

Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк

Институт проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, Київ

ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИИ НА СМАЧИВАНИЕ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНТАКТНЫХ СИСТЕМАХ «ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО»

Изучалось влияние пониженной и повышенной гравитации, смоделированной в земных условиях, на величину краевого угла смачивания для различных систем «твердое тело — жидкость». Использовались как низкотемпературные жидкости (вода, глицерин), так и металлические расплавы (олово, золото). Установлено, что величина гравитации не влияет на краевой угол смачивания жидкостями твердых поверхностей.

ВВЕДЕНИЕ

В работе Т. Юнга [14] впервые сформулировано понятие о краевом угле смачивания как характерной константе для комбинации жидкости, твердого тела и газовой фазы (рис. 1). Согласно Т. Юнгу краевой угол смачивания Θ определяется соотношением адгезии жидкости к твердому телу и когезии в самой жидкости. После некоторых преобразований уравнение Юнга для краевого угла смачивания может быть записано в виде

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}, \quad (1)$$

где Θ — краевой угол смачивания; $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ — поверхностные энергии двойных систем: твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, жидкость — газ соответственно.

Физический смысл имеет величина $\cos \Theta$, хотя для практики обычно используют числовое значение величины краевого угла в градусах.

Краевой угол смачивания является количественной мерой смачивания, которая в свою очередь является ключевым фактором в процессе пайки различных материалов и разработке технологий пайки. Высокая смачиваемость (достаточно малое значение Θ) определяет саму

возможность выполнения операции пайки, особенно если необходимо паять неметаллические материалы (керамику различных видов, кварцевое стекло и т. п.), поскольку эти материалы обычно плохо смачиваются жидкими металлами и стандартными припоями.

Уравнение Юнга широко используется, но в то же время по сей день не прекращается дискуссия относительно справедливости уравнения, поскольку в нем не учтено возможное воздействие гравитации. Сомнения по этому поводу высказаны в ряде работ [7, 8, 12].

Особый интерес к этому вопросу возник в связи с развитием космонавтики. Еще в 1950-е годы высказывались соображения о возможных исправлениях, которые следует ввести в уравнение (1) для случая действия гравитации [12]. В работе [13] утверждается, что гравитация определенно должна влиять на величину краевого угла смачивания. Результаты экспериментов по жидкофазному спеканию, проведенные на борту космического комплекса «Шаттл», дают возможность предположить, что одной из причин отличия протекания процесса в сравнении с земными условиями может быть расхождение краевых углов смачивания в условиях невесомости и в поле действия гравитационных сил. В работе [1] проведена попытка экспериментально определить значения краевых углов смачивания кварцевого стекла некоторыми жидки-

ми металлами (Zn, Cd), измеренных в полете космического комплекса «Салют-6» — «Союз». Найдено, что краевые углы в космических условиях (микрогравитация) были немного меньше, чем на Земле. Так, для системы «Zn — стекло» на Земле получен краевой угол 107° , а в космосе — 102° , а для системы «Cd — стекло» — 106° и 103° соответственно. Однако с учетом ошибок, связанных с образованием капель из газовой фазы и последующей кристаллизации металлов, а также с измерениями на холодных очень малых каплях металлов, сделать какие-либо определенные выводы о соответствии или расхождении «космических» и «земных» углов смачивания невозможно. Необходимы систематические исследования в этом направлении.

Экспериментально условия пониженного действия гравитации возможно моделировать в земных условиях. Одним из способов такого моделирования является уменьшение объема капли жидкости до тех размеров, когда действие гравитации составляет малую величину по сравнению с действием поверхностных и капиллярных сил, т. е. необходимо измерять краевой угол при разных объемах капель.

Представляет интерес также исследование повышенной гравитации на каплю, тем более что в работе [11] отмечено понижение краевого угла смачивания каплями воды алюминия на $8\text{--}10^\circ$ под действием гравитации $(1.2\dots 1.5)g$ в условиях параболического полета. Такие значения краевого угла смачивания превышают (хотя и незначительно) ошибку эксперимента.

В настоящей работе изложены результаты исследований как пониженного, так и повышенного воздействия гравитации на краевой угол смачивания водой и расплавленными металлами твердых металлических и неметаллических поверхностей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Краевой угол смачивания измерялся методом покоящейся капли [3]. Как указано выше, моделировать изменения влияния гравитации в земных условиях можно путем изменения объема капли и определения краевого угла для каждого значения этого объема.

