

بررسی عددی اثر الگوی زبری در محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس قطره روی سطح

محمد آزادی تبار (دانشجوی کارشناسی ارشد)

فرزاد بزرگر (دانشجوی کارشناسی ارشد)

محمدحسین غضنفری* (عضو هیأت علمی)

دانشکده‌ی مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

مهندسی مکانیک شریف، (پاییز ۱۳۹۸)
دوری ۳-۳، شماره ۲، ص. ۴۸-۳۱

در این مطالعه، کاربرد معادله‌ی کسی - بکستر^۱ در محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس ظاهری برای قطرات با اندازه‌ی مختلف روی سطح زبر بررسی شده است. زاویه‌ی تماس محاسبه شده از تقریب کسر سطحی ارائه شده توسط کسی - بکستر در سطوح زبر با مقدار حاصل از روش عددی توسعه داده شده در این مطالعه، مقایسه شده است. همچنین مفهوم کسر طولی پیشنهادی توسط یارسلو و میار بررسی و روش عددی برای محاسبه‌ی آن ارائه شده است. بدین منظور قطرات کروی در اندازه‌های مختلف روی سطح مصنوعی زبر با ساختار زبری مکعبی شبیه‌سازی شده است. کسر طولی و کسر سطحی محاسبه شده توسط روش عددی توسعه داده شده در این کار، حول تقریب کسی - بکستر رفتاری نوسانی دارد. مقدار این دو کسر هنگامی که شعاع قطره به بی‌نهایت میل می‌کند، برابر تقریب کسی - بکستر است. نتایج این کار به تحلیل و پیش‌بینی مقدار زاویه‌ی تماس برای بازه گسترده‌ی ابعاد قطرات به منظور تعیین ترشوندگی در سطوح زبر کمک می‌کند.

واژگان کلیدی: ترشوندگی، زاویه‌ی تماس، سطح زبر، کسی - بکستر.

۱. مقدمه

امروزه ترشوندگی در بسیاری از تکنولوژی‌ها - نظیر رنگ‌آمیزی، تصفیه، صنعت چاپ، اشباع فضاهای متخلخل، ازدیاد برداشت نفت و بخش‌های دیگر - کاربرد دارد.^[۱-۳] مفهوم ترشوندگی همچنین در پزشکی، علوم آب و هوایی و خاک، زیست‌شناسی گیاهی، مهندسی نفت و سایر علوم اهمیت دارد.^[۴-۶] به عنوان مثال کاربرد ترشوندگی در برگ‌های گیاهان به منظور توسعه‌ی حشره‌کش‌ها برای جلوگیری از نشست حشرات روی سطح برگ^[۷،۸] و در غشاهای زیست‌شناختی، برای بررسی مفهوم ترشوندگی و چسبندگی ساول‌ها اهمیت دارد.^[۹-۱۲] در دو دهه‌ی اخیر زاویه‌ی تماس به منظور بررسی اثر ترشوندگی در سیستم‌های نامبرده و سایر علوم کاربرد داشته است.^[۱۳-۱۵] تفسیر زاویه‌ی تماس در ظاهر عملی بسیار ساده است، در حالی که زاویه‌ی تماس بر اثر عوامل مختلف سطحی از قبیل ناهمگونی شیمیایی، زبری و کشش خطی تغییر می‌کند.^[۱۳-۱۴] در سال‌های اخیر بررسی ترشوندگی سطوح زبر بسیار مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا بسیاری از سطوح جامد واقعی و مصنوعی به نوعی زبرند. شایان ذکر است که بررسی ترشوندگی سطوح زبر نیاز به تحقیقات آزمایشگاهی و نظری بیشتری دارد. علاقه‌مندی به علم ترشوندگی سطوح زبر به علت پدیده‌ی فرآب‌گریزی^۲ مشاهده شده در طبیعت (برگ‌های نیلوفر، پرهای پرنده‌گان) و اشیای

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۶/۹/۱۳، اصلاحیه ۱۳۹۷/۴/۱۰، پذیرش ۱۳۹۷/۴/۳۱

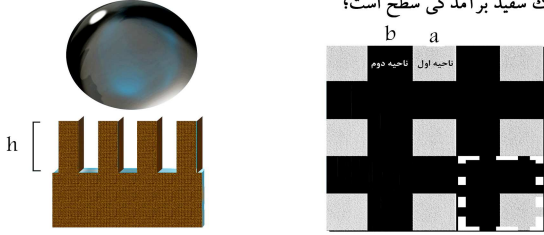
DOI:10.24200/J40.2018.10833.1450

m_azaditabar@yahoo.com
ramin7barzegar@yahoo.com
ghazanfari@sharif.edu

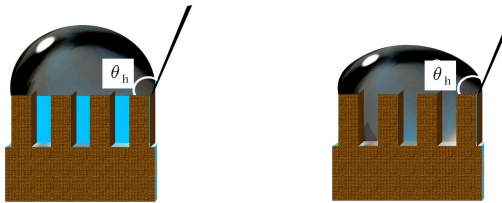
مصنوعی، افزایش یافته است. پدیده‌ی فرآب‌گریزی هنگامی که زاویه‌ی تماس ظاهری به 180° درجه نزدیک می‌شود، توسط مدل کسی - بکستر قابل پیش‌بینی است.^[۲۵،۲۸] مدل کسی - بکستر بسیاری از نتایج آزمایشگاهی زاویه‌ی تماس روی سطوح زبر را پیش‌بینی می‌کند و هم‌اکنون بخشی از آموزش علوم سطح است.^[۲۷،۲۶] کاربردهای این مدل اخیراً توسط برخی محققین مورد انتقاد قرار گرفته است. محققین بسیاری ادعا می‌کنند که فقط ناحیه‌ی اطراف خط تماس سه‌فاز (جامد - سیال - سیال) بر زاویه‌ی تماس ظاهری اثر می‌گذارد، بنابراین پروفایل خط تماس سه‌فاز اهمیت بالایی برای محاسبه‌ی این زاویه دارد.^[۲۶]

اکسترند^[۲۸-۳۰] پیشنهاد داد که زاویه‌ی تماس توسط برهم‌کنش در خط تماس سه‌فاز تعیین شود. او رفتار ترشوندگی روی سطوح دارای یک ناهمگونی مدور را با قرار دادن قطرات کوچک روی مرکز این ناهمگونی و اضافه کردن سیال به آن برای پیشروی خط تماس تا بعد از این ناهمگونی، مطالعه کرد. او نشان داد برای سطح تماس دارای ترکیبی از محدوده‌های آب‌دوست و آب‌گریز، هنگامی که خط تماس سه‌فاز در محدوده‌ی همگن قرار دارد، زاویه‌ی تماس پیشرو و پسرو برابر با زاویه‌ی به دست آمده در سطح همگن است. او نتیجه گرفت که تنها زاویه‌ی تماس به برهم‌کنش خط تماس سه‌فاز بستگی دارد. همچنین اکسترند قوانین چگالی خط تماس را به منظور تخمین انبساط یا انقباض قطره‌ی مایع روی سطح زبر تعریف کرد. او این کار را با استفاده از موازنه‌ی نیروهای حجمی و سطحی انجام داد و بیان کرد که

الف) تصویر از نمای بالا سطح مصنوعی زبر
 متشکل از دو ناحیه که رنگ مشکی فرورفتگی
 و رنگ سفید برآمدگی سطح است؛
 ب) تصویر از نمای جانبی سطح مصنوعی
 زبر و قطره سیال قبل از تماس با سطح؛



ج) تصویر از نمای جانبی سطح مصنوعی
 زبر پس از قرار گرفتن قطره روی آن در
 مدل ونزول؛
 د) تصویر از نمای جانبی سطح مصنوعی
 زبر پس از قرار گرفتن قطره روی آن در
 مدل کسی - بکستر (تشکیل سطح ترکیبی).



