



Farshad.Esmailian@gmail.com

مهندس فرشاد اسمعیلیان مولف
اصلی این مقاله، دانشجوی
کارشناسی ارشد پژوهشگاه
مواد و انرژی می‌باشند.

بررسی تحلیلی روش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس ظاهری

فرشاد اسمعیلیان، مازیار صهبا یغمایی، رضا ریاحی‌فر، بابک رئیسی

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده: علم سطح همواره در ارتباط تنگاتنگی با مجموعه‌ی گسترده‌ی مهندسی مواد، به ویژه سرامیک‌ها بوده است. استفاده از روش‌های مختلف جهت بهبود خواص و چسبندگی لعاب‌های سرامیکی، بررسی برهم کنش‌های فصل مشترک فازهای مایع و جامد (زیرلایه) در روش‌های پوشش‌دهی با کمک اسپری حرارتی و سرد، و همچنین کنترل خواص کشش سطحی و برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی ذرات در سوسپانسیون‌های سرامیکی، چند نمونه از موارد تداخل علم سطح با سرامیک‌ها است. علم سطح به منظور حل چنین مسائلی، در کنار روش‌های منحصر به فرد بررسی خواص شیمیایی و فیزیکی، آزمون‌های کلی و مهندسی شده‌ای را نظیر ترشوندگی در اختیار محققین قرار داده است. آزمون ترشوندگی نخستین بار توسط توماس یانگ در ۱۸۰۵ میلادی به صورت کیفی تعریف گردید. داده‌ی اساسی به دست آمده از این آزمون زاویه تماس ظاهری است. با این حال و با وجود روش‌های متعدد پردازش تصویر، بسیاری محققین بدون توجه به این گستردگی به گزارش صرف داده‌ها می‌پردازند. در این مقاله تلاش شده است تا ضمن بررسی ارتباط میان علم سطح، آزمون ترشوندگی و مواد سرامیکی، روش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس با نگاهی تحلیلی و دقیق بررسی شوند تا محققین بتوانند درک مناسب‌تری از این آزمون و روش‌های استخراج داده از آن به دست آورند.

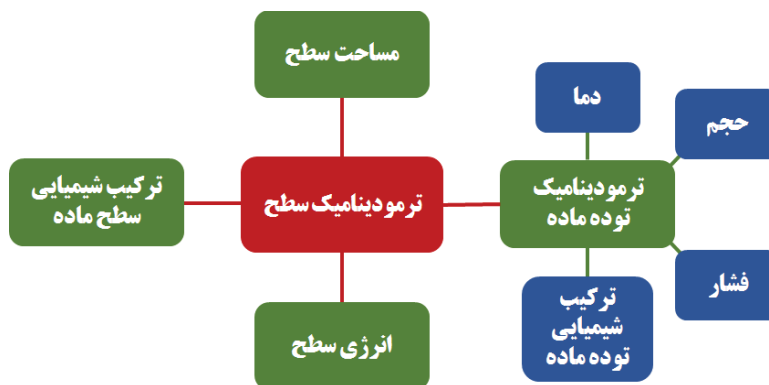
کلمات کلیدی: علم سطح، لعاب‌های سرامیکی، سوسپانسیون‌های سرامیکی، زاویه تماس ظاهری

۱- مقدمه

علم و مهندسی مواد بر پایه شناخت خواص مواد و استفاده از اطلاعات به دست آمده در تولید موادی با ویژگی‌های مورد نظر و مهندسی بنا شده است [۱]. در این میان سرامیک‌ها نسبت به دیگر بخش‌های مهندسی مواد پیچیدگی‌های خاصی دارند. این پیچیدگی‌ها، در ارائه‌ی یک تعریف مشخص و مستقل از سرامیک‌ها آغاز می‌شود و در ادامه خود را در مباحثی چون ساختار سرامیک‌ها، دسته‌بندی سرامیک‌های سنتی و مهندسی نشان می‌دهد [۲]؛ به نحوی که همچنان ارائه‌ی مرزبندی کاملاً مشخصی میان سرامیک‌های سنتی و پیشرفته نه تنها ممکن نیست، بلکه ترجیح نیز داده نمی‌شود [۳].

نکته مهم آن است که در بخش‌های متعددی از علم و مهندسی مواد، علم سطح اهمیت می‌یابد. این اهمیت به ویژه خود را در سرامیک‌ها به خوبی نمایش می‌دهد. برای نمونه در بحث قابلیت چسبندگی لعاب‌ها به سطح در برخی سرامیک‌های سنتی، مسئله‌ی برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی در فصل مشترک دو فاز را پیش می‌کشد. مسئله‌ای که حتی در قالب فرهنگی-تاریخی ایران نیز خود را در بستر فوت کوزه‌گری نمایش داده است. همچنین اهمیت بررسی کشش سطحی مایع‌ها که در آماده‌سازی دوغاب‌ها کاربرد دارند، به منظور کنترل خواص سوسپانسیون نهایی، توسط علم مورد بررسی قرار می‌گیرد. از دیگر موارد اهمیت در مبحث سرامیک‌ها، می‌توان به ویژه روش‌های پوشش‌دهی بر پایه اسپری نمودن یک سیال یا مخلوط پودری اولیه، روش‌های نوین ایجاد اتصالات و جوش کاری سرامیک‌ها به دیگر انواع مواد نظیر فلزات و بسیاری موارد دیگر را نام برد. با این حال برای آنکه درک دقیق‌تری نسبت به مباحث ویژه‌ی این علم از جمله کشش سطحی و آزمایش‌های ترشوندگی به دست آورد، می‌بایست نخست تعریف جامعی از علم سطح به دست داد.