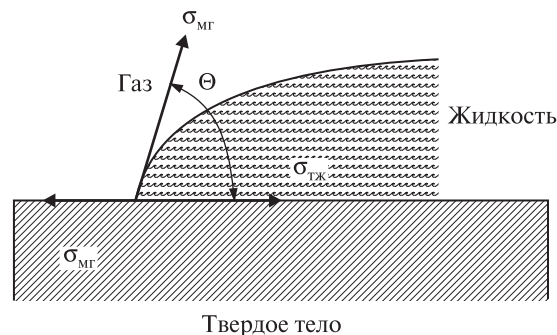


Рис. 1. Капля жидкости на твердой поверхности

В общем случае следует сравнивать действия капиллярных σL и гравитационных gL^3 сил (где L — характерный размер капли жидкости, например высота в ее центре, σ — поверхностное натяжение жидкости, g — ускорение свободного падения, ρ — плотность исследуемой жидкости). Отношение этих двух величин называют числом Бонда [6, 9, 10]:

$$B_0 = \frac{\rho g L^2}{\sigma}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что в случае минимизации размера капли возможно моделирование условий невесомости в земных условиях (при этом $L \rightarrow 0$, $B_0 \rightarrow 0$).

Таким образом, пониженное действие гравитации имитировалось изменением объема капли до очень малых размеров (10^{-3} см³). Капли воды или глицерина выдавливались из шприца на горизонтально расположенную подложку исследуемого твердого тела, а капли расплавов металлов образовывались при расплавлении в вакууме соответствующих навесок металлов. Поверхности подложек из меди, графита и кварцевого стекла полировали до шероховатости $R_z = 0.02\dots 0.03$ мкм, затем эти подложки обезжиривали ацетоном и спиртом, после чего кварцевые подложки отжигали на воздухе при температуре 1100°C в течение 60 мин. Медные и графитовые подложки, а также прокаленные на воздухе подложки из кварцевого стекла отжигали в вакууме при температуре 900°C в течение 60 мин.

В наших последних исследованиях был получен повышенный уровень гравитации до $22g$ путем использования центробежной силы. Из-

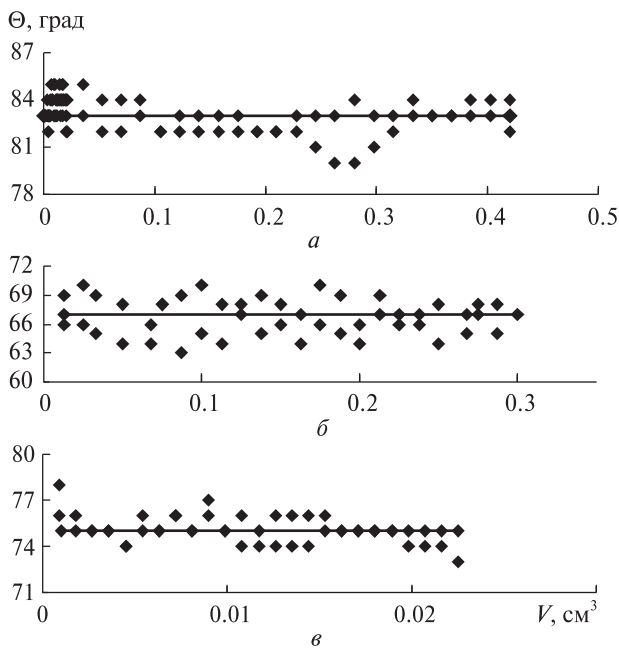


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания Θ от объема V капли для различных систем на воздухе при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$: a — «вода — медь», b — «вода — графит», c — «глицерин — парафин»

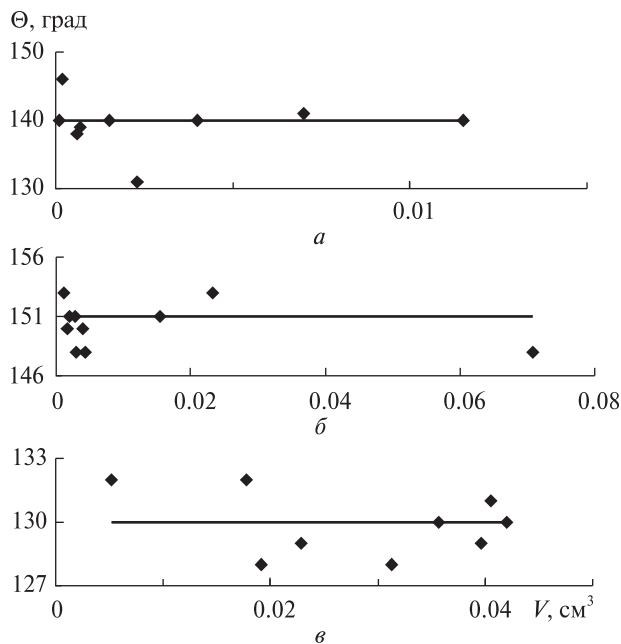


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания Θ от объема V капли металла на кварце для различных систем: a — «вакуум — олово» ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$), b — «вакуум — золото» ($T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$), c — «воздух — золото» ($T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$)