شکل ۱. شماتیک سطح مصنوعی زبر با زبری مکعبی مدل شده برای آنالیز معادله‌ی کسی - بکستر.

هنگامی که قطره روی سطح زبر قرار می‌گیرد بسته به ساختار و میزان انرژی سطح، زاویه‌ی تماس ممکن است مطابق شکل ۱د یک سطح ترکیبی^۸ (جامد - مایع - گاز) تشکیل دهد. معادله‌ی کلی برای انرژی آزاد روی یک سطح زبر، همگن و سخت که از^۹ ناحیه‌ی مختلف (در این مطالعه دو ناحیه) تشکیل شده چنین بیان می‌شود:^۹

$$dF = \left(\frac{\partial F_{SL}}{\partial A_{SL}}\right)dA_{SL} + \left(\frac{\partial F_{SV}}{\partial A_{SV}}\right)dA_{SV} + \left(\frac{\partial F_{LV}}{\partial A_{LV}}\right)dA_{LV} + \left(\frac{\partial F_{SLV}}{\partial L_{SLV}}\right)dL_{SLV} \quad (1)$$

که در آن F انرژی آزاد، A سطح تماس، L طول سطح تماس سه فاز و اندیس‌های S, L و V به ترتیب متناظر با جامد، مایع و فاز بخار است. با فرض این که سطح همانند شکل ۱الف از دو ناحیه تشکیل شده باشد، تغییرات انرژی آزاد جامد - مایع نسبت به سطح تماس جامد - مایع عبارت است از:

$$\left(\frac{\partial F_{SL}}{\partial A_{SL}}\right)dA_{SL} = \left(\frac{\partial F_{SL_1}}{\partial A_{SL_1}}\right)dA_{SL_1} + \left(\frac{\partial F_{SL_2}}{\partial A_{SL_2}}\right)dA_{SL_2} \quad (2)$$

که در آن اندیس ۱ نشان دهنده‌ی ناحیه‌ی برآمدگی سطح و اندیس ۲ نشان دهنده‌ی ناحیه‌ی فرورفتگی سطح است. تغییرات انرژی آزاد جامد - گاز نسبت به سطح تماس جامد - گاز، طبق معادله‌ی ۳ است:

$$\left(\frac{\partial F_{SV}}{\partial A_{SV}}\right)dA_{SV} = \left(\frac{\partial F_{SV_1}}{\partial A_{SV_1}}\right)dA_{SV_1} + \left(\frac{\partial F_{SV_2}}{\partial A_{SV_2}}\right)dA_{SV_2} \quad (3)$$

تغییرات انرژی آزاد جامد - مایع - گاز نسبت به خط تماس جامد - مایع - گاز چنین است:

$$\left(\frac{\partial F_{SLV}}{\partial L_{SLV}}\right)dL_{SLV} = \left(\frac{\partial F_{SLV_1}}{\partial L_{SLV_1}}\right)dL_{SLV_1} + \left(\frac{\partial F_{SLV_2}}{\partial L_{SLV_2}}\right)dL_{SLV_2} \quad (4)$$

تغییرات انرژی آزاد جامد مایع نسبت به سطح تماس جامد - مایع در ناحیه‌ی i عبارت است از:

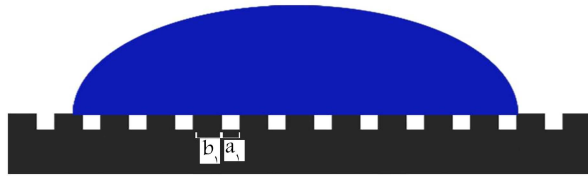
$$\left(\frac{\partial F_{SL_i}}{\partial A_{SL_i}}\right) = \gamma_{SL_i} \quad (5)$$

نیروهای سطحی اعمالی در اطراف محیط ناهمگونی بیشتر از نیروهای حجمی اند و جهت آن‌ها به سمت بالاست.

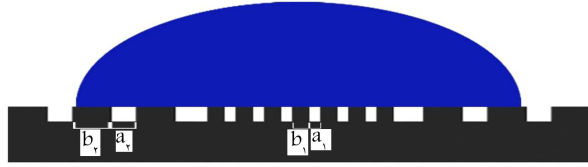
محققین با تأیید روش اکسترند، استفاده از سطح تماس را کاملاً رد کردند.^{۳۸} آن‌ها نشان دادند که زاویه‌ی تماس پیشرو و پسرو در سطوح زبر تحت تأثیر سطح تماس قطره نیست بلکه تنها وابسته به برهمکنش نیروهای سه فاز در خط تماس است. اربیل و کانسو^{۳۲} یک روش ساده برای بررسی کاربرد معادله‌ی کسی - بکستر به منظور محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس در سطوح آب‌گریز توسعه دادند. آن‌ها نشان دادند که خطای محاسباتی زیادی برای نمونه‌های دارای الگو وجود دارد و همچنین معادله‌ی کسی - بکستر برای سطوح فرآب‌گریز باید با احتیاط استفاده شود. چنگ و همکاران^{۳۳} یک مدل ریاضی برای تخمین برگشت‌ناپذیری زاویه‌ی تماس روی سطوح با ساختار متفاوت و درجه‌ی ترشوندگی مختلف توسعه دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که افزایش درجه‌ی ترشوندگی به افزایش برگشت‌ناپذیری می‌انجامد. برندن و همکاران^{۳۴} با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز اولور سطحی^۳ به صورت سه بعدی حرکت قطره روی یک سطح دارای ناهمگونی شیمیایی را شبیه‌سازی کردند. آن‌ها نشان دادند که زاویه‌ی تماس در مکان‌های مختلف قطره ثابت نیست. چن و همکاران^{۳۵} اثر ناهمگونی در ترشوندگی سطوح زبر را با استفاده از شبیه‌سازی بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که اگر سطح دارای فرورفتگی‌های شیاری موازی باشد، قطره دیگر متقارن نیست و زاویه‌ی تماس ظاهری در امتداد خط تماس سه فاز همگن نیست. مرمور و بیث^{۳۶} نشان دادند که زاویه‌ی تماس ظاهری پیش‌بینی شده توسط کسی - بکستر تنها هنگامی قابل استفاده است که طول سطح تماس قطره بسیار بزرگ‌تر از طول زبری یا ناهمگونی شیمیایی باشد. میلان و امیرفضلی^{۳۷} روش درست استفاده از معادله‌ی کسی - بکستر را در سطوح زبر بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که استفاده از معادله‌ی نامناسب موجب خطای ۳ تا ۱۳ درصدی در محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس سطوح فرآب‌گریز می‌شود. اشلینبرگر و همکاران^{۳۸} با کمک تصاویر میکروسکوپی، پیشروی قطره‌ی آب روی سطح فرآب‌گریز دارای الگوی زبری را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که زاویه‌ی تماس ظاهری پیشرو هنگام عبور از یک برآمدگی به برآمدگی بعدی ۱۸۰ درجه است. لی و امیرفضلی^۹ با استفاده از تحلیل ترمودینامیکی اثر ارتفاع و طول برآمدگی‌ها، فاصله‌ی بین آن‌ها و اندازه‌ی قطره بر زاویه‌ی تماس پیشرو و برگشت‌ناپذیری زاویه‌ی تماس را بررسی کردند. در مطالعه حاضر، کاربرد معادله‌ی کسی - بکستر برای محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس ظاهری بررسی شده است. بدین منظور معادله‌ی انرژی آزاد روی یک سطح زبر، همگن و سخت نوشته شده و معادله‌ی کسی - بکستر هنگامی که اثر زبری و کشش خطی در آن وجود دارد، آنالیز شده است. تقریب کسر سطحی^۴ توسط کسی - بکستر و کسر طولی^۵ توسط یارساو^۶ و میلر^۷ در سطوح ترکیبی با مقدار محاسبه شده به روش عددی در این مطالعه، مقایسه شده است. بدین منظور قطرات کروی با شعاع‌های مختلف روی سطح مصنوعی زبر با زبری مکعبی همانند الف شبیه‌سازی شده است. در روش عددی توسعه داده شده، برای هر شعاع، مقدار کسر طولی و کسر سطحی پوشیده شده توسط قطره محاسبه می‌شود؛ سپس اثر این پارامتر در محاسبه‌ی زاویه‌ی تماس پیشرو با مقدار ارائه شده توسط معادله‌ی کسی - بکستر مقایسه می‌شود.

