єкт придатний, або не придатний для використання.

Однією з основних кількісних оцінок вірогідності контролю є абсолютна вірогідність, що представляє собою імовірність прийняття правильного рішення і визначається за допомогою помилок контролю першого та другого роду [87]:

$$D = 1 - P_n = 1 - (\alpha + \beta), \quad (4.36)$$

де P_n – імовірність прийняття засобом контролю помилкових рішень, α – помилка першого роду (хибна тривога), β – помилка другого роду (пропуск сигналу).

При оцінюванні помилок першого та другого роду необхідно враховувати випадкові величини, що впливають на результат прийняття рішення. Основними такими величинами є контрольований параметр ПН σ та невизначеність контролю u_A . Приймаємо закони розподілу цих величин нормальними, тобто:

$$p(\sigma) = \frac{1}{\Sigma_\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\sigma - \bar{\sigma})^2}{2\Sigma_\sigma^2}\right), \quad (4.37)$$

$$p(u_A) = \frac{1}{\Sigma_{u_A} \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(u_A - \bar{u}_A)^2}{2\Sigma_{u_A}^2}\right), \quad (4.38)$$

де σ – вимірне значення контрольованого параметра, $\bar{\sigma}$ – математичне очікування контрольованого параметра, Σ_σ – середнє квадратичне відхилення контрольованого параметра, u_A – невизначеність вимірювання, Σ_{u_A} – середнє квадратичне відхилення невизначеності вимірювання, \bar{u}_A – математичне очікування невизначеності вимірювання.

Загальна система випадкових величин характеризується деякою двовимірною щільністю розподілу $p(\sigma, u_A)$, що являє собою інтеграл згортки законів розподілу для обох складових – ПН σ та невизначеності u_A :

$$p(\sigma, u_A) = p(\sigma) \cdot p(u_A) = \frac{1}{\Sigma_\sigma \Sigma_{u_A} \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\sigma - \bar{\sigma})^2}{2\Sigma_\sigma^2} - \frac{(u_A - \bar{u}_A)^2}{2\Sigma_{u_A}^2}\right). \quad (4.39)$$

Як відомо з [89] помилка першого роду рівна:

$$\alpha = \int_{-U_c}^{U_c} \left(\int_{-\infty}^{-U_c - \sigma} p(\sigma, u_A) du_A \right) d\sigma + \int_{-U_c}^{U_c} \left(\int_{U_c - \sigma}^{\infty} p(\sigma, u_A) du_A \right) d\sigma, \quad (4.40)$$

а помилка другого роду:

$$\beta = \int_{-\infty}^{-U_c} \left(\int_{-U_c - \sigma}^{U_c - \sigma} p(\sigma, u_A) d\sigma \right) du_A + \int_{U_c}^{\infty} \left(\int_{-U_c - \sigma}^{U_c - \sigma} p(\sigma, u_A) d\sigma \right) du_A. \quad (4.41)$$

Процес контролю об'єкта полягає у порівнянні результату вимірювання із межами допуску. Поле допуску на контрольований параметр задається у вигляді номінального значення і допустимого відхилення від нього [90].

При заданій довірчій ймовірності (п.п. 4.3) $p = 0,95$ було розраховано розширену невизначеність вимірювання ПН $U(\sigma) = 0,514$ мН/м або у відносних одиницях $\bar{U}_{0,95}(\sigma) = 0,6\%$. Прийmemo розширену невизначеність, як довірчі границі неточності вимірювання, що представляють собою верхню і нижню границі інтервалу, який охоплює із заданою ймовірністю невідповідність вимірювання.

У табл. 4.2 приведені основні статистичні характеристики контрольованої величини та невизначеності вимірювань ПН 5%-го розчину Стінолу (кількість вимірювань - 24).

Таблиця 4.2 – Основні статистичні характеристики контрольованої величини та невизначеності вимірювань

$\bar{\sigma}$	30,19	\bar{u}_A	0,0123
σ_{\min}	29,13	$u_{A \min}$	-1,06
σ_{\max}	31,85	$u_{A \max}$	1,66
Σ_{σ}	0,75	Σ_{u_A}	0,75
Кількість вимірювань $n = 24$.			

Підставляючи визначені параметри у формули для розрахунку помилок контролю першого та другого роду і розв'язавши їх за допомогою програмного пакета MatLab було отримано такі значення: помилка першого роду $\alpha = 0,0685$, а помилка другого роду $\beta = 0,0155$. Вірогідність прийняття помилкового результату становить $P_n = 0,0685 + 0,0155 = 0,084$, а вірогідність прийняття правильного результату становить відповідно до (4.36) $D = 1 - P_n = 1 - 0,084 = 0,916$.

Отже, як видно з отриманих результатів, вірогідність контролю не менша 91,6%.

Висновки до розділу

У четвертому розділі дисертаційної роботи здійснений метрологічний аналіз удосконаленого методу розгорнутого меніска та розробленого приладу, що реалізує даний метод. Метрологічний аналіз здійснений згідно міжнародних загальних правил оцінювання та вираження невизначеності вимірювання.

Проведений аналіз сумарної стандартної невизначеності вимірювання поверхневого натягу. З цією метою було досліджено стандартну невизначеність кожної вхідної величини, що має вплив на результат вимірювання. Враховувалися невизначеності вхідних величин, як по відношенню до приладу і методики проведення досліджень, так і по відношенню до удосконаленого методу розгорнутого меніска. Також було розраховано внески невизначеності кожної вхідної величини у сумарну невизначеність вимірювання:

– невизначеність визначення різниці густин фаз рідина – газ
 $u(\sigma(\Delta\rho)) = 0,64 \cdot 10^{-2}$ мН/м;

– невизначеність вимірювання радіуса зануреного скляного стрижня
 $u(\sigma(r)) = 0,25$ мН/м;

– невизначеність виділення контуру розгорнутого меніска із отриманого його цифрового зображення $u(\sigma(x, y)) = 0,058$ мН/м;

– невизначеність чисельного методу Рунге–Кутта побудови теоретичного контуру розгорнутого меніска $u(\sigma_{RK}) = 0,82 \cdot 10^{-4}$ мН/м;

– невизначеність побудови подібного теоретичного контуру до експериментального $u(\sigma(E_{xz})) = 0,15 \cdot 10^{-2}$ мН/м.

На основі невизначеностей всіх вхідних величин та їхніх внесків було розраховано стандартні сумарні невизначеності $u_c(\sigma) = 0,257$ мН/м, $u_c(\theta(\sigma)) = 1,58^\circ$.

З урахуванням того, що коефіцієнт охоплення $k = 2$ відповідає рівню довіри близько $p = 0,95$ розраховані розширені невизначеності $U(\sigma) = 0,514$ мН/м, $U(\theta) = 3,16^\circ$. Це означає, що приблизно 95% всіх вимірених значень знаходяться в межах $(\sigma \pm 0,52)$ мН/м та $(\theta \pm 3,2)^\circ$.

Було оцінено вірогідність контролю, що рівна 91,6%.

РОЗДІЛ 5

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ ФАЗ РОЗРОБЛЕНИМ ПРИЛАДОМ, ЩО РЕАЛІЗУЄ УДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД РОЗГОРНУТОГО МЕНІСКА

5.1 Методика дослідження поверхневих властивостей на межі розділу рідина – повітря – тверде тіло розробленим приладом удосконаленим методом розгорнутого меніска

Визначення ПН водних розчинів ПАР удосконаленим методом розгорнутого меніска включає підготовку приладу і досліджуваних рідин до проведення вимірювань, спостереження за формою і розмірами розгорнутого меніска водного розчину ПАР для настроювання приладу і визначення ПН досліджуваного водного розчину. При проведенні лабораторних випробувань повинні бути дотримані наступні умови:

- температура повітря: $20 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$;
- атмосферний тиск: $86 \div 106$ кПа;
- відносна вологість повітря при вказаній температурі: $30 \div 80\%$;
- напруга живлення електричної мережі: $220 \pm 5\text{В}$;
- частота змінного струму електричної мережі 50 ± 1 Гц.

Методика дослідження поверхневих властивостей на межі розділу рідина – повітря – тверде тіло розробленим приладом удосконаленим методом розгорнутого меніска включає послідовно такі операції. При підготовці приладу до вимірювань необхідно за допомогою ніжок привести прилад у горизонтальне положення, яке контролюють за допомогою рівня. З приладу виймають скляний циліндр 1 і ємність 9 для досліджуваного розчину ПАР (рис. 3.3). Скляний циліндр 1 і ємність 9 ретельно промивають у хромпиковій кислоті, потім

гарячою водою, після чого промивають у спирті і в дистильованій воді з метою очищення їх від залишків раніше досліджуваних рідин. Просушують циліндр і ємність в сушильній шафі при температурі $90 \div 110$ °С протягом 1 год. Скляний циліндр 1 із наперед вимірним діаметром закріплюють на підвісі, при цьому не торкаючись тієї частини циліндра 1, яка повинна занурюватись у досліджуваний розчин ПАР. Після налаштування фокусу відеокамери 10 перевіряють вертикальність циліндра 1 за допомогою отриманого зображення на екрані монітора і функції "перехрестя" програмного забезпечення відеокамери.

Вмикають прилад, персональний комп'ютер (ПК) і відеокамеру. Завантажують програмне середовище ShinyVision для роботи із відеокамерою 10 (рис. 3.3). На підвіс 2 прикріплюють нитку із тягарцем. Після того, як нитка із тягарцем заспокоїться фокусують відеокамеру 10, щоб отримати чітке зображення цієї нитки. Далі налаштовують відеокамеру 10, по вертикалі. Для цього використовують функцію "перехрестя" програмного середовища для відеокамери (зображення двох взаємо перпендикулярних ліній, що перетинаються в центрі зображення на екрані монітора), добиваючись співпадіння вертикальної лінії із тонкою ниткою з тягарцем за допомогою двохкоординатного механізму 11 регулювання положення відеокамери 10.

У ємність 9 наливають досліджуваний розчин ПАР. Переводять столик 8 в крайнє нижнє положення за допомогою ручки 15. На столик 8 встановлюють ємність 9 з досліджуваною рідиною. Доливають розчин у ємність 9 таким чином, щоб утворився меніск над бічними стінками ємності 9, тобто по вінця.

Підіймають столик 8 із заповненою ємністю 9 вище рівня нижньої частини освітлювача 5, а потім опускають так, щоб краї посудини розміщувались приблизно на рівні нижньої частини освітлювача 5, забезпечуючи таким чином ККЗ відтікання, що впливає на якість проведення експериментів.

За допомогою механізму позиціонування 11 розміщують відеокамеру 10 відносно циліндра 1 і горизонтального рівня досліджуваного розчину ПАР таким чином, щоб на зображенні знаходилась частина циліндра, на якій відсутній досліджуваний розчин ПАР, що використовують для визначення коефіцієнта перетворення оптичної системи відеокамери за допомогою збереженого зображення циліндра. Процедура визначення цього коефіцієнта буде описана у наступному розділі. Потім відеокамеру 10 розміщують так, щоб на зображенні знаходився саме профіль розгорнутого меніска разом із одною із сторін циліндра 1. Якщо є можливість одночасного отримання на зображенні розгорнутого меніска досліджуваного розчину ПАР і обох боків циліндра 1, то процедуру калібрування оптичної системи відеокамери 1 і визначення ПН досліджуваного розчину ПАР об'єднують за допомогою одного і того самого зображення.

Використовуючи зображення розгорнутого меніска на екрані монітора регулюють положення шторки діафрагми освітлювача відносно циліндра 1 із утворенням навколо нього меніском розчину ПАР, та відеокамери 10 таким чином, щоб позбутися спотворень меніска досліджуваного розчину ПАР із-за відбиття світла від поверхні досліджуваного розчину, а також отримати чітку лінію межі розділу фаз досліджуваного розчину – повітря.

При необхідності регулюють яскравість світіння освітлювача для отримання контрастного зображення меніска досліджуваної рідини із фоном.

Після проведення вище перерахованих налаштувань вмикають у програмному забезпеченні для мікроскопа режим отримання зображення протягом певного часу (наприклад, протягом однієї години) із деякими проміжками між фотографуваннями (наприклад, із інтервалом у 10 с). У цей час необхідно забезпечити повну відсутність джерел будь-яких вібрацій.

Отримані зображення зберігають в оцифрованому вигляді на жорсткому диску ПК і далі використовують для визначення ПН досліджуваного розчину

ПАР згідно розроблених програм виділення контуру розгорнутого меніска, калібрування зображення та підбору найбільш подібного теоретичного меніска до отриманого експериментального.

Інтерфейс розробленої програми в середовищі MatLAB для виділення контуру розгорнутого меніска із його експериментального зображення зображено на рис. 5.1.