мерение краевого угла смачивания также проводилось методом покоящейся капли с фотографированием контура капли в проекции площади, перпендикулярной к твердой поверхности.

Повышенное воздействие гравитации на капли расплавленного золота исследовались на устройстве для определения влияния центробежной силы на краевой угол смачивания расплавленным металлом поверхности кварцевого стекла. Цилиндрическая труба из кварцевого стекла, в которой находилась капля расплавленного металла, вращалась вокруг своей оси со скоростью до 1400 об/мин. Центробежная сила F рассчитывалась по формуле

$$F = \frac{mV^2}{r},$$

где V — линейная скорость капли, r — радиус трубы, m — масса капли.

Линейная скорость капли определялась по формуле

$$V = 2\pi rn,$$

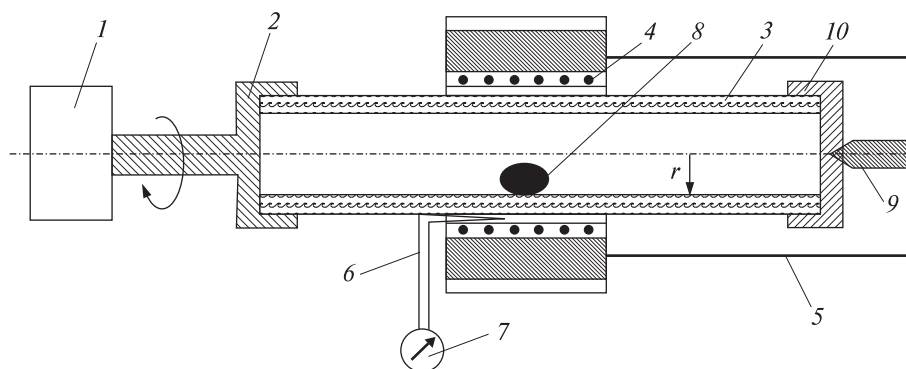
где n — число оборотов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЕЙ ГРАВИТАЦИИ НА СМАЧИВАНИЕ ЖИДКОСТЯМИ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Ранее в работах [4, 5] исследовали воздействие гравитации на краевой угол смачивания для различных систем твердое тело — жидкость с использованием как низкотемпературных жидкостей (вода, глицерин), так и металлических расплавов (олово, золото). Подложки были изготовлены из меди, парафина, графита и кварцевого стекла. На рис. 2, 3 приведены полученные нами зависимости краевого угла смачивания — объема капли для этих систем. Во всех этих случаях краевой угол смачивания для конкретной системы остается постоянным (с точностью $\pm 3^\circ$) с изменением объема капель. Это относится к изменению уровня гравитации в интервале $0 \dots g$, где g — ускорение свободного падения для Земли.

Некоторое различие в значениях краевых углов смачивания золотом кварцевого стекла при нагреве до температуры $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме (рис. 3, б) и на воздухе (рис. 3, в) можно объяснить тем, что при нагреве золота в воздушной среде возможно образование оксида Au_3O_2 [2]

Рис. 4. Аппаратура для моделирования супергравитационного действия с помощью центробежных сил на каплю жидкости на твердой поверхности: 1 — электродвигатель, 2 — цанговый зажим, 3 — кварцевая труба, 4 — электрическая печь, 5 — электрический контакт, 6 — термопара, 7 — милливольтметр, 8 — капля, 9 — подвижный центр, 10 — фланец, r — радиус вращения



на поверхности капля расплавленного золота и, таким образом, наличие кислорода в расплаве способствует снижению значения краевого угла смачивания.