۲. معادلات حاکم و روش عددی توسعه داده شده

هنگامی که یک قطره روی سطح جامد همگن صاف قرار می‌گیرد، قطره به یک زاویه‌ی تماس تعادلی می‌رسد که توسط معادله‌ی یانگ توصیف می‌شود.^۷ اما



الف) قطره روی سطح با زبری همگن در مدل کسی-بکستر؛



ب) قطره روی سطح با زبری ناهمگن و در شرایط عدم برقراری مدل کسی-بکستر.

شکل ۲. شکل. قطره روی سطوح مصنوعی زبر.

در مدل کسی - بکستر، f_i کسری از سطح i پوشانده شده توسط قطره نسبت به کل سطح پوشانده شده است.^[۲۱] اما بسیاری از محققین اعتقاد دارند که زاویه تماس تنها توسط نیروهای اعمالی بر اطراف خط تماس کنترل می‌شود؛ در نتیجه باید f_i در محل خط تماس محاسبه شود.^[۲۲] تقریب کسی - بکستر برای محاسبه‌ی این کسر چنین است:

$$f_1 = \frac{a^2}{(a+b)^2} \quad (۱۷)$$

$$f_2 = 1 - f_1 \quad (۱۸)$$

به‌عنوان مثال در شکل ۲ ب وقتی خط تماس سه‌فاز در ناحیه با فاصله برآمدگی‌های کم قرار دارد $f_1 = a_1^2 / (a_1 + b_1)^2$ وقتی فاصله‌ی زبری افزایش می‌یابد، $f_1 = a_1^2 / (a_1 + b_1)^2$ است. یادآور می‌شود تمامی این محاسبات برای یک برآمدگی و فرورفتگی صادق است. برخی محققین پیشنهاد دادند که این فرض زمانی صادق است که زبری با سطح مایع بخار از لحاظ مقدار هم‌مرتبه است، در نتیجه زبری باید در ابعاد مولکولی باشد؛^[۲۳] این در حالی است که برخی دیگر بیان کردند که ابعاد زبری باید نسبت به اندازه قطره بسیار کوچک باشد.^[۲۳] یارسلو و میار^[۲۹] نیز بر این باور بودند که کسر سطحی برای نیروی کشش خطی نباید به‌صورت نسبت سطح در نظر گرفته شود، بلکه f_i^* کسری از طول خط تماس سه‌فاز است که در سطح i قرار گرفته است. محاسبه‌ی این کسر از آن‌جا که خط تماس سه‌فاز در حال تغییر است به‌صورت تحلیلی بسیار دشوار است.

۱.۲. محاسبه‌ی f_i^* و f_i

در یک شرایط هندسی ثابت برای زبری مشابه شکل ۱ د وقتی یک قطره روی سطح قرار می‌گیرد مقدار f_i و f_i^* با توجه محل قرارگیری قطره تغییر می‌کند و مقدار ثابتی نیست. محاسبه‌ی این پارامترها به‌صورت تحلیلی بسیار دشوار است. به‌عنوان مثال در شکل ۳ الف تا د با توجه به محل قرارگیری قطره و شعاع آن، سطح برآمدگی‌های زیر قطره یا طول برآمدگی زیر خط تماس سه‌فاز متغیر است و مقدار ثابتی نیست. در این مدل ساده که مقدار زبری و تمام پارامترهای آن ثابت است، رابطه‌ی تحلیلی ثابتی برای تمام قطرها وجود ندارد. در شکل ۳ الف، $f_i = 1$ و $f_i^* = 1$ در حالی که در شکل ۳ ب، $f_i < 1$ و $f_i^* < 1$ است. با توجه به منظم بودن مدل، با ورود خط تماس سه‌فاز به گروهی از برآمدگی‌ها بر مقدار این کسرها افزوده می‌شود و با

که در آن $i = 1$ برآمدگی و $i = 2$ فرورفتگی است. تغییرات انرژی آزاد جامد - گاز نسبت به سطح تماس جامد - گاز در ناحیه‌ی i برابر معادله‌ی ۶ است:

$$\left(\frac{\partial F_{SV_i}}{\partial A_{SV_i}} \right) = \gamma_{SV_i} \quad (۶)$$

و همچنین تغییرات انرژی آزاد جامد - مایع - گاز نسبت به خط تماس جامد - مایع - گاز در ناحیه‌ی i چنین است:

$$\left(\frac{\partial F_{SLV_i}}{\partial L_{SLV_i}} \right) = \gamma_{SLV_i} \quad (۷)$$

تغییرات انرژی آزاد مایع - گاز نسبت به سطح تماس مایع - گاز در ناحیه‌ی i چنین بیان می‌شود:

$$\left(\frac{\partial F_{LV}}{\partial A_{LV}} \right) = \gamma_{LV} \quad (۸)$$