Рис. 5.1 Інтерфейс розробленої програми MeniskG для виділення контуру розгорнутого меніска із експериментального зображення

На рис. 5.1 позначено: 1 – кнопка для відкриття вікна 2 із збереженими експериментальними зображеннями із розширеннями jpg, png, bmp тощо; 3 – панель переходу у програму CalibrG для калібрування зображення; 4 – панель для виділення контурів обраного зображення; 5 – панель для виділення контуру розгорнутого меніска; 6 – кнопка переходу у програму TeorG підбору подібного теоретичного контуру до експериментального; 7 ... 10 – кнопки для виведення

на екран відповідно початкового зображення, чорно-білого зображення, бінарного зображення (контурного) та контуру розгорнутого меніска у мм.

У результаті натиснення кнопки «Відкрити» обирають експериментальне зображення для досліджень і дане зображення з'являється на екрані (рис. 5.2). Для першого досліджуваного зображення проводять калібрування, оскільки перед початком кожного експерименту цифрову камеру налаштовують відповідно до навколишнього та внутрішнього у приладі освітлень, досліджуваної рідини та зануреного скляного стрижня.

Програма розроблена таким чином, що для серії зображень отриманих протягом деякого часу при незмінних налаштуваннях камери, калібрування проводиться один раз – для одного із обраної серії зображень.



Рис. 5.2 Інтерфейс програми MeniskG із обраним для досліджень зображенням

При натисненні кнопки „Виконати калібрування” відкривається програма CalibrG (рис. 5.3), призначена для розрахунку коефіцієнта пропорційності між точками зображення (пікселями) та розмірними величинами (мм).

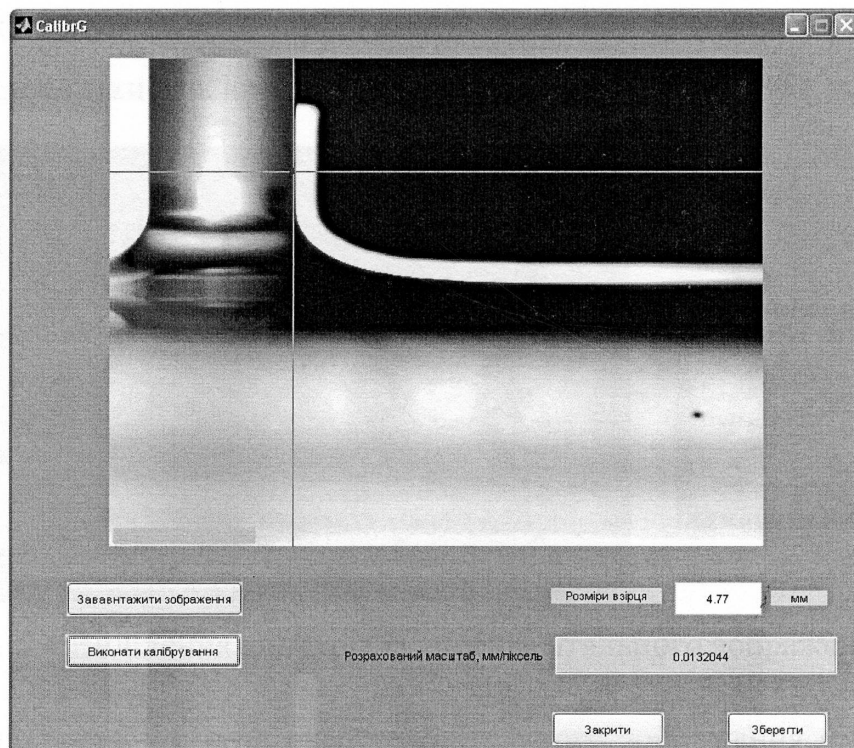


Рис. 5.3 Інтерфейс програми CalibrG для розрахунку коефіцієнта пропорційності між пікселями та міліметрами

Необхідно ввести попередньо виміряне із точністю до 0,01 мм значення діаметра скляного стрижня у віконце „Розміри взірця”. За допомогою кнопки „Завантажити зображення” відкривається обране для калібрування зображення. При натисненні кнопки „Виконати калібрування” з’являється перехрестя для вказування приблизного місцезнаходження стінок стрижня. Далі програма автоматично субпіксельним методом знаходить краї стрижня, після чого значення діаметра стрижня ділять на знайдену відстань у пікселях між краями стрижня на зображенні і отримують відповідний коефіцієнт пропорційності (кількість мм в одному пікселі зображення, мм/піксель).

Знайдене значення після збереження з’явиться в основній програмі у віконці „Розрахований масштаб, мм/пікс.” (рис. 5.1).

Також є можливість калібрувати прилад по стандартних взірцях. Для цього при завантаженні зображення необхідно вибрати попередньо зроблене

зображення калібрувальної сітки і замість значення „Розміри вірця” ввести кількість поділок сітки між контрольними точками.

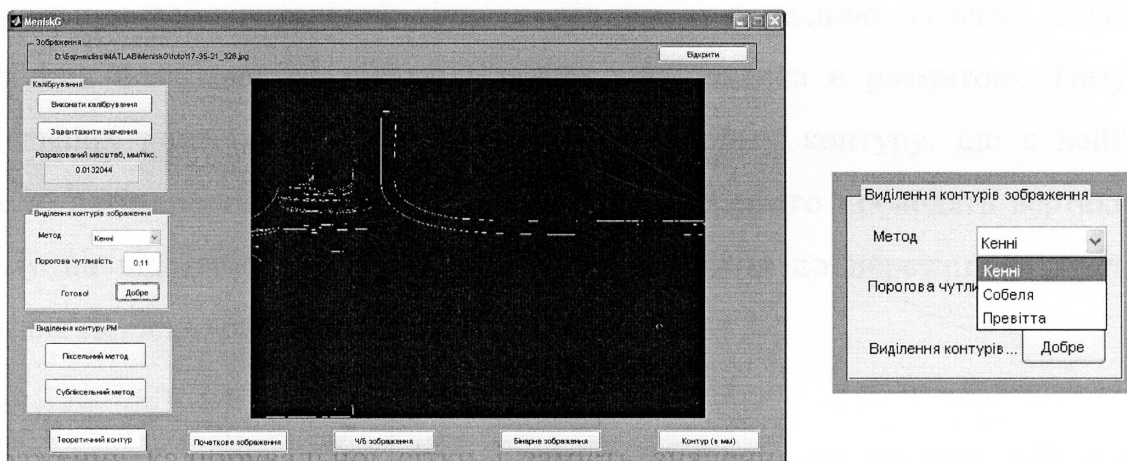


Рис. 5.4 Виділення контурів експериментального зображення

Далі виділяють контури експериментального зображення (рис. 5.4), для чого обирають оптимальний метод із випадваючого списку, а також порогову чутливість для обраного методу. Експериментально було встановлено, що із запропонованих методів (Кенні, Собеля та Превітта) метод Кенні із пороговою чутливістю $0,07 \div 0,21$ є оптимальним для більшості випадків.

Далі покроково із бінарного зображення виділяють точки контуру лише правої частини розгорнутого меніска в результаті чого отримують координати (в пікселях) точок профілю розгорнутого меніска, але із піксельною точністю. Для підвищення точності використовують субпіксельний метод виділення контура меніска (розд. 3.5), що базується на попередньо визначених координатах контуру із піксельною точністю (рис. 5.6, *a*). Далі за допомогою попередньо розрахованого коефіцієнта відповідності переводять координати точок профілю у розмірні величини – мм (рис. 5.6, *б*).

Оскільки для досліджень використовують скляний стержень із нанесеною на нього шорховатістю (п.п. 3.3) для більшої змочуваності досліджуваною рідиною його поверхні, то відсутнє чітке зображення точки трифазного

контакту на межі розділу фаз досліджувана рідина – поверхня стрижня – повітря. Також експериментально було досліджено, що отримання чіткого зображення горизонтальної ділянки рідини, є складною задачею внаслідок оптичних властивостей рідини і часто дана ділянка є розмитою. Тому для подальших досліджень використовують ту ділянку контуру, що є найбільш чіткою на експериментальному зображенні. Для цього проводять вертикальну пряму на відстані $(0,01 \div 0,1)R$ від стінки стрижня до перетину із контуром профіля меніска (рис. 5.5).

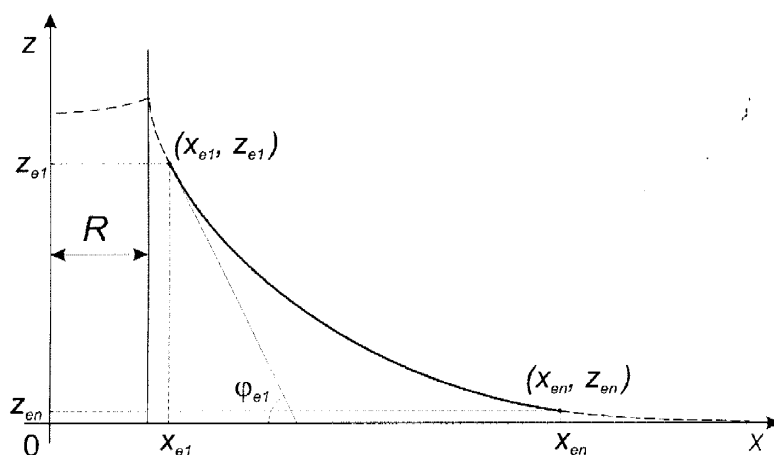


Рис. 5.5 Оптимальна частина контуру розгорнутого меніска для подальшої обробки

На перетині даної вертикальної прямої із контуром розгорнутого меніска знаходиться перша точка експериментального контуру, що має координати $x_{e1} = (0,01 \div 0,1)R + R$ та z_{e1} , причому, чим менший радіус зануреного стрижня, тим меншу відстань необхідно відступити від його бічної стінки. Частина профілю, що знаходиться на значній віддалі від стрижня і зливається із горизонтальною рідиною в посудині не враховують, для чого проводять горизонтальну пряму на відстані $(0,005 \div 0,01)z_{e1}$ від горизонтального рівня рідини, отримуючи кінцеву точку експериментального контуру з координатами x_{en} , z_{en} в точці перетину горизонтальної прямої із контуром розгорнутого

меніска. Частина меніска обмежена даними точками є найбільш чіткою на отриманому зображенні. На рис. 5.6, б ділянку профілю розгорнутого меніска, що використовується для підбору подібного теоретичного контуру, зображено суцільною лінією.

У випадку, коли необхідно знайти ККЗ рідиною поверхні стрижня чи висоту підйому меніска, апроксимують експериментально отримані точки біля 1-ої точки з координатами (x_{e1}, z_{e1}) і при значенні аргумента $x = R$ знаходять висоту підняття меніска вздовж бічної стінки стрижня, а також ККЗ.

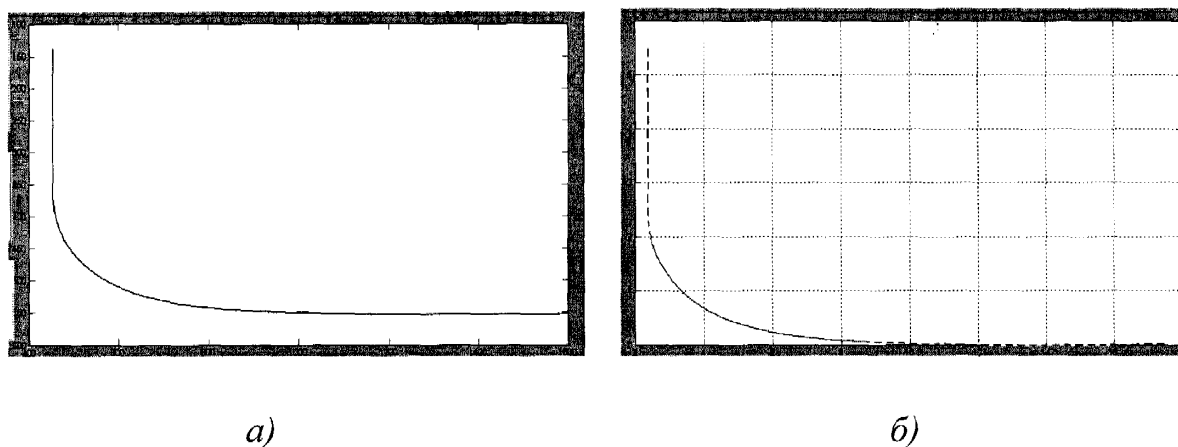


Рис. 5.6 Зображення профілю розгорнутого меніска: а – в піксельній системі координат, б – у розмірній системі

При натисненні кнопки „Теоретичний контур” відкривається програма TeorG, що розраховує криву Лапласа, найбільш подібну до експериментального контуру (рис. 5.7).

Процедура розрахунку теоретичного контуру, подібного до експериментального включає такі етапи.

За допомогою кнопки 1 завантажують координати точок експериментально отриманого меніска. Вводять для даного експерименту різницю густин досліджуваних середовищ та прискорення вільного падіння.

