

ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟ-ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΑΓΟΝΩΝ

Δ. Σέμα¹, Ν. Χαμάκος¹, Α. Γ. Παπαθανασίου^{1,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*pathan@chemeng.ntua.gr)

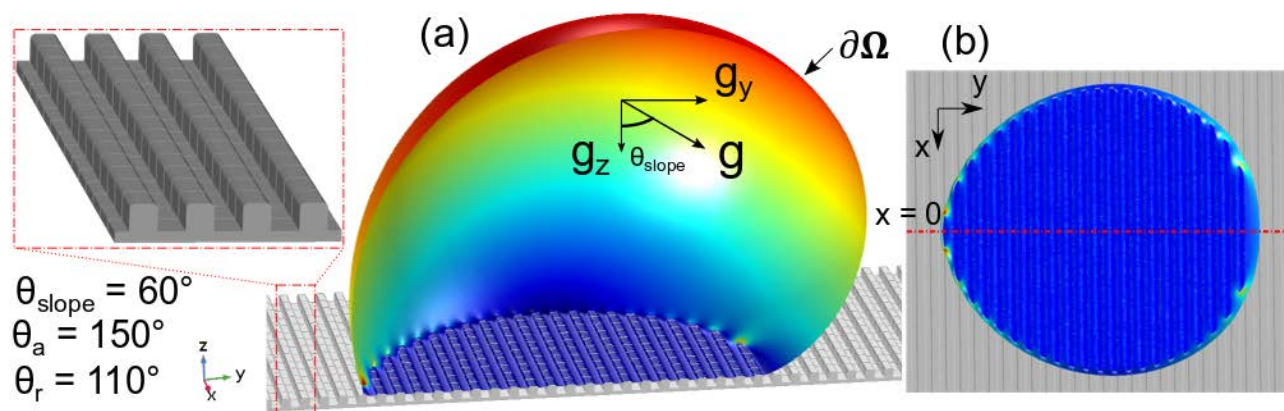
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ρεαλιστική τρι-διάστατη προσομοίωση της στατικής και δυναμικής διαβρεκτικότητας στερεών επιφανειών από σταγόνες συνήθους μεγέθους (κλίμακα mm) και η διερεύνηση της επίδρασης της τρι-διάστατης τοπογραφίας της στερεής επιφάνειας (τραχύτητα) στην κινητικότητα των σταγόνων.

Σε αντίθεση με τις συνήθεις τεχνικές προσομοίωσης^[8-10] (π.χ. τα συμβατικά υδροδυναμικά μοντέλα), υιοθετούμε μια ενιαία αντιμετώπιση για τις διεπιφάνειες υγρού-περιβάλλοντος και υγρού-στερεού της σταγόνας. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία αυτή^[1, 2], η γωνία επαφής (στατική και δυναμική) και η δυναμική της γραμμής επαφής (υγρού/ στερεού/ περιβάλλοντος μέσου) προκύπτουν “φυσικά” από το ισοζύγιο των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της στερεάς και υγρής φάσης, με τις ιξώδεις και τριχοειδείς δυνάμεις στην περιοχή της στερεάς επιφάνειας. Με αυτόν τον τρόπο, καθίσταται μη-αναγκαία η εφαρμογή οποιασδήποτε συνοριακής συνθήκης στις γραμμές επαφής των τριών φάσεων, επιτρέποντας έτσι την προσομοίωση ολόκληρων σταγόνων σε στερεές επιφάνειες με μικρο-τραχύτητα και πολλαπλές, άγνωστες στον αριθμό, δυναμικές γωνίες επαφής.

Η μεθοδολογία αυτή υλοποιήθηκε στο υπολογιστικό πακέτο COMSOL Multiphysics®. Προσομοιώθηκε το φυσικό σύστημα μιας σταγόνας που κυλά σε γεωμετρικά δομημένες κεκλιμένες επιφάνειες, ένα σύστημα που συναντάται συχνά στη μέτρηση της δυναμικής γωνίας επαφής, αλλά και στο χαρακτηρισμό υπερυδροφόβων επιφανειών.

