# 疏水/超疏水 Ti 合金表面液滴的运动特性

## 李小磊,张磊,马晓雯,张会臣

(大连海事大学, 辽宁 大连 116026)

摘 要:采用激光加工技术在 Ti6Al4V 合金表面构建点阵微结构,利用自组装分子膜技术在微结构表面沉积低表面能物质,制备疏水/超疏水表面。采用自制测试系统测试液滴在试样表面的静态接触角和滚动角,用高速摄像机拍摄液滴滴落到试样表面的运动过程。结果表明,经激光加工和低表面能修饰可构建 Ti6Al4V 疏水/超疏水表面,其最大接触角为 151.4°,表面静态接触角随点阵间隔的增大而减小;液滴静态接触角与液滴滴落高度相关,同一表面上的液滴静态接触角由最后一次滴落高度决定。液滴滴落到水平试样表面的铺展系数由试样表面粗糙度和静态接触角决定,表面粗糙 度和静态接触角越大,液滴铺展系数越小。当滴落高度从 0 mm 增大到 20 mm 时,铺展系数的增大幅度约为 50%。 关键词: 钛合金;表面形貌;静态接触角;滚动角;液滴运动

中图法分类号: TG146.2<sup>+</sup>3 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2016)06-1455-06

钛合金具有质量轻、强度大、抗阻尼、无磁性、 生物相容性好等优异特性,作为新型结构材料,在飞 机发动机构件、潜艇耐压壳体、生物体硬组织替代等 领域具有广泛应用<sup>[1-3]</sup>,被认为是 21 世纪最富于开发 和应用潜力的"绿色材料"之一<sup>[4]</sup>。然而,钛的化学亲 和性大,呈亲水性,易与表面产生粘附现象,极大的 限制了钛合金的使用,因此,对钛合金表面进行改性 处理备受关注。

对钛合金表面进行疏水化处理,能有效降低表面 自由能,使表面呈疏水/超疏水性,从而具有自清洁、 抗附着、降低阻力等特定功能。如在生物医学领域具 有疏水性能的钛合金植入到与血液接触的环境中不仅 可以满足生物相容性,而且能够避免血小板粘附<sup>[5]</sup>; 在微流体系统中,具有超疏水表面的微通道可显著降 低流动阻力<sup>[6]</sup>。目前,获得超疏水表面的途径主要包 括两种:一种是在疏水材料表面构建微/纳米粗糙结 构;另一种是先制备粗糙表面结构,然后在粗糙表面 上修饰低表面能物质<sup>[7]</sup>。

Jiang 等<sup>[8]</sup>利用微弧氧化的方法在钛合金表面构筑 微结构,然后进行氟硅烷低表面能物质修饰,得到了 接触角为 153.39 的超疏水表面; Ma 等<sup>[9]</sup>利用掺氟离 子轰击钛合金表面的方法使表面从亲水转变为疏水, 表面接触角最高可达 156.3 °; Gao 等<sup>[10]</sup>利用阳极氧化 的方法增加钛合金表面的粗糙度,然后利用氟硅烷对 表面进行修饰,得到了接触角为 158.5 °的超疏水表面。 目前已有很多方法可以对钛合金表面进行改性处 理,但现有研究大多集中在研究液滴在表面的静态接 触角,即表面的润湿特性,而关于液滴在表面的运动 特性研究还鲜见报道。液滴的运动特性与水资源净化、 药物控制、微流体系统等实际应用密切相关,因此, 有必要对液滴在改性处理钛合金表面的运动特性开展 研究。

本实验采用激光加工技术在 Ti6Al4V 合金表面构 筑不同间距的点阵微结构,采用自组装技术在表面沉 积硅烷,制备疏水/超疏水表面。利用自行搭建的测试 系统测试液滴在试样表面的静态接触角和滚动角,借 助高速摄像系统研究液滴的运动特性,揭示液滴运动 特性与钛合金表面特性之间的关系。