Эксперимент по исследованию воздействия повышенного уровня гравитации на расплавленную каплю золота в воздухе был проведен на аппаратуре для моделирования супергравитационного действия (рис. 4) следующим образом: исходный золотой образец 8 сферической формы диаметром 4 мм был помещен в кварцевую трубу 3 диаметром около 30 мм на боковую цилиндрическую поверхность, после чего труба была помещена во вращающееся устройство, состоящее из электромотора 1, цангового зажима 2, вращающегося центра 9 и фланца 10. На кварцевую прозрачную трубу с шероховатостью внутренней поверхности $R_a = 0.1$ мкм была одета трубчатая электропечь 4, посредством которой золото нагревалось до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ при одновременном вращении трубы. После 10-мин выдержки печь выключали и охлаждали при вращении вместе с золотой каплей до $900\text{ }^\circ\text{C}$, затем вращение прекращалось, и вся сборка охлаждалась до комнатной температуры. Краевой угол смачивания измерялся по застывшей капле. Конечно, это недостаток метода, но специальное уточненное измерение величины краевого угла смачивания показало, что отклонение значения угла смачивания жидкой капли от затвердевшей незначительно.

Чтобы учесть искривление внутренней поверхности трубы, краевой угол смачивания из-

мерялся как двугранный угол между касательными к внутренней поверхности трубы в месте контакта (периметра смачивания) капли с поверхностью трубы и касательной к поверхности капли. Некоторое искривление поверхности контакта «твердое тело — жидкость» не имело существенного значения, поскольку речь идет не о точном числовом определении физико-химического краевого угла смачивания в системе «расплавленное золото — кварцевое стекло», а о сравнении значений краевых углов смачивания, измеренных для разных скоростей вращения трубы, определяющих изменения центробежной нагрузки на каплю золота.

Экспериментальные данные значений краевого угла смачивания расплавом золота кварцевого стекла при разных оборотах приведены в таблице, а изображения самих капель — на рис. 5. Значения краевого угла смачивания золотом кварцевой трубы при всех скоростях вращения определялись также методом покоящейся капли, при котором определяли величину угла в тройной

Значения краевого угла смачивания расплавленным золотом кварцевого стекла при действии различных значений ускорения

n , об/мин	Ускорение	Θ , град
0	g	125 ± 3
700	$5g$	125 ± 3
950	$10g$	126 ± 3
1200	$16g$	125 ± 3
1400	$22g$	125 ± 3

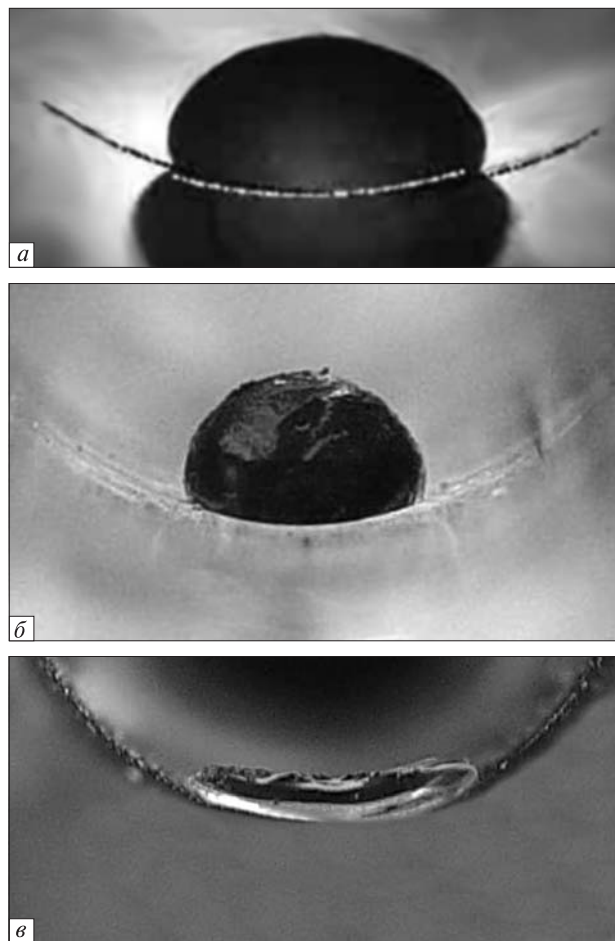


Рис. 5. Капли золота на поверхности кварцевого стекла, отоженные при 1100 °С на воздухе в условиях, моделирующих повышенное значение ускорения, достигнутого за счет разной скорости вращения капли: *а* — 1g ($n = 0$ об/мин), *б* — 5g ($n = 700$ об/мин), *в* — 22g ($n = 1400$ об/мин)

точке, т. е. угол между касательной к поверхности капли в месте контакта с подложкой (кварцевой трубкой) и касательной к поверхности капли на границе раздела твердая капля — газ. Видно, что краевой угол смачивания кварцевого стекла расплавленным золотом остается практически постоянным даже при воздействии гравитации, достигающем до 22g. Таким образом, степень деформации расплавленной капли металла не влияет на величину краевого угла, изменения значений которого находится в пределах допустимой ошибки эксперимента $\pm 4^\circ$.