تغییرات کلی انرژی آزاد برابر صفر است، به عبارتی

$$dF = 0 \quad (۹)$$

برای مدل در نظر گرفته شده با توجه به فرض کروی بودن قطره می‌توان عبارات ۱۰ تا ۱۳ را جایگذاری کرد:^[۲۰]

$$\frac{dA_{SL_i}}{dA_{SL}} = f_i \quad (۱۰)$$

$$dA_{SV} = -dA_{SL} \quad (۱۱)$$

$$dA_{LV} = dA_{SL} \cos \theta \quad (۱۲)$$

$$\frac{dL_{SLV_i}}{dA_{SL}} = \frac{dL_{SLV_i}}{dA_{SL_i}} * \frac{dA_{SL_i}}{dA_{SL}} = \frac{f_i}{r_i} \quad (۱۳)$$

در معادلات بالا $A_{SL} = \pi R^2$ و $A_{LV} = 2\pi R^2(1 - \cos \theta)$ حاصل است. در نهایت با جایگذاری معادلات ۱۳ تا ۱۴ در معادله‌ی ۹، معادله‌ی ۱۴ می‌شود:

$$\frac{dF}{dA_{SL}} = f_1(\gamma_{SL_1} - \gamma_{SV_1}) + f_2(\gamma_{SL_2} - \gamma_{SV_2}) + \gamma_{LV} \cos \theta + \frac{f_1 \gamma_{SLV_1}}{r_1} + \frac{f_2 \gamma_{SLV_2}}{r_2} = 0 \quad (۱۴)$$

معادله‌ی یانگ عبارت است از:

$$\gamma_{SV_i} - \gamma_{SL_i} = \gamma_{LV} \cos \theta_i \quad (۱۵)$$

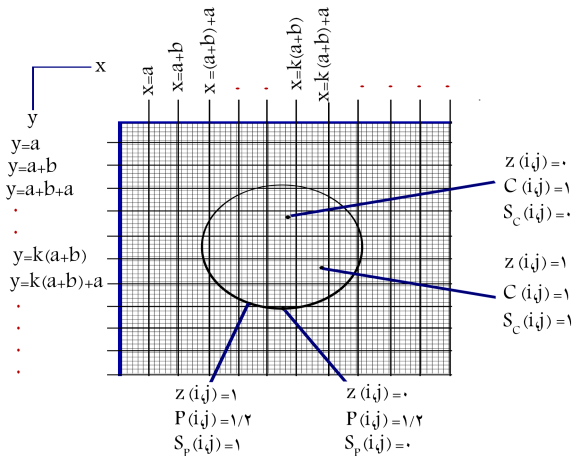
که در آن γ_{SV_i} و γ_{SL_i} به ترتیب انرژی سطحی بین جامد و گاز و جامد و مایع در سطح i و γ_{LV} کشش سطحی بین مایع و گاز است.

با جایگذاری معادله‌ی ۱۵ در ۱۴، معادله‌ی یانگ اصلاح شده به دست می‌آید:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 - \frac{f_1 \gamma_{SLV_1}}{\gamma_{LV} r_1} + \frac{f_2 \gamma_{SLV_2}}{\gamma_{LV} r_2} \quad (۱۶)$$

که در آن γ_{SLV} کشش خطی، r_i شعاع انحناى سطح i ، f_i کسری از مساحت تماس قطره با کل سطوح (برآمدگی یا فرورفتگی) پوشیده شده توسط سطح i است. همچنین θ_1 و θ_2 زاویه‌ی تماس پیشرو به ترتیب در سطح ۱ و ۲ است، وقتی که شعاع انحناى قطره به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد، چنان‌که اثر کشش خطی قابل صرف‌نظر کردن است ($r_1, r_2 \rightarrow \infty$). کشش خطی مقدار نیرویی است که هنگام افزایش حجم قطره مانع پیشروی یا پسروی آن می‌شود.^[۲۱]

$$z(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{if } t(a+b) \leq x \leq t(a+b)+a \& t(a+b) \leq y \leq t(a+b)+a, t = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (19)$$



شکل ۴. نحوه گریدبندی مورد استفاده برای محاسبه‌ی کسر سطحی و کسر طولی در معادله‌ی کسی - بکستر.

که در آن $C(x, y) = 1$ و $C(x, y) = 0$ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی شبکه‌های داخل و خارج قطره است. تابع معرف سطح برآمدگی داخل قطره $S_C(x, y)$ عبارت است از:

$$S_C(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{if } z(x, y) = 1 \& C(x, y) = 1 \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (21)$$

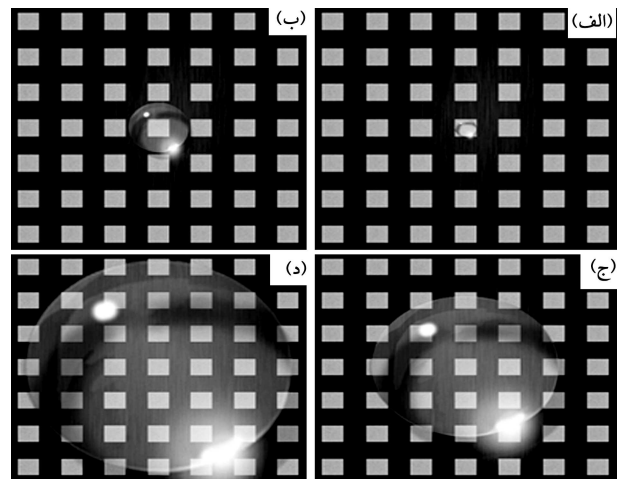
که در آن $S_C(x, y)$ نشان‌دهنده‌ی شبکه‌های داخل دایره و روی برآمدگی و $S_C(x, y) = 0$ سایر شبکه‌ها است. تابع معرف محیط قطره $P(x, y)$ صورت زیر است:

$$P(x, y) = \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{if } (x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 - R^2 < |\varepsilon| \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (22)$$

که در آن $P(x, y) = 1/2$ و $P(x, y) = 0$ به ترتیب نشان‌گر شبکه‌های زیر محیط قطره و سایر شبکه‌هاست. مقدار ε خطای گسسته‌سازی کوچک‌ترین بازه متقارن حول شعاع در مختصات گسسته است و مقدار آن به شبکه‌بندی وابسته است. تابع معرف سطح برآمدگی روی محیط $S_P(x, y)$ عبارت است از:

$$S_P(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{if } z(x, y) = 1 \& P(x, y) = \frac{1}{r} \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (23)$$

که در آن $S_P(x, y) = 1$ نشان‌دهنده‌ی شبکه‌های روی محیط دایره و برآمدگی و $S_P(x, y) = 0$ سایر شبکه‌هاست. بنابراین نسبت‌های f_i و f_i^* چنین محاسبه



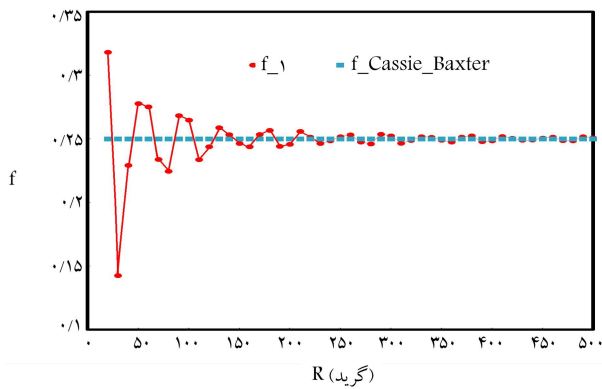
الف) خط تماس سه فاز روی برآمدگی قرار دارد؛
ب) خط تماس سه فاز از برآمدگی عبور می‌کند؛
ج) و د) بزرگ شدن قطره و اثر تعداد برآمدگی و فرورفتگی زیر قطره.