### 1 实 验

#### 1.1 疏水/超疏水表面制备

在厚度为2 mm的 Ti6Al4V 基底上加工微结构, 试样大小为20 mm×20 mm。依次使用 600#、1000#和 1500#砂纸进行粗磨和精磨,然后将其依次放入丙酮、 乙醇和蒸馏水中超声清洗2 min,取出后用 N<sub>2</sub>吹干。

采用 HGL-LSY50F 激光打标机对试样表面进行微 结构加工的工艺参数为:激光波长 1064 nm,最大激 光输出功率 50 W,激光频率 3.14 kHz,加工时分别设 置激光电流密度 *I* 为 14.5 和 16.0 A,点阵微结构的间 距为 50, 100, 150, 200 和 250 μm。

**基金项目:**国家自然科学基金(51335005,51275064,50975036)

收稿日期: 2015-07-13

作者简介: 李小磊, 男, 1988 年生, 博士生, 大连海事大学交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026, 电话: 0411-84723319, E-mail: lixiaolei88@dlmu.edu.cn

将具有微结构的钛合金试样紫外照射 60 min, 进行表面羟基化处理。在试样表面分别自组装 FOTS分子(1H,1H,2H,2H-全氟辛烷基三氯硅烷) 和 OTS分子(三氯十八硅烷)。沉积 FOTS时,以 20 mL 异辛烷为溶剂,用微量注射器滴入 0.3 mL 的 FOTS;沉积 OTS时,以 20 mL 甲苯为溶剂,滴 入 0.3 mL 的 OTS。沉积时间均为 1 h,反应完成后, 取出试样再次清洗吹干,然后放置于 90 ℃保温箱 中保温 30 min。

#### 1.2 液滴的运动特性测试

搭建图 1 所示的试验系统,利用精密液体注射泵 向内径为 0.20 mm,外径为 0.45 mm 的针头注射蒸馏 水,液滴在针头处形成并滴落到试样表面。液滴即将 脱离针头时,其距离试样表面的高度为 h。为了保证 接触角测量的准确性,试验中所有液滴均采取自然滴 落法,即连续增加液体量,让液滴在重力作用下自动 脱离针头,实际测得液滴体积为 8 μL。液滴脱离针头 后,初始直径为 d<sub>0</sub>,液滴滴落至试样表面后发生铺展, 最大铺展长度为 L<sub>max</sub>,如图 2 所示。

试样水平放置,即 β=0,h 分别设置为 0~20 mm, 间隔为 5 mm。利用高速摄像机记录液滴滴落到试样表 面的动态过程,直至液滴处于稳定状态,相机拍摄帧



图 1 实验系统 Fig.1 Experimental system



图 2 液滴滴落参数 Fig.2 Parameters of drop dripping

频为 1000 fps,将拍摄得到的图片导入德国 KRUSS 公司 Easy-Drop 型接触角测量仪的配套软件中进行接触 角计算。*h*=0,*β*=0 时,让液滴滴落到试样表面,然后 利用电机控制试样表面旋转,测出液滴在各试样表面 滚动角 *α*。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 试样的表面形貌

采用 LEXT OLS4000 3D 激光共聚焦显微镜对试 样表面形貌进行测量,图 3 为激光加工电流 *I*=14.5 A 时不同点阵间隔的表面的三维形貌。

由图 3 可知,激光的光斑直径大约为 150 μm。当 点阵间隔 *p*<150 μm 时,相邻点坑之间发生了部分重 合,其表面堆积物较多;当 *p*>150 μm 时,点坑四周 有堆积物存在,其表面相对光整。整体而言,表面点 阵排列规整、有序,具有良好的周期性。

利用 LEXT 的配套软件可得各表面的粗糙度值如 表 1 所示。可以看出,随着点阵间隔 p 的增大, R<sub>a</sub>值 减小。当激光加工间距较小时会使熔化的材料互相堆 砌并凝固,从而使试样表面的凸起进一步增高,因此 造成间距较小时表面粗糙度增大的现象<sup>[4]</sup>。另外,与 *I*=16.0 A 相比,*I*=14.5 A 时加工得到的表面的粗糙度 较大,这是因为激光加工电流增大,激光加工的点坑 较深,残留在点坑中的激光熔融物质增多的缘故,但 两者粗糙度差随着点阵间隔 p 的增大逐渐减小。



