

应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性

熊其玉 董磊 焦云龙 刘小君 刘焜

Wettability of surfaces with different surface microstructures textured by laser

Xiong Qi-Yu Dong Lei Jiao Yun-Long Liu Xiao-Jun Liu Kun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 206101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.206101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.206101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于光谱椭偏仪的纳米光栅无损检测

[Nondestructive detection of nano grating by generalized ellipsometer](#)

物理学报.2014, 63(3): 039101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.039101>

表面极化对弱锚定向列液晶盒饱和特性的影响

[The influence of surface polarization on the saturation behaviour of a weak anchoring NLC cell](#)

物理学报.2012, 61(15): 156102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156102>

表面序电极化、挠曲电极化与向列液晶盒饱和点的双稳态

[The bistable state of a nematic liquid crystal cell with surface order-electricity polarization and flexoelectric polarization at saturation point](#)

物理学报.2011, 60(1): 016105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.016105>

应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性*

熊其玉¹⁾ 董磊¹⁾²⁾ 焦云龙¹⁾ 刘小君¹⁾ 刘焜^{1)†}

1)(合肥工业大学摩擦学研究所, 合肥 230009)

2)(中北大学机械与动力工程学院, 太原 030051)

(2014年12月23日收到; 2015年6月10日收到修改稿)

运用激光微织构技术, 通过控制微凹坑形状、间距、深度等参数, 在45#钢表面制备了一组表面算术平均偏差 S_a 相同但表面微观结构不同的试件. 使用Talysurf CCI Lite非接触式三维光学轮廓仪对表面进行测量, 采用ISO 25178三维形貌表征参数对其形貌进行表征. 在SL200 KS光学法固液接触角和界面张力仪上针对32#汽轮机油进行润湿性试验, 分析了温度、液滴体积、表面结构特征等因素对润湿性的影响, 并借助ISO25178中部分参数对固体表面形貌随机特征与其润湿性之间的关联性进行了量化研究. 基于固液本征接触角为锐角, 研究表明: 固液接触角在润湿过程中先迅速减小, 之后逐渐趋于稳定; 固液平衡接触角随温度的升高而减小, 随液滴体积的增大先增大后减小; 激光微织构能够改变表面润湿性, S_a 相同的表面, 微织构形状、方向均影响表面润湿性, 当槽状微织构表面的槽方向与液滴铺展方向一致时, 润湿效果最优. ISO25178系列三维形貌表征参数中幅度参数(S_{ku} , S_{sk})、空间参数(S_{tr} , S_{al})、混合参数(S_{dq} , S_{dr})与表面润湿性之间具有较强的关联性: S_{ku} , S_{al} , S_{dr} 越大, S_{sk} , S_{tr} , S_{dq} 越小的表面, 固液平衡接触角越小, 表面润湿性越好.

关键词: 润湿性, 激光微织构, 三维形貌参数, 工况条件

PACS: 61.30.Hn, 91.10.Jf

DOI: 10.7498/aps.64.206101

1 引言

润湿性是固体表面的重要特征之一, 直接影响着表面流体的流动和相变等特性^[1], 在镀膜、石油开采、矿物浮选、润滑减摩等技术中扮演着关键性角色^[2-7]. 表面润湿性是工况条件、表面微观结构和材料化学组成共同作用的结果, 工业生产实践表明, 合理设计表面微观结构所带来的经济价值不亚于一种新材料的发现. 关于液体润湿固体表面过程的探究以及寻求固体表面微观结构与其润湿性之间的关联性已成为国内外研究的热点.

在润湿过程的探究上, 王新平等^[8]利用躺滴法连续跟踪测量聚合物的固液接触角随时间的变化, 发现各种聚合物的固液接触角都随时间迅速降低, 最后达到恒定值; 陆兴等^[9]建立了液体浸润多孔材料过程中固液接触角时变规律的润湿动力学模

型, 并通过实验验证了其有效性; 邱丰等^[10]采用分子动力学方法研究了Pb液滴在Ni(100), (110)和(111)晶面的铺展润湿行为, 从铺展动力学描述层面获得了铺展半径的时变规律.

在表面微观结构与其润湿性关联性方面, McHale等^[11,12]在固体表面光刻微圆柱状织构, 指出微织构能够改变接触线移动速度和固液接触角的时间依赖性, 促进亲水表面液滴的铺展, 甚至实现表面疏水、亲水之间的转换. 张静娴等^[13]制备出具有可控比例微纳二级结构的超疏水表面, 证明二级结构能有效增强接触面Cassie状态的稳定性, 减小水滴在表面的运动阻力. 杨迎春等^[14]应用脉冲激光在sol-gel TiO₂薄膜表面刻蚀出微米级沟槽, 发现TiO₂薄膜激光刻蚀区域处于超亲水状态, 刻蚀区域越大的薄膜亲水性越强, 固液接触角越小. Chen等^[15]在表面上进行四角星、八边形、正方形、

* 国家自然科学基金(批准号: 51375132)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120111110026)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liukun@hfut.edu.cn

长方形、直沟槽、弯曲沟槽等形状的微结构,发现弯曲沟槽表现出了最好的润湿性. 程帅等^[16]用数值分析方法在材料表面进行规则微圆柱孔阵列修饰,表明规则形貌的设计可以控制液体的浸润特性及固液表面固液接触角,微孔的深度和分辨率等几何参数是重要控制参数. 潘光等^[17]运用模型分析指出,对于柱形阵列粗糙表面,要得到具有较大表面固液接触角的超疏水表面需要有较小的柱宽度和较大的柱高度. 刘思思等^[18]指出,减小微柱间距、增大方柱宽度或圆柱直径、增大微柱高度、增强固体表面的亲水性将有利于液滴在微柱阵列亲水性粗糙表面上处于稳定的 Cassie 状态. 连峰等^[19]通过激光加工构造规则点阵状纹理和沉积自组装分子膜制备超疏水 Ti6 Al4 V 表面,发现通过改变激光加工表面微结构参数,可以控制表面固液接触角大小,固液接触角随表面二维粗糙度值 R_a 增大而增大. Kubiaka 等^[20]通过试验发现铝合金、钛合金、铜合金、钢、陶瓷、PMMA 等六种亲水材料与液滴的固液接触角随表面二维粗糙度值 R_a 的增大先减小后增大. Nakae 等^[21]采用半球状封闭模型和棒状紧密堆积模型进行研究,指出疏水表面固液接触角随表面二维粗糙度值 R_a 的增大先增大后减小. 陈云富等^[22]采用自仿射分形对粗糙表面形貌进行表征,通过理论模型和数值计算,指出固液接触角随表面二维粗糙度值 R_a 增加而大幅增加,自仿射分形维数影响不大. 景蔚萱等^[23]将表面形貌高度和水平方向的特征参数引入 Wenzel 模型,分析指出粗糙度因子除了与表面二维粗糙度值 R_a 有关外,还受高度分布特性及水平方向参数的影响.