بر مبنای تعریف آدامسن و گست مناسب‌ترین دروازه‌ی ورود به علم سطح، شیمی فیزیک سطح می‌باشد [۴]. در ساده‌ترین حالت، شیمی فیزیک سطح به بررسی فصل مشترک^۱ دو فاز می‌پردازد. در اینجا هر گونه تغییرات فیزیکی و شیمیایی می‌تواند بر خواص فصل مشترک تاثیر بگذارد. در ترمودینامیک سطح، مساحت سطح^۲ به دیگر متغیرهای بنیادی ترمودینامیک نظیر دما، فشار، حجم و ترکیب شیمیایی می‌پیوندد. اما به منظور آن که این مفاهیم در کنار هم به ترمودینامیک سطح منجر شوند، دو عامل دیگر نیز باید مورد توجه قرار گیرند. نخست کشش سطحی^۳ و دیگری ترکیب شیمیایی سطح که به دلیل شرایط ویژه‌ای که سطح ماده نسبت به توده‌ی ماده دارد، می‌تواند متفاوت باشد (شکل-۱).



شکل ۱- نمودار توصیفی که در تعریف ترمودینامیک سطح با استفاده از متن [۴] رسم شده است.

با وجود تعریف دقیقی که آدامسن و گست ارائه می‌دهند، اما در مورد مفهوم کشش سطحی می‌بایست با احتیاط بیشتری به اظهار نظر پرداخت. کشش سطحی با اینکه از جمله اصلی‌ترین مفاهیمی است که در علم سطح مورد بررسی قرار می‌گیرد، اما به طور کلی می‌توان گفت که در مبحث موئینگی ریشه دارد. بنابراین، شاید مناسب‌تر باشد تا عامل انرژی سطح^۴ را به جای کشش سطحی به کار برد. یکی دیگر از نکاتی که می‌بایست به ویژه در مورد خواص سطح مد نظر قرار داد، جهت‌دار بودن آن‌ها است. به بیانی خواص سطح می‌توانند در جهت‌های مختلف مقادیر گوناگونی داشته باشند.

بر مبنای این تعاریف اولیه، می‌توان روش‌های متنوعی را که در بررسی خواص فصل مشترک‌ها به کار می‌روند، معرفی نمود. این روش‌ها هر کدام با تمرکز بر یک دسته‌ی مشخص از خواص، به مطالعه می‌پردازند. دسته‌ای بر خواص شیمیایی ماده، نظیر روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی^۵ متمرکز بوده و دسته‌ای دیگر خواص فیزیکی ماده را با کمک روش‌هایی نظیر میکروسکوپ نیروی اتمی^۶ بررسی می‌کنند. در این میان آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس نیز به بررسی خواص فصل مشترک می‌پردازد. با این تفاوت که در این آزمون، تمامی رفتارهای شیمیایی و فیزیکی می‌توانند به طور همزمان دخیل باشند. در آزمون ترشوندگی قطره‌ای با حجم مشخص معمولاً بر سطحی جامد قرار می‌گیرد. بنابراین، می‌توان با انجام چنین آزمونی و البته بررسی تکرار پذیری آن درک دقیق‌تری از شرایط کیفی سطح به دست آورد. البته علاوه بر این نگرش کیفی، بر مبنای توصیف یانگ [۵] و معادلات دوپری [۶] می‌توان داده‌هایی از آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس به دست آورد تا نتایج را کمی‌سازی نمود. با این حال باید توجه کرد که تغییر یک آزمایش ساده و کیفی به آزمونی کمی نیازمند امکانات مناسب و روش‌هایی برای تحلیل استاندارد نتایج است. در این راستا نخست می‌بایست روند انجام آزمایش ساده‌ی ترشوندگی را بررسی نمود.

۱-۱- ترشوندگی و زاویه تماس ظاهری^۷

در سال‌های اخیر، مبحث ترشوندگی از هر دو بعد نظری و تجربی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. این مبحث در فرآیندهای

¹ Interface

² Surface Area.

³ Surface Tension.

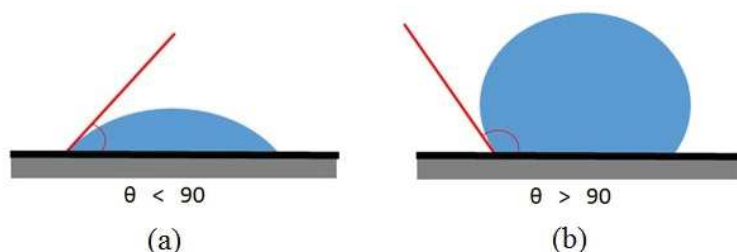
⁴ Surface Energy.