图 3 不同点阵间隔试样表面的三维形貌

Fig.3 3D topography with different dotted matrix spacing: (a)  $p=50 \mu$ m, (b)  $p=150 \mu$ m, and (c)  $p=250 \mu$ m

表 1 试样表面粗糙度 **R**a

Table 1	Surface roughness	of specimens (µm)
---------	-------------------	-------------------

P/µm	50	100	150	200	250
14.5 A	3.236	2.305	1.668	1.172	0.972
16.0 A	2.843	2.143	1.454	1.112	0.920

#### 2.2 试样的静态接触角

试样抛光后的接触角为 56.8°, 属亲水表面。为叙述方便,将试样分成 4 组,其中: A、B 组激光加工 电流分别为 14.5 和 16.0 A,用 OTS 修饰; C、D 组激 光加工电流分别为 14.5 和 16.0 A,用 FOTS 修饰。A 组中 *p*=150 μm 的表面用 A-150 表示,其余试样以此 类推。

#### 2.2.1 表面微结构对静态接触角的影响

当 h=0 时,以C 组表面为例,液滴的图像如图 4 所示。可见随着点阵间隔 p 的增大,液滴与试样表面 的接触面积增大,接触角减小。测得各表面的静态接 触角(static contact angle, SCA)大小如表 2 所示。 可见经激光加工和低表面能修饰可得到疏水/超疏水 Ti6Al4V 表面。随着点阵间隔 p 的增大,接触角减小。 这是由于当激光加工间距增大时,试样表面形成的周 期性排列的凸起间距增大,液滴容易进入凹槽,使接 触角减小。

由表 2 还可以看出, 经 FOTS 修饰的表面的接触 角要大于经 OTS 修饰的表面。其原因为: FOTS 的分 子链较长, 经其修饰后试样表面能较低, 因此接触角 较大。

本课题组在前期工作<sup>[11]</sup>中已确定了适合经激光 加工和低表面能处理的钛合金表面的接触角计算模型 为 Cassie 模型,如公式(1)所示。

$$\cos\theta_{c} = -1 + f_{s}(1 + \cos\theta_{c}) \tag{1}$$

其中, θ<sub>e</sub>为经低表面能修饰后的光滑材料表面接触角, f<sub>s</sub>为液滴与固体的接触界面占复合界面的面积分数。 当表面粗糙度增大时,液滴与基底之间更容易形成气 垫,必然导致  $f_s$  增大,由公式(1)可知,当 $f_s$  增大时, 表面接触角增大。另外,分别经 FOTS 和 OTS 修饰的 光滑钛合金表面接触角  $\theta_e$ 分别为 116.9°和 111.8°, 同样由公式(1)可知,经 FOTS 修饰的表面的接触角要 大于经 OTS 修饰的表面。

#### 2.2.2 滴落高度对静态接触角的影响

当液滴从不同高度 h 滴落至同一试样表面时,测 得表面静态接触角 SCA 并不相同,二者具体关系如图 5 所示。由图可知,当 0<h≤15 mm 时,液滴在各试样 表面静止后的接触角 SCA 随液滴滴落高度 h 的增加而 减小,而当 h 继续增大到 20 mm 时,多数表面的 SCA 增大。

液滴在 h=0, 10, 20 mm 条件下滴落到 A-150 表 面后的运动过程如图 6 所示。图 6a 第 2 幅图为液滴横 向延伸最大时刻对应的液滴形状, 第 3 幅图为液滴纵 向延伸最大时刻的液滴形状, 最后 1 幅图中液滴处于 稳定状态。



图 4 液滴形状

Fig.4 Shape of drops: (a) p=50 μm, (b) p=100 μm, (c) p=150 μm,
(d) p=200 μm, and (e) p=250 μm

表 2 试样表面静态接触角 SCA

	Table 2	Static contact angle/( )			
P∕µm	50	100	150	200	250
Group A	140.1	136.3	127.3	119.1	114.5
Group B	142.5	138.9	128.0	119.7	115.2
Group C	151.4	149.2	142.1	132.7	128.4
Group D	150.0	147.0	133.0	124.7	123.3