Σε αυτή την εργασία, διερευνούμε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου να υπολογίζει την υστέρηση της γωνίας επαφής, στατικής ή δυναμικής, με μοναδικές παραμέτρους το είδος (υλικό) και τη μορφολογία της στερεάς επιφάνειας. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται επιτυχώς με βιβλιογραφικές πειραματικές μετρήσεις^[3]. Μεταξύ άλλων υπολογίζονται: η κρίσιμη γωνία κύλισης, η ταχύτητα κύλισης και η δυναμική μεταβολή της γωνίας επαφής για διάφορες μικρο-τοπογραφίες επιφανειών, καθιστώντας τη μεθοδολογία πολύτιμο εργαλείο σχεδίασης επιφανειών με προσχεδιασμένη διαβρεκτικότητα.



Σχήμα 1. Σταγόνα σε κεκλιμένη επιφανειακά μικρο-δομημένη στερεή επιφάνεια (α) πλάγια όψη, (β) κάτοψη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρεαλιστική προσομοίωση διαβροχής στερεών από υγρά αλλά και η κινητικότητα σταγόνων είναι σημαντική σε εφαρμογές όπου τα τριχοειδή φαινόμενα κυριαρχούν. Μικροαναλυτικές διατάξεις (Lab-on-Chip), διεργασίες επικάλυψης με υμένια (film coating), κελιά καυσίμου (fuel cells), συνθέτουν ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών πεδίων όπου σταγόνες πρέπει να κινούνται ελεγχόμενα στο χώρο και στο χρόνο με αντιστρέψιμο τρόπο. Η εργασία αυτή στοχεύει στην ανάπτυξη ενός μοντέλου ικανού να προβλέψει την δυναμική συμπεριφορά μικροσταγόνων σε τραχιές επιφάνειες, για τον βέλτιστο σχεδιασμό της μικρο-δομής επιφανειών σε τεχνολογικές εφαρμογές με πλήρως ελεγχόμενη διαβρεκτικότητα.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Μελετάμε τη συμπεριφορά μιας τρι-διάστατης σταγόνας που αλληλοεπιδρά με μια στερεή γεωμετρικά δομημένη επιφάνεια υπό κεκλιμένο επίπεδο γωνίας α . Η σταγόνα θεωρείται ασυμπίεστο Νευτώνειο ρευστό πυκνότητας, ρ , ιξώδους, μ και επιφανειακής τάσης γ . Η δυναμική συμπεριφορά της σταγόνας περιγράφεται από τις εξισώσεις Navier-Stokes που περιγράφουν τις συνθήκες διατήρησης μάζας και ορμής:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g}, \quad (1a)$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1b)$$

όπου $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ είναι το πεδίο ταχύτητας, \mathbf{g} το πεδίο βαρύτητας και \mathbf{T} ο ολικός τανυστής ιξώδους τάσης:

$$\mathbf{T} = -p_0 \mathbf{I} + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T), \quad (2)$$

όπου p_0 η πίεση της αέριας φάσης. Για τις διεπιφάνειες υγρού-αέρα και υγρού-στερεού της σταγόνας υιοθετείται μια ενιαία αντιμετώπιση^[1], όπου θεωρούμε ότι σχηματίζεται μια ελεύθερη επιφάνεια που περιβάλλει τη σταγόνα, $\partial \Omega$ (Σχ. 1). Η λύση των εξισώσεων Navier-Stokes (Εξ. 1a) στο χώρο Ω , καθορίζεται με την επιβολή μιας συνοριακής συνθήκης πάνω στην εξωτερική διεπιφάνεια υγρού-περιβάλλοντος, $\partial \Omega$, που περιγράφει το ολικό ισοζυγίο των τάσεων:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext} \cdot \mathbf{t}) \mathbf{t} + 2\kappa \gamma \mathbf{n}. \quad (3)$$

Η εξίσωση 3 περιλαμβάνει την ανάλυση των εξωτερικά επιβαλλόμενων ιξώδων τάσεων, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext}$, στην αξονική, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext} \cdot \mathbf{n}$, και διατμητική, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext} \cdot \mathbf{t}$, τους συνιστώσα και τον όρο 2κ που εκφράζει τη μέση καμπυλότητα της διεπιφάνειας. Για τις αξονικές τάσεις εισάγεται ο όρος της πίεσης αποκόλλησης (πίεση Derjaguin), p^{LS} :