⁵ Spectroscopy.

⁶ AFM.

⁷ Apparent Contact Angle.

صنعتی نظیر بازیافت نفت، روان کاری، پوشش دهی با کمک فاز مایع، چاپ و غیره به طور مستقیم مطرح می شود. همچنین اهمیت ترشوندگی در سطوح فوق آب گریز^۱ به دلیل کاربرد در پدیده هایی نظیر خودتمیزشوندگی^۲ و ترشوندگی الکتریکی^۳ نظر محققین را به خود جلب نموده است. مطالعاتی که با ترشوندگی مرتبط هستند، شامل بررسی زاویه تماس یک مایع با جامدی است که به عنوان زیرلایه قرار گرفته است. در این شرایط، محیط می تواند هر سیالی باشد (بخار یا حتی مایعی دیگر). در ادامه بر مبنای زاویه تماس، دو حالت تعریف خواهد شد؛ برای سطحی که زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه دارد، ترشوندگی سطح زیاد است (شکل ۲-ا). در مقابل اگر زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه باشد، ترشوندگی تعریف می شود (شکل ۲-ب).



شکل ۲- زاویه تماس و دو حالت کلی در آزمایش ترشوندگی

(a) زاویه تماس کمتر از ۹۰ و ترشدن سطح، (b) زاویه تماس بیشتر از ۹۰ و ترنشدن سطح.

انجام آزمایش ترشوندگی، می تواند در مقیاس های مختلف ماکروسکوپی و میکروسکوپی مطرح شود. در مقیاس میکروسکوپی نیاز به امکانات پیشرفته ای نظیر میکروسکوپ های الکترونی-رویشی محیطی^۴ است، تا بتوان سیستم را در مقیاس های بسیار ریز بررسی کرد. این مسئله تا حدودی از نظر امکانات، آزمایش های میکروسکوپی را محدود می کند. از سوی دیگر کوچک شدن بیش از حد سیستم آزمایش، باعث می شود عوامل بیشتری بر زاویه تماس تاثیر گذار شوند. در مقابل آزمایش های ماکروسکوپی کمک می کنند تا بتوان سطح مورد نظر را با نگاهی مهندسی تر بررسی نمود. بنابراین، زاویه تماس در این گونه آزمایش ها به عنوان زاویه تماس ظاهری مورد بررسی قرار می گیرد. هر چند بررسی های دقیق تر با بزرگنمایی های بیشتر می تواند تا حدودی زاویه تماس موضعی را نیز به دست دهد. به این ترتیب، شاید بتوان آزمایش ترشوندگی بر مبنای اندازه گیری زاویه تماس را یکی از ساده ترین آزمون ها در علم سطح دانست. اما با وجود سادگی، این آزمون می تواند اطلاعات متنوعی از خواص سطح را در بر داشته باشد. از آنجا که انجام این آزمون بر پایه ی مشاهده ی مستقیم است، جهت استخراج داده، می بایست تصویری که از قطره برداشته می شود، تحلیل شود. تحلیلی که از تصویر قطره ارائه می شود، ترکیبی از پردازش تصویر و روش های نظری است که برای اندازه گیری زاویه تماس ارائه شده اند. در این میان آشنایی با روش های نظری محاسبه ی زاویه تماس به محقق این امکان را می دهد تا با درک بهتری آزمون ترشوندگی را پیشبرده و نتایج به دست آمده را در قالبی مناسب تر ارائه نماید.

۲- روش های اندازه گیری زاویه تماس ظاهری

همانطور که بیان شد، کلیه ی روش هایی که برای اندازه گیری زاویه تماس مورد استفاده قرار می گیرند، بر پایه ی تحلیل تصویری هستند که از یک قطره بر روی سطح برداشته می شود. در مرحله ی بعد، به طور معمول تصویر قطره به دو بخش مرز بندی می شود؛ یکی پروفایلی از لبه ی قطره و دیگری مرزی که نشان دهنده ی سطح زیرلایه باشد. به این ترتیب می توان از روش های متعددی برای به دست آوردن زاویه تماس استفاده نمود که در این بخش مهمترین این روش ها ارائه می گردند.

۲-۱- روش نیم-زاویه

یکی از قدیمی ترین روش های اندازه گیری زاویه تماس، روش نیم-زاویه است که بنیان هندسی دارد. پیش فرض اساسی این

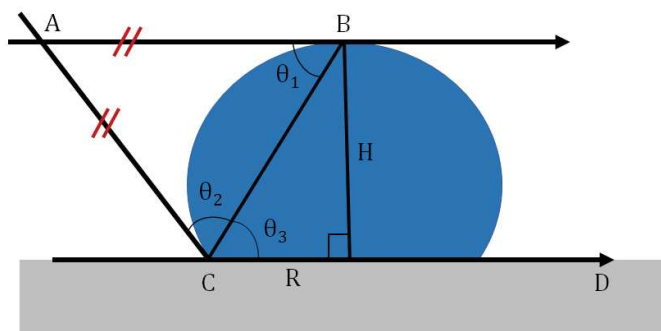
¹ Super Hydrophobic.