图 5 液滴滴落高度对静态接触角的影响

Fig.5 Effect of dripping height on SCA: (a) group A, (b) group B, (c) group C, and (d) group D



图 6 液滴在 A-150 表面上的运动过程

Fig.6 Moving process of drop on surface A-150: (a) h=0 mm, (b) h=10 mm, and (c) h=20 mm

图 6a 中, t=0 时刻,液滴滴落高度为零,此时液 滴处于与针头分离的临界时刻,虽然液滴已与试样表 面发生接触,但其重心(点A)仍高于其稳定后(t=t<sub>stable</sub>) 的重心位置(点B),在重力作用下,液滴发生形变, 横向延伸成圆鼓形(t=21 ms 时),然后在液体表面张 力和试样表面支撑力的作用下发生横向收缩,在 t=30 ms 时,液滴顶部到达最高点,紧接着液滴再次向下运 动,以此往复,液滴作有阻尼的振荡运动,其振荡强 度逐渐减小。当 h=10 和 20 mm 时,其滴落过程与图 6a 中的相似,但随着液滴滴落高度的增加,液滴滴落 到试样表面时的撞击速度增大,液滴滴落后的形变程 度加剧,液滴与试样表面的接触面积增大(对比图 6a, 6b, 6c),液滴最终与表面的静态接触角减小。

与滴落到 A-150 表面的过程不同,液滴滴落到 C-150 表面上时会发生弹起,其运动过程如图 7 所示。 随着液滴滴落高度的增加,液滴滴落后的形变程度加 剧。但由于液滴会发生再次弹起,所以液滴的接触角 SCA 大小并不再单纯由初始滴落高度 h 决定,其大小 应由最后一次弹起高度决定。最后一次弹起高度可以 决定液滴再次滴落时的滴落高度,从而决定液滴撞击 试样表面的速度和液滴在试样表面的铺展程度,液滴 铺展面积越大会导致液滴变形过程中所需克服的粘附 功越大<sup>[12,13]</sup>。值得一提的是,在图 7c 中,液滴弹起后, 在 C 位置处大液滴横向铺展后残留的液体自发聚并形 成了一个小液滴,说明大液滴的体积有所减少,但可 以看出液滴减小的体积很小,并不足以引起接触角增 大<sup>[14]</sup>。

可见,接触角随高度的变化规律应为:随着液滴 滴落高度的增大,接触角减小,但若液滴滴落后再次 弹起,其接触角会增大。

#### 2.3 试样的滚动角

通常情况下,用静态接触角表征表面的润湿性, 但涉及到疏水表面上流体流动或液滴运动的动态过程 时,滚动角则为不可忽视的因素<sup>[15-17]</sup>。

利用图1的实验系统,测得各试样表面的滚动角

α。液滴在经 OTS 修饰的表面上(A、B 2 组表面)未发





Fig.7 Moving process of drop on surface C-150: (a) h=0 mm,(b) h=10 mm, and (c) h=20 mm

生滚动。液滴在 C、D 2 组中点阵间隔  $p \le 150$  μm 的 6 个表面上发生了滚动,其滚动角如表 3 所示。滚动角 α 随点阵间隔 p 的增大而增大,随激光加工电流 I 的 增大而增大。

随着点阵间隔 p 的增大,试样的表面粗糙度 R<sub>a</sub> 减小,说明液滴滴落到试样表面后,固液接触面积会 增大,而固液接触面积的增大必然会导致试样表面对 液滴的粘附作用增强,所以液滴发生滚动时,试样表 面需要倾斜的角度增大,即滚动角 a 增大。同样,激 光加工电流 I 由 14.5 A 增大到 16.0 A 时,试样的表面 粗糙度减小,因此 a 增大。另外,液滴在经 OTS 修饰 的试样表面上均未发生滚动,这是因为: OTS 的分子 链较短,经其修饰后,试样的表面能较大,即单位面 积内试样表面对液滴的作用力越大,液滴不易滚动。

