

УДК 691.32

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.138.2013.102372>

Канд. техн. наук А.В. Афанасьев

A.V. Afanasyev

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПО КРАЕВОМУ УГЛУ СМАЧИВАНИЯ

STUDY OF THE MECHANISM OF STEEL WETTING THE EDGES OF THE CONTACT ANGLE

Представил д-р техн. наук, профессор А.А. Плугин

Постановка проблемы. Лакокрасочные покрытия, используемые для защиты от коррозии металлических конструкций должны обладать рядом свойств, обеспечивающих долговечность. На срок службы покрытия могут влиять многие факторы, в том числе способ его нанесения и смачивание поверхности. Для исследования смачивания лакокрасочным составом металлической поверхности

можно использовать методику измерения краевого угла смачивания [1; 2].

Цель – исследование механизма смачивания поверхности стали полимеркомпозиционными защитными покрытиями.

Анализ существующих решений. Традиционно [2, 3] смачивание твердой поверхности жидкостями базируется на рассмотрении схемы равновесия жидкой

капли на твердой поверхности под действием поверхностных натяжений на границах раздела трех фаз – твердая – жидкая и газообразная (рис.1).

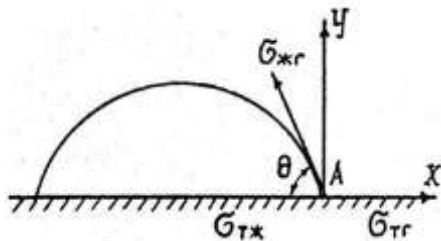


Рис. 1. Схема действия сил в системе капля жидкости – твердая поверхность, по существующим представлениям

В этой традиционно рассматриваемой схеме в жидкости отсутствуют другие вещества, способные к адсорбции на поверхности раздела. На схеме изображены следующие силовые компоненты поверхностного натяжения на границе раздела: $\sigma_{тг}$ – твердое тело – газ; $\sigma_{тж}$ – твердое тело – жидкость и $\sigma_{жг}$ – жидкость – газ. Угол θ – краевой угол смачивания. Поверхностные натяжения приложены к периметру смачивания, являющемуся

границей раздела трех фаз, нормально к периметру и касательно к двухфазным поверхностям раздела.

Способность жидкости смачивать твердое тело определяется величиной краевого угла. При полном смачивании капля растекается по поверхности в мономолекулярную пленку. При несмачивании капля остается на поверхности в виде шара. При неполном смачивании капля частично растекается по поверхности и образует с ней некоторый угол (рис. 1). Исходя из этого, для эпоксидно-каменноугольного покрытия наблюдается неполное смачивание. Капля жидкости может растекаться по поверхности, если она хорошо смачивается, а если поверхность плохо смачивается, то капля растекаться не будет.

Традиционная схема смачивания на основе капли и поверхностных натяжений на границе трех фаз твердая – жидкая и газообразная применительно к смачиванию, например, эпоксидно-каменноугольным составом поверхности стали изменяется. Ее следует рассматривать по аналогии со схемой, данной в [4] для трех фаз сталь – вода – масло (рис.2).

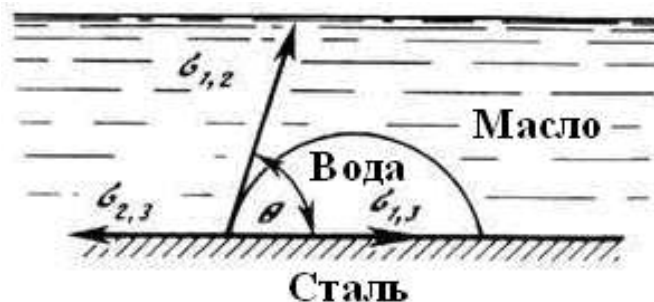


Рис. 2. Форма капли, обусловленная поверхностными натяжениями на различных границах соприкасающихся фаз

Краевой угол θ измеряется в сторону более полярной фазы (в данном случае в сторону воды). Уравнение равновесия принципиально не изменяется, изменяются лишь поверхностные натяжения, не для

газа, а для масла, соответственно, уравнение Юнга

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta, \quad (1)$$

откуда получим выражение для краевого угла смачивания θ :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}. \quad (2)$$

Поверхностные явления описываются также работой адгезии, которая оценивается уравнением Дюпре

$$W_a = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} + \sigma_{1,3}. \quad (3)$$

Используя соотношения (1; 3), получим уравнение Дюпре – Юнга

$$W_a = \sigma_{1,2}(1 + \cos \theta). \quad (4)$$

Работа когезии W_k характеризует энергетические изменения поверхностей раздела при взаимодействии частиц одной фазы.

По (4) на отрыв жидкости от поверхности твёрдого тела при полном смачивании (когда $\cos \theta = 0$) затрачивается работа, необходимая для образования двух жидких поверхностей – $2\sigma_{жг}$, т.е. $W_k = 2\sigma_{жг}$, где $2\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом.