² Self-Cleaning.

³ Electro-Wetting.

⁴ ESEM.

روش، کروی در نظر گرفتن شکل قطره می‌باشد. بر این مبنا شکل ۳- برقرار خواهد بود. در این شکل، در مثلث ABC، دو طول AB و AC دو خط مماس بر دایره از یک نقطه بوده و برابر خواهند بود. اکنون برای مثلث متساوی‌الساقین ABC دو زاویه θ_1 و θ_2 برابر می‌گردند. همچنین از آنجا که AB و CD نیز با یکدیگر موازی هستند، می‌توان گفت که دو زاویه θ_1 و θ_3 نیز با یکدیگر برابر هستند. نتیجه‌ی نهایی این شرایط هندسی، آن است که زاویه‌های θ_2 و θ_3 برابر می‌باشند.



شکل ۳- شمای هندسی مورد استفاده در محاسبه‌ی زاویه تماس به روش نیم-زاویه.

اکنون می‌توان به محاسبه پرداخت. زاویه تماس ظاهری، برای قطره برابر خواهد بود با:

$$\theta_{App} = \theta_2 + \theta_3 = 2\theta_3 \quad (1)$$

از هندسه‌ی مقدماتی رابطه‌ی زیر قابل استخراج است:

$$\tan \theta_3 = \frac{H}{R} \quad (2)$$

در نهایت با ترکیب دو رابطه‌ی (۱) و (۲) می‌توان نشان داد که زاویه تماس به وسیله‌ی رابطه‌ی زیر قابل محاسبه خواهد بود:

$$\frac{\theta_{App}}{2} = \tan^{-1} \frac{H}{R} \quad (3)$$

بنابر آنچه بیان گردید، شاید بتوان روش حاضر را ساده‌ترین روش اندازه‌گیری زاویه تماس در نظر آورد. اما بطور حتم، مسئله‌ی کروی بودن قطره اهمیت فراوانی خواهد داشت. به بیانی برای قطراتی که از حدی^۱ بزرگ‌تر می‌شوند، جاذبه بر شکل قطره اثر گذاشته و در نتیجه زاویه تماس را نیز تغییر می‌دهد. بنابراین، روش نیم-زاویه تنها برای قطره‌های بسیار کوچک قابل استفاده است. در پایان لازم به ذکر است، نام روش حاصل بر مبنای (۳) انتخاب شده است. در حقیقت این رابطه، ارتفاع و شعاع قطره را به نصف زاویه تماس مرتبط می‌گرداند.

۲-۲- روش‌های مبتنی بر برازش منحنی

کلیدهای روش‌های دیگری که برای اندازه‌گیری زاویه تماس مورد استفاده قرار می‌گیرند، بر پایه برازش منحنی استوار هستند. در این روش‌ها نخست نقاط نشان دهنده‌ی لبه‌ی قطره از تصویر استخراج می‌شوند. سپس با توجه به نوع روش، یک منحنی بر روی داده‌ها برازش می‌شود. در صورتیکه سطح زیر لایه نیز با یک خط نشان داده شود، مشتق‌گیری از معادله‌ی منحنی در نقطه‌ی برخورد با سطح، زاویه تماس را به دست خواهد داد. بنابراین، در اینجا معادله‌ی برازش شده مهم است. بر مبنای این معادله‌ها، روش‌های برازش به انواع دایره^۲، بیضی^۳، معادله‌ی درجه دو^۴ و یا چند جمله‌ای^۵ تقسیم می‌شوند.

^۱ این حد معمولاً به اندازه‌ی طول موئین در نظر آورده می‌شود. برای هر سیال با کشش سطحی فصل مشترک سیال-محیط^۷، در صورتی که اختلاف چگالی سیال و محیط برابر $\Delta\rho$ و شتاب گرانش g باشد، طول موئین برابر خواهد بود با:

$$r_c^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$$

^۲ Circle Fitting.

^۳ Ellipse Fitting.

^۴ Quadratic Equation Fitting.

^۵ Polynomial Fitting.

با توجه به آنچه توضیح داده شد، تمام محاسبه‌های مربوط با این روش‌ها بر پایه‌ی به دست آوردن بهترین منحنی است که می‌توان بر داده‌ها برازش کرد. با توجه به اینکه هر روش، معادله‌ی خاصی را بر داده‌ها برازش می‌کند، دقت هر روش برای زاویه‌های تماس مختلف متفاوت خواهد بود. برای مثال روش‌هایی که پیش فرض آن‌ها کاملاً کروی بودن قطره است، تنها برای قطرات کوچک کاربرد دارند.