表 3 试样的滚动角

	Table 3	Roll angles of specimens, $\alpha/(2)$		
P/µm		50	100	150

Group C	0.7	5.6	28.1
Group D	0.9	33.6	79.1

## 2.4 液滴的运动过程

为了定量研究液滴的运动特性,定义一个无量纲 系数:最大铺展系数 $m_1$ ,即液滴滴落后横向最大长度  $L_{\text{max}}$ 与初始液滴直径 $d_0$ 的比值( $d_0=2.48 \text{ mm}$ )。液滴 滴落到各表面的 $L_{\text{max}}$ 大小,并计算得到各表面的 $m_1$ 值,其结果如图 8 所示。

由图 8 可知,液滴滴落后,最大铺展系数  $m_1$  随滴 落高度 h 的变化规律基本相同,均是随着滴落高度的 增大,铺展系数增大,其增大幅度约为 50%。当 h 由 0 mm 增大到 5 mm 时, $m_1$ 的增大速率较快;当 h 由 5、 10、15、20 mm 依次增大时, $m_1$ 呈线性增大,但其增 大速率相对减小。Chandra 等<sup>[18]</sup>根据能量守恒方程推 导出了液滴最大铺展直径  $L_{max}$ 与韦伯数 We 和静态接 触角  $\theta$ 的对应关系式为:

 $L_{\max} \approx [(We+4)/(3-3\cos\theta)]^2$  (2) 其中,韦伯数  $We = \rho d_0 v^2 / \gamma_{\circ} \rho$  为液体密度,  $d_0$ 为初始 液滴直径, v 为液滴撞击表面的速度, y 为气液表面张力。当滴落高度增大时, 液滴撞击表面的速度 v 增大, 导致 We 增大, L<sub>max</sub> 增大,因此,液滴铺展系数增大。

*h*=0 时,液滴滴落后向两侧延伸的惯性力较小, 试样表面对液滴的粘性剪切影响相对较大,液滴延伸 程度较小。当液滴滴落高度增大后,液滴滴落到试样 表面时的速度增大,液滴向两侧延伸时所具备的惯性 力(惯性力在液滴延伸过程中促使液滴扩展)也增大, 此时试样表面对液滴的粘性剪切影响减小<sup>[19]</sup>,因此, 当*h*从0 mm 增大到5 mm 时,*m*<sub>1</sub>的增大速率较大。

从图 8 中还可以看出铺展系数 m<sub>1</sub> 均随点阵间隔 p 的增大而增大,且A组5个表面上 m<sub>1</sub>随 p 的变化幅 度最大。可见液滴滴落到水平试样表面后的液滴横向 铺展程度由表面粗糙度和表面润湿性确定。表面粗糙 度越大,液滴铺展系数越小;表面静态接触角越大, 液滴铺展系数越小。根据公式(2)同样可以发现,当 壁面的疏水性增强,即 θ 增大时,1-cosθ 增大, L<sub>max</sub> 减小,所以表面静态接触角越大,液滴铺展系数越小。



图 8 滴落高度对铺展系数的影响

Fig.8 Effect of dripping height on spreading coefficient  $m_1$ : (a) group A, (b) group B, (c) group C, and (d) group D

## 3 结 论

1) 经激光加工和低表面能修饰可构建 Ti6Al4V 疏水/超疏水表面,随着表面点阵间隔的增大,表面静态接触角减小,滚动角增大。

2)静态接触角与液滴滴落高度有关,随着液滴滴 落高度的增大,接触角减小。但当液滴地落后发生弹 起时,接触角会增大。当液滴滴落高度不同时,同一 表面上的液滴静态接触角由最后一次滴落/弹起高度 决定。