已有的研究表明:通过改变固体表面形貌,可以有效地控制表面润湿性.但目前研究中对固体表面的表征大多停留在对规则表面的简单几何描述层面,涉及的对于描述表面具有普适效果的形貌

参数仅限于常规的表面粗糙度 R_a .随着图像分析、数据处理等相关技术的不断发展,表面形貌评定已发展为对三维表面功能的综合评定,表面二维粗糙度值 R_a 也不能充分地反映表面的润湿性^[23].基于固体表面形貌是一个随机过程,而目前鲜有研究表面形貌随机特性对润湿性的影响的现状,本文对固体表面进行不同形状的微结构后,利用国际最新的 ISO25178 三维形貌表征参数体系^[24]对其形貌随机特性进行表征,结合润湿性试验,探究液体润湿固体表面过程中工况条件、微结构形状及分布方向对表面润湿性的影响,寻求描述表面形貌随机特性的三维参数与表面润湿性的关联性,以期通过构造表面微观结构控制其润湿性提供指导.

2 表面制备与实验方法

2.1 表面制备及形貌表征

本研究选用的激光加工固体基材为高频淬火处理的 45# 钢,硬度为 HRC55—60,原材料经机械加工成圆盘状,端面经 2000# 砂纸磨削后表面二维粗糙度值 R_a 为 0.04 μm . 试样尺寸 $\Phi 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,微结构区域面积 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$.

微结构选择了槽状、矩形、正方形、圆形四种微凹坑形状,其中槽状、矩形微凹坑试件在试验中进行 90° 转位,充当两个表面,据此制造出包括原始表面在内的 7 个表面,依次命名为 $M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, M_6, M_7$.微结构几何参数设计采用了控制表面算术平均偏差 S_a 的方法:通过调整凹坑尺寸和间距,保证试件微结构区域内凹坑面积占有率相同;控制激光加工参数,保证凹坑深度相同.表 1 为按上述思路设计的 S_a 值相同、但结构特性不同的微结构加工控制参数.

表 1 试件激光微结构加工控制参数
Table 1. Control parameters of processing samples.

表面名称	微凹坑尺寸/ μm	行间距 $L_1/\mu\text{m}$ \times 列间距 $L_2/\mu\text{m}$	微凹坑深度 $H/\mu\text{m}$	微凹坑面积占有率 $\eta/\%$
原始表面 M_1	—	—	—	0
沟槽表面 M_2, M_3	83×15000	415	7—8	20
矩形表面 M_4, M_5	107×322	415×415	7—8	20
圆形表面 M_6	$\Phi 210$	415×415	7—8	20
正方形表面 M_7	186×186	415×415	7—8	20

利用 YLP-F10 光纤激光打标机对试件端面进行微织构加工. 通过摸索试验, 确定本研究中激光输出功率为 3.0 W, 打标速度 280 mm/s, 打标次数 5 次. 激光加工完成后, 用 2000# 金相砂纸打磨, 去除微织构周围堆积的废除材料, 此过程需借助 HT-SURF10000 型二维轮廓仪及电子显微镜对表面进行测量和观察, 直到微织构边缘表面和基面在一个平面上. 最后使用丙酮在超声清洗器中对所有试件清洗 20 min.

采用 Talysurf CCI Lite 非接触式三维光学轮廓仪对微织构试件表面形貌进行扫描及测量, 图 1 给出了正方形和圆形微织构表面的三维轮廓图.

结合不同表面测量结果数值区分布和表面形貌与其润湿性关联性的前期探索, 选择了如下 3 类三维参数对表面形貌进行量化表征, 即: 幅度参数——表面偏态 S_{sk} , 表面峰态 S_{ku} ; 空间参数——最快衰减自相关长度 S_{al} , 表面的结构形状比率 S_{tr} ; 混合参数——表面均方根斜率 S_{dq} , 表面展开界面面积比率 S_{dr} . 表 2 为上述三维形貌参数测量结果.

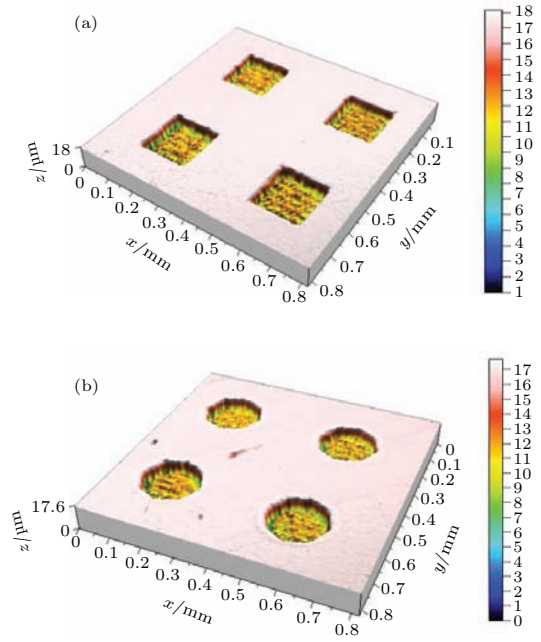


图 1 微织构表面三维轮廓图

Fig. 1. 3D-topography of textured surfaces.

表 2 试件表面 ISO25178 表征参数数值
Table 2. 3D characterization parameters of surfaces.