Это значит, что при полном смачивании жидкость не отрывается от поверхности твёрдого тела, а происходит разрыв самой жидкости, т.е. при полном

смачивании $\sigma_{1,2} \leq \sigma_{1,3}$. Подставив в уравнение Юнга значения работ адгезии и когезии, получим

$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_k}{W_k}. \quad (5)$$

Из этого уравнения следует, что смачиваемость жидкостью твёрдого тела тем лучше, чем меньше работа когезии (и поверхностное натяжение жидкости на границе с газом). Для характеристики смачивающих свойств жидкости используют также относительную работу адгезии $z = W_a / W_k$. Однако количественная оценка смачивающей способности эпоксидно-каменноугольным составом стали по этому уравнению не представляется возможной, т.к. в жидкой фазе находятся другие вещества, способные к адсорбции на поверхности раздела, а также из-за отсутствия всех величин поверхностного натяжения.

Анализ растекания капли защитного состава на металлической поверхности. Намного более информативной и дающей возможность оценки смачивания стальной поверхности эпоксидно-каменноугольным составом является схема действия сил в системе «капля жидкости – твердая поверхность» (рис. 3) и соответствующие уравнения, разработанные А.Н.Плугиным в [5].

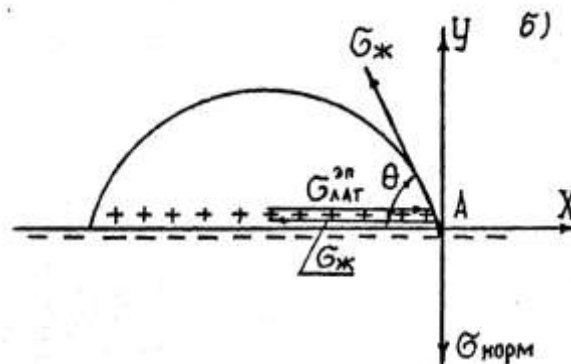


Рис. 3. Схема действия сил в системе «капля жидкости – твердая поверхность» по рассматриваемому механизму

В соответствии с этой схемой все составляющие поверхностной энергии выражены с помощью векторов сил: $\sigma_{\text{Ж}}$ – направлен вдоль поверхностей раздела жидкости с твердой и газообразной фазами, $\sigma_{\text{ЛАТ}}$ и $\sigma_{\text{НОР}}$, соответственно, параллельно и нормально к поверхности твердой фазы.

Силовая характеристика адгезии $\sigma_{\text{НОР}}$, поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{\text{Ж}}$ и латеральные силы отталкивания $\sigma_{\text{ЛАТ}}$ учитывают все виды взаимодействий молекул жидкости и противоионов в граничном слое и с твердой поверхностью. Уравнение для равновесного краевого угла смачивания имеет вид [5]

$$\text{tg}\theta = \frac{\sigma_{\text{НОР}}^{\text{ЭЛ}} + \sigma_{\text{НОР}}^{\text{МОЛ}}}{\sigma_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭЛ}} - \sigma_{\text{ЖТ}} + \sigma_{\text{НОР}}^{\text{МОЛ}}} \quad (6)$$

Величины $\sigma_{\text{ЛАТ}}^{\text{МОЛ}}$ и $\sigma_{\text{НОР}}^{\text{МОЛ}}$ можно определить с помощью абсолютного $\psi_{\text{ЭП}}^0$ и равновесного $\psi_{\text{ЭП}}^p$ электроповерхностных потенциалов по методике [5; 6].

Согласно [6]

$$\sigma_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} = \frac{12,1 \cdot z_0 \sqrt{z_0 \psi_{\text{ЭП}}^0}}{\delta_x^2 \sqrt{\delta_x}} \quad (7)$$

Электрическая составляющая силовой характеристики адгезии $f_{\text{НОР}}^{\text{ЭЛ}}$ для заряженной поверхности полярной жидкости равна

$$f_{\text{НОР}}^{\text{ЭЛ}} = \frac{\psi_1 \mu}{\delta_1^2}, \quad (8)$$

где δ_1 – расстояние от поверхности (центра поверхностного атома) до центра дипольного момента адсорбированной молекулы жидкости; μ – дипольный момент молекулы жидкости; ψ_1 –

потенциал в центре дипольного момента молекулы жидкости.

Удельная нормальная составляющая электростатической силы, притягивающей контур к поверхности, равна

$$\sigma_{\text{НОР}}^{\text{ЭЛ}} = \frac{f_{\text{НОР}}^{\text{ЭЛ}}}{d} = \frac{\psi^0 \mu}{\delta_1^2 d} \quad (9)$$

Определим величину краевого угла смачивания на поверхности стали тонкого (конденсатного) слоя воды. Равновесный электроповерхностный потенциал стали равен $E_{\text{СТ}} = +1,36$ В, оксидной пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3 - (-0,156)$ [7].