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext} \cdot \mathbf{n} = -p_0 + p^{LS} \quad (4)$$

που εμπεριέχει τις αλληλεπιδράσεις υγρού-στερεού και μοντελοποιείται μέσω ενός δυναμικού τύπου Lennard-Jones (γενικευμένο δυναμικό $n - m$)

$$\frac{R_0}{\gamma_{LA}} p^{LS} = w^{LS} \left[\left(\frac{\sigma}{\frac{\delta}{R_0} + \varepsilon} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{\frac{\delta}{R_0} + \varepsilon} \right)^m \right]. \quad (5)$$

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι συνάρτηση της ευκλείδειας απόστασης της επιφάνειας της σταγόνας από τη στερεά επιφάνεια^[6], δ . Σύμφωνα με την σχέση 5, στη σταγόνα θα επέλθει ισορροπία όταν $p^{LS} = 0 \Leftrightarrow \delta_{min} = R_0(\sigma - \varepsilon)$. Για αποστάσεις μικρότερες του σημείου ισορροπίας θα υπερισχύουν οι δυνάμεις στον απωστικό όρο, ενώ αντίθετα για τιμές μεγαλύτερες του δ_{min} θα υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις.

Για τις εφαπτομενικές τάσεις πάνω στην διεπιφάνεια της σταγόνας, χρησιμοποιούμε το μοντέλο ολίσθησης Navier:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_{ext} \cdot \mathbf{t} = \beta_{eff}(\mathbf{t} \cdot \mathbf{u}) \quad (6)$$

το οποίο ενεργοποιείται κοντά στη περιοχή του στερεού μέσω της σχέσης:

$$\beta_{eff} = \frac{\mu\beta_{sl}}{R_0} \left(1 - \tanh \left[a_{pts} \left(\frac{\delta}{\delta_{min}} - 1 \right) \right] \right). \quad (7)$$

Τέλος, οι παραπάνω εξισώσεις χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με μια μέθοδο παραγωγής ελλειπτικού πλέγματος ικανού να ακολουθήσει την παραμόρφωση του πλέγματος στο πεδίο ορισμού της σταγόνας. Στην κινούμενη επιφάνεια επιβάλλεται επίσης η συνοριακή συνθήκη:

$$\mathbf{u}_{mesh} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \quad (8)$$

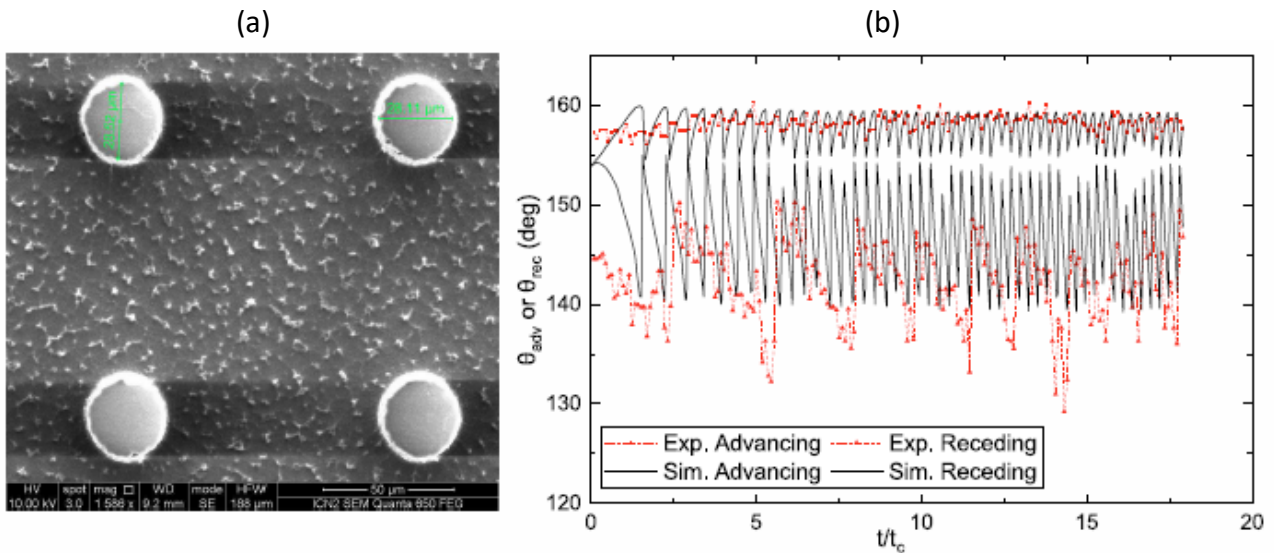
Για να πετύχουμε υψηλή αποδοτικότητα στη μεθοδολογία αυτή, η εξαγωγή του πλέγματος γίνεται συναρτήσει της καμπυλότητας της εξωτερικής επιφάνειας της σταγόνας.