При натисканні кнопки 4 ітераційним методом при даних вхідних величинах підбирається теоретичний контур, подібний до експериментального. Для першого розрахованого теоретичного контуру початковий кут інтегрування розраховується як кут нахилу дотичної до кривої контуру в першій точці. Значення розрахованого початкового кута інтегрування (в градусах) висвітлюється у програмі. При цьому у віконцях 8 і 9 з'являються значення розрахованого поверхневого натягу досліджуваної рідини в мН/м та відхилення точок теоретичного контуру від експериментального.

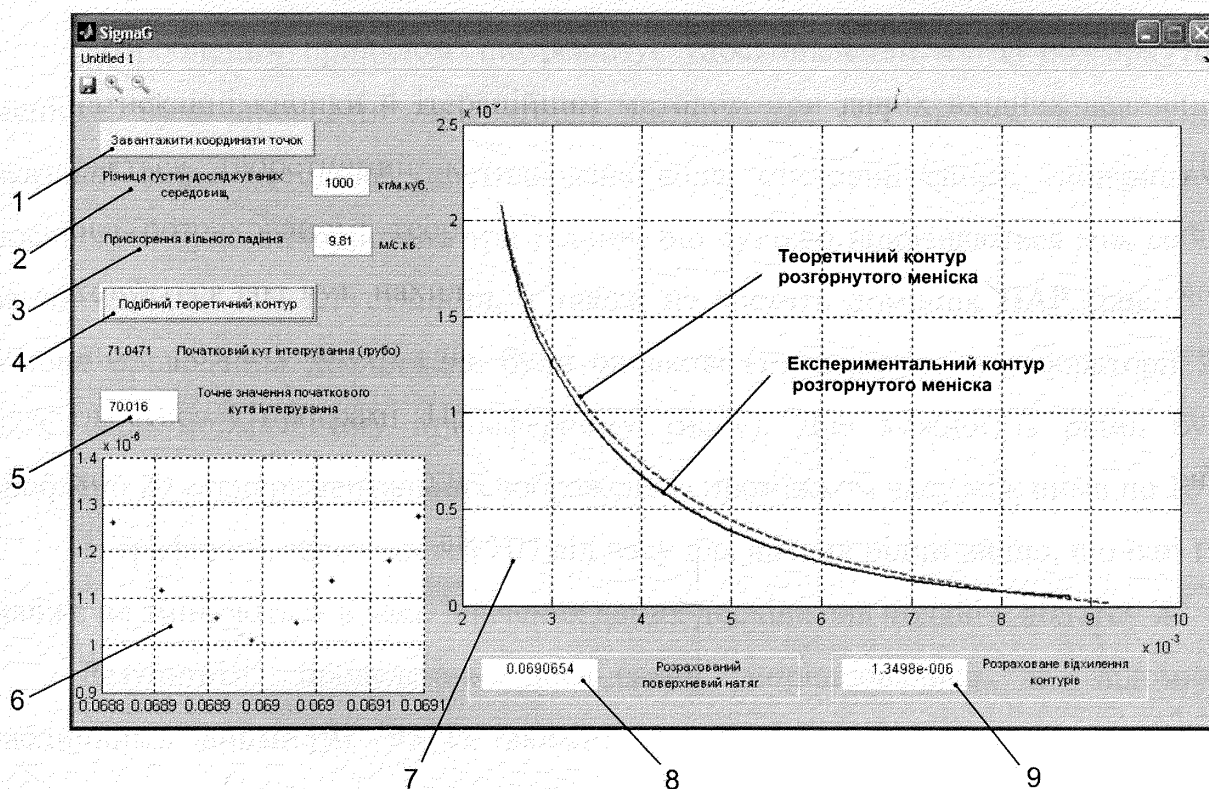


Рис. 5.7 Інтерфейс програми TeorG для розрахунку найбільш подібного теоретичного контуру до експериментального

При подальшому коригуванні початкового кута за допомогою введення у віконце 5 (рис. 5.7) його точнішого значення змінюються розраховані значення поверхневого натягу та відхилення контурів і відображаються точками у віконці 6, в якому по вертикальній осі відкладаються відхилення контурів, по

горизонтальній – поверхневий натяг. Таким чином підбирають таке значення початкового кута інтегрування, при якому відхилення теоретичного контуру від експериментального є мінімальним. Знайдене значення поверхневого натягу, що висвітлиться у віконці 8 є шуканим поверхневим натягом досліджуваної рідини.

5.2 Лабораторні випробування розробленого приладу і аналіз їх результатів

Розробленим приладом, що реалізує удосконалений метод розгорнутого меніска, були проведені лабораторні дослідження ПН чистих рідин згідно вказаної вище методики (дистильована вода, етиловий спирт, гліцерин). В дослідженні було використано три рідини, що суттєво відрізняються між собою за значеннями ПН і густинами, а також не містять домішок ПАР (рис. 5.8). Умови проведення досліджень були однакові (температура в лабораторії 20-22°C, при нормальному атмосферному тиску). Для кожної із рідин було зроблено 20 експериментальних зображень із проміжком часу між ними по 10 с.

Із графічних залежностей ПН від часу для чистих рідин видно, що їхні ПН майже не змінюються в часі. Значення даних досліджень подані у додатку Ж.

Результати проведених досліджень порівнювалися із відомими табличними даними [91 - 93] і є такими:

- поверхневий натяг дистильованої води 73,04 мН/м, стандартна невизначеність типу А середнього значення 0,10 мН/м, розширена невизначеність 0,52 мН/м (табличне значення 72,88 мН/м);

- поверхневий натяг етилового спирту 22,21 мН/м, стандартна невизначеність типу А середнього значення 0,12 мН/м розширена невизначеність 0,53 мН/м (табличне значення 22,39 мН/м);

- поверхневий натяг гліцерину 63,36 мН/м, стандартна невизначеність типу А середнього значення 0,09 мН/м, розширена невизначеність 0,52 мН/м (табличне значення 64 мН/м).

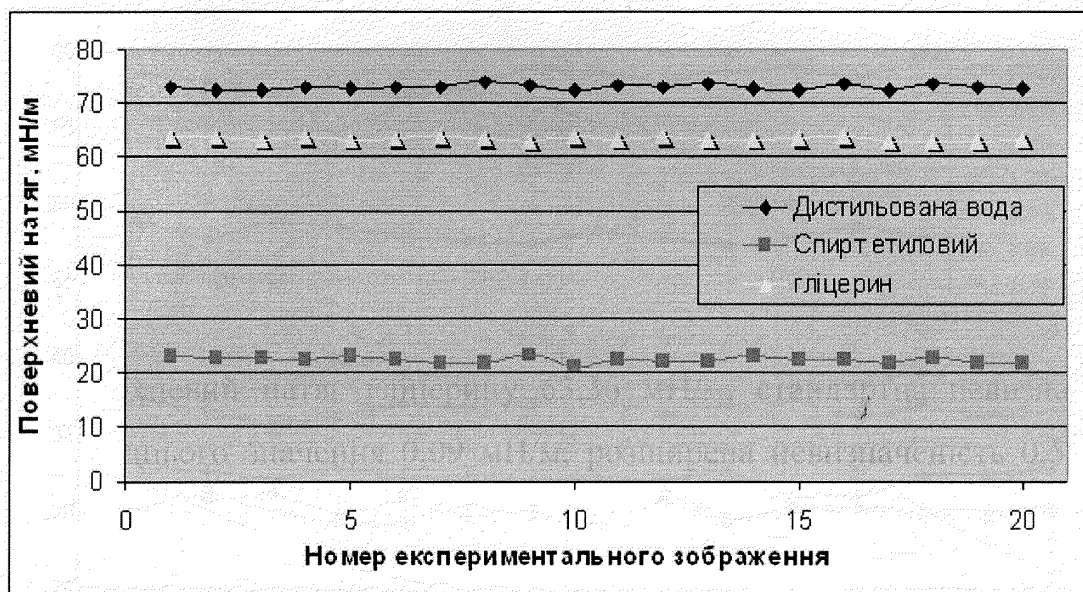


Рис. 5.8 Дослідження поверхневого натягу чистих рідин

Також були проведені лабораторні випробування із промисловими ПАР різних концентрацій.

Одними із досліджуваних речовин були розчини ПАР типу Стінол – синергетична суміш ПАР аніонного та неіоногенного типу. 5% водний розчин Стінолу має високі нафтовитисні властивості. Його застосовують при обробках привибійної зони пласта [22]. Для експериментальних досліджень було виготовлено розчини Стінолу на основі дистильованої води із такими концентраціями: 10%; 5%; 2,5%; 1,25%; 1%; 0,31%; 0,16%. Результати проведених досліджень ПН розчинів Стінолу із різними концентраціями подані на Рис. 5.9. Результати контролю розчину ПАР типу Стінолу різних концентраційрис. 5.9.

Середні значення, середні квадратичні відхилення, а також невизначеності (стандартні типу А та розширені) отриманих результатів вимірювання поверхневого натягу по кожній із концентрацій подано у табл. 5.1.

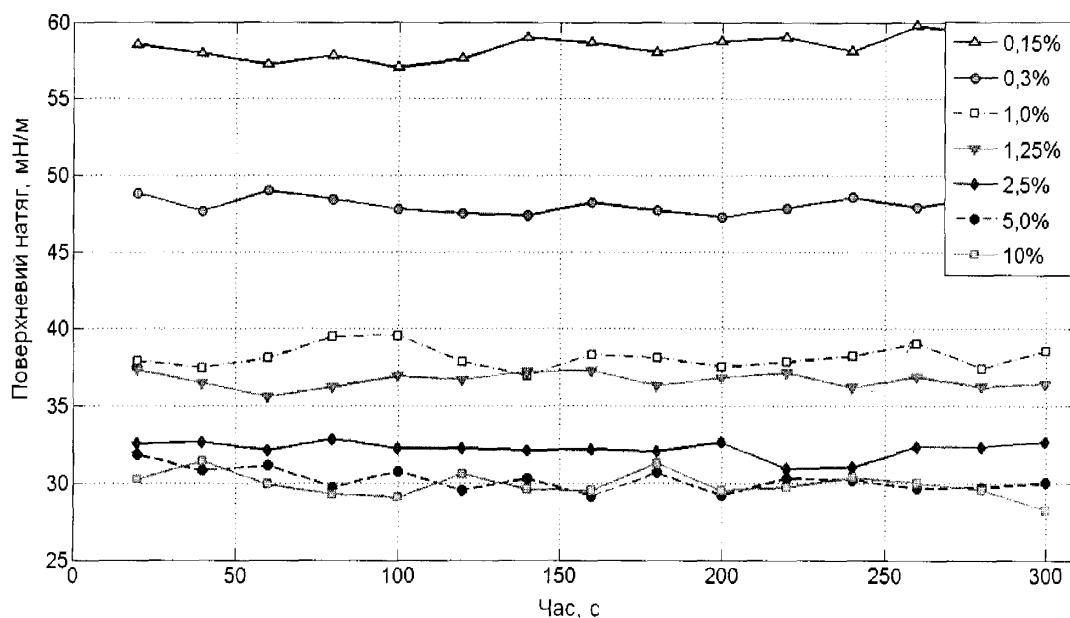


Рис. 5.9. Результати контролю розчину ПАВ типу Стінолу різних концентрацій

Таблиця 5.1 Розраховані значення поверхневого натягу розчинів Стінолу різних концентрацій

Концентрація Стінолу в розчині, %	Середнє значення ПН	СКВ результатів вимірювань	Стандартна невизначеність типу А, мН/м	Розширена невизначеність $\pm U$ [мН/м], $p=0,95$
0,16	58,36	0,59	0,15	0,54
0,31	48,08	0,29	0,07	0,52
1,00	38,16	0,56	0,15	0,53
1,25	36,65	0,24	0,06	0,52
2,50	32,19	0,31	0,08	0,52
5,00	30,19	0,56	0,15	0,53
10,0	29,94	0,52	0,13	0,53

Залежність ПН водного розчину Стінолу від логарифму його концентрації подана на рис. 5.10.