ВЫВОДЫ

В результате наземных опытов установлено, что с изменением объема капли действие гравитации изменяется, а краевой угол смачивания Θ твердого тела жидкостью остается постоянным. Следовательно, величина краевого угла смачивания не зависит от величины силы тяжести. Однако окончательный ответ на вопрос о влиянии гравитации на краевой угол смачивания может быть дан лишь после проведения подобных экспериментов в условиях космической станции.

1. Будуров С. И., Петров П. А., Ковачев П. Д. и др. Определение углов смачивания в условиях микрогравитации // «Салют-6» — «Союз». Материаловедение и технология. — М.: Наука, 1985. — С. 64—66.
2. Диаграмма состояния двойных металлических систем: В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 992 с.
3. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — Киев: Наук. думка, 1972. — 196 с.
4. Найдич Ю. В., Габ И. И., Евдокимов В. А. и др. Форма поверхности жидкости и капиллярные явления при пониженной силе тяжести или в невесомости применительно к проблемам космического материаловедения (технологии порошковой металлургии: пропитка, жидкофазное спекание; сварка, пайка) // Космічна наука і технологія. — 2004. — **10**, № 2/3. — С. 59—67.
5. Найдич Ю. В., Габ И. И., Евдокимов В. А. и др. Форма поверхности жидкости и капиллярные явления при пониженном ускорении силы тяжести // Порошковая металлургия. — 2004. — № 3-4. — С. 72—79.
6. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с.
7. Adamson A. W. Physical chemistry of surfaces. — 5th ed. — New York: Wiley, 1990. — 777 p.
8. Bikerman J. J. Contribution to the thermodynamics of surfaces. — Cambridge: Publ. by Author, 1961. — 40 p.
9. Bond W. N. Bubbles and drops and Stokes' law (Paper 1) // Phil. Mag. — 1927. — N 4 (29). — P. 889—898.
10. Bond W. N., Newton D. A. Bubbles, drops and Stokes' law (Paper 2) // Phil. Mag. — 1928. — N 5 (30). — P. 794—800.
11. Brutin D., ZhiQuiang, Zhu Ouamar Rahli, et al. Sessile drop in microgravity: creation, contact angle and interface // Microgr. Sci. Technol. — 2009. — **24**, N 3. — P. 195—202.
12. Proceedings of the second international congress on surface activity. — London: Butterworth, 1957. — Vol. III. — 131 p.

13. *Yixiong Liu, German R. M.* Contact angle and solid-liquid-
vapor equilibrium // *Acta Materialia*. — 1996. — **44**, N 4.
— P. 1657—1663.
14. *Young T.* An essay on the cohesion of fluids // *Phil. Trans.*
Roy. Soc. London. — 1805. — **95**. — P. 65—87.

Стаття надійшла до редакції 03.09.13

Ю. В. Найдич, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк

ВПЛИВ ГРАВІТАЦІЇ НА ЗМОЧУВАННЯ
ТА КАПІЛЯРНІ ЯВИЩА В КОНТАКТНИХ
СИСТЕМАХ «РІДИНА — ТВЕРДЕ ТІЛО»

Вивчався вплив зниженої і підвищеної гравітації, змодельованої у земних умовах, на величину крайового кута змочування різних систем «тверде тіло — рідина». Використовувались як низькотемпературні рідини (вода,

гліцерин), так і металеві розплави (олово, золото). Встановлено, що величина гравітації не впливає на крайовий кут змочування рідинами твердих поверхонь.

Yu. V. Naidich, I. I. Gab, T. V. Stetsyuk, B. D. Kostyuk

GRAVITATION INFLUENCE ON WETTING
AND CAPILLARY PHENOMENA IN CONTACT
LIQUID — SOLID SYSTEMS

A relationship between wetting contact angle and gravity was investigated. Lowered and increased (up to 22g) gravitation conditions were simulated in terrestrial conditions. Various «solid — liquid» systems were considered for both low temperature liquids (water, glycerin) and metal melts (tin, gold). It was found that the gravitation level does not influence on the contact angle of wetting solids by liquids.