نکته‌ی دیگری که باید در مورد این روش‌ها به آن توجه نمود آن است که، در روش‌هایی که برازش معادله‌ی درجه دو یا چند جمله‌ای انجام می‌شود، تنها لبه‌ی قطره مورد بررسی قرار می‌گیرد. به عبارتی نخست تعدادی نقطه در نواحی نقاط سه گانه انتخاب شده و سپس برازش بر روی این نقطه‌ها صورت می‌گیرد. این نوع روش‌های برازش چند جمله‌ای، در تمامی حالت‌ها قابل استفاده هستند. چرا که تنها به تعدادی نقاط برای اندازه‌گیری زاویه تماس نیاز دارند. اما روش‌های دقیقتری برای اندازه‌گیری زاویه تماس وجود دارد که به محقق علاوه بر مقدار زاویه امکان استخراج دیگر پارامترها را می‌دهد.

۲-۳- تحلیل شکل قطره (DSA)^۱

هدف از روش‌هایی که بر مبنای تحلیل شکل قطره بنا شده‌اند، به دست آوردن کشش فصل مشترک مایع-بخار یا مایع-مایع و زاویه تماس، با توجه به شکل یک قطره‌ی چسبیده^۲، قطره‌ی آویزان^۳ یا حباب^۴ می‌باشد. به طور کلی وضعیت هر قطره، توسط ترکیبی از دو عامل شکل می‌گیرد. کشش سطحی، در راستای کروی نمودن قطره عمل می‌کند و در مقابل آن جاذبه موجب کشیدگی قطره می‌گردد. بنابراین، زمانی که نیروی اعمالی توسط جاذبه با تاثیر نیروهای سطحی قابل مقایسه باشد، تحلیل شکل قطره می‌تواند کشش سطحی را به دست دهد.

فایده‌ی روش‌هایی که بر مبنای تحلیل شکل قطره بنا شده‌اند، بسیار قابل توجه‌اند. برای نمونه شرایط خاص آزمایش، نظیر تاثیر دما و فشار بر کشش فصل مشترک مایع-سیال، کاربرد آن را محدود نمی‌کند. بر این اساس، روش‌های حاضر برای مایع‌های آلی تا مذاب فلزات و حتی حلال‌های گوناگون قابل استفاده‌اند. همچنین به دلیل امکان استفاده از روش‌های پردازش تصویر و اتوماسیون فرآیند، می‌توان روش‌های تحلیل شکل قطره را در آزمایش‌های دینامیکی به کار برد. در این آزمایش‌ها، وابستگی خواصی نظیر کشش سطحی، به زمان بررسی می‌شود^[۷].

از نقطه نظر ریاضی، شرط تعادل میان کشش سطحی و نیروهای خارجی توسط معادله‌ی مویینگی لاپلاس^۵ ارائه می‌شود. این معادله در حقیقت، شرط تعادل را از نظر ریاضی برای سیستم مورد نظر بیان می‌دارد. این سیستم حاوی دو سیال همگن است که توسط فصل مشترکی جدا شده‌اند. همانطور که در رابطه (۴) نمایان است، این رابطه اختلاف فشار در عرض یک فصل مشترک انحنادار را به کشش سطحی و انحنای فصل مشترک مرتبط می‌کند:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

در این رابطه، $\frac{1}{R_1}$ و $\frac{1}{R_2}$ شعاع‌های انحنا نامیده شده و ΔP اختلاف فشار در عرض فصل مشترک است. در صورتی که هیچ‌گونه نیرویی جز جاذبه وجود نداشته باشد، می‌توان اختلاف فشار را با کمک رابطه‌ی خطی زیر به دست آورد:

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho g z \quad (5)$$

^۱ Drop Shape Analysis.

^۲ در اینجا واژه‌ی Sessile Drop به قطره‌ی چسبیده معادل‌سازی شده است. در حقیقت این واژه معرف، یک قطره است که بر سطحی جامد قرار گرفته و توسط سیالی احاطه شده است. در متن حاضر، هر جا از واژه‌ی قطره استفاده شده است، مقصود این نوع قطره است.

^۳ واژه‌ی Pendant Drop، نیز با قطره‌ی آویزان معادل‌سازی شده است. در اینجا قطره‌ای که از یک لوله بسیار باریک آویزان می‌باشد مد نظر است. در متن حاضر تنها زمانی که از واژه‌ی قطره‌ی آویزان استفاده شده، مقصود حالت مذکور می‌باشد.

^۴ Captive Bubble، یکی دیگر از روش‌های بررسی زاویه تماس است. در اینجا به جای بررسی قطره‌ای که بر روی یک سطح واقع است، با قطره‌ی آویزان، حجم کوچکی از حباب به درون حجم زیادی از سیال دمیده می‌شود. پس از برقراری فصل مشترک میان حباب و بخشی از سطح جامد که درون مایع است، تحلیل تصویر و اندازه‌گیری زاویه تماس انجام می‌شود. در این مورد تنها آزمایش انجام شده دچار تغییر اندکی شده است. البته می‌بایست توجه شود که زاویه تماس مایع جامد به درستی اندازه‌گیری شود.

^۵ Laplace Equation of Capillarity.

در این رابطه ΔP_0 تغییرات فشار نسبت به یک سطح مبدا بوده و z ارتفاع قطره نسبت به سطح مذکور است. همچنین Δp اختلاف چگالی مایع و بخار می‌باشد.