شکل ۳. شماتیک قطره روی سطح مصنوعی زیر با زبری مکعبی (نمای بالا).

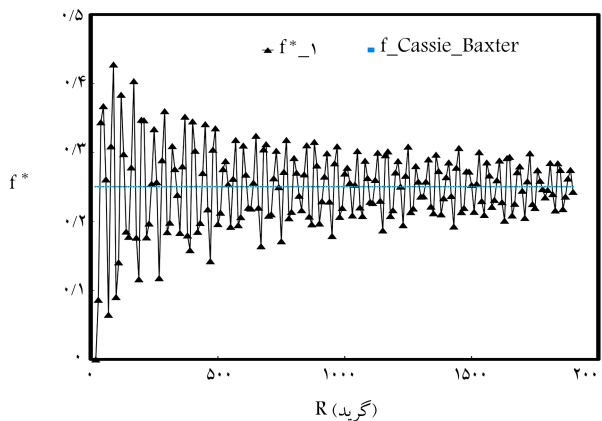
خروج از آن‌ها این مقدار کاهش می‌یابد. به دلیل همگن بودن سطح، وقتی اندازه قطره به بی‌نهایت میل می‌کند، خواص ساختاری سطح پوششی زیر قطره برابر با خواص ساختاری صفحه است. به عبارت دیگر، نسبت تمام برآمدگی‌های زیر قطره به کل سطح زیر قطره برابر نسبت تمام برآمدگی‌های صفحه به مساحت کل صفحه است. در چنین شرایطی، تغییر در تعداد برآمدگی و فرورفتگی، تأثیر کمی بر نتایج خواهد داشت.

سطح مصنوعی زیر مدل مورد نظر با طول برآمدگی a ، تعداد n^2 برآمدگی و فاصله بین دو برآمدگی b در سیستم مختصات کارتزین x و y قرار دارد. با توجه به این که مرکز سیستم برای مدل‌سازی یک برآمدگی در نظر گرفته شده (در مدل کسی - بکستر مایع وارد فرورفتگی نمی‌شود)، مقدار n باید عددی فرد باشد. به دلیل تشکیل سطح جامد از برآمدگی و فرورفتگی، تابع معرف سطح $z(x, y)$ به صورت رابطه‌ی ۱۹ است. که در آن $z(x, y) = 1$ برآمدگی و $z(x, y) = 0$ فرورفتگی است. با در نظر گرفتن یک سطح مربعی زیر به طول L و شبکه‌بندی مشابه شکل ۴، مقدار $z(x, y)$ برای هر شبکه مشخص می‌شود. خروجی این عمل، یک ماتریس صفر و ۱ برای تابع شبکه‌بندی شده است. با فرض این که قطره‌ی سیال تشکیل‌شده همواره کروی (در دو بعد به صورت دایره) و در مرکز مدل شروع به شکل‌گیری کند (مطابق مدل کسی - بکستر)، تابع معرف سطح پوشش داده شده توسط قطره (سطح زیرین قطره) $C(x, y)$ با شعاع R و مرکز x_c, y_c مطابق تابع ۲۰ است:

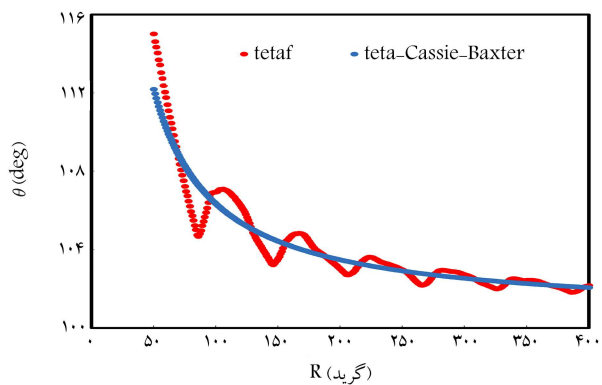
$$C(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{if } (x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 - R^2 \leq 0 \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (20)$$



شکل ۵. تغییر مقادیر محاسبه شده f_1 (معادله‌ی ۲۶ و ۱۷) برحسب شعاع قطره در شرایطی که $a = 20^\circ$ و $b = 8000$.



شکل ۶. تغییر مقادیر محاسبه شده f_1^* و f_1^* ، طبق روابط ۱۷ و ۲۷ برحسب شعاع قطره در شرایطی که $a = 20^\circ$ و $b = 8000$.



شکل ۷. مقادیر محاسبه شده زاویه‌ی تماس با استفاده از کسر سطحی و مقایسه با تقریب کسی - بکستر برحسب شعاع قطره $a = 5^\circ, b = 10, m = 4000, \theta = 80^\circ, \gamma_{LV} = 72/0.6 \text{ mN/m}$ و $\gamma_{SLV} = 1e - 0.6 \text{ N}$.

تماس به دلیل ثابت در نظر گرفتن کشش خطی، کاهش می‌یابد. این‌گونه رفتار برای سطوح دارای زبری تاکنون گزارش نشده است. در روش‌های عددی استفاده شده به دلیل تغییر کسر سطحی، مقدار زاویه‌ی تماس دارای روند نوسانی در قطرهای بسیار کوچک است و روند مشخصی ندارد. نتایج بخش عددی با نتایج کار مارمور^[۴۴] و برندون و همکاران^[۴۳] که نوسانی بودن زاویه‌ی تماس پیشرو با شعاع قطره را گزارش کرده‌اند، همخوانی دارد.