表面	$S_a/\mu\text{m}$	S_{sk}	S_{ku}	$S_{al}/\mu\text{m}$	S_{tr}	S_{dq}	$S_{dr}/\%$
M_1	0.0412	-1.1345	3.6354	0.0065	0.2480	0.0260	0.0338
M_2, M_3	1.7835	-2.5912	7.6196	0.0970	0.0895	0.2803	4.1823
M_4, M_5	1.7828	-2.4335	7.3835	0.0615	0.1484	0.3097	4.0130
M_6	1.7840	-2.0931	6.9227	0.0372	0.9677	0.3632	2.1936
M_7	1.7833	-2.2625	7.2119	0.0518	0.8955	0.3439	2.4599

由表 2 可见: 微织构表面 S_a 值相同, 其他表征参数却存在着明显差异, 这为进一步探究表面形貌与润湿性的关联性提供了基础.

2.2 实验设备与方法

本研究采用的实验装置为 SL200KS 光学法固液接触角和界面张力仪, 配合表面张力与固液接触角分析系统 CAST3.0 和 DC-0506 低温恒温水槽, 可实现对固液界面接触角的动态测量, 其中 DC-0506 低温恒温水槽可控温度范围为 $-5\text{—}95\text{ }^\circ\text{C}$, 温度误差 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$; 固体表面为 2.1 节所述的 7 个表面; 液体为 32# 汽轮机油, 闪点不低于 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 凝固点不高于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

固液接触角测量选择停滴法; 数值计算选择单圆拟合法, 测试精度 $\pm 0.1^\circ$; 以 2 frame/s 的速度采集固液接触角数据. 实验中, 保证光源投射方向与凹坑阵列方向垂直, 对于 M_2 和 M_4 , 分别使投射方向与槽、矩形长边平行, 对于 M_3 和 M_5 , 分别使投射方向与槽、矩形长边垂直. 完成进样器取液操作, 调整好固体表面、进样器位置和相机焦距, 利用恒温水槽使温度稳定在设定温度后, 用计算机系统对液滴转移分析、图像俘获、固液接触角值计算、图像调整校正及数据导出, 完成一次测量. 重复上述步骤, 取 3 次稳定测量结果 (固液平衡接触角数值偏差 5% 之内) 的平均值作为最终测试结果. 实验温度 $T = 20, 32, 44, 56, 68, 80\text{ }^\circ\text{C}$, 进样液滴体积 $V = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0\text{ }\mu\text{L}$.

3 实验结果与讨论

3.1 固液接触角的时间依赖性

图2和图3分别为不同温度 T 和不同液滴体积 V 下7种固体表面固液接触角 θ 随时间的变化情况.从图中可以看出,在液滴与固体表面接触形成固液初始接触角后,数十秒内固液接触角迅速降低,之后趋于稳定值,定义稳定值为固液平衡接触角 θ_e .

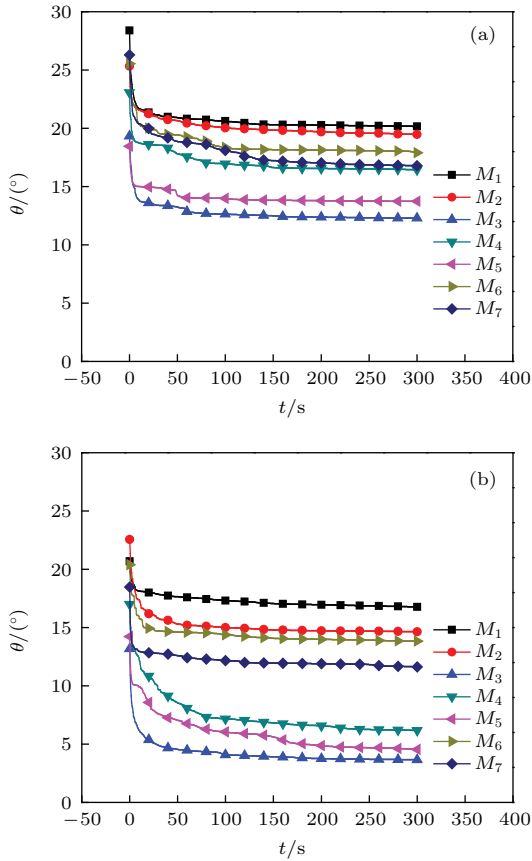


图2 1.5 μL 液滴在不同温度下固液接触角随时间变化 (a) 44 $^{\circ}\text{C}$; (b) 68 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. The trace of the contact angle of different surfaces at different temperature for 1.5 μL droplet: (a) 44 $^{\circ}\text{C}$; (b) 68 $^{\circ}\text{C}$.

固液初始接触角的大小主要取决于固液界面能.固液接触角数值的变化是液滴在固体表面上所受到的驱动力和阻力竞争的结果:固体表面微孔对液滴产生的毛细作用(来源于固液界面张力产生的一个向孔内拖拽液体的压强)、球冠形状的液滴因液体表面张力产生的一个附加向下的压强、液滴自身向下的重力(在液滴体积较小时一般忽略不计,液滴体积越大,该部分作用越大)驱动液滴浸润、铺展,使固液接触角减小;固体表面上的凸起等微观

结构(以钉扎方式)和液体内部分子内聚力阻碍液滴铺展.在固液接触的初始阶段,驱动因素起主导作用,固液接触角迅速下降;随着铺展、渗透和液体的蒸发,球冠形状液滴的曲率不断减小,液滴表面张力产生的向下的附加压强随之不断降低,液滴的重力也逐渐减小,故对液滴铺展起驱动和促进作用的因素逐渐减弱,而阻碍液滴铺展的因素几乎没有发生变化,因此液滴铺展速度逐渐放缓,固液接触角变化速度不断减小,即固液接触角减小得越来越慢.当固液接触角在下降速度逐渐减小为零后,稳定在一个特定的值,即固液平衡接触角.这与文献[9]中的固液接触角时变规律一致,证明了液体浸润多孔材料润湿动力学模型在此的适用性.