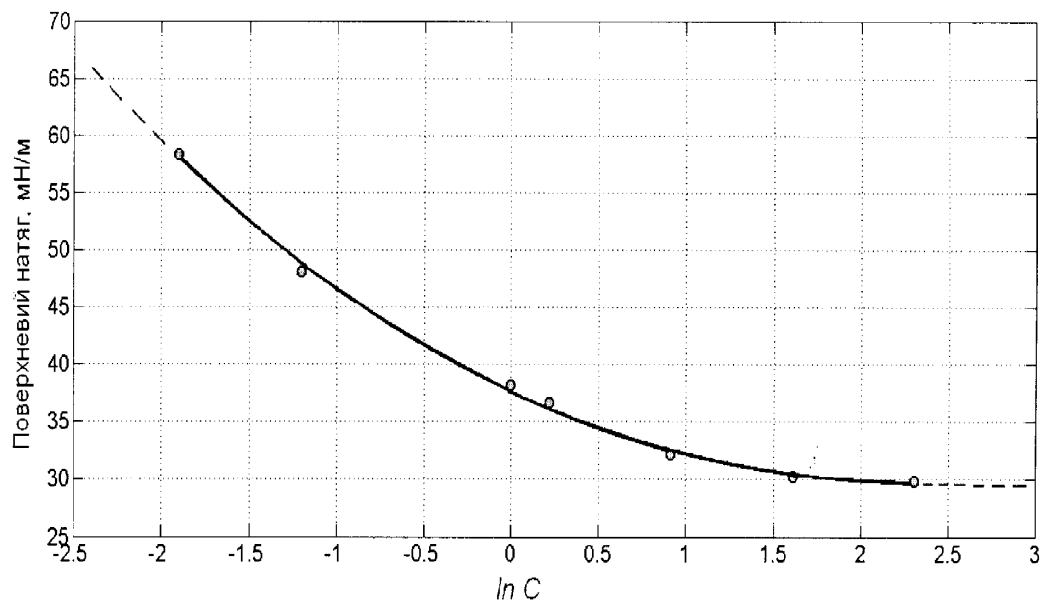


Рис. 5.10 Залежність поверхневого натягу Стінолу від його концентрації

Апроксимацію експериментальних даних було проведено поліномом 3-го степеня, виду:

$$\sigma(C) = -0,10(\ln C)^3 + 1,77(\ln C)^2 - 7,04 \ln C + 37,65, \quad (5.1)$$

де $\sigma(C)$ – ПН розчину (мН/м), C - концентрація ПАР типу Стінол в розчині у відсотках. СКВ апроксимованих даних від експериментальних рівне 0,504 мН/м, коефіцієнт кореляції рівний 0,9977.

Як видно із отриманих результатів ПН розчинів даної ПАР зменшується із збільшенням їх концентрацій. Проте, значення ПН 5%-го розчину Стінолу та 10%-го розчину практично не відрізняються, що вказує на недоцільність використання розчинів Стінолу із концентраціями, більшими ніж 5%.

Розробленим приладом були проведені вимірювання ПН водного розчину 0,5% концентрації промислової ПАР «ВУК LPD 6296», що використовується у технологічному процесі виробництва лінолеуму торгової марки «Tarkett» ТОВ

«Вінісін», м. Калуш, Івано-Франківська обл. (рис. 5.11). Також для порівняння результатів вимірювання були проведені вимірювання ПН 0,5%-го розчину цієї промислової ПАР за допомогою приладу ППНЛ-1, що реалізує метод максимального тиску у бульбашці [94], та трикапілярним пристроєм [95, 96].

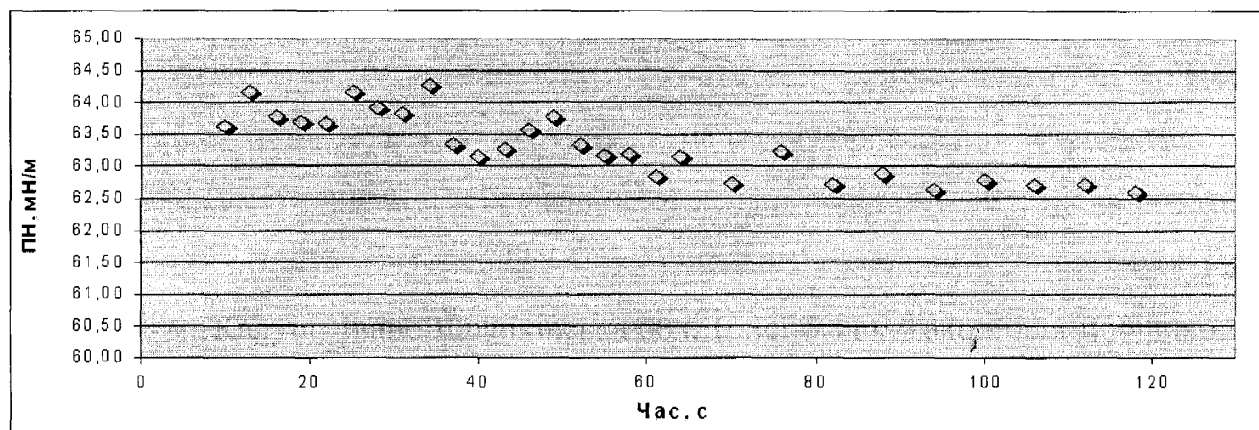


Рис. 5.11 Результати вимірювання 0,5%-го розчину ПАР «ВУК LPD 6296» розробленим пристроєм методом розгорнутого меніска

Як рівноважне значення ПН взято середнє значення виміряних ПН приблизно через 1 хв. після початку проведення експерименту. Отримані результати свідчать про близькість результатів вимірювання за допомогою як різних приладів, так і методів вимірювання (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Результати вимірювання ПН 0,5%-го водного розчину «ВУК LPD 6296» за допомогою ППНЛ-1, трикапілярного приладу та розробленого приладу при 21°C

№ п/п	Метод вимірювання ПН	Прилад, за допомогою якого був проведений експеримент	Значення ПН, мН/м
1	Метод максимального тиску у бульбашці	ППНЛ-1	63,2±0,4
2	Метод максимального тиску у бульбашці	Трикапілярний пристрій	63,3±0,4
3	Метод розгорнутого меніска	Розроблений прилад	63,0±0,5

Також були проведені лабораторні дослідження поверхневого натягу водних розчинів Тіполу різних концентрацій за допомогою розробленого приладу та приладу ППНЛ-1. Для порівняння на рис. 5.12 та на рис. 5.13 приведені результати досліджень ПН 1%-го та 0,25%-го водних розчинів Тіполу обома приладами. Як видно із результатів, розроблений пристрій, на відміну від приладу ППНЛ-1, не дає можливість отримати зміну динамічного ПН в перші секунди після приготування розчину і початку проведення експерименту, оскільки інформативними є зображення, отримані через 20 - 30 с після початку дослідження. Проте інтерполяція кубічними сплайнами отриманих за допомогою розробленого пристрою значень рівноважного ПН до моменту початку проведення експерименту (рис. 5.12, рис. 5.13) показала, що результати вимірювання за допомогою обох приладів подібні. При тривалому дослідженні ПН розчинів Тіполу (600с та 250с) було зафіксовано незначне пониження ПН до його рівноважного значення у порівнянні із результатами рівноважного ПН, виміряного приладом ППНЛ-1.

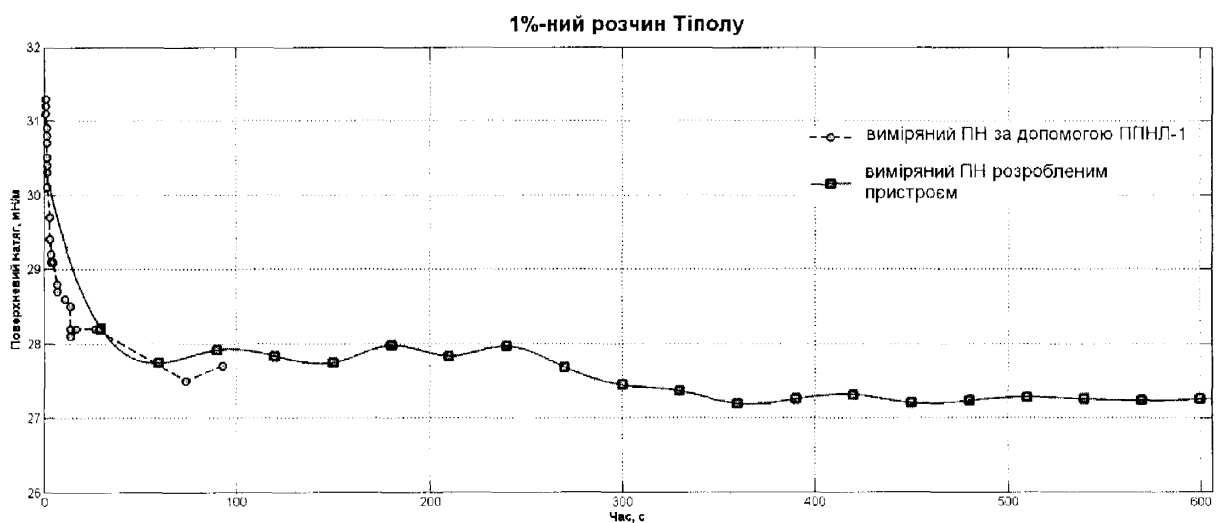


Рис. 5.12 Результати вимірювання ПН 1%-го розчину Тіполу розробленим пристроєм методом розгорнутого меніска та приладом ППНЛ-1

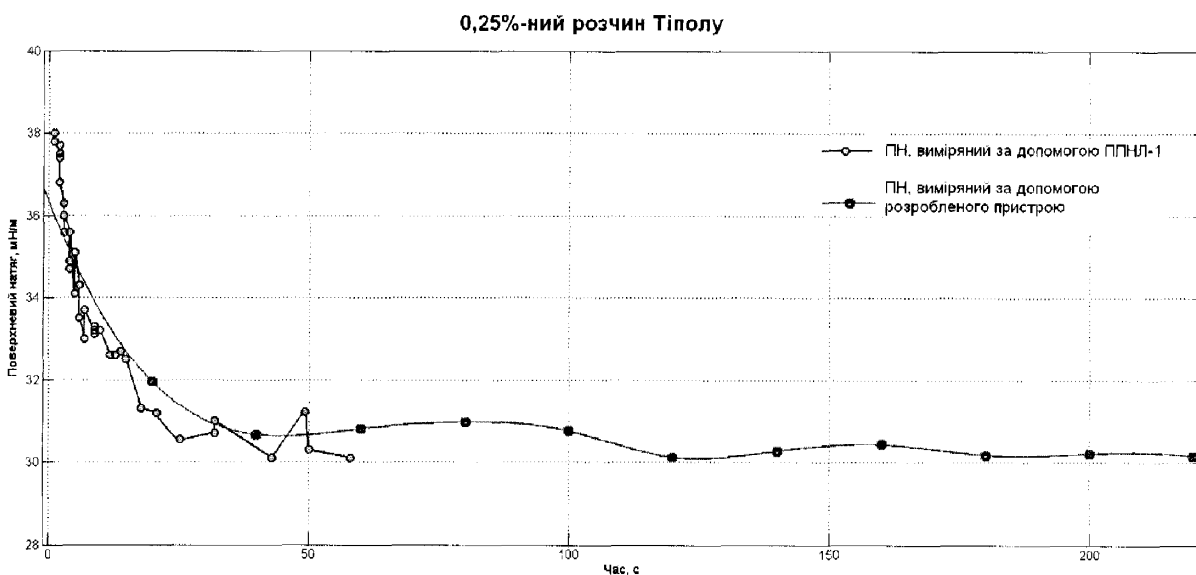


Рис. 5.13 Результати вимірювання ПН 0,25%-го розчину Тіполу розробленим пристроєм та приладом ППНЛ-1

Таблиця 5.2 Розраховані значення поверхневого натягу розчинів Тіполу різних концентрацій

Концентрація Тіполу в розчині, %	Середнє значення ПН	СКВ результатів вимірювань	Стандартна невизначеність типу А, мН/м	Розширена невизначеність $\pm U$ [мН/м], $p=0,95$
0,25	30,32	0,85	0,06	0,52
0,5	28,44	0,59	0,04	0,52
1	27,39	0,40	0,05	0,52

Як видно із отриманих результатів, середнє значення поверхневого натягу розчину ПАР знижується із зменшенням концентрації у розчині. Це необхідно враховувати при використанні ПАР в різних технологічних процесах.