بر این مبنا برای یک γ مشخص، شکل قطره بر مبنای تنها دو نوع پارامتر قابل پیش‌بینی خواهد بود؛ نخست پارامترهایی فیزیکی مانند چگالی و شتاب گرانش، و دیگری پارامترهای هندسی نظیر شعاع انحنا در راس قطره^۱. پس می‌توان روش عکس هم انجام داد. به عبارتی از طریق شکل قطره می‌توان γ را استخراج نمود. البته این کار بسیار دشوارتر است [۷].

از نظر ریاضی، انتگرال‌گیری معادله‌ی لاپلاس (۴)، برای یک انحنای استوانه‌ای چندان دشوار نیست. انحنای استوانه‌ای، انحنایی است که در آن یکی از شعاع‌های انحنا بی‌نهایت است. با این حال عملیات ریاضی بر روی یک انحنای کلی دشوار می‌شود. همین مسئله در مورد قطره‌ها نیز قابل بسط است. با این حال اگر از برخی عوامل خارجی صرف نظر شود، می‌توان قطره را به صورت انحنایی متقارن در نظر آورد. خوشبختانه مسئله‌ی تقارن محوری در آزمایش‌های تجربی نیز قابل مشاهده بوده و یک محدودیت کاملاً خاص نیست.

اولین کارهای انجام شده در زمینه‌ی تحلیل شکل قطره‌ی متقارن توسط بشفورث و آدامز [۸] انجام شده است. آن‌ها با کمک محاسبه‌ی شعاع انحنای قطره در راس آن و برای مقادیر مختلف کشش سطحی، پروفایلی از قطره‌های مختلف را پیش‌بینی نمودند. نکته‌ی جالب توجه در محاسبه‌های انجام شده توسط این دو محقق آن است که تمامی محاسبه‌های انجام شده را در دورانی که کامپیوتری وجود نداشت انجام داده‌اند. این مسئله حاکی از زحمت فراوان در انجام عملیات ریاضی دارد. با این حال دقت محاسبه‌های این دو نفر به قدری دقیق بود که پس از آن‌ها جهت به دست آوردن کشش فصل مشترک و زاویه تماس، تنها مراجعه به جداول و محاسبه‌های این دو کافی بود [۷].

پس از بشفورث و آدامز، می‌توان گفت هیچ محقق بعدی نوآوری جالب توجهی نداشته است، تا اینکه پس از پیشرفت تکنولوژی آنالاستیادیس و همکاران وی [۹] و همچنین رُتنبرگ و همکاران وی [۱۰] و [۱۱] از نرم‌افزارهای پردازش تصویر برای استخراج معادله‌ها استفاده نموده‌اند. در این میان رُتنبرگ و همکاران وی روش قدرتمند تحلیل شکل قطره‌ی متقارن به شیوه‌ی پروفایل (ADSA - P)^۲ را ابداع نموده‌اند. این روش که پیشتر از آنالاستیادیس نیز ارائه شده است، پروفایل اندازه‌گیری شده از قطره را بر یک منحنی لاپلاسی معادل آن برازش می‌کند [۷].

اکنون نگاهی به محدودیت روش انداخته می‌شود. در آزمایش ترشوندگی برای زاویه تماس‌های کم ($<20^\circ$)، قطره‌ها کاملاً صاف به نظر می‌رسند. در این حالت حتی روش قدرتمند ADSA-P نیز دچار خطا می‌شود. این مسئله به این دلیل است که برداشت نقاط اطراف قطره در این شرایط دشوار می‌شود. برای این شرایط مشاهده شده است که استفاده از تصویربرداری از بالا، می‌تواند روش دقیقی برای اندازه‌گیری پارامترهای مورد نظر باشد. بر همین مبنا روشی به نام تحلیل شکل قطره‌ی متقارن به شیوه‌ی قطر تماس (ADSA - CD)^۳، ابداع شده است. بسط بیشتر این روش باعث شد تا حتی برای به دست آوردن زاویه تماس در قطره‌هایی با زاویه بزرگتر از 90° نیز بتوان از تصویربرداری از بالا استفاده نمود. روش حاضر تحلیل شکل قطره‌ی متقارن به شیوه‌ی قطر حداکثر (ADSA - MD)^۴ نامیده می‌شود. در نهایت به منظور ارائه‌ی یک روش کلی، این دو روش ترکیب شده و روش تحلیل شکل قطره‌ی متقارن به شیوه‌ی قطر (ADSA - D)^۵ ارائه گردیده است. در پایان به منظور آشنایی دقیق‌تر با روش تحلیل شکل قطره به عنوان یکی از جدیدترین روش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، بنیان نظری آن دقیق‌تر بررسی می‌شود [۷]. همانطور که پیش‌تر بیان گردید، معادله‌ی لاپلاس شرایط مکانیکی تعادل را برای دو سیال همگن که توسط فصل مشترکی جدا شده‌اند، بیان می‌دارد.