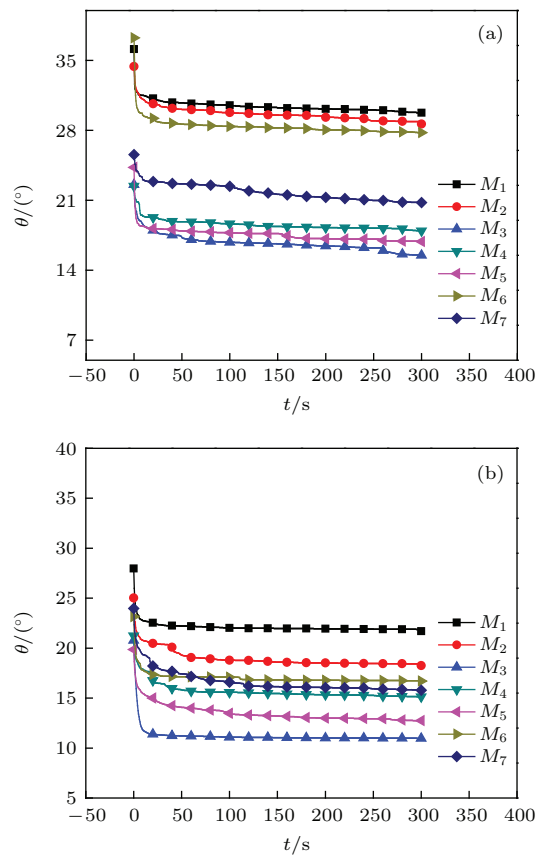


图3 32 $^{\circ}\text{C}$ 下不同体积液滴固液接触角随时间变化 (a) 1.0 μL ; (b) 2.0 μL

Fig. 3. The trace of the contact angle of different surfaces for different droplet volume at 32 $^{\circ}\text{C}$: (a) 1.0 μL ; (b) 2.0 μL .

3.2 温度和液滴体积对固液接触角的影响

3.2.1 温度的影响

通过对固液接触角的时间依赖性进行分析,发现本研究中 $t = 100\text{ s}$ 时,所有工况条件下固液接触

角都达到稳定值, 因此将 $t = 100$ s 时固液接触角测量值作为固液平衡接触角 θ_e .

图 4 为液滴体积 V 固定为 $1.5 \mu\text{L}$ 时, 各表面固液平衡接触角 θ_e 随温度 T 的变化情况.

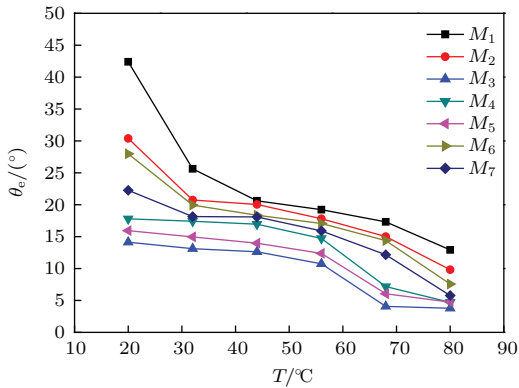


图 4 固液平衡接触角 θ_e -温度 T 的关系

Fig. 4. Equilibrium contact angle θ_e as a function of temperature T .

从图 4 中可以看出, 各表面固液平衡接触角均呈现出随温度升高而减小的趋势. 主要原因有两方

面: 其一, 温度升高时, 分子的平均动能增大, 根据热运动能量分配的麦克斯韦统计分布规律, 液体温度升高时, 具有较大能量、平均分子间距超过平衡位置间距的分子数比率增大, 达到蒸发态能量的分子数增多, 蒸发速度加快, 液滴周围气体密度增大, 气体对液体分子的引力增大; 同时, 液体内部的分子平均振幅也增大, 即将达到蒸发程度的分子数目也增多, 导致液体表面层分子平均密度减小, 平均距离增大, 分子间平均引力占主导的优势被削弱; 基于以上两方面原因, 液体表面张力减小 [25]; 其二, 从表 3 中 BF-03 A 运动黏度测定器测得的 32# 汽轮机油在不同温度下的黏度值可以明显看出, 温度越高, 32# 汽轮机油运动黏度越低; 运动黏度即流体运动过程中由于相互作用所产生的内摩擦力, 由此可知, 温度越高, 液体铺展过程中分子间产生的内摩擦力越小, 因此液滴铺展过程中阻滞作用越弱, 铺展越顺利, 因而固液接触角越小, 表现出的润湿性越好.

表 3 32# 汽轮机油在不同温度下的黏度
Table 3. Viscosity of 32# turbine oil at different temperature.

温度 $T/^\circ\text{C}$	20	32	44	56	68	80
运动黏度/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	63.24861	46.25946	31.42608	20.05208	13.70896	9.63312

3.2.2 液滴体积的影响

温度 T 固定为 32°C 时, 各表面固液平衡接触角 θ_e 随液滴体积 V 的变化情况如图 5 所示. 从图 5 中可以看出, 在液滴体积增大过程中, 各表面的固液平衡接触角呈现出先增大后减小的趋势. 液滴体积较小时, 重力忽略不计, 液滴体积越小, 液体分子在固体表面单位面积上的数目越少, 液体分子间的相互作用越弱, 液滴易受固体分子驱动而铺展, 固液接触角越小; 体积增大时固液接触角增大. 液滴体积增大到一定值之后, 重力作用不能忽略, 向下的重力将驱动液滴向表面的微孔内浸润; 固液接触面积增大后, 固液黏附功也增大, 因此液滴体积越大导致固液接触角越小 [26,27]; 同时, 当液滴的体积越大时, 内部压力也越大, 当固液接触角小于 90° 时, 液滴内部压力的方向是由圆心指向圆周, 该力能够促进液滴由中心向周围铺展, 故液滴的静态铺展半径也越大, 此时液滴的静态铺展半径与固液接触角呈反相关 [28], 因此液滴体积增大, 固液接触角减小. 固液接触角变化的不单调性也可由三相

接触线的附加摩擦力理论来解释, 该力具有静摩擦力的性质 [29]: 在液滴体积较小时, 其内部驱动液滴铺展的力不足以与附加摩擦力抗衡, 体积增大时, 三相接触线不移动, 因而固液接触角增大; 随着液滴体积增大, 内部驱动液滴铺展的力逐渐超过附加摩擦力最大值, 三相接触线开始移动, 固液接触角随液滴体积增大而减小.