Висновки до розділу

У п'ятому розділі дисертаційної роботи:

- подано методику проведення контролю ПН рідин за допомогою розроблених приладу та програмного забезпечення до нього;

- проведено експериментальні дослідження за допомогою розробленого приладу шляхом багатократних вимірювань ПН чистих рідин. За результатами досліджень найбільша невизначеність становить $\pm 0,53$ мН/м при довірчій ймовірності $p=0,95$. Результати проведених досліджень порівнювались із відомими табличними даними;

- проведено експериментальні дослідження впливу концентрації ПАР у розчині на величину ПН на прикладі промислових ПАР Стінолу та Тіполу;

- проведено вимірювання ПН розчину промислової ПАР за допомогою різних методів і приладів, в т. ч. і розробленим приладом. Проведені експерименти показали подібні результати;

- отримано залежність зміни ПН при різних концентраціях Стінолу у водних розчинах і апроксимовано дану залежність поліномом 3-го степеня.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень вирішена важлива науково-прикладна задача, яка полягає в розробленні удосконаленого методу розгорнутого меніска та приладу для підвищення точності результатів дослідження поверхневих властивостей на межах розділу рідина – повітря – тверде тіло. При цьому отримані такі основні результати:

1) проведено аналіз відомих методів визначення ПН і ККЗ розчинів ПАР шляхом дослідження форми менісків та їх технічних реалізацій. Проведено порівняльний аналіз відомих методів дослідження ПН рідин методом розгорнутого меніска, на основі чого виявлено шляхи удосконалення цього методу;

2) розроблено та досліджено математичну модель розгорнутого меніска, що дозволило виявити особливості розгорнутих менісків і розробити рекомендації щодо вибору діаметру та матеріалу циліндричних стрижнів для проведення досліджень, розмірів посудини для досліджуваної рідини;

3) розроблено удосконалений метод розгорнутого меніска для контролю ПН і ККЗ розчинів ПАР з регресійною методикою визначення координат точок контуру розгорнутого меніска, зокрема, запропоновано методику цифрової обробки експериментальних зображень, покрокового визначення контуру меніска та субпіксельне його виділення, що дозволяє виділити точніше точки контуру меніска із його експериментального зображення;

4) розроблено та виготовлено прилад для контролю ПН та ККЗ рідин та водних розчинів ПАР удосконаленим методом розгорнутого меніска, який дозволяє здійснювати контроль ПН і ККЗ розчинів ПАР різних концентрацій, а також рідин із різними фізичними властивостями;

5) здійснено метрологічний аналіз розроблених удосконалених методу і приладу для контролю ПН і ККЗ рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска та оцінено вірогідність контролю;

6) проведені лабораторні випробування розробленого приладу для контролю ПН рідин та водних розчинів ПАР методом розгорнутого меніска, а також натурні випробування водних розчинів ПАР типу Стінол різних концентрацій, що використовуються для при вибійних зон пластів експлуатаційних нафтогазоносних свердловин на замовлення НДПІ ПАТ «Укрнафта». Акт впровадження додається.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Барна О.Б. Методика і установка для дослідження профілю розгорнутого меніска для визначення поверхневого натягу та крайового кута змочування / О.Б. Барна // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля. – №18(189). – 2012. – С. 20 – 28.

2. Барна О. Б. Невизначеність виділення контуру розгорнутого меніска при дослідженні поверхневого натягу рідин / О. Б. Барна // Метрологія та прилади. – 2014. - №1 (45). – С. 27 – 31.

3. Барна О. Б. Особливості методу розгорнутого меніска для дослідження поверхневого натягу рідин / О.Б. Барна // Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання: 6-та міжнар. наук.–техн. конф., 29 листопада – 2 грудня 2011р., Івано-Франківськ: зб. тез. доп. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2011. – С. 271–275.

4. Барна О.Б. Дослідження динамічного і рівноважного поверхневих натягів рідин і розчинів методом пластинки / О.Б. Барна // Погляд у майбутнє приладобудування: 4-та наук.–практ. конф. студ. та асп., 12 квітня 2011р., Київ: зб. тез. доп. – Київ: ПБФ, НТУУ «КПІ», 2011. – С. 197.

5. Barina O. Method and device for surface tension measuring based on the external meniscus shape analysis / O. Barina // Стратегия качества в промышленности и образовании: 9-ая межд. конф., 31 мая – 7 июня 2013г., Варна, Болгария: матер. конф.: у 3 т. – Том 2. – Дніпропетровськ – Варна, 2013. – С. 18–20.

6. Кісіль І.С. Аналіз і рекомендації щодо використання методів і пристроїв для дослідження поверхневого натягу рідин з вимірюванням взаємодіючих зусиль між рідинами і твердими тілами різної форми / І.С. Кісіль, О.Б. Зарічна // Методи та прилади контролю якості. – 2009. – №23. – С. 44 – 48.

7. Барна О.Б. Використання методів витягування різних тіл при вимірюванні поверхневого натягу для оптимального вибору концентрації ПАВ у розчинах / О.Б. Барна, І.С. Кісіль // Підвищення ефективності буріння свердловин та інтенсифікації нафтогазовидобутку на родовищах України: наук.-техн. конф., 16–18 листопада 2010р., Івано-Франківськ: тези доп. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, Факел, 2010. – С.161–166.

8. Барна О.Б. Дослідження поверхневого натягу рідин методом розгорнутого циліндричного меніска біля плоскої стінки / О.Б. Барна, В.Б. Біліщук, І.С. Кісіль // Методи та прилади контролю якості. – 2011. – №26. – С. 57 – 59.

9. Кісіль І.С. Використання регресійної методики для визначення поверхневого натягу рідин / І.С. Кісіль, Р.Т. Боднар, В.Б. Біліщук, Б.В. Костів, О.Б. Барна // Методи та прилади контролю якості. – 2012. – №28. – С. 91 – 99.

10. Кісіль І.С. Метрологічний аналіз результатів вимірювання поверхневого натягу рідин приладом, що реалізує удосконалений метод розгорнутого меніска / І.С. Кісіль, О.Б. Барна // Методи та прилади контролю якості. – 2014. – №1 (32). – С. 47 – 53.

11. Kisil I. Device for study of dynamic surface tension of aqueous surfactant solution / I. Kisil, V. Bilischuk, Yu. Kuchirka, O. Barna // Informatyka Automatyka Pomiaru w Gospodarce i Ochronie Środowiska. – 2014. – №2. – P. 28 – 30 (входить до наукометричної бази Index Copernicus).

12. Пат. UA 104491 С2 Україна, МПК (2006.01) G01N 13/02. Спосіб визначення поверхневого натягу і крайового кута змочування на межах розділу фаз методом розгорнутого меніска / Кісіль І.С., Барна О.Б., Біліщук В.Б.; заявник і патентовласник Івано-Франківський націон. Техн. ун-т нафти і газу. – № а 201204602; заявл. 25.10.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. №3.

13. Зарічна О.Б. Дослідження динамічного поверхневого натягу рідин на межі їх розділу із газом методом пластинки / О.Б. Зарічна, І.С. Кісіль // Методи

та засоби неруйнівного контролю промислового обладнання: 2-га наук.–практ. конф. студ. і мол. уч., 25–26 листопада 2009р., Івано–Франківськ: зб. тез доп. – Івано–Франківськ: ІФНТУНГ, Факел, 2009. – С. 52 – 53.

14. Зарічна О.Б. Характерні особливості приладів і методик дослідження динамічного поверхневого натягу розчинів ПАР / О.Б. Зарічна, І.С. Кісіль // Приладобудування 2010: стан і перспективи: 9-та міжнар. наук.–техн. конф., 27–28 квітня 2010р., Київ: зб. тез доп. – Київ: ПБФ, НТУУ «КПІ», 2010. – С. 135–136.

15. Барна О.Б. Прилад для дослідження стічних вод на наявність поверхнево-активних речовин / О.Б. Барна, В.Б. Біліщук, І.Р. Патловський // Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке: 16-ый межд. молод. форум, 17–19 апреля 2012г., Харьков: сб. материалов форума. Т.2. – Харьков: ХНУРЭ, 2012. – С. 212–213.

16. Барна О.Б. Метод розгорнутого меніска для дослідження динамічного поверхневого натягу розчинів ПАР / О.Б. Барна, В.Б. Біліщук // Нафтогазова енергетика – 2011: міжнар. наук.–техн. конф., 11–14 жовтня 2011р., Івано–Франківськ: анотації – Івано–Франківськ: ІФНТУНГ, 2011. – С. 59.

17. Barna O.V. A table lifting unit of device for research of surface tension of surfactant solutions / O.V. Barna, V.B. Bilishchuk, R. Franzsander, O.V. Popovich // Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні: 7-а наук.–практ. конф. студ., асп. та мол. вчених, 23 листопада 2011р., Київ: зб. тез. доп. – Київ: ПБФ, НТУУ «КПІ», 2011. – С. 7.

18. Барна О.Б. Методика і засоби для експрес-контролю наявності ПАР у природних водних середовищах і промислових стоках / О.Б. Барна, Ю.М. Кучірка, І.Р. Патловський, І.С. Кісіль, Б.В. Костів // Нафтогазова енергетика 2013: міжнар. наук.–техн. конф., 7–11 жовтня 2013р., Івано–Франківськ: матер. конф. – Івано–Франківськ: ІФНТУНГ, 2013. – С. 216–219.

19. Власійчук В. М. Конструкція приладу для дослідження поверхневого натягу розчинів ПАР методом розгорнутого меніска / В. М. Власійчук, О. Б. Барна // Методи та засоби неруйнівного контролю промислового обладнання: 4-та наук.-практ. конф., 26–27 листопада 2013р., Івано-Франківськ: зб. тез – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2013. – С. 23–25.

20. Малько А.О. Розроблення методики метрологічної атестації стандартних градуювальних характеристик концентрації поверхнево–активних речовин у воді за значеннями їх рівноважного поверхневого натягу [Текст] / А. О. Малько, О. Б. Барна, Ю. М. Кучірка // Матеріали VIII Міжнародної науково–технічної конференції «Метрологія і вимірювальна техніка», 9–11 жовтня 2012 р., м. Харків.– С. 152.

21. Проданчук М.Г. Поверхнево–активні речовини в агропромисловому комплексі: еколого – гігієнічні аспекти. монографія [Текст] /Проданчук М.Г., Мудрий І.В. – К.: Наукова думка, 2000. – 128 с.

22. Використання поверхнево–активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ “Укрнафта”: монографія [Текст] /Михайлюк В.Д., Рудий М.І., Боднар Р.Т. та ін. – Івано–Франківськ: ІП “Галицька друкарня ПЛЮС”, 2009. – 400 с.

23. Каспаров Г. Н. Основы производства парфюмерии и косметики [Текст] / Г.Н. Каспаров. – М.: Агропромиздат, 1988. – 287 с.

24. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. Плетнева М.Ю. – СПб.: Фирма Кламель. – 2002. - 768 с.

25. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. 6th Edition / A.W Adamson, A. P. Gast. – NY.: J.Wiley&Sons, Inc., 1997. – 484 p.

26. Русанов А. И. Межфазная тензиометрия / А. И. Русанов, В. А.Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400с.

27. Neumann A.W. Applied surface thermodynamics. – 2nd ed. / A.W. Neumann, Robert David, Yi Zuo. – N.Y.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. – 768 p.

28. ГОСТ Р 50097–92 Вещества поверхностно–активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли. [Текст]. – Введён официально впервые. введ. 1993 – 07 – 01. – Москва : научным производственным объединением «Синтез ПАВ»; М.: Изд–во стандартов, сор. 1993. – 18 с. – (Государственный стандарт Российской Федерации).

29. Drelich J. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems / J. Drelich, Ch. Fang, C.L. White // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. – M.Dekker Inc, 2002. – P. 3152 – 3166.

30. Dukhin S.S. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, application / S.S. Dukhin, Kretschmar G., Miller R. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 196p.

31. Contact Angle Determination by the “Straw” Method and Packed cell Method : Good Alternatives to Arduous Single Fiber Contact Angle experiments / Application Note #206 by Christopher Rulison. – Hamburg : KRUSS GmbH, 2008. – 16 p. – <http://www.kruss.de>.

32. Surface Science Instruments with Real Vision : Product Line : [каталог]. – Portsmouth : First Ten Angstroms, Inc., 2007. – 4 p. – <http://www.firsttenangstroms.com>.

33. Attension : by KSV Instruments . In Detail : [каталог]. – Helsinki : Attension, Biolin Scientific Oy, 2009. – 24 p. – www.attension.com.

34. Sinterface : Competence in Science and Instrumentation : Tensiometer STA-1. – Berlin : SINTERFACE Technologies, Dr.R.Miller & Dr.A.Makievski GbR, 2008. – 2 p. - www.sinterface.com.

35. Kibron EZ-Pi plus : Portable Surface Chemistry Laboratory. – Espoo, FINLAND : Kibron Inc., 2010. – 4p. - www.kibron.com.

36. Data Physics : Products for surface chemistry : [каталог]. – Filderstadt, Germany : DataPhysics Instruments GmbH, 2007. – 40 p. - www.dataphysics.de.

37. Economical introduction into the world of tensiometry with the LAUDA Ring/plate tensiometer TD 1 C. - LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO. KG, Deutschland, 2007. – 5 p. - www.lauda.de.

38. Приборы LAUDA для измерения поверхностного натяжения : Тензиометры : [каталог]. – Deutschland : Lauda-Konigshofen, 2008.- 36 p. - www.lauda.de.

39. KSV : Surface energy Measuring Equipment : Sigma 703 Digital Tensiometer : [brochure]. - <http://www.ksvinc.com/products.html>.

40. Шишмина Л.В. Изучение физико-химических свойств нефти и газа: лабораторный практикум / Л.В. Шишмина, О.В. Носова. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. – 197с.

41. Möbius D. Drops and Bubbles in Interfacial Research / D. Möbius, D. Miller - Studies in Interface Science, 1998. – 715p.