شکل ۴ مختصات سیستمی را نشان می‌دهد که شرایط معادله‌ی لاپلاس را دارد. برای به دست آوردن شعاع انحنا در هر نقطه از شکل ۴ سطح انحنا دار، نخست خط عمودی در نقطه مورد نظر رسم می‌شود. سپس صفحه‌ای از این خط گذرانده می‌شود. به این

^۱ Droplet Apex در اینجا به راس قطره معادل سازی شده است و نشان دهنده‌ی بالاتر نقطه‌ی انحنای قطره است.

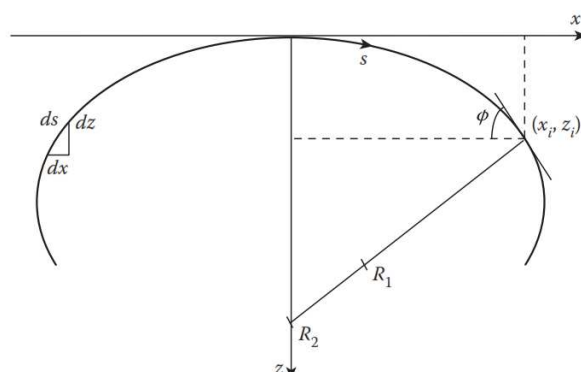
^۲ Axisymmetric Drop Shape Analysis – Profile.

^۳ Axisymmetric Drop Shape Analysis – Contact Diameter.

^۴ Axisymmetric Drop Shape Analysis – Maximum Diameter.

^۵ Axisymmetric Drop Shape Analysis – Diameter.

ترتیب نخستین شعاع انحنا به دست می‌آید. برای شعاع انحنای بعدی، صفحه‌ای عمود بر صفحه‌ی اول رسم می‌شود، به نحوی که خط عمود اولیه را نیز در بر داشته باشد. تغییرات فشار در عرض فصل مشترک، مستقل از مقادیر R_1 و R_2 است. مجموع این دو شعاع در عبارت $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ نیز از نحوه‌ی انتخاب صفحه‌ی اول، مستقل می‌باشد.



شکل ۴- شمایی از مختصات سیستم برای دو سیال همگن که به وسیله‌ی فصل مشترکی از هم جدا شده‌اند [۷].

برای Φ بعنوان زاویه انحنا می‌توان نوشت:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds} \quad (6)$$

دومین شعاع انحنا نیز با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin\phi}{x} \quad (7)$$

بر اساس تقارن سیستم، انحنا در نقطه‌ی راس قطره ثابت بوده و شعاع انحنا در تمام جهات برابر است. بنابراین:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_0} = b \quad (8)$$

که در این رابطه R_0 و b ، به ترتیب شعاع انحنا و مقدار انحنا در مبدا می‌باشند. اکنون با کمک ترکیب (۵) با معادله‌ی فوق می‌توان نوشت:

$$\Delta P_0 = 2b\gamma \quad (9)$$

سپس با جایگذاری معادله‌های شعاع انحنا، در معادله‌ی فوق، می‌توان نوشت:

$$\frac{d\phi}{ds} = 2b + cz - \frac{\sin\phi}{x} \quad (10)$$

در این معادله، c به عنوان ثابت موین^۱ تعریف می‌شود و برابر است با:

$$c = \frac{\Delta\rho \cdot g}{\gamma} \quad (11)$$

مقدار c برای قطره‌های آویزان منفی و برای قطره‌ها مثبت است. رابطه (۱۰) که با کمک روابط فوق به دست آمده، می‌تواند در درک وضعیت هندسی قطره نیز یاری رسان باشد. بنابراین می‌توان دو معادله‌ی زیر را استخراج نمود.

$$\frac{dx}{ds} = \cos\phi \quad (12)$$

^۱ در اینجا Capillary Constant به ثابت موین برگردان شده است. با توجه به شباهت معادلات ثابت موین و طول موین بنابراین، می‌توان بر نتیجه‌ی پیشین نیز تاکید نمود که اندازه‌ی قطره بر شکل آن تاثیر می‌گذارد.

$$\frac{dz}{ds} = \sin \varphi \quad (13)$$

این روابط، مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل مرتبه اول هستند که x ، y و φ را به عنوان تابعی از طول انحنا s بیان می‌دارند. برای این روابط شرایط مرزی تعیین می‌کند که:

$$x(0) = z(0) = \varphi(0) = 0 \quad (14)$$

همچنین چون در $s=0$

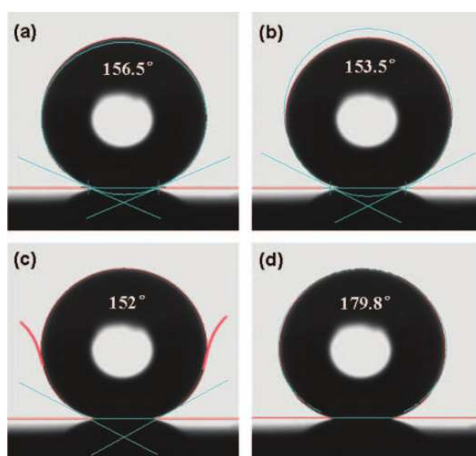
$$\frac{d\varphi}{ds} = b \quad (15)$$

بنابراین برای مقادیر مشخص c و b ، می‌توان شکل فصل مشترک مایع-سیال متقارنی را با کمک انتگرال‌گیری از معادلات فوق به دست آورد. با این حال می‌بایست توجه نمود که این انتگرال‌گیری به صورت عددی می‌بایست حل شود و روشی برای حل تحلیلی آن وجود ندارد.