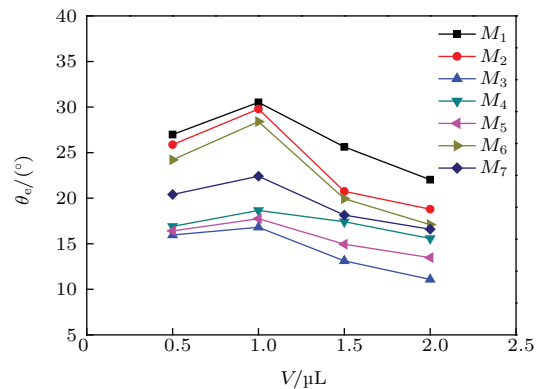


图 5 固液平衡接触角 θ_e -液滴体积 V 的关系

Fig. 5. Contact angle θ_e as a function of droplet volume V .

3.3 表面微观结构对润湿性的影响

3.3.1 微观结构特性的影响

从图2—图5可以看出, 7个表面的固液平衡接触角值呈现出一致的规律: 未织构的原始表面 M_1 固液平衡接触角最大, 润湿性最差; 激光微织构使表面润湿性得到改善, 但不同形状的微织构表面润湿性有明显差异; 槽状与矩形微织构表面的润湿性表现出了方向性.

下面结合几种经典固液界面固液接触角模型探究其内在机理. 假设原始表面 M_1 为理想的光滑、均一、刚性表面, 则固液接触角由 Young 方程得出:

$$\cos \theta_i = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad (1)$$

式中, γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 分别为固/气界面、固/液界面、液/气界面的表面张力. 此时的固液接触角 θ_i 称为材料的本征接触角. 实际表面的表观接触角与本征接触角存在差别. Wenzel^[30] 从表面结构方面把这种差异归结为实际表面的凹凸不平引起固液真实接触面积增大, 固液和固气界面能增加, 并认为液体完全浸润实际表面的凹槽, 提出全湿模型; Cassie^[31] 研究了表面物理化学性质, 认为差异源于表面结构的不均匀性所导致的表面自由能的不同, 指出液滴在粗糙表面上的接触是一种固/液、固/气接触同时存在的复合接触, 认为粗糙表面凹坑被截留气体占据, 液滴不能进入其中, 提出全不湿模型. 二者由此分别提出了表观接触角 θ 和本征接触角 θ_i 的关系:

$$\cos \theta = r \cos \theta_i, \quad (2)$$

$$\cos \theta = f_s (\cos \theta_i + 1) - 1, \quad (3)$$

(2) 式中 $r =$ 固液真实接触面积/固液表观接触面积, 称 Wenzel 粗糙度率, $r > 1$; (3) 式中, f_s 为粗糙表面上固体所占的面积百分比, $f_s = 1 - \eta < 1$ (η 为表1中凹坑面积占有率).

鉴于实际粗糙表面凹坑中既有浸润的液体, 又有截留的气体, 即处于 Wenzel 状态和 Cassie 状态的中间状态, 浸润深度小于凹坑深度, 程帅等^[16] 综合考虑固体表面结构及其物理化学性质的影响, 提出了介于两种模型的中间状态、圆形凹坑微织构表面的表观接触角 θ 和本征接触角 θ_i 的关系:

$$\cos \theta = \left(f_s + \frac{\pi ax}{(a+b)^2} \right) \cos \theta_i + f_s - 1, \quad (4)$$

式中, a 为圆形凹坑直径, b 为相邻圆间距 (不包含直径), x 为浸润深度 ($x < h$).

本文将 (4) 式加以推广, 得到针对规则微织构固体表面表观接触角 θ 和本征接触角 θ_i 的通用关系式:

$$\cos \theta = \left(f_s + \frac{Cx}{S} \right) \cos \theta_i + f_s - 1, \quad (5)$$

式中, S 为一个面积单元总面积, C 为一个面积单元内凹坑周长和.

针对表面 $M_2, M_3, M_4, M_5, M_6, M_7$, 本征接触角 θ_i 保持不变, 即 M_1 表面的固液表观接触角; 所有凹坑深度相同, 凹坑面积占有率相同, 毛细力相同, 可认为浸润深度相同.

结合表1, 令 $L = L_1 = L_2$, 则有:

$$S_2 = S_i = L^2, \quad f_2 = f_i = 0.8,$$

$$x_2 = x_i \quad (i = 3, 4, \dots, 7),$$

$$C_2 = C_3 = 2L, \quad C_4 = C_5 = 2(a+b);$$

$$C_6 = \pi d, \quad C_7 = m^2,$$

式中, a, b 为矩形边长 ($a > b$), m 为正方形边长, d 为圆形直径.

将表1具体数值代入 (5) 式, 则

$$C_4 = C_5 > C_2 = C_3 > C_7 > C_6.$$

由于 $0^\circ < \theta, \theta_i < 90^\circ$, 故 θ 与 C 成正相关, 理论上,

$$\theta_4 = \theta_5 < \theta_2 = \theta_3 < \theta_7 < \theta_6 < \theta_1,$$

而实验结果显示

$$\theta_3 < \theta_5 < \theta_4 < \theta_7 < \theta_6 < \theta_2 < \theta_1.$$

实验数据与理论推导基本符合: 激光微织构固体表面的润湿性均优于原始表面; 单个凹坑面积和凹坑面积占有率相同的微织构表面, 其润湿性按优劣顺序依次为: 矩形凹坑表面、正方形凹坑表面、圆形凹坑表面.

沟槽状微织构表面表现出了特殊性; 同时, 沟槽状和矩形微织构表面液滴铺展方向的不同导致了固液接触角差异. 以上现象可以用三相接触线理论来解释: 液滴铺展方向与凹槽平行的 M_3 表面, 三相接触线的连续性明显优于其他微织构表面, 液滴在固体表面的浸润没有能量势垒, 因而在前进过程中具有较低的能量障碍, 固液接触角较小^[32-34]; M_2 表面的情形则与之刚好相反. 此理论同样适用于矩形微织构的 M_4, M_5 表面. 除了粗糙度引起的固液接触面积变化外, 激光微织构过程中, 激光束

照射在金属表面上,一部分从固体表面反射,另一部分透入其内部并转换为热能,造成加工后固体表面能增大,从而使固体表面本征接触角 θ_i 减小,这是除表面微观结构外,影响固体表面润湿性的材料化学组成层面的因素.