3)液滴滴落到水平试样表面后的液滴横向铺展程 度主要受表面粗糙度和表面静态接触角影响。表面粗 糙度越大,液滴铺展系数越小;静态接触角越大,液 滴铺展系数越小。

#### [1] Krylov V V. Malachite[J], 2002, 7(3): 63

- [2] Lineberger L. Advanced Materials & Process[J], 1998, 5: 45
- [3] Yu Zhentao, Zhang Minghua, Tian Yuxing et al. Front Mater Sci[J], 2014, 8: 219
- [4] Li Jie(李 杰), Zhang Huichen(张会臣). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 166
- [5] Yan Zhixing(晏智鑫), Hu Zhongju(胡忠举), Long Dongping(龙东平). Materials Review (材料导报)[J], 2014, 28(8): 117
- [6] Li B W, Yao Z H, Hao P F. Applied Mathematical Modelling[J], 2015, 39(1): 1
- [7] Hu Yawei(胡亚微), Liu Shan(刘 珊), Huang Siya(黄思雅) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与 工程) [J], 2011, 40(1): 469
- [8] Jiang J Y, Xu J L, Liu Z H et al. Applied Surface Science[J], 2015, 347(30): 591

#### 参考文献 References

- [9] Ma Guojia, Gong Shuili, Zhang Lin et al. Surface and Coatings Technology[J], 2013, 229(25): 31
- [10] Gao Yuze, Sun Yuwen, Guo Dongming. Applied Surface Science[J], 2014, 314(30): 754
- [11] Lian Feng(连峰), Zhang Huichen(张会臣), Pang Lianyun (庞连云) et al. Nanotechnology and Precision Engineering (纳米技术与精密工程)[J], 2011, 9(1): 6
- [12] Cai Taimin(蔡泰民), Jia Zhihai(贾志海), He Jichang(贺吉昌) et al. Chemical Industry and Engineering Process(化工进 展)[J], 2014, 33(8): 2123
- [13] Jonathan M Schuster, Carlos E et al. Procedia Materials Science[J], 2015, 8: 742

- [14] Li J G, Coudurier L, Eustathopoulos N. Journal of Materials Science[J], 1989, 24(3): 1109
- [15] Heihachi M, Toshio F. Progress in Organic Coatings[J], 1997, 31(1-2): 97
- [16] Frenkel Y I. Experimental Thermal and Fluid Science[J], 1948, 18: 659
- [17] Lü C J, Yang C W, Hao P F et al. Langmuir[J], 2010, 26(11): 8704
- [18] Chandra S, Avedisian C T. Proceeding: Mathematical and Physical Sciences[J], 1991, 432(1884): 13
- [19] Yang Baohai(杨宝海), Wang Hong(王宏), Zhu Xun(朱恂) et al. CIESC Journal(化工学报) [J], 2012, 63(10): 3027

## Dynamic Characteristics of Drop Moving on Hydrophobic/Superhydrophobic Ti Alloy Surface

Li Xiaolei, Zhang Lei, Ma Xiaowen, Zhang Huichen (Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**Abstract:** Dotted matrix structures on Ti6Al4V surfaces with different spacing were prepared by laser technology. The low surface energy materials were deposited on Ti6Al4V substrates by a self-assembled technique in order to prepare hydrophobic/superhydrophobic surfaces. The static contact angle and roll angle of specimens were measured by a self-designed measuring system. The moving process of drop dripping was recorded by a high speed camera system. The results indicate that the hydrophobic/superhydrophobic surfaces can be gained by dotted matrix structure manufacturing and the self-assembled technique, and the biggest contact angle can be 151.4 °. The contact angle decreases with the spacing of dotted matrix increasing. The static contact angle is relevant to the height of drop dripping, and depends on the drop volume and the last dripping height. The spreading coefficient of drop on the horizontal surface is determined by the roughness and static contact angle; the bigger the roughness and the static contact angle is, the smaller the spreading coefficient is. The spreading coefficient decreases, and the decrease extent can be up to 2.24%, while the jump distance can get the biggest increment about 2.52 times. The movement of drop dripping on slope surfaces is greatly influenced by the dripping height, roll angle and slope angle. **Key words:** Ti alloy; surface topography; static contact angle; roll angle; drop moving

Corresponding author: Zhang Huichen, Professor, College of Transportation Equipment and Ocean Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, P. R. China, Tel: 0086-411-84723319, E-mail: hczhang@dlmu.edu.cn