Οι εξισώσεις Navier-Stokes (1a-1b) μαζί με τη συνοριακή συνθήκη (3) και η εξίσωση 8 διακριτοποιούνται με τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων. Το μοντέλο αυτό εισάγεται στο εμπορικό πακέτο COMSOL Multiphysics[®] και η χρονική επίλυση γίνεται με την έμμεση μέθοδο Euler.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και για όλες τις υπολογιστικές αναλύσεις που θα παρουσιαστούν, θεωρήθηκαν σταγόνες από μίγμα γλυκερίνης/νερού (85% w/w γλυκερίνη) με φυσικοχημικές ιδιότητες: $\rho = 1220 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 0.116 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ και $\gamma_{LA} = 0.063 \text{ N/m}$. Η γωνία Young του υλικού των επιφανειών που χρησιμοποιήθηκαν βρέθηκε να είναι $\theta_Y = 115^\circ$ και υπολογίστηκε με τη μέτρηση της γωνίας επαφής μέσω γωνιομέτρου σε σταγόνα που ισορροπεί σε επίπεδη επιφάνεια. Για τα πειράματα κύλισης σταγόνων χρησιμοποιήθηκαν γεωμετρικά δεδομένες υπερυδρόφοβης επιφάνειες με μικρο-κολόνες κυλινδρικής διατομής διαμέτρου $28 \mu\text{m}$ απόστασης $85 \mu\text{m}$ και ύψους $60 \mu\text{m}$.