3.3.2 三维表征参数与润湿性的关系

前述结果表明, S_a 相同的表面, 表面形貌可能完全不同, 其润湿性也有显著差异; 工程应用中的固体表面通常是不规则的, 且表面形貌本身是一个随机过程. 鉴于 ISO25178 三维参数体系在描述表面的随机特征上的优越性, 本文结合测量结果探讨 ISO25178 三维参数体系中的部分参数与固体表面润湿性之间的关联性. 选取各表面固液平衡接触角 θ_e 表征表面润湿性, 对于槽状和矩形微凹坑表面, 选取润湿性较好的 M_3 , M_5 表面固液平衡接触角作为研究对象.

图 6 和图 7 显示 S_{sk} 越小、 S_{ku} 值越大的固体表面, 液滴铺展后获得的固液平衡接触角越小, 其润湿性越好. S_{sk} 用于表征表面高度关于基准面的对称程度, 0 偏态表示表面高度呈均匀分布, 正偏态和负偏态分别表示表面凸起多凹坑少和凹坑多凸起少, 本研究中 S_{sk} 值均为负值, 说明表面呈负偏态, 并且 S_{sk} 越小则凹坑占的优势越明显; S_{ku} 表征表面高度轮廓分布概率的锐利度, 其值越大说明凸起越高或者凹坑越深. 固液平衡接触角的上述变化规律说明固体表面存在的深坑有利于提高其润湿性, 原因在于: 固体表面凹坑的毛细作用促进液体浸润和铺展, 而凸起会阻碍液滴前进, 凹坑相对于凸起的主导性越强, 越有利于液体润湿固体表面; 参照文献 [16] 的结论, 表面存在的凹坑深度越深, 液滴浸润深度也越深, 根据 (5) 式, 固液接触角越小.

图 8 和图 9 说明: S_{al} 越大、 S_{tr} 越小的固体表面, 固液平衡接触角 θ_e 越小, 对应润湿性越好. S_{al} 是一个考虑粗糙度中长波波长的存在、用长度尺度描述随机轮廓特征的参数, S_{al} 数值较大, 说明表面主要由长波 (或低频) 成分决定; S_{tr} 是表征表面是否有主导纹理特征存在的参数, 其数值介于 0 和 1 之间, 其值越小, 越接近于 0, 说明表面各向异性特征越明显. 因此, S_{al} 越大、 S_{tr} 越小的表面, 存在波长较长的主导性纹理的特征越明显. 上述固液接触角规律的出现可以分别从宏观和微观角度给出合理推断: 宏观看来, 主导性纹理为液滴的铺展提供

了导向作用, 而表面润湿性对比过程中, 对于矩形和沟槽状激光微结构表面, 固液接触角的测量选择的正是液滴铺展方向和矩形长边或沟槽平行的方向; 微观角度而言, 主导性纹理的存在使得液滴铺展过程中三相接触线连续性好, 能量势垒低, 液滴铺展阻力较小, 因此固液接触角小.

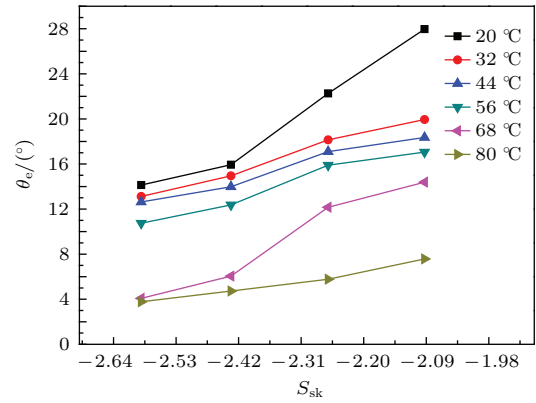


图 6 固液平衡接触角 θ_e - S_{sk} 的关系

Fig. 6. Relationship between θ_e and S_{sk} .

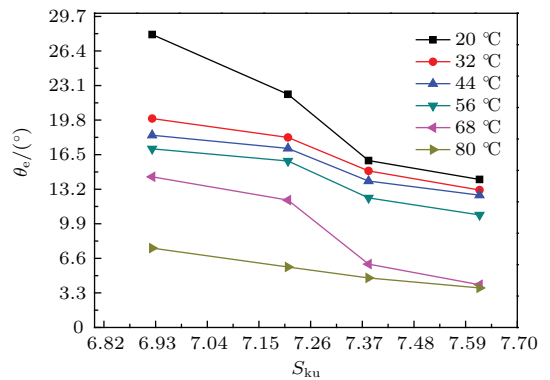


图 7 固液平衡接触角 θ_e - S_{ku} 的关系

Fig. 7. Relationship between θ_e and S_{ku} .

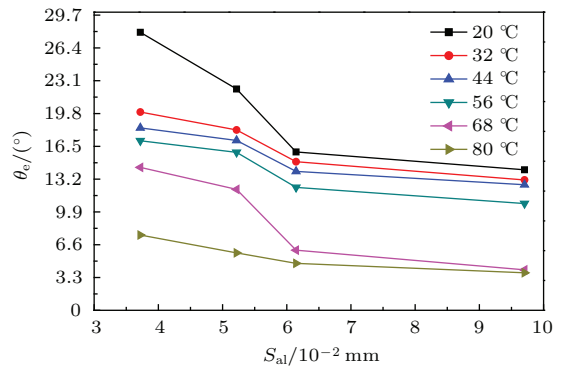


图 8 固液平衡接触角 θ_e - S_{al} 的关系

Fig. 8. Relationship between θ_e and S_{al} .

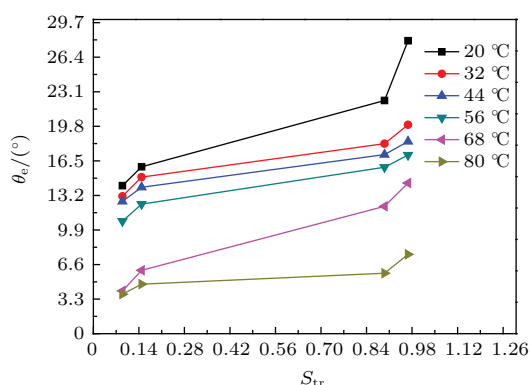


图9 固液平衡接触角 θ_e - S_{tr} 的关系

Fig. 9. Relationship between θ_e and S_{tr} .