Поверхностное натяжение воды $\sigma_{\text{Ж}} = 0,072$ Н/м. Дипольный момент воды $\mu = 6,1 \times 10^{-30}$ Кл \times м [8]. Диаметр молекулы воды $d = 2,8$ Å.

Рассчитаем величины $\sigma_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭЛ}}$ и $\sigma_{\text{НОР}}^{\text{ЭЛ}}$ и θ для капли воды на поверхности стали по методике, изложенной в [5]. Радиус атома стали $r_{\text{Fe}} = 1,26$ Å; $r_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,35$ Å [8].

Поверхность стали обычно покрыта кислородной пленкой. Высокая электроотрицательность атомов кислорода обуславливает смещение центра отрицательного электроповерхностного заряда стали атомов железа на поверхностные атомы кислорода. Во влажных условиях происходит протонирование кислорода с превращением ионов O^{2-} в OH^- . Поэтому для стали расстояния δ_x и δ_1 необходимо определять, исходя из радиуса иона OH^- , а не радиуса атома Fe , и радиуса противоиона, которым являются одновалентные катионы обычной водопроводной воды $r_{\text{Na}^+(\text{Ca}^{2+})} = 1,0$ Å).

$$\delta_1 = r_{\text{OH}^-} + \delta_{\text{Na}^+} = 1,53 + 1,0 = 2,53 \text{ Å};$$

$$\delta_x = r_{\text{OH}^-} + d_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{Na}^+} = 1,53 + 2,8 + 1,0 = 5,33 \text{ Å}.$$

Силловые характеристики и θ

$$\sigma_{НОР}^{ЭП} = \frac{0,844 \cdot |0,156|}{2,53^2} = \frac{0,131}{6,4} = 0,0205, \text{ Н/м};$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{0,0205}{0,103 - 0,072} = \frac{0,0205}{0,031} = 0,66; \theta^{ЭП} = 33,5^\circ,$$

что соответствует данным предварительных измерений краевого угла смачивания воды на поверхности стали.

Выводы и рекомендации. Таким образом, используя выражения (7), (9), можно определить краевой угол смачивания для компонентов защитных покрытий.

Содержание в этих уравнениях электростатических составляющих $\sigma_{ЛАТ}^{ЭЛ}$ и

$\sigma_{НОР}^{ЭЛ}$ и незначительное влияние молекулярного вклада позволяют определить электроповерхностный потенциал твердых тел в жидкостях по величинам θ и $\sigma_{ЖТ}$.

Действие латеральных сил отталкивания необходимо учитывать при рассмотрении механизмов таких поверхностных явлений, как растекание, смачивание, капиллярное поднятие и др., а также различных гетерогенных процессов.

Список литературы

1. Руководство к практическим работам по коллоидной химии [Текст] / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина, Д.А. Фридрихсберг. – Л.: ЛГУ, 1955. – 212 с.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг: учеб. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
3. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание [Текст] / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 413 с.
4. Физика пласта [Электронный ресурс]. – Режим доступа: books.za-um.info/load/0-0-0-75-20-.
5. Плугин, А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих [Текст]: дисс. ... д-ра хим. наук / А.Н. Плугин. – К.: ИКХХВ АН Украины, 1989. – 282 с.
6. Плугин, А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы [Текст]: дисс. ... д-ра техн. наук / А.А. Плугин. – Харьков: УкрГАЗТ, 2005. – 442 с.
7. Электроповерхностный потенциал простых веществ – основа моделирования прочностных и коррозионных свойств стальных и железобетонных конструкций [Текст] / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Ю.Н. Горбачева, А.В. Афанасьев // Науковий вісник ЛНАУ (3-тя наук. техн. конф. «Математичні моделі процесів в будівництві» (Залізобетонні конструкції та матеріали). – Луганськ, 24–25 березня 2010. – Луганськ: ЛНАУ, 2010. – Вип. 14. – С. 19-41.
8. Краткий справочник физико-химических величин [Текст]. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.

Ключевые слова: стальная конструкция, поверхность, полимеркомпозиционный защитный состав, смачивание, краевой угол

Аннотации

Стаття присвячена дослідженню механізму змочування поверхні металу захисними покриттями за крайовим кутом змочування. Дана оцінка змочування металевої поверхні епоксидно-кам'яновугільним складом. Виведені рівняння дозволяють визначити крайовий кут змочування для компонентів захисних покриттів.

Статья посвящена исследованию механизма смачивания поверхности стали защитными покрытиями по краевому углу смачивания. Дана оценка смачивания стальной поверхности эпоксидно-каменноугольным составом. Выведенные уравнения позволяют определить краевой угол смачивания для компонентов защитных покрытий.

The article deals with the mechanism of wetting steel protective coatings from the boundary corner wetting. The estimation of the steel surface wetting epoxy-carboniferous structure. The derived equations allow us to determine the contact angle components of protective coatings.