۳- نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری زاویه تماس، یکی از روش‌های معمول برای بررسی خواص سطوح می‌باشد. این فرآیند طی آزمایشی انجام می‌گیرد که امروزه به نام آزمون سنجش ترشوندگی شناخته می‌شود. همانطور که بیان شد بنیان این آزمون شامل دو مرحله است. مرحله‌ی نخست شامل قرار دادن یا چکاندن قطره‌ای از مایع دلخواه بر روی سطح مورد نظر است. سپس تصویر برداری انجام شده و تصویر به دست آمده، مورد تحلیل قرار می‌گیرد. ابزارهای مختلفی در مرحله‌ی نخست آزمون ترشوندگی دخیل هستند از میان آن‌ها می‌توان پایه قرارگیری نمونه، منبع نور، سیستم تزریق، سیستم تصویر برداری و دیگر موارد را نام برد. اما تمرکز اصلی این مقاله بر مرحله‌ی دوم آزمایش و به ویژه بر روش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس بوده است.

روش‌هایی که برای اندازه‌گیری زاویه تماس مورد بحث قرار گرفتند، همگی بنیانی هندسی و ریاضی دارند. چالش اساسی در این آزمون طرح‌ریزی برنامه‌ای است که بتواند این بنیان نظری را بر روی تصویرهای به دست آمده پیاده کند و دست به اندازه‌گیری زاویه تماس بزند. برای چنین برنامه‌ای نیاز به آشنایی با پردازش تصویر وجود دارد. اما روند کلی شامل دریافت تصویر، استخراج پروفایلی از لبه‌ی قطره و استفاده از روش‌های ذکر شده است. با این حال نباید ابداء فراموش نمود که پس از انجام محاسبات و اندازه‌گیری زاویه تماس، حتماً روش اندازه‌گیری نیز ذکر گردد. مسئله در اینجا تنها این نیست که روش‌های مختلف چه خطاهایی بر محاسبات اعمال می‌کنند و نتیجه‌ی نهایی هر کدام چه اختلافی با دیگری دارد. همانطور که شکل ۵-نمایش می‌دهد، نتایج به دست آمده از هر روش مسلماً با دیگر روش‌ها متفاوت است.



شکل ۵- تصویر یک قطره‌ی آب بر روی سطحی ابرآب‌گریز که زاویه تماس آن به روش‌های مختلف به دست آمده است؛ (a) برازش بیضی (b) برازش دایره (c) استخراج مماس (d) برازش با کمک تحلیل شکل [۱۲].

بلکه مهمترین مسئله قابل مقایسه نمودن نتایج به دست آمده با اطلاعات ارائه شده توسط دیگر محققین است. امروزه در میان تمامی روش‌های ارائه شده، روش نیم-زاویه کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. بیشترین کاربرد و جالب توجه‌ترین نتایج در آزمایش‌های معمول ترشوندگی نیز توسط روش‌های مبتنی بر تحلیل شکل قطره قابل استخراج است. با این حال تمامی این روش‌ها می‌توانند در شرایط خاص خود قابل استفاده باشند و محدودیت‌های یکدیگر را با کمک قابلیت‌هایی که به محقق می‌دهند، جبران نمایند.

مراجع

- [1] WD Callister and DG Rethwisch, "Material Science and Engineering, ISV", (John Wiley and Sons, NewYork: 2011).
- [2] Michel Barsoum and MW Barsoum, "Fundamentals of ceramics", (CRC press: 2002).
- [3] MN Rahaman, "Ceramic processing and sintering. 2003", (Marcel Dekker Incorporated:
- [4] Arthur W Adamson and Alice Petry Gast, "Physical chemistry of surfaces", (John Wiley & Sons: 1997).
- [5] Thomas Young, "An essay on the cohesion of fluids", Philosophical Transactions of the Royal Society of London.65-87 (1805).
- [6] A Dupre, "Théorie mécanique de la chaleur, 1869", Paris, France.
- [7] A Wilhelm Neumann, *et al.*, "Applied surface thermodynamics", (CRC press: 2010).
- [8] Francis Bashforth and John Couch Adams, "An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid", (University Press: 1883).
- [9] SH Anastasiadis, *et al.*, "The determination of polymer interfacial tension by drop image processing: Comparison of theory and experiment for the pair, poly (dimethyl siloxane)/polybutndiene", "Polymer Engineering & Science.26[20]: 1410-1418 (1986).
- [10] Yehuda Rotenberg, "The determination of the shape of non-axisymmetric drops and the calculation of surface tension, contact angle, surface area and volume of axisymmetric drops", (1984).
- [11] Y Rotenberg, *et al.*, "Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces", Journal of colloid and interface science.93[1]: 169-183 (1983).
- [12] Xi Zhang, *et al.*, "Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application", Journal of Materials Chemistry.18[6]: 621-633 (2008).