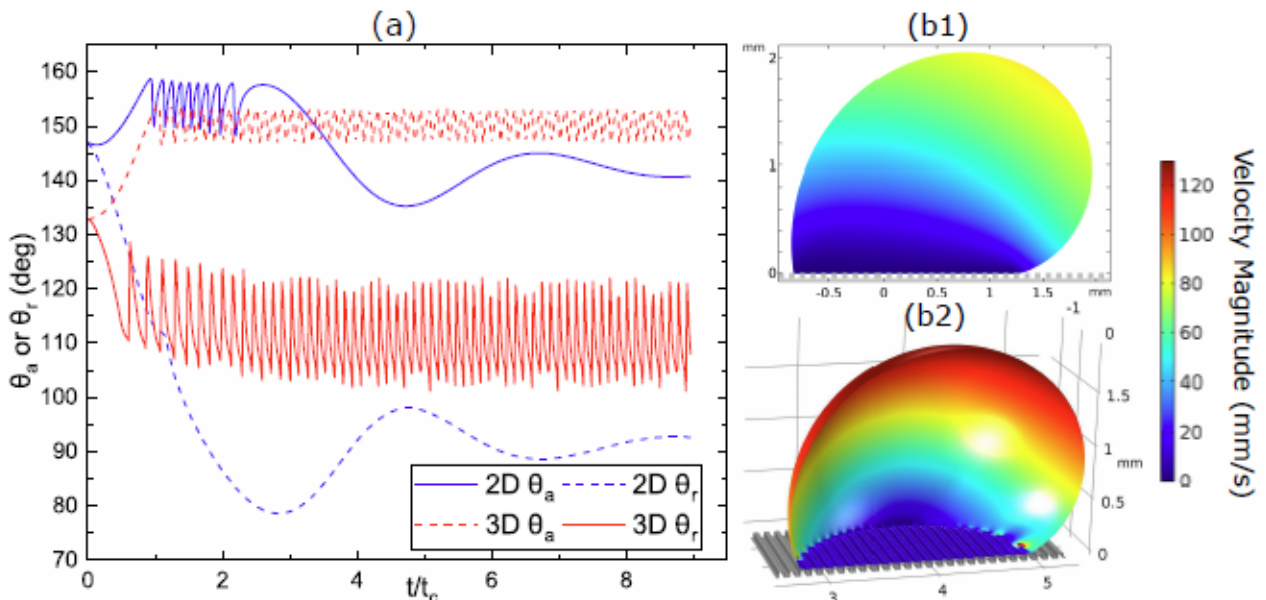
Αρχίζουμε το πείραμα τοποθετώντας μια σταγόνα όγκου $7.7 \pm 1.0 \mu\text{L}$ στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια η οποία ισορροπεί σχηματίζοντας μια φαινόμενη γωνία επαφής. Έπειτα, δίνουμε σταδιακή κλίση στο επίπεδο μέχρι τη γωνία $\theta_{slope} = 10^\circ \pm 1^\circ$ όπου και η σταγόνα αρχίζει την γρήγορη κύλισή της. Το φαινόμενο βιντεοσκοπείται με μια κάμερα υψηλής ταχύτητας της Olympus στα 1000 fps . Η εξαγωγή των φαινόμενων γωνιών επαφής στην οπισθοχωρούσα και προϊούσα περιοχή γίνεται χρησιμοποιώντας έναν κώδικα που αναπτύχθηκε εσωτερικά, μέσω της προσαρμογής ενός πολυωνύμου στο μακροσκοπικό περίγραμμα της σταγόνας κοντά στις γεωμετρικές δομές της επιφάνειας^[4]. Η υστέρηση της γωνίας επαφής προκύπτει από τη διαφορά των μέσω όρων των γωνιών επαφής, $\Delta\theta = \bar{\theta}_{adv} - \bar{\theta}_{rec}$. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με αντίστοιχες προσομοιώσεις για την επαλήθευση του μοντέλου (Σχ. 2).



Σχήμα 2. (a) SEM εικόνα του γεωμετρικά δομημένου στερεού που χρησιμοποιήθηκε. Οι κυλινδρικές κολόνες έχουν διάμετρο 28 μm, απόσταση 85 μm και ύψος 60 μm. (b) Χρονικής εξέλιξη των δυναμικών γωνιών επαφής ανάμεσα στα πειραματικά σημεία (τελείες) και την πρόβλεψη του μοντέλου (συνεχείς γραμμές) για $\theta_{slope} = 10^\circ$.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

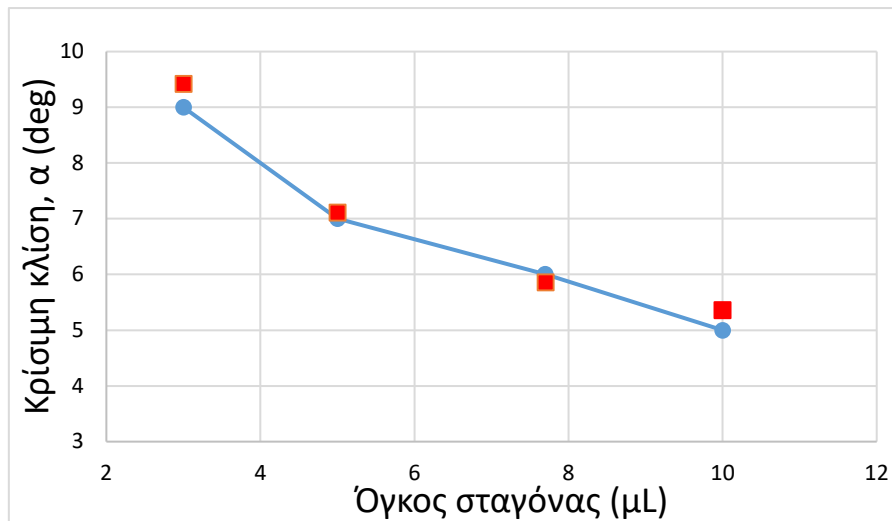
Για την διεξαγωγή όλων των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι^[1]: $n = 12$, $m = 10$, $\sigma = 0.009$ και $\varepsilon = 0.008$. Οι φαινόμενες δυναμικές γωνίες επαφής για την περίπτωση των μικροκολόνων κυλινδρικής διατομής παρουσιάζονται στο σχήμα 2. Οι τιμές των γωνιών επαφής και της υστέρησης που προβλέπονται από το μοντέλο βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Σημειώνουμε ότι για τις τρι-διάστατες προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, σε μικρές και μεγάλες κλίσης του επιπέδου, η κύλιση της σταγόνας ξεκινάει με την αποκόλλησή της από την οπισθοχωρούσα περιοχή^[3, 5] (Σχ. 2, 3).