می‌شود:

$$f_1 = \frac{\int_0^L \int_0^L S_C(x, y) dx dy}{\int_0^L \int_0^L C(x, y) dx dy}, f_1^* = 1 - f_1 \quad (24)$$

$$f_1^* = \frac{\int_0^L \int_0^L S_P(x, y) dx dy}{\int_0^L \int_0^L P(x, y) dx dy}, f_1^* = 1 - f_1^* \quad (25)$$

معادلات ۲۴ و ۲۵ در صورتی قابل استفاده‌اند که طول شبکه‌ها به صفر میل کند، در غیر این صورت:

$$f_1 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m S_C(i, j) \Delta x_i \Delta y_j}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m C(i, j) \Delta x_i \Delta y_j}, f_1^* = 1 - f_1 \quad (26)$$

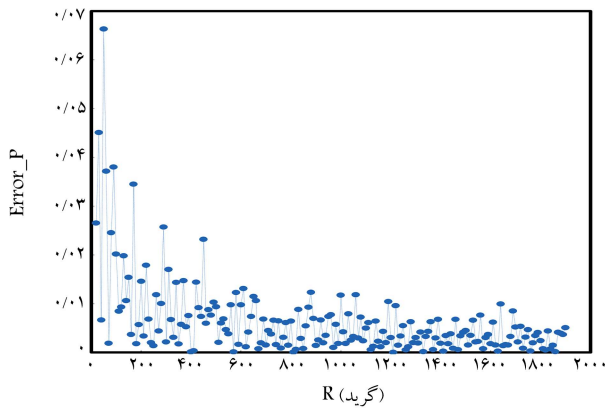
$$f_1^* = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m S_P(i, j) \Delta x_i \Delta y_j}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m P(i, j) \Delta x_i \Delta y_j}, f_1^* = 1 - f_1^* \quad (27)$$

m تعداد گسسته سازی در هر دو راستای x و y است.

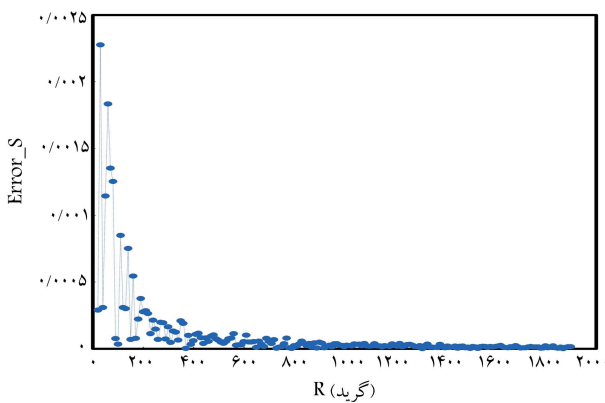
۳. نتایج و بحث

در بخش ۱.۲ به رفتار نوسانی و میرایی f_i و f_i^* و علت آن اشاره شد. برای زبری مشابه همان‌طور که در شکل ۵ و شکل ۶ نشان داده شده است، وقتی قطر روی سطح قرار می‌گیرد، مقدار f_i و f_i^* با شعاع قطره تغییر می‌کند. با افزایش شعاع قطره و ورود خط تماس سه‌فاز به گروهی از برآمدگی‌ها، مقدار f_i و f_i^* افزایش و با ورود به فرورفتگی‌ها کاهش می‌یابد. به دلیل همگن بودن سطح، وقتی اندازه قطره نسبت به ابعاد زبری بسیار بزرگ‌تر می‌شود، مقادیر عددی محاسبه‌شده‌ی این کسرها به مقدار محاسبه شده توسط کسی - بکستر نزدیک و مقدار نوسان کم‌تر می‌شود. دلیل نوسانی بودن شدید f_i^* ، تغییرات شدیدتر خط تماس است. در شکل ۵ و ۶ به ترتیب تغییرات مقدار f_1 و f_1^* محاسبه شده به روش عددی و تخمین زده شده به روش کسی - بکستر، برحسب شعاع قطره نشان داده شده است. f_1^* هنگامی که طول قطره به بی‌نهایت میل می‌کند، برابر تقریب کسی - بکستر است؛ به عبارت دیگر: $f_i^* = f_i(R \rightarrow \infty)$.

شکل ۷ تغییرات زاویه‌ی تماس محاسبه شده از معادله‌ی ۱۶ با استفاده از تقریب کسی - بکستر (معادله‌ی ۱۷) و روش عددی (معادله‌ی ۲۶) برای محاسبه‌ی کسر سطحی را نشان می‌دهد. اختلاف بین زاویه‌ی تماس محاسبه شده از معادله‌ی ۱۶ با استفاده از تقریب کسی - بکستر (معادله‌ی ۱۷) و روش عددی (معادله‌ی ۲۶ و ۲۷) به‌منظور محاسبه‌ی کسر سطحی و طولی در شکل ۸ نشان داده شده است. لازم به یادآوری است که در تقریب کسی - بکستر مقدار کسر سطحی و طولی برابر در نظر گرفته می‌شود. در شکل ۹ مقایسه بین زاویه‌ی تماس محاسبه شده از معادله‌ی ۱۶ با استفاده از تقریب کسی - بکستر (معادله‌ی ۱۷) و روش عددی کسر طول و تقریب کسی - بکستر کسر سطح (معادله‌ی ۲۵ و ۱۷) است. در روش کسی - بکستر به دلیل ثابت بودن مقدار f_1 ، با افزایش شعاع قطره، مقدار زاویه‌ی



شکل ۱۰. میزان خطا در محاسبه‌ی محیط پوشانده شده توسط قطره برحسب شعاع قطره در شرایطی که $a, b = 2^\circ$ و $m = 8000^\circ$.



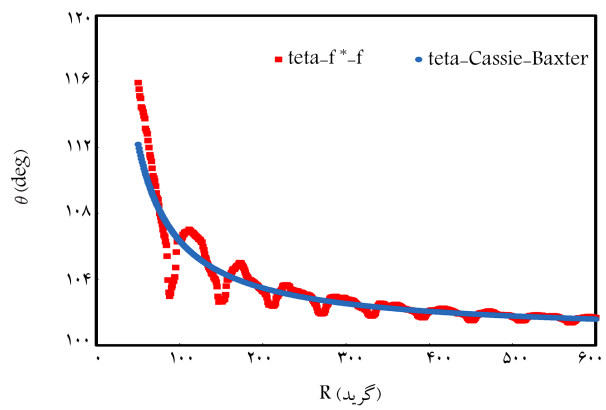
شکل ۱۱. میزان خطا در محاسبه‌ی سطح پوشانده شده توسط قطره برحسب شعاع قطره در شرایطی که $a, b = 2^\circ$ و $m = 8000^\circ$.

$$Error_P = \left| \frac{2\pi R - \frac{m}{L} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m SP(i, j) \Delta x_i \Delta y_j}{2\pi R} \right| \quad (29)$$

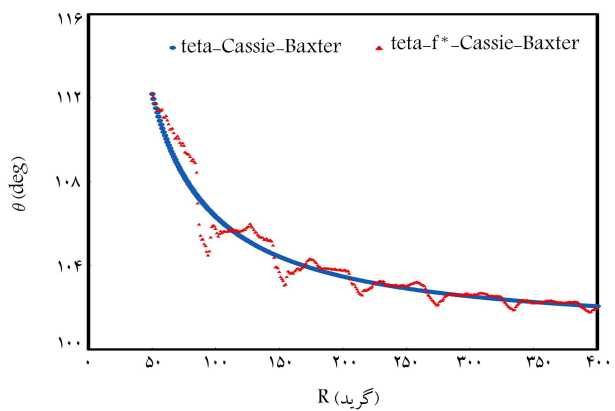
که در آن $Error_S$ خطای در محاسبه‌ی سطح و $Error_P$ خطا در محاسبه‌ی محیط است. به علت شرایط تابع معرف سطح $Z(x, y)$ عنصر سازنده سطح به صورت شبکه‌های مربعی است، بنابراین، خطای محاسبه‌ی خط، نسبت به محاسبه‌ی سطح بیشتر است. این خطا با کاهش ابعاد شبکه، به صفر میل می‌کند و در واقع شبکه به صورت یک نقطه و متعاقباً خط به صورت نقاط پیوسته می‌شود. شکل ۱۰ و ۱۱ مقدار خطا را در محاسبه‌ی سطح و محیط با استفاده از معادلات ۲۸ و ۲۹ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش شعاع قطره مقدار خطا کاهش می‌یابد.