42. McMillan N. Tensiograph Studies of Pollution in Rivers and Water Courses / N. McMillan. – Private Consultancy Report. – Carlow, 1997. – 20 p.

43. Кісіль І. С. Вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз. Методи максимального тиску у бульбашці, лежачої і висячої крапель та об'єму / І.С. Кісіль, Р.І. Кісіль. – Івано-Франківськ: Факел, 2010. – 298с.

44. Pashley R.M. Applied Colloid and Surface Chemistry / Richard M. Pashley, Marilyn E. Caraman. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 188 p.

45. Lillebuen B. Surface Tensions from Detachment of Solid Rods / Bjorn Lillebuen // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – №24. – P. 3287 – 3292.

46. Метод кольца Дью Нуи. Метод пластины Вильгельми. [электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.tirit.org/articles/surface_theory_ring_and_plate.php – Назва з екрану.

47. Hua Xi Y. Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions / Xi Yuan Hua, Milton J. Rosen // J. of Colloid and Interface Science. – 1988. – Vol. 124, №2. – P. 652 – 659.

48. Хантадзе Д. В. Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах / Д.В. Хантадзе, З.А. Чантурия, Т.Г. Окроашвили / под. ред. Еременко В. Н. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 82–86.

49. Заявка № а200606652 від 15.06.2006р., Україна, МПК G01N 13/00. Спосіб спільного визначення параметрів капілярних сил на межі поділу фаз / Луданов К.І.

50. Сокуров А.А. Моделирование равновесных капиллярных поверхностей с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения / А.А. Сокуров, С.Ш. Рехвиашвили // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013, Т. 15, №2. – С. 173 – 178.

51. Хакимянов Г.С. Методы вычислений: Часть 1. Численные методы решения задачи Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений. Учеб. пособие / Г.С. Хакимянов, С.Г. Черный. – Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. – 160с.

52. Мак-Кракен Д. Численные методы и программирование на фортране / Д. Мак-Кракен, У. Дорн. – М.: Мир, 1977. — 583с.

53. Мэтьюз Д.Г. Численные методы. Использование MATLAB, 3-е издание / Джон Г. Мэтьюз, Куртис Д. Финк. : Пер. с англ. – М.: Изд. дом «Вильямс», 2001. – 720 с.

54. Klee H. Simulation of Dynamic Systems with MATLAB and Simulink / Harold Klee, Randal Allen. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 783 p.

55. Kimura T. On Dormand-Prince Method [електронний ресурс] – Режим доступу: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DormandPrince_19856.pdf – Назва з екрану.

56. Мицель А.А. Методы оптимизации: Часть 1. Учебное пособие / А.А. Мицель, А.А. Шелестов. – Томск: Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2002. – 192 с.

57. Quere D. Rough ideas on wetting / David Quere // *Physica A*. – 2002. – 313. – p. 32 – 46.

58. Bico J. Wetting of textured surfaces / Jose Bico, Uwe Thiele, David Quere // *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*. – Elsevier, 2002. – p. 41 – 46.

59. Lee K.S. Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions / K.S. Lee, N. Ivanova, N. Hilal // *Advances in Colloid and Interface science*. – Elsevier, 2008. – p. 54 – 65.

60. Kubiak K. Wettability versus roughness of engineering surfaces / K.J. Kubiak, M.C.T. Wilson, T.G. Mathia, Ph. Carval. – *Wear*, 2011. – p. 523 – 528.

61. Birch W. Wettability Techniques to Monitor the Cleanliness of Surfaces / W. Birch, A. Carre, K. L. Mittal // *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. – William Andrew, Inc., 2008. – p. 1 – 32.

62. Seeman R. Wetting morphologies at microstructured surfaces / Ralf Seeman, Martin Brinkmann, Edward J. Kramer, Frederick F. Lange, Reinhard Lipowsky. – *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. – 2005. – Режим доступа: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC546015>.

63. Maini R. Study and Comparison of Various Image Edge Detection Techniques / R. Maini, H. Aggarwal // *International Journal of Image Processing*, Vol. 3: Issue (1), 2009. – P. 1-11.

64. Canny J. A Computation Approach to Edge Detection. // *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell* – 1986. – Vol. 8, №6. – P. 679–698.

65. Van de Velde G. Sub-pixel edge detection / G. Van de Velde, B. Van de Vondel. – De Nayer Instituut Onderzoeksgroep Digitale Technieken, 2004.

66. Оценивание неопределенности при проведении метрологических работ : ПМ Х 33.1405 – 2005. – Х.: ГП «Харьковстандартметрология», 2008. – 48 с. – (Методический документ по метрологии).

67. Захаров И.П. Оценивание неопределенности измерений: эволюция нормативной базы и основных подходов / И.П. Захаров, С. В. Водотыка // Системи обробки інформації. – 2009, № 5(79). – С. 9 – 14.

68. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения : ГОСТ Р 54500.3–2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 – М.: Стандартиформ, 2012. – 107 с.

69. Поджаренко В. О. Опрацювання результатів вимірювань на основі концепції невизначеності / В. Поджаренко, О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук. Навчальний посібник. – Вінниця: ВНТУ, 2008. – 128 с.

70. Дорожовець М.М. Опрацювання результатів вимірювань: Навч. Посібник / М.М. Дорожовець. – Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2007. – 624 с.

71. Кісіль І.С. Методи оцінки точності та вірогідності: практикум / І.С. Кісіль. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2014. – 50 с.

72. Захаров И.П. Неопределенность измерений для чайников и... начальников : учеб. пособ. / И.П. Захаров. – Х.: 2013. – 36 с.

73. Бойко Н. М. Оцінювання невизначеності вимірювання концентрації шкідливих речовин в продуктах термодеструкції / Н. М. Бойко, В. П. Орликова // Горноспасательное дело. – 2011, вип. 48. – С. 27 – 34.

74. Лабораторный измеритель плотности жидкостей ВИП–2М [электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.neftekontrol.ru/katalog/opr_plotnosty/vip_2m.html – Назва з екрану.

75. Измеритель плотности радиоизотопный бесконтактный ИПРБ–01 [электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.positron.dp.ua/index.php/ru/products/iprb> – Назва з екрану.

76. Христюк Т. В. Аналіз невизначеності вимірювань / Т. В. Христюк, Н. Г. Домницька // Вісник Інженерної академії України. Стандартизація, метрологія і сертифікація. – 2009, №1. – С. 217 – 223.

77. Неуймін О.С. ПЗЗ – МАТРИЦІ / О.С. Неуймін, С.М. Дяченко // Вісник Національного технічного університету України "КПІ" Серія – Радіотехніка. Радіоапаратобудування.-2010.-№41. – С. 182 – 190.

78. Методы компьютерной обработки изображений / Под. ред. В.А. Сойфера. – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 784 с.

79. Garcia-Alvarez J.C. Evaluation of Detection Methods in an Image Edge Error Measure / J.C. Garcia-Alvarez, J.E. Rodriguez, H. Fuhr // Mirage 2013. – Berlin, 2013.

80. Maini R. Study and Comparison of Various Image Edge Detection Techniques [online] / R. Maini, H. Aggarwal // International Journal of Image Processing (IJIP). – 2009. – Vol. 3 (1). – P. 1–12. – Режим доступу: <http://www.math.tau.ac.il/~turkel/notes/Maini.pdf>.

81. Canny J. A Computational Approach to Edge Detection / J. Canny // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1986. – Vol. PAMI-8. № 6. – P. 679 – 697.

82. Lee T. H. Edge Detection Analysis [online] / Tzu-Heng H. Lee // National Taiwan University. – 2011. – P. 1 – 25. – Режим доступу: disp.ee.ntu.edu.tw/henry/edge_detection.pdf.

83. Lopez-Molina C. Quantitative error measures for edge detection / C. Lopez-Molina, B. De Baets, H. Bustince // Pattern Recognition. – 2013. – № 46. – P. 1125 – 1139.

84. Микроскоп стереоскопический МБС-9. Паспорт. [електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.laboratorium.dp.ua/item/12/manual> – Назва з екрану.

85. Слізков А. М. Оцінювання невизначеності вимірювання результатів кількісних вимірювань / А.М. Слізков, Л. А. Дмитренко // Вісник

Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2012, № 2. – С. 219 – 224.

86. Володарський Є.Т. Метрологічне забезпечення вимірювань і контролю : Навчальний посібник / Є.Т. Володарський, В.В. Кухарчук, В.О. Поджаренко, Г.Б. Сердюк. – Вінниця : ВДТУ, 2001. – 219 с.

87. Ціделко В.Д., Яремчук Н.А. Невизначеність вимірювання. Обробка даних і подання результату вимірювання : Монографія. – К.: ІВЦ “Видавництво «Політехніка»”, 2002. – 176 с.

88. Поджаренко В.О. Оцінка вірогідності автоматизованого контролю складових елементів гумусу в ґрунті / В. О. Поджаренко, В. М. Дідич, О. М. Васілевський // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Автоматика, вимірювання та керування. – 2009. – № 639. – С. 51–54.

89. Орнатский П.П. Теоретические основы информационно-измерительной техники / П.П. Орнатский. – К: Вища школа, 1983. – 319 с.

90. Ковтун Л. О. Оцінка вірогідності контролю вологості оптично-прозорих листових матеріалів (офсетного паперу) / Л.О. Ковтун // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2013. - № 4. – С. 36 – 39.

91. Jasper J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds / Joseph J. Jasper // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. - Vol. 1, №4. – P. 841 – 1009.

92. Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis [електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.surface-tension.de/>

93. Pallas N.R. An automated drop shape apparatus and the surface tension of pure water / N.R. Pallas, Y. Harrison // Colloids and Surfaces. – 1990. – Vol. 43, Issue 2. – P.169–194.

94. Кісіль І.С. Визначення поверхневого натягу рідин на основі вимірюного максимального тиску в газовому меніску [Текст] // Методи та прилади контролю якості. – Івано–Франківськ: ІФНТУНГ, 1997. – №1. – С. 50–54.

95. Кісіль І.С. Удосконалений прилад для дослідження динамічного поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин методом максимального тиску у бульбашці [Текст] / І. С. Кісіль, Ю. М. Кучірка // Методи та прилади контролю якості. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2009. – №23. – С. 60–65.

96. Пат. 92867 Україна, МПК (2009): G01N 13/00. Спосіб вимірювання динамічного поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин [Текст] / І. С. Кісіль, Р. І. Кісіль, Ю. М. Кучірка; заявник і патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу.– а200910440; заявл. 15.10.2009; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 11, 2010 р.

ДОДАТКИ

Додаток А

Характеристні особливості сучасних методів дослідження поверхневих властивостей рідин

Таблиця А.1

Порівняльна характеристика класичних методів вимірювання ПН

Метод	Точність (мН/м)	Можливість дослідження розчинів ПАР	Можливість дослідження в'язких рідин	Можливість дослідження ККЗ
Пластини Вільгельмі	~0,1	обмежена	дуже добра	добра
Кільця Дю Нуї	~0,1	обмежена	не рекомендується	не рекомендується
Максимального тиску у бульбашці	0,1 – 0,3	дуже добра	не рекомендується	–
Капілярного підняття	<0.1	дуже добра	не рекомендується	–
Ваги (об'єму) краплі	0,1 – 0,2	обмежена	не рекомендується	–
Висячої краплі	~0,1	дуже добра	не рекомендується	не рекомендується
Лежачої краплі	~0,1	добра	дуже добра	добра

Таблиця А.2

Характеристики часових інтервалів дослідження міжфазного натягу в загальному для різних методів

Метод	Часовий інтервал дослідження	Особливості
Пластини Вільгельмі	>10 с	Деякі ПАР можуть змінювати властивості змочуваності пластини, спричиняючи таким чином різні умови проведення досліджень, що може бути джерелом похибки
Кільця Дю Нуї	>30 с	Такі, як і для пластини Вільгельмі
Висячої краплі	>10 с	Хімічні сполуки із значною поверхневою активністю можуть спричинити передчасне падіння краплі ще перед завершенням вимірювання
Лежачої краплі	>10 с	Деякі ПАР можуть змінювати властивості змочуваності твердої основи, при цьому істотно змінюючи форму лежачої краплі
Ваги (об'єму) краплі	1с – 20 хв	Гідродинамічні ефекти, пов'язані із вивільненням певного об'єму рідини і циркуляцією рідини всередині краплі можуть інколи значно зменшити точність вимірювання
Максимального тиску бульбашці	1 мс – 100 с	Складнощі із визначенням реального віку поверхні і проблеми із гідродинамічним ефектом в околиці межі розділу фаз
Осцилюючого потоку	>10 мс	Комерційно не вигідно
Пульсуючої бульбашки	5мс – 0,2 с	Комерційно не вигідно