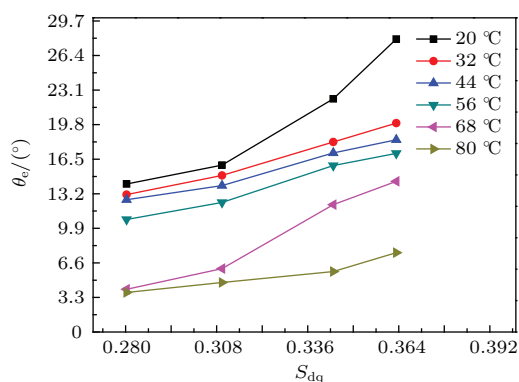


图10 (网刊彩色) 固液平衡接触角 θ_e - S_{dq} 的关系

Fig. 10. (color online) Relationship between θ_e and S_{dq} .

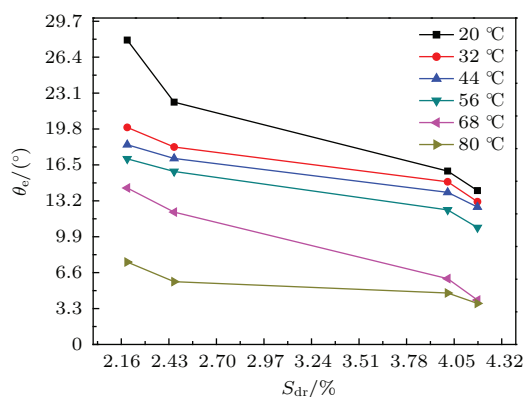


图11 (网刊彩色) 固液平衡接触角 θ_e - S_{dr} 的关系

Fig. 11. (color online) Relationship between θ_e and S_{dr} .

从图10和图11中可见: S_{dq} 数值越小、 S_{dr} 数值越大的表面, 固液平衡接触角越小, 固液润湿性越好. 表面斜率的均方根值 S_{dq} 数值越小, 说明表面上尖锐的微结构越少, 并且尖锐程度也越低, 而固体表面上尖锐的微结构是以钉扎方式阻碍液滴在固体表面铺展的主要因素之一, 因此 S_{dq} 数值越小的固体表面对液滴铺展阻碍作用越弱, 液滴的铺展越顺畅, 达到平衡状态时固液接触角越小. 而 S_{dr}

越大, 说明表面纹理越是错综复杂, 则单位表观接触面积的固液实际接触面积越大, 对应(5)式中的Wenzel粗糙度率 r 数值越大, 因此固液平衡接触角越小.

4 结 论

本文探究了温度、液滴体积、表面微观结构特征等因素对固体表面润湿性的影响, 建立了固体表面润湿性与其形貌表征参数之间的量化关系. 在固液本征接触角为锐角的前提下, 得出如下结论:

1) 随着润湿过程的进行, 表征固体表面润湿性的固液接触角总是呈现出先迅速减小、之后逐渐趋于稳定的固液平衡接触角的趋势;

2) 温度和液滴体积对固液界面润湿性有较大影响, 固液平衡接触角随温度的升高而减小, 随液滴体积的增大先增大后减小;

3) 合理地对固体表面进行微织构能够有效地改善其润湿性, 微织构的形状、方向性均会对润湿性产生影响, 在本研究中, 当沟槽状微织构表面的沟槽方向与液滴铺展方向一致时, 表现出了最优的润湿效果;

4) 固体表面三维形貌参数与其润湿性之间有很强的关联性, S_{ku} , S_{al} , S_{dr} 越大, S_{sk} , S_{tr} , S_{dq} 越小的表面其润湿性越好, 在通过表面微织构进行表面润湿性设计时, 要综合考虑各参数之间的协调.

参考文献

- [1] Cottin-Bizonne C, Barrat J L, Bocquet L, Charlaix E 2003 *Nat. Mater.* **2** 237
- [2] Borruto A, Crivellone G, Marani F 1998 *Wear* **222** 57
- [3] Wang X, Zhang X J, Meng Y G, Wen S Z 2008 *J. Tsinghua Univ. (Sci. Tech.)* **48** 1302 (in Chinese) [王馨, 张向军, 孟永钢, 温诗铸 2008 清华大学学报 (自然科学版) **48** 1302]
- [4] Yang S Y, Guo F, Ma C, Wang H F 2010 *Tribology* **30** 203 (in Chinese) [杨淑燕, 郭峰, 马冲, 王海峰 2010 摩擦学学报 **30** 203]
- [5] Lian F, Zhang H C, Chang Y L 2013 *Func. Mater.* **44** 3154 (in Chinese) [连峰, 张会臣, 常允乐 2013 功能材料 **44** 3154]
- [6] Hu H B, Bao L Y, Huang S H 2013 *Acta Mech. Sin.* **45** 507 (in Chinese) [胡海豹, 鲍路瑶, 黄苏和 2013 力学学报 **45** 507]
- [7] Yan C P, Wang L, Wang Q D, Xu H, Hao X Q, Guo F L 2014 *Tribology* **34** 297 (in Chinese) [严诚平, 王莉, 王权岱, 徐华, 郝秀清, 郭方亮 2014 摩擦学学报 **34** 297]