Σχήμα 3. (a) Χρονική εξέλιξη των δυναμικών γωνιών επαφής για (b1) μια 2D-κυλινδρική και (b2) μια 3D σταγόνα σε κεκλιμένο επίπεδο με $\theta_{slope} = 60^\circ$.

Για την ανάδειξη της σημασίας στη μοντελοποίηση της γεωμετρίας της σταγόνας, συγκρίνουμε την υστέρηση που προβλέπεται μεταξύ μιας κυλινδρικής και μιας πραγματικής (τρι-διάστατης)

σταγόνες. Για τη μελέτη αυτή θεωρούμε τις ίδιες συνθήκες κύλισης. Η γεωμετρία αποτελείται από κάθετες αυλακώσεις στην κίνηση της σταγόνας (vertical stripes) με διαστάσεις: $d = 50\mu m$, $w = 50\mu m$, $h = 50\mu m$ (μήκος, απόσταση και ύψος αντίστοιχα) (Σχ. 3). Χρησιμοποιείται σταγόνα αρχικής ακτίνας: $R_0 = 1.225\text{ mm}$ με τις ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Για την περίπτωση της τριδιάστατης πραγματικής σταγόνας, προβλέπεται κύλιση με ρεαλιστικές τιμές φαινόμενων γωνιών επαφής (κόκκινες γραμμές). Αντίθετα, σημειώνεται ότι η κυλινδρική σταγόνα προσκολλάται στην επιφάνεια και αποτυγχάνει την πρόβλεψη της κύλισης (μπλε γραμμές). Για την σωστή μελέτη των φαινομένων διαβροχής σε μικρές κλίσεις επιπέδου είναι απαραίτητη η θεώρηση τριδιάστατης γεωμετρίας.



Σχήμα 4. Μεταβολή της κρίσιμης γωνίας κλίσης της επιφάνειας, α , συναρτήσει του όγκου της σταγόνας, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις (μπλε γραμμή) και τη θεωρητική σχέση 9 (κόκκινα σημεία), λαμβάνοντας υπόψιν τις δυναμικές γωνίες $\bar{\theta}_{adv}$ και $\bar{\theta}_{rec}$ όπως προβλέπονται από τους υπολογισμούς.

Τέλος, γίνεται προσπάθεια για την εξαγωγή της κρίσιμης γωνίας κύλισης σταγόνων σε διάφορες δομημένες επιφάνειες. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν συγκρίνονται με θεωρητική σχέση^[3, 7]:

$$\sin \alpha = \frac{k\gamma_{LA}W}{V\rho g} (\cos \bar{\theta}_{rec} - \cos \bar{\theta}_{adv}). \quad (9)$$

Στο σχήμα 4 συνοψίζεται η εξάρτηση της κρίσιμης γωνίας κλίσης, α , από την μεταβολή στον όγκο μιας σταγόνας. Οι υπολογιστικές δοκιμές που έγιναν προβλέπουν αληθοφανείς κρίσιμες γωνίες κλίσης, στην περιοχή των $5^\circ - 10^\circ$ και σχέση αντιστρόφως ανάλογη με τον όγκο της σταγόνας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε υπολογιστική μελέτη των φαινομένων διαβροχής σταγόνων από ετερογενείς, γεωμετρικά δομημένες επιφάνειες. Αρχικά, ο υπολογισμός της δυναμικής υστέρησης με τη χρήση της προτεινόμενης μεθοδολογίας επαληθεύτηκε επιτυχώς με αντίστοιχο πείραμα σε υπερυδροφόβη επιφάνεια. Η προσομοίωση παρουσιάζει δυναμική υστέρηση, $\Delta\theta$, μέγιστη προϊούσα γωνία, θ_{adv} , και ελάχιστη οπισθοχωρούσα γωνία, θ_{rec} , συγκρίσιμες με τις γωνίες επαφής των πειραμάτων.