Додаток Б

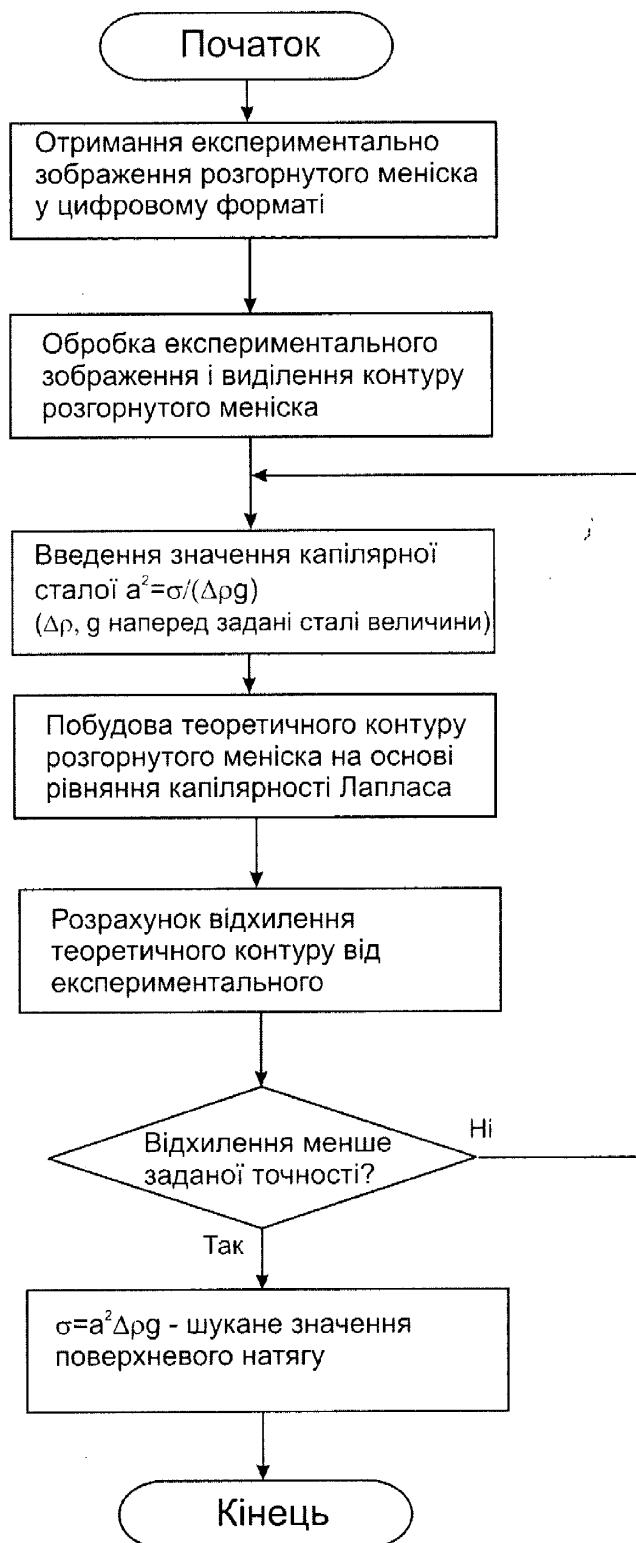


Рис. Б.1 Загальний алгоритм удосконаленого методу розгорнутого меніска для дослідження поверхневих властивостей рідин

Додаток В

Результати математичного моделювання розгорнутого меніска

Таблиця В.1

Значення висоти підняття меніска вздовж бічної поверхні зануреного стрижня при умові повного його змочування

Значення поверхневого натягу рідини, мН/м		Радіус зануреного стрижня, мм															
		0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	
0,782	0,874	0,941	0,993	1,037	1,075	1,075	1,075	1,075	1,161	1,185	1,206	1,226	1,244	1,261	1,277		
1,004	1,154	1,267	1,361	1,438	1,505	1,505	1,505	1,505	1,664	1,708	1,748	1,785	1,819	1,852	1,882		
1,112	1,299	1,444	1,563	1,664	1,752	1,752	1,752	1,752	1,967	2,027	2,082	2,132	2,181	2,226	2,268		
1,176	1,387	1,553	1,690	1,809	1,914	1,914	1,914	1,914	2,170	2,242	2,309	2,371	2,430	2,485	2,537		
1,219	1,446	1,627	1,779	1,910	2,027	2,027	2,027	2,027	2,316	2,397	2,473	2,545	2,612	2,675	2,735		
1,249	1,489	1,681	1,843	1,984	2,111	2,111	2,111	2,111	2,425	2,514	2,598	2,676	2,751	2,821	2,887		
1,272	1,521	1,721	1,892	2,042	2,175	2,175	2,175	2,175	2,510	2,606	2,695	2,780	2,860	2,935	3,008		
1,289	1,546	1,753	1,931	2,085	2,226	2,226	2,226	2,226	2,578	2,679	2,774	2,863	2,948	3,029	3,105		
1,303	1,566	1,779	1,962	2,118	2,268	2,268	2,268	2,268	2,630	2,739	2,838	2,932	3,020	3,105	3,186		
1,314	1,582	1,800	1,988	2,153	2,302	2,302	2,302	2,302	2,680	2,789	2,892	2,989	3,082	3,169	3,253		
1,324	1,596	1,818	2,009	2,179	2,331	2,331	2,331	2,331	2,719	2,832	2,938	3,038	3,133	3,224	3,312		
1,332	1,607	1,833	2,028	2,200	2,356	2,356	2,356	2,356	2,753	2,868	2,977	3,080	3,178	3,272	3,361		
1,339	1,617	1,846	2,044	2,219	2,377	2,377	2,377	2,377	2,782	2,900	3,011	3,117	3,217	3,310	3,405		
1,345	1,626	1,857	2,058	2,235	2,396	2,396	2,396	2,396	2,808	2,928	3,041	3,149	3,251	3,349	3,443		
1,350	1,633	1,868	2,070	2,250	2,412	2,412	2,412	2,412	2,830	2,952	3,068	3,177	3,281	3,381	3,477		

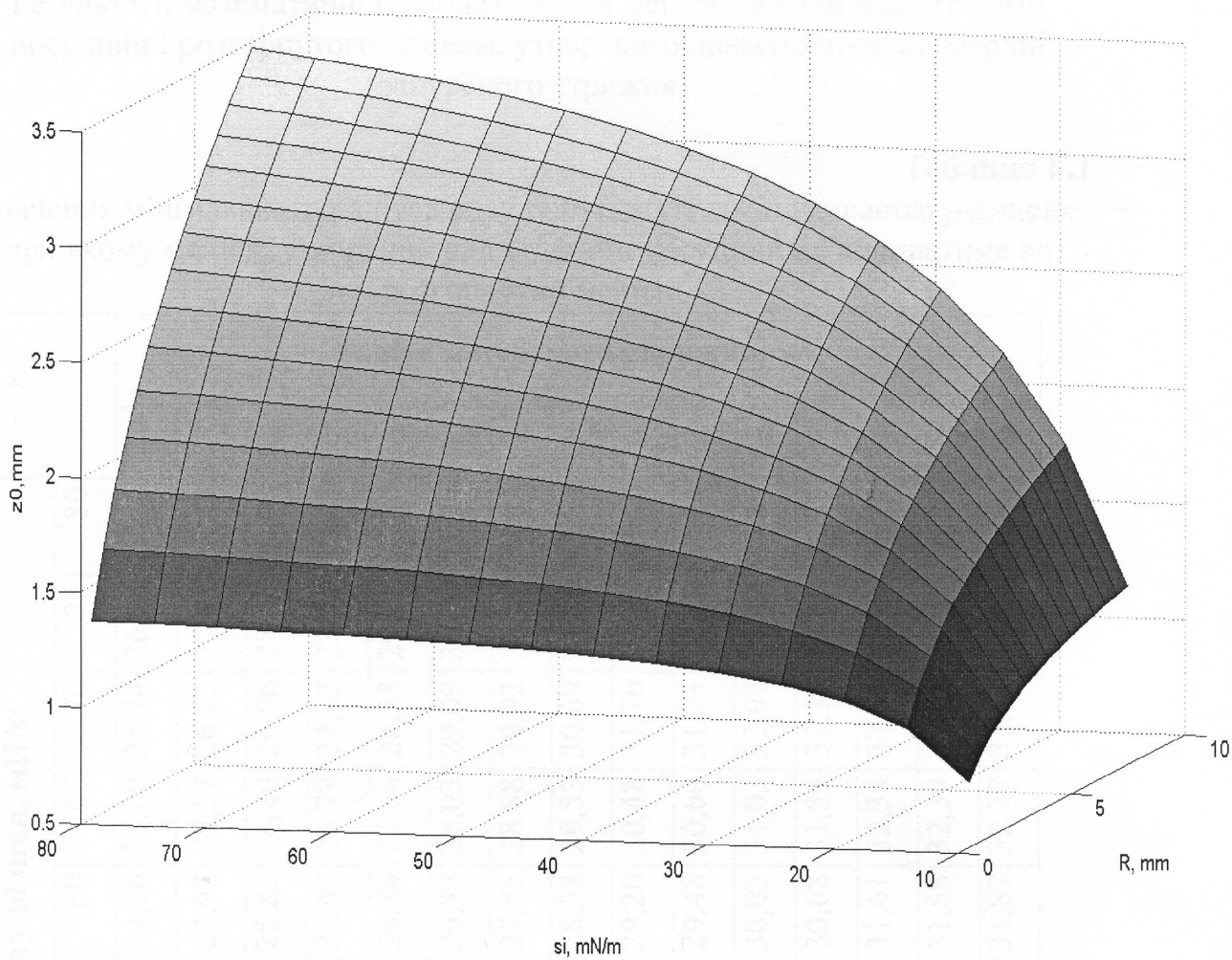


Рис. В.2 Залежність висоти підняття меніска вздовж бічної поверхні зануреного стрижня при умові повного його змочування з метою оцінення оптимальних розмірів стрижня

Додаток Г

Результати математичного моделювання меніска рідини над стінками посудини і розгорнутого меніска, утвореного навколо бічної поверхні зануреного стрижня

Таблиця Г.1

Значення мінімального радіуса посудини (мм) із досліджуваною рідиною, при якому меніск, утворений над стінками посудини не впливатиме на розгорнутий меніск

Значення поверхневого натягу рідини, мН/м		Радіус зануреного стрижня, мм														
		1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80					
15,19	16,80	18,33	19,85	21,00	22,16	23,21	24,26	25,00	25,74	26,66	27,58					
15,57	17,13	18,69	20,25	21,33	22,41	23,67	24,92	25,57	26,22	27,41	28,59					
16,10	17,63	19,24	20,85	21,87	22,89	24,36	25,83	26,40	26,96	28,43	29,90					
16,72	18,13	19,83	21,53	22,67	23,80	24,88	25,97	26,79	27,62	28,92	30,23					
17,50	18,81	20,63	22,44	23,70	24,96	25,66	26,36	27,46	28,55	29,71	30,86					
17,60	19,16	20,76	22,36	23,61	24,87	25,92	26,97	28,03	29,09	30,19	31,29					
17,88	19,69	21,10	22,50	23,76	25,02	26,43	27,85	28,88	29,92	30,97	32,02					
18,47	20,14	21,60	23,07	24,40	25,73	27,05	28,38	29,53	30,69	31,66	32,63					
19,25	20,79	22,33	23,87	25,28	26,69	27,94	29,20	30,48	31,76	32,66	33,56					
19,93	21,39	22,81	24,23	25,67	27,11	28,29	29,48	30,60	31,73	32,88	34,04					
20,80	22,20	23,52	24,83	26,32	27,81	28,93	30,05	31,03	32,02	33,43	34,85					
21,08	22,60	24,07	25,54	26,80	28,05	29,37	30,68	31,53	32,38	33,85	35,33					
21,57	23,22	24,86	26,51	27,54	28,58	30,09	31,61	32,34	33,07	34,61	36,16					
21,75	23,47	25,35	27,22	28,11	29,00	30,29	31,58	32,39	33,21	34,72	36,24					
22,14	23,95	26,08	28,21	28,97	29,72	30,79	31,87	32,77	33,68	35,18	36,68					

Додаток Д

Підпрограми цифрового оброблення експериментального зображення та виділення контурів піксельним та субпіксельним методами