- [8] Wang X P, Chen Z F, Shen Q 2005 *Sci. China Ser B* **35** 64 (in Chinese) [王兴平, 陈志方, 沈荃 2005 中国科学 B 辑 **35** 64]
- [9] Lu X, Zhang S B, Li Z Q, Wang Q 2013 *J. Dalian Jiaotong Univ.* **34** 75 (in Chinese) [陆兴, 张姝斌, 李志强, 王琪 2013 大连交通大学学报 **34** 75]
- [10] Qiu F, Wang M, Zhou H G, Zheng X, Lin X, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 120203 (in Chinese) [邱丰, 王猛, 周化光, 郑璇, 林鑫, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 120203]
- [11] McHale G, Shirtcliffe N J, Aqil S, Perry C C, Newton M I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 036102
- [12] McHale G, Newton M I, Shirtcliffe N J 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 464122
- [13] Zhang J X, Yao Z H, Hao P F, Fu C S, Nan D, Wei J Q 2014 *Appl. Math. Mech.* **35** 322 (in Chinese) [张静娴, 姚朝晖, 郝鹏飞, 傅承诵, 南豆, 韦进全 2014 应用数学和力学 **35** 322]
- [14] Yang Y C, Guan Z S, Feng W H, Ye Z Y, Si Z X, Song Y L 2002 *Acta Chim. Sin.* **60** 1773 (in Chinese) [杨迎春, 管自生, 冯文辉, 叶自义, 司宗兴, 宋延林, 江雷 2002 化学学报 **60** 1773]
- [15] Chen Y K, Melvin L S, Rodriguez S, Bell D, Weislogel M M 2009 *Microelectron Eng.* **86** 1317
- [16] Cheng S, Dong Y K, Zhang X J 2007 *Mech. Sci. Tech. Aerospace Eng.* **26** 822 (in Chinese) [程帅, 董云开, 张向军 2007 机械科学与技术 **26** 822]
- [17] Pan G, Huang Q G, Hu H B, Liu Z Y 2010 *Polymer Mater. Sci. Eng.* **26** 163 (in Chinese) [潘光, 黄桥高, 胡海豹, 刘占一 2010 高分子材料科学与工程 **26** 163]
- [18] Liu S S, Zhang C H, He J G, Zhou J, Yin H Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 206201 (in Chinese) [刘思思, 张朝辉, 何建国, 周杰, 尹恒洋 2013 物理学报 **62** 206201]
- [19] Lian F, Zhang H C, Pang L Y, Li J 2011 *Nanotech. Preci. Eng.* **9** 6 (in Chinese) [连峰, 张会臣, 庞连云, 李杰 2011 纳米技术与精密工程 **9** 6]
- [20] Kubiaka K J, Wilsona M C T, Mathiab T G, Carvalc P 2011 *Wear* **271** 523
- [21] Nakae H, Inup R, Hirata Y, Saito H 1998 *Acta Mater.* **46** 2313
- [22] Chen Y F, Chen Y P, Zhang C B, Shi M H 2011 *J. Eng. Therm. Phy.* **32** 1188 (in Chinese) [陈云富, 陈永平, 张程宾, 施明恒 2011 工程热物理学报 **32** 1188]
- [23] Jing W X, Wang B, Niu L L, Qi H, Jiang Z D, Chen L J, Zhou F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 218102 (in Chinese) [景蔚萱, 王兵, 牛玲玲, 齐含, 蒋庄德, 陈路加, 周帆 2013 物理学报 **62** 218102]
- [24] Geometrical Product Specification(GPS) 2006 *ISO/TS CD* 25178-2
- [25] Tan X W 2007 *J. Southwest China Normal Univ. (Sci. Tech.)* **32** 115 (in Chinese) [谭兴文 2007 西南师范大学学报 (自然科学版) **32** 115]
- [26] Good R J, Koo M N 1979 *Colloid Int. Sci.* **71** 283
- [27] Gaydos J, Neumann A W 1987 *Colloid Int. Sci.* **120** 76
- [28] Chen S, Tao Y, Shen S Q, Li D W 2014 *Acta Mech. Sin.* **46** 329 (in Chinese) [陈石, 陶英, 沈胜强, 李德伟 2014 力学学报 **46** 329]
- [29] Wang X D, Peng X F, Li D Z 2003 *Sci. China Ser E* **33** 625 (in Chinese) [王晓东, 彭晓峰, 李笃中 2003 中国科学 E 辑 **33** 625]
- [30] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988
- [31] Cassie A B D 1948 *Discuss. Faraday Soc.* **44** 11
- [32] Morita M, Koga T, Otsuka H, Takahara A 2005 *Langmuir* **21** 911
- [33] Robert D, Neumann, Wilhelm A 2012 *Coll. Surf. A Physicochemical and Eng. Aspects* **399** 41
- [34] Chen Y, He B, Lee J, Patankar N A 2005 *Colloid Interface Sci.* **281** 458

Wettability of surfaces with different surface microstructures textured by laser*

Xiong Qi-Yu¹⁾ Dong Lei¹⁾²⁾ Jiao Yun-Long¹⁾ Liu Xiao-Jun¹⁾ Liu Kun^{1)†}

1) (Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

2) (School of Mechanical and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

(Received 23 December 2014; revised manuscript received 10 June 2015)

Abstract

In order to study the effects of working conditions and solid surface topography on the wettability of material, a series of No. 45 steel specimens with the same surface arithmetic average height S_a and different surface microstructures is designed and manufactured by laser surface texturing. All the surfaces are measured by a non-contact three-dimensional (3D) optical profiler Talysulf CCI Lite and characterized by the ISO25178. A series of wetting experiments is carried out with the No. 32 turbine oil on an optical contact angle and surface tension meter SL200 KS. The effects of temperature, droplet volume and surface structure on the wettability are analyzed. Meanwhile, quantitative research of the relationship between the random characteristics of topography and wettability of the solid surface is conducted with parameters obtained from the ISO25178. Based on the fact that the contact angle is an acute angle, the results show that the contact angle of the droplet on the solid surface decreases rapidly to a stable value in the wetting process. The stable value decreases with the increase of the temperature, while it first increases and then decreases with the increase of the droplet volume. The surface wettability can be affected by the laser micro-texturing. Surfaces with similar values of S_a show different wettabilities for different micro-textures with different shapes and directions. Textured surfaces with grooves along the spreading direction of the droplet perform the best wettability in our research. Results also predicate that the wettability of surface is greatly influenced by the amplitude parameters (S_{ku} , S_{sk}), spatial parameters (S_{tr} , S_{al}), hybrid parameters (S_{dq} , S_{dr}), and feature parameters (S_{da} , S_{dv}), which are all obtained from the ISO25178. The wettability of hydrophilic surface becomes better with increasing S_{ku} , S_{al} , and S_{dr} and reducing S_{sk} , S_{tr} , and S_{dq} .

Keywords: wettability, laser micro-texturing, three dimensional topography parameters, working conditions

PACS: 61.30.Hn, 91.10.Jf

DOI: 10.7498/aps.64.206101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51375132) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 201201111110026).

† Corresponding author. E-mail: liukun@hfut.edu.cn