Επιπλέον, η υπολογιστική σύγκριση μιας κυλινδρικής (2D) και πραγματικής (3D) σταγόνας που πραγματοποιήθηκε, αναδεικνύει τη σημασία της ρεαλιστικής μοντελοποίησης της σταγόνας για την σωστή πρόβλεψη των φαινομένων δυναμικής διαβροχής.

Τέλος, η μεθοδολογία εφαρμόστηκε επιτυχώς και για την πρόβλεψη της κρίσιμης γωνίας κλίσης μιας επιφάνειας (critical roll-off angle). Οι προβλέψεις του μοντέλου δίνουν ρεαλιστικές τιμές για διάφορους όγκους σταγόνων σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια ($5^\circ - 10^\circ$), παρουσιάζουν αντιστρόφως ανάλογη συσχέτιση με τον όγκο της σταγόνας όπως προβλέπεται και από τα θεωρία, ενώ προβλέπουν ότι η υστέρηση είναι ανεξάρτητη του όγκου της σταγόνας.

Συνοπτικά, από την υπολογιστική μελέτη που πραγματοποιήθηκε συμπεραίνουμε ότι, αρχίζοντας από μια τρι-διάστατη γεωμετρία με συγκεκριμένη τοπολογία, καταλήγουμε σε μοναδικά χαρακτηριστικά διαβροχής, δυναμικές γωνίες επαφής και υστέρηση. Η ρεαλιστική περιγραφή των διάφορων φυσικών μηχανισμών διαβροχής, που παρατηρούνται και σε πειραματικά ευρήματα, με τη χρήση τρι-διάστατης γεωμετρικής τοπογραφίας και σταγόνων, αποδεικνύεται ότι η προτεινόμενη μεθοδολογία αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για τον σχεδιασμό της μικρο-δομής επιφανειών με πλήρως ελεγχόμενη διαβρεκτικότητα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε με χρηματοδότηση από το European Research Council No. 755412 με τίτλο 'HYDROPHO-CHEAP: COMMERCIALIZATION OF A NOVEL METHOD FOR FABRICATING CHEAP TAILOR-MADE SUPERHYDROPHOBIC SURFACES'.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Chamakos N., Kavousanakis M., Boudouvis A., Papathanasiou A. (2016). *Physics of Fluids*, 28, 022105.
- [2] Karapetsas G., Chamakos N., Papathanasiou A. (2016). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(8), 085101.
- [3] Schellenberger F., Encinas N., Vollmer D., Butt HJ. (2016). *Physical review letters*, 116(9), 096101.
- [4] K. G. Winkels, I. R. Peters, F. Evangelista, M. Riepen, A. Daerr, L. Limat, and J. H. Snoeijer, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 192, 195 (2011).
- [5] Lv, C., Yang, C., Hao, P., He, F., & Zheng, Q. (2010). Sliding of water droplets on microstructured hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 26(11), 8704–8708.
- [6] E. Fares and W. Schröder, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, vol. 39, pp. 743–762, 2002.
- [7] ElSherbini, A. I., & Jacobi, A. M. (2006). Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 299, pp. 841–849.
- [8] Zhang, Q., Qian, T. Z., & Wang, X. P. (2016). Phase field simulation of a droplet impacting a solid surface. *Physics of Fluids*, 28(2).
- [9] Sui, Y., Ding, H., & Spelt, P. D. M. (2013). Numerical Simulations of Flows with Moving Contact Lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 46(1), 97–119.
- [10] Ren, W., Hu, D., & E, W. (2010). Continuum models for the contact line problem. *Physics of Fluids*, 22(10), 1–19.