Д.1. Підпрограма оброблення цифрового зображення та виділення контуру експериментального розгорнутого меніска із піксельною точністю

```

clc; clear;
[Im, map] = imread('C:\Documents and Settings\Admin\Мои
документы\MATLAB\menisque\12-07-2013\16-20-02_000.bmp');
d=4.77*10^-3;    %введіть діаметр капіляра
rad=d/2;
ImBW = imadjust(rgb2gray(Im));
figure, imshow(ImBW)
%% знаходження коефіцієнта масштабування
ImBW2=medfilt2(ImBW, [13 13], 'symmetric');
figure, imshow(ImBW2)
%%
BW1 = edge(ImBW2,'canny', 0.19);
figure, imshow(BW1)
prec=10;
disp('Точка на лівій стінці капіляра');
[x1,y1] = ginput(1)

for i=x1-prec:1:x1+prec
    if (BW1(round(y1),round(i))>0)
        i_st=i;
        break;
    end;
end
%%
disp('Точка на правій стінці капіляра');
[x2,y2] = ginput(1)

for i=x2-prec:1:x2+prec
    if (BW1(round(y1),round(i))>0)
        i_fin=i;
        break;
    end;
end

lp=d/(i_fin-i_st)
close all
% виділення самого контуру
BW1=fliplr(BW1);
[yh,xh] = size(BW1);
out = zeros(yh, xh);
BWsums=[];

```

```

%%
BWsums=sum(BW1);
x_st=round(1);
y_st=round(yh);

for i=x_st:xh
    if (BWsums(i)>0)
        xs=i;
        break;
    end
end

for i=yh:-1:0
    if (BW1(i,xs)>0)
        ys=i;
        break;
    end
end
%%
out(ys,xs)=1;
nm=1;
outmas(nm,1)=xs;
outmas(nm,2)=ys;
directionf='';

while (1)
    if ((ys<=5) || (xs>=(xh-5)))
        break;
    end

    if (BW1(ys-1,xs)==1)
        ys=ys-1;
        out(ys,xs)=1;
        nm=nm+1;
        outmas(nm,1)=xs;
        outmas(nm,2)=ys;
        directionf='u';
        continue;
    end

    if (BW1(ys-1,xs+1)==1)
        ys=ys-1;
        xs=xs+1;
        out(ys,xs)=1;
        nm=nm+1;
        outmas(nm,1)=xs;
        outmas(nm,2)=ys;
        directionf='ru';
        continue;
    end

    if (BW1(ys,xs+1)==1)
        xs=xs+1;

```

```

    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='r';
    continue;
end

if (BW1(ys+1,xs+1)==1)
    ys=ys+1;
    xs=xs+1;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='rd';
    continue;
end

if ((BW1(ys+1,xs)==1) && (strcmp(directionf, 'lu')~=1) &&
(strcmp(directionf, 'u')~=1) && (strcmp(directionf, 'ru')~=1))
    ys=ys+1;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='d';
    continue;
end

if (BW1(ys-2,xs)==1)
    ys=ys-2;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='u';
    continue;
end

if (BW1(ys-2,xs+1)==1)
    ys=ys-2;
    xs=xs+1;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='ru';
    continue;
end

if (BW1(ys-1,xs+2)==1)
    ys=ys-1;

```

```
    xs=xs+2;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='ru';
    continue;
end

if (BW1(ys,xs+2)==1)
    xs=xs+2;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='r';
    continue;
end

if (BW1(ys+1,xs+2)==1)
    ys=ys+1;
    xs=xs+2;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='rd';
    continue;
end

if (BW1(ys+2,xs+1)==1)
    ys=ys+2;
    xs=xs+1;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='rd';
    continue;
end

if ((BW1(ys+2,xs+1)==1) && (strcmp(directionf, 'lu')~=1) &&
(strcmp(directionf, 'u')~=1) && (strcmp(directionf, 'ru')~=1))
    ys=ys+2;
    out(ys,xs)=1;
    nm=nm+1;
    outmas(nm,1)=xs;
    outmas(nm,2)=ys;
    directionf='d';
    continue;
end

break;
```

```

end
figure, plot(outmas(:,1), outmas(:,2))
%%
close all
pixel=outmas; %контур меніска в пікселях
outmas(:,2)=max(outmas(:,2))-outmas(:,2);
outmas(:,1)=mode(outmas(:,1))-outmas(:,1);
figure, plot(outmas(:,1), outmas(:,2))
%%
outmas=flipud(outmas);
outmas=outmas.*lp;
outmas(:,1)=outmas(:,1)+rad;
%контур меніска в міліметрах
figure, plot(outmas(:,1), outmas(:,2))
%%
span = 100; %згладження сигналу
method = 'lowess'; %метод
xx=[]; ;
yy=[];
xx=outmas(i:end,1);
yy = smooth(outmas(i:end,2), span, method);
outmas_spline = [xx, yy];
hold on,
plot (xx, yy, 'm') %згладжений контур меніска
%% інтерполяція даних
k=[];
k=yy(1):-0.03*10^-3:0;

x_spl=[];
x_spl=csapi(yy, xx, k);
y_spl=k;

x0=x_spl(1);
y0=y_spl(1);
figure, plot(xx, yy, 'b-.')
hold on, plot(x_spl, y_spl, 'g')

save expdata

```


Д.2. Підпрограма виділення контуру експериментального розгорнутого меніска із субпіксельною точністю

```

clear; clc;
load edge_pixel %завантаження координат контуру в пікселях
m=5; ab=-m:m; dab=-m:m-1;
dab=dab';
[yh,xh] = size(ImBW); %завантаження вихідного зображення
out=outmas;

%%

for l=m+1:length(outmas)-m-1

xpix=outmas(l,1);
zpix=outmas(l,2);

diag_xz=[zpix-m:zpix+m;xpix+m:-1:xpix-m]';

grad_x=ImBW(zpix,xpix-m:xpix+m)';
grad_z=ImBW(zpix-m:zpix+m,xpix);
for i=1:2*m+1
grad_xz(i)=ImBW(diag_xz(i,1),diag_xz(i,2));
end

Gx=double(grad_x);
Gz=double(grad_z);
Gxz=double(grad_xz)';

%розрахунок перших похідних у трьох напрямках
dGx=abs(diff(Gx));
dGz=abs(diff(Gz));
dGxz=abs(diff(Gxz));

dgx=[dGx dab];
dgz=[dGz dab];
dgxz=[dGxz dab];

dpix=linspace(-5, 4, 100)';

gx_spl=csapi(dgx(:,2),dgx(:,1),dpix);
[top_x,pos_x]=max(gx_spl);
dpix_x=dpix(pos_x);

gz_spl=csapi(dgz(:,2),dgz(:,1),dpix);
[top_z,pos_z]=max(gz_spl);
dpix_z=dpix(pos_z);

gxz_spl=csapi(dgxz(:,2),dgxz(:,1),dpix);
[top_xz,pos_xz]=max(gxz_spl);
dpix_xz=dpix(pos_xz)*0.5;

```

```
top=[top_x top_z top_xz];

[topg,num]=max(top);
if l>=900;
    num = 2;
end

if num == 1
    out(1,1)=outmas(1,1)+dpix_x;
end
if num == 2
    out(1,2)=outmas(1,2)+dpix_z;
end
if num == 3
    out(1,1)=outmas(1,1)-dpix_xz;
    out(1,2)=outmas(1,2)+dpix_xz;
end
end

figure, plot (outmas(:,1),outmas(:,2),'b',out(:,1),out(:,2),'g')
```

Додаток Е

Підпрограма для ітераційного підбору подібного теоретичного контуру

```

function []=solv_si
clc; clear;
load expdata x0 y0 y_spl x_spl xx yy;

Y0=[x0;y0];
f1=atan((y_spl(1)-y_spl(3))/(x_spl(3)-x_spl(1)));
T0=[f1:-pi/500:0];
ro=1000;
%% підбір значення ПН
A=15*10^-3;
B=85*10^-3;
q=0;
%% %% розрахунок СКВ між теор. і експер. контурами
while (q<=20)
    q=q+1;
    s1=[];s2=[];
    s1=A+(3-sqrt(5))*(B-A)/2;
    s2=A+(sqrt(5)-1)*(B-A)/2;

    si=s1;
    Y=[]; xt1=[]; yt1=[]; tt1=[]; T=[];
    [T,Y]=ode45(@menisque3_fi,T0,Y0);

    for v=1:length(Y(:,2))
        if Y(v,2)>=0
            yt1(v)=Y(v,2);
            xt1(v)=Y(v,1);
            tt1(v)=T(v);
        end
    end
    %%
    l=[];
    l=yt1(1):-0.03*10^-3:0;
    ylap1=l; xlap1=[]; filap=[];
    xlap1=csapi(yt1,xt1,l);
    tt1=tt1';
    filap=csapi(yt1,tt1,l);
    er=[]; i=[];
    for i=1:min(length(ylap1),length(y_spl))
        er(i)=((x_spl(i)-xlap1(i))*sin(filap(i)))^2;
    end
    ERR1=sqrt(sum(er)/(i^2-i))

    figure, plot(x_spl,y_spl,'b')
    hold on, plot(xt1,yt1,'g')
    grid on
    %%
    si=s2;

```

```

Y=[];xt2=[];yt2=[]; tt2=[]; T=[];
[T,Y]=ode45(@menisque3_fi,T0,Y0);

for v=1:length(Y(:,1))-1
if Y(v,2)>=0
    yt2(v)=Y(v,2);
    xt2(v)=Y(v,1);
    tt2(v)=T(v);
end
end

p=[]; p=yt2(1):-0.03*10^-3:0;
ylap2=p; tt2=tt2';
xlap2=csapi(xt2,yt2,p);
filap=csapi(yt2,tt2,p);

er=[]; i=[];
for i=1:min(length(xlap2),length(x_spl))
    er(i)=((x_spl(i)-xlap2(i))*sin(filap(i)))^2;
end
ERR2=sqrt(sum(er)/(i^2-i))

hold on, plot (xt2,yt2,'r')
%%
if (ERR1<=ERR2);
    B=s2;
else
    A=s1;
end

end
close all
figure, plot(x_spl,y_spl,'b')
hold on, plot(xt1,yt1,'r')
plot(xt2,yt2,'k--'), grid on
si=(s1+s2)/2;
si      %% вивід на екран розрахованого значення ПН

%% система диф. рівнянь, що описують контур розгорнутого меніска
function F=menisque3_fi(t,y)
    c=ro*9.81/si;
    F=[-cos(t)/(c*y(2)+sin(t)/y(1));...
        sin(t)/(c*y(2)+sin(t)/y(1))];
end
save laplasian
end

```

Додаток Ж

Номер експериментального зображення	Дистильована вода	Етиловий спирт	Гліцерин
1	73,08	22,99	63,84
2	73,26	22,77	63,74
3	72,33	22,6	63,18
4	72,89	22,23	63,82
5	72,79	23	63,02
6	72,82	22,52	63,36
7	72,82	21,87	63,77
8	73,75	21,89	63,37
9	73,35	23,18	62,94
10	72,85	21,22	63,89
11	73,65	22,33	63,15
12	72,94	21,99	63,82
13	72,43	22,06	63,07
14	72,52	22,95	63,26
15	72,41	22,35	63,5
16	73,56	22,3	63,63
17	73,31	21,61	62,77
18	73,59	22,76	62,97
19	72,82	21,82	62,97
20	73,52	21,73	63,17
Середнє значення	73,035	22,309	63,362
Розширена невизначеність $\pm U$ [мН/м], $p=0,95$	0,099	0,12	0,081

Додаток 3

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
Науково-дослідний
і проєктний інститут
«Івано-Франківськ
Ідентифікаційний
код 33603741»

науково-дослідного і
інституту ПАТ «Укрнафта»
к.т.н., доц. Тарабаринів П.В.

2014р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи «Удосконалені метод розгорнутого меніска та прилад для контролю поверхневих властивостей на межах розділу фаз» інженера каф. «Методи та прилади контролю якості і сертифікації продукції» ІФНТУНГ Барна Ольги Борисівни

Ми, які нижче підписалися, представник ЦНДЛ ПАТ «Укрнафта» начальник відділу нафтовіддачі та інтенсифікації видобутку нафти Рудий Сергій Мирославович та інженер каф. «Методи та прилади контролю якості і сертифікації продукції» (МПКЯ і СП) Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу «ІФНТУНГ» Барна Ольга Борисівна, склали даний акт про те, що були проведені дослідження поверхневого натягу розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) удосконаленим методом розгорнутого меніска та розробленим на основі цього методу приладом.

Отримані результати з використанням удосконаленого методу розгорнутого меніска та розробленого приладу дозволяють оптимізувати компонентний склад розчинів ПАР для оброблення привибійних зон пластів експлуатаційних нафтових свердловин на родовищах ВАТ «Укрнафта».

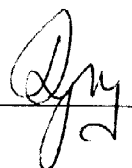
Дослідження проводилися з 14 квітня по 22 травня 2014 р. з водними розчинами різних концентрацій таких ПАР:

Стінол (5%; 1%; 0,5%; 0,1%; 0,05%; 0,025%);

Савенол (5%; 2,5%; 1%; 0,5%; 0,1%; 0,05%).

Даний акт не є основою для взаємних фінансових розрахунків.

Нач. відділу НДПІ

 Рудий С.М.

Інженер каф. МПКЯ і СП ІФНТУНГ

 Барна О.Б.