۴. نتیجه‌گیری

هنگامی که یک قطره روی سطح با دو بخش متفاوت برآمدگی و فرورفتگی در مدل کسی - بکستر قرار بگیرد، کسر سطح یا f_i کسری از ناحیه‌ی i ($i = 1$) برآمدگی و $i = 2$ فرورفتگی) پوشانده شده توسط قطره نسبت به کل سطح پوشانده شده‌ی قطره است. در این مقاله، f_i به روش عددی محاسبه و با تقریب کسی - بکستر مقایسه شده است. هنگامی که ابعاد قطره نسبت به ابعاد زبری بزرگ‌تر باشد، مقدار



شکل ۸. مقادیر محاسبه شده‌ی زاویه‌ی تماس با استفاده از کسر سطحی و طولی توسط معادله‌ی ۲۶ و ۲۷ و مقایسه با تقریب کسی - بکستر برحسب شعاع قطره در شرایطی که $a = 5^\circ, b = 1^\circ, m = 4000^\circ, \theta = 8^\circ, \gamma_{SLV} = 1e - 06 N$ و $\gamma_{LV} = 72/06 mN/m$



شکل ۹. مقادیر محاسبه شده‌ی زاویه‌ی تماس با استفاده از کسر طولی و تقریب کسی - بکستر به ترتیب از معادله‌ی ۲۷ و ۱۷ و مقایسه‌ی آن با تقریب کسی - بکستر برحسب شعاع قطره در شرایطی که $a = 5^\circ, b = 1^\circ, m = 4000^\circ, \theta = 8^\circ, \gamma_{SLV} = 1e - 06 N$ و $\gamma_{LV} = 72/06 mN/m$

۱.۳. بررسی خطای عددی

تغییرات مشاهده شده در f_i و f_i^* با تغییر شعاع قطره دارای مقادیر نوسانی است. این تغییرات با ساختار مدل شده همخوانی دارد اما خطای عددی ناشی از روش مورد استفاده باید بررسی شود. بنابراین آنالیز این خطا بسیار اهمیت دارد. جواب دقیق برای معادلات f_i و f_i^* زمانی به دست می‌آید که از فرم انتگرالی معادلات ۲۴ و ۲۵ استفاده شود. در حل عددی به علت تبدیل مختصات پیوسته به مختصات گسسته، شبیه‌سازی همواره با خطا همراه است. برای کاهش این خطا، کوچک کردن شبکه‌بندی مورد استفاده ضرورت می‌یابد. برای آنالیز این خطا همواره نسبت مبنای محاسباتی (در اینجا سطح یا محیط دایره) در حل عددی به مقدار واقعی به عنوان خطای محاسبات در نظر گرفته می‌شود. معادلات مورد استفاده برای محاسبه‌ی خطای عددی عبارت است از:

$$Error_S = \left| \frac{\pi R^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m SC(i, j) \Delta x_i \Delta y_j}{\pi R^2} \right| \quad (28)$$

- γ_{SV} : انرژی سطحی بین جامد و گاز و جامد و مایع؛
 γ_{LV} : کشش سطحی بین مایع و گاز؛
 θ_i : زاویه تماس پیشرو در سطح i ، وقتی شعاع انحنای قطره بی‌نهایت است؛
 a : طول برآمدگی؛
 b : فاصله بین دو برآمدگی؛
 $z(x, y)$: تابع معرف سطح؛
 $C(x, y)$: تابع معرف سطح پوششی قطره؛
 x_c, y_c : مرکز قطره؛
 A : سطح تماس؛
 L : مایع؛
 $Error_S$: خطای در محاسبه‌ی سطح پوشاننده شده توسط قطره؛
 γ_{SL} : انرژی سطحی بین جامد و مایع؛
 γ_{eLV} : کشش خطی؛
 θ : زاویه تماس تعادلی؛
 n^2 : تعداد برآمدگی؛
 x و y : سیستم مختصات؛
 $Error_P$: خطا در محاسبه‌ی محیط قطره؛
 R : شعاع قطره؛
 $SC(x, y)$: تابع معرف سطح برآمدگی داخل قطره؛
 $P(x, y)$: تابع معرف محیط قطره؛
 m : تعداد گسسته سازی در راستای x و y ؛
 ϵ : خطای گسسته سازی.
- کسر سطحی محاسبه شده توسط تقریب کسی - بکستر با مدل ارائه شده، تطابق دارد. برای قطرات کوچک‌تر مدل کسی - بکستر دارای خطای زیادی است. این مدل ارائه شده می‌تواند در هر مقدار شعاع قطره و ابعاد زبری یکنواخت، مقدار نسبتاً دقیقی برای f_i ارائه دهد. همچنین این روش پارامتر کسر طولی (f_i^*) کسری از ناحیه‌ی i پوشاننده شده توسط محیط قطره نسبت به کل محیط پوشاننده شده توسط قطره است) ارائه شده توسط یارسلو و میلر را محاسبه می‌کند. کسر طولی به دلیل ماهیت متغیر خط تماس سه‌فاز دارای مقادیری نوسانی حول تقریب کسر سطح کسی - بکستر است. مقدار این کسر طولی هنگامی که شعاع قطره به بی‌نهایت میل می‌کند، برابر تقریب ارائه شده توسط کسی - بکستر است. به عبارت دیگر، $f_i^* = f_i (R \rightarrow \infty)$ است. استفاده از مقدار دقیق کسر سطحی و کسر طولی در معادله‌ی کسی - بکستر موجب تغییر نتایج این مدل برای قطرات کوچک می‌شود. روش توسعه داده شده در این مطالعه برای قطرات با شعاع بزرگ مشابه مدل کسی - بکستر است. نتایج بخش عددی این مقاله، در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع روی سطوح زبر که تغییرات زاویه‌ی تماس پیشرو با شعاع قطره را به‌صورت نوسانی نشان داده است، تطابق دارد.

فهرست علائم و نشانه‌ها

- F : انرژی آزاد؛
 S : جامد؛
 V : بخار؛

پانویس‌ها

1. cassie-baxter
2. superhydrophobicity
3. surface evolver
4. surface fraction
5. length fraction
6. Jaroslaw
7. Miller
8. composite

منابع (References)

1. Erbil, H.Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Wiley Online Library, pp.1-8 (2006).
2. Erbil, H.Y., Demirel, A.L, Avci, Y. and et al. "Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface", *Science*, **299**(5611), pp. 1377-1380 (2003).
3. Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A. and et al. "Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces", *Langmuir*, **16** (13), pp. 5754-5760 (2000).
4. Drelich, J., Wilbur, J.L., Miller, J.D. and et al. "Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips", *Langmuir*, **12**(7), pp. 1913-1922 (1996).
5. Li, W. and Amirfazli, A. "Microtextured superhydrophobic surfaces: a thermodynamic analysis", *Adv Colloid Interface Sci*, **132** (2), pp. 51-68 (Apr 28 2007).
6. Wu, J., Xia, J., Lei, W. and et al. "Advanced understanding of stickiness on superhydrophobic surfaces", *Scientific Reports*, **3**, p.3268 (2013).
7. Choi, W., Tuteja, A., Mabry, M. and et al. "A modified cassie-baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces", *J Colloid Interface Sci*, **339**(1), pp. 208-16 (Nov 01 2009).
8. Li, W. and Amirfazli, A. "A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces", *J Colloid Interface Sci*, **292**(1), pp. 195-201 (Dec 01 2005).
9. Allen, J.S. "An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size", *J Colloid Interface Sci*, **261**(2), pp. 481-9 (May 15 2003).

10. Alvarez, J., Amirfazli, A., and Neumann, A. "Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **156**(1), pp. 163-176 (1999).
11. Atae-Allah, C., Cabrerizo-Vilchez, M., Gómez -Lopera, J. and et al. "Measurement of surface tension and contact angle using entropic edge detection", *Measurement Science and Technology*, **12**(3), p. 288 (2001).
12. Del Rio, O. and Neumann, A. "Axisymmetric drop shape analysis: computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops", *Journal of colloid and interface science*, **196**(2), pp. 136-147 (1997).
13. Abbasian, A., Ghaffarian, S., Mohammadi, N. and et al. "Sensitivity of surface free energy analysis methods to the contact angle changes attributed to the thickness effect in thin films", *Journal of Applied Polymer Science*, **93**(4), pp. 1972-1980 (2004).
14. Cansoy, C.E. "The effect of drop size on contact angle measurements of superhydrophobic surfaces", *RSC Advances*, **4**(3), pp. 1197-1203 (2014).
15. Good, R.J. and Koo, M. "The effect of drop size on contact angle", *Journal of Colloid and Interface Science*, **71**(2), pp. 283-292 (1979).
16. Dobbs, H. "The modified young's equation for the contact angle of a small sessile drop from an interface displacement model", *International Journal of Modern Physics B*, **13**(27), pp. 3255-3259 (1999).
17. Drelich, J. Miller, J.D. and Hupka, J. "The effect of drop size on contact angle over a wide range of drop volumes", *Journal of Colloid and Interface Science*, **155**(2), pp. 379-385 (1993).
18. Gaydos, J. and Neumann, A. "The dependence of contact angles on drop size and line tension", *Journal of Colloid and Interface Science*, **120**(1), pp. 76-86 (1987).
19. Herzberg, W.J. and Marian, J.E. "Relationship between contact angle and drop size", *Journal of Colloid and Interface Science*, **33**(1), pp. 161-163 (1970).
20. Kozbial, A. and et al. "Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements", *Langmuir*, **30**(28), pp. 8598-606 (Jul 22 2014).
21. Li, D. and Neumann, A. "Determination of line tension from the drop size dependence of contact angles", *Colloids and Surfaces*, **43**(2), pp. 195-206 (1990).
22. Park, J. and et al. "Direct and accurate measurement of size dependent wetting behaviors for sessile water droplets", *Sci Rep*, **5**, p. 18150 (Dec 14 2015).
23. Tadmor, R. "Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles", *Langmuir*, **20**(18), pp. 7659-7664 (2004).
24. Tadmor, R. "Line energy, line tension and drop size", *Surface Science*, **602**(14), pp. L108-L111 (2008).
25. Choi, W., Tuteja, A., Mabry, J.M. and et al. "A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**(1), pp. 208-216 (2009).
26. McHale, G. "Cassie and Wenzel: were they really so wrong?", *Langmuir*, **23**(5), pp. 8200-8205 (2007).
27. Neumann, A.W. David, R. and Zuo, Y., *Applied Surface Thermodynamics*, CRC press (2010).
28. Extrand, C. "Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands", *Langmuir*, **19**(9), pp. 3793-3796 (2003).
29. Extrand, C. "Criteria for ultralyophobic surfaces", *Langmuir*, **20**(12), pp. 5013-5018 (2004).
30. Extrand, C. "Designing for optimum liquid repellency", *Langmuir*, **22**(4), pp. 1711-1714 (2006).
31. Gao, L. and McCarthy, T.J. "How wenzel and cassie were wrong", *Langmuir*, **23**(7), pp. 3762-3765 (2007).
32. Erbil, H.Y. and Cansoy, C.E. "Range of applicability of the Wenzel and cassie-baxter equations for superhydrophobic surfaces", *Langmuir*, **25**(24), pp. 14135-14145 (2009).
33. Cheng, K., Naccarato, B., Kim, K.J. and et al. "Theoretical consideration of contact angle hysteresis using surface-energy-minimization methods", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **102**, pp. 154-161 (2016).
34. Brandon, S. Wachs, A. and Marmur, A. "Simulated contact angle hysteresis of a three-dimensional drop on a chemically heterogeneous surface: a numerical example", *Journal of Colloid and Interface Science*, **191**(1), pp. 110-116 (1997).
35. Chen, Y., He, B., Lee, J. and et al. "Anisotropy in the wetting of rough surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**(2), pp. 458-464 (2005).
36. Marmur, A. and Bittoun, E. "When wenzel and cassie are right: reconciling local and global considerations", *Langmuir*, **25**(3), pp. 1277-1281 (2009).
37. Milne, A. and Amirfazli, A. "The Cassie equation: how it is meant to be used", *Advances in Colloid and Interface Science*, **170**(1), pp. 48-55 (2012).
38. Schellenberger, F., Encinas, N., Vollmer, D. and et al. "How water advances on superhydrophobic surfaces", *Physical Review Letters*, **116**(9), p. 096101 (2016).
39. Drelich, J. and Miller, J.D. "The line/pseudo-line tension in three-phase systems", "Particulate science and technology", **10**(1-2), pp. 1-20 (1992).
40. Amirfazli, A. "Drop size dependence of contact angles and line tension", National Library of Canada= Bibliothèque Nationale du Canada (2001).
41. Cassie, A. and Baxter, S. "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, **40**, pp. 546-551 (1944).
42. Erbil, H.Y. "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: a review", *Surface Science Reports*, **69**(4), pp. 325-365 (2014).
43. Nosonovsky, M. "On the range of applicability of the wenzel and cassie equations", *Langmuir*, **23**(19), pp. 9919-9920 (2007).
44. Marmur, A. "Contact angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces", *Journal of colloid and interface science*, **168**(1), pp. 40-46 (1994).