



论文

具有微纳结构超疏水表面的槽道减阻特性研究

卢思, 姚朝晖*, 郝鹏飞, 傅承诵

清华大学航天航空学院, 北京 100084

* E-mail: yaozh@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010-01-27; 接受日期: 2010-03-24

国家自然科学基金资助(批准号: 10872106)

摘要 目前一系列实验研究表明, 在由一级微米结构或一级纳米结构构成的超疏水表面制成的槽道中, 在层流的条件下, 存在明显的减阻效应. 但是以往的实验中, 所采用的超疏水表面均是由一级微米结构或者纳米结构构成, 并且流动槽道的尺度均是在微米量级, 对于宏观尺度槽道中的流动减阻没有相应的研究. 在本文中, 首先介绍了一种全新的利用碳纳米管构建具有微纳二级结构的超疏水表面的方法, 然后在由该表面构成的宏观尺度的槽道进行了流动阻力特性实验, 实验发现由微纳二级结构构建的超疏水表面形成的宏观尺度槽道中, 在层流条件下, 依然具有减阻效应, 且最大减阻达到 36.3%. 同时利用 mirco-PIV 技术对槽道内的流动速度进行了测量, 与传统的壁面无滑移理论不同, 在超疏水槽道内, 发现在壁面处流体存在明显的速度滑移.

关键词 超疏水表面; 二级微纳米复合结构; 层流; 减阻; 壁面滑移

PACS: 47.61.Cb, 47.80.Cb, 47.85.lb, 85.50.Ha

自然界中的生物体通过进化已经完成了智能操纵的所有过程. 而因为物竞天择, 适者生存的自然规律, 使得生物体诸多的特性已经达到了近乎完美的程度. 因此仿生智能纳米界面材料近年来被作为一个重要的, 前瞻性的课题, 同时在流体力学领域, 也出现了一个研究仿生智能表面上液体流动的新兴领域.

已经有一系列的实验表明, 在层流情况下, 由具有微米结构的超疏水表面构成的槽道中的流动阻力比普通槽道中的层流阻力要明显地小. Ou 等人^[1]在实验中, 在一系列高 $76\ \mu\text{m} < H < 254\ \mu\text{m}$, 宽高比都保持在 $\alpha = W/H = 20$, 长度都保持在 $L = 50\ \text{mm}$ 的微管道中, 发现超疏水表面构成的槽道都具有减阻效应, 最大减阻甚至达到了 40%. Watanabe 等人^[2]研究了过直径

6 和 12 mm 具有高疏水壁面的管道流动, 由于表面覆盖了一层 $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 的微沟槽, 在 $500 < Re < 10000$ 的流动状态下, 流动阻力减少了 14%. Davies 等人^[3]的实验研究表明, 当与流动方向垂直的微结构深度比间距大 25% 时, 摩擦压降为经典光滑管的 Stokes 流动时的压降. Woolford 等人^[4]利用计算和实验研究了在平行于流动方向布有微凹槽的微管道内, 系数 $C = f \times Re$ 随微凹槽尺寸的增加而减少. Choi 等人^[5]采用 500 nm 高 230 nm 间距纳米柱结构形成超疏水表面, 将其应用于 $3\ \mu\text{m}$ 的微管道中, 压降较普通微管道降低 20%~30%.

但是在这一系列实验中, Ou 等人^[1]采用的超疏水表面仅仅具有一级微米结构, 且流动管道的尺度越大, 减阻效应越不明显, 当流动特征尺度为微米量

级时, 减阻达到 40%, 但是当管道的特征尺度为毫米量级时, 减阻仅有 14%. 而自然界荷叶等表面一般是微纳二级结构, 本文利用一种新的方法制备了具有二级微纳米复合结构的超疏水表面, 通过实验的方法测量了在具有二级微纳米复合结构的超疏水表面构建的宏观尺度槽道中的流动压差, 并与普通槽道中的流动压差以及经验公式计算的压差进行了比较, 分析了具有微纳米结构的超疏水表面的接触角与滚动角对于流动阻力的影响, 并分析了具有微纳米结构的超疏水表面的槽道减阻机理.

1 超疏水表面的制备

目前比较常用的制备用以流动实验的超疏水表面的方法是刻蚀法, McCarthy 小组^[6]利用光刻蚀方法制备出了一系列具有微米结构的硅表面, 然后再利用硅烷化试剂对表面进行疏水化处理, 得到了超疏水表面. Shiu 等人^[7]利用纳米球刻蚀得到了单层聚苯乙烯纳米珠阵列, 再利用等离子体处理进一步减小纳米珠的尺寸得到了具有微米结构的超疏水表面. Yoshimitsu 等人^[8]用机械刻蚀的方法得到具有微米级粗糙度的超疏水表面, 经过氟硅烷进行疏水化处理后接触角达到 150°. Bico 等人^[9]利用模板刻蚀也得到了具有微米级粗糙度的具有针状、孔状以及条状结构的硅表面, 经过氟化处理即疏水化处理后, 与水的最高接触角达到 167°.

本文所采用的方法是首先以单体的形式制备出超疏水表面的上的微米尺度的微纳米复合结构单元, 又叫无序缠绕碳纳米管, 然后再采用涂敷工艺用胶

将碳纳米管复合颗粒粉体粘接固定在表面上, 构成碳纳米管微纳米复合结构表面, 如图 1 所示. 无序缠绕碳纳米管的制备方法如下:

(1) 选择一种经过活化处理的超细粉末(例如硅藻土、铁粉等)作为催化剂, 在该粉末颗粒上附着、生长碳纳米管;

(2) 在碳源气体 C_3H_6 和还原性氢的作用下, 在 700℃ 的温度下合成生长成碳纳米管; 然后经酸浸泡, 蒸馏水漂洗干净并干燥, 形成无序缠绕碳纳米管;

(3) 无序缠绕碳纳米管在宏观上表现为粉体. 碳纳米管为纳米结构, 管身经弯曲、无序缠绕, 成为粒径为微米量级的颗粒, 构成碳纳米管微纳米复合结构颗粒粉末.

如果将制作出的单元的截面剖开, 将其与天然荷叶上的乳突结构进行比较, 我们发现, 如图 2 所示其截面与荷叶乳突的截面非常相似, 整个碳纳米管单元是微米尺度的结构, 而缠绕在这个结构上的碳纳米管则是一个个纳米级的结构, 这就构成了一个单个的二级微纳米复合结构.

制备出单个的二级微纳米复合结构之后, 先在铝板之上涂上一层胶, 然后再把这些复合结构粘在铝板上, 图 3 所示是该表面的示意图.

这种表面制备比较简单, 相对成本较低, 但是表面上的微结构却不一定会像光刻蚀技术制备出的表面上的微结构那样大小均匀, 而是大小不一分布不均的.

当表面制备出来之后, 在其表面利用真空溅射工艺将制备在试样上的碳纳米管的具有微纳米结构的表面溅射一层聚四氟乙烯薄膜. 达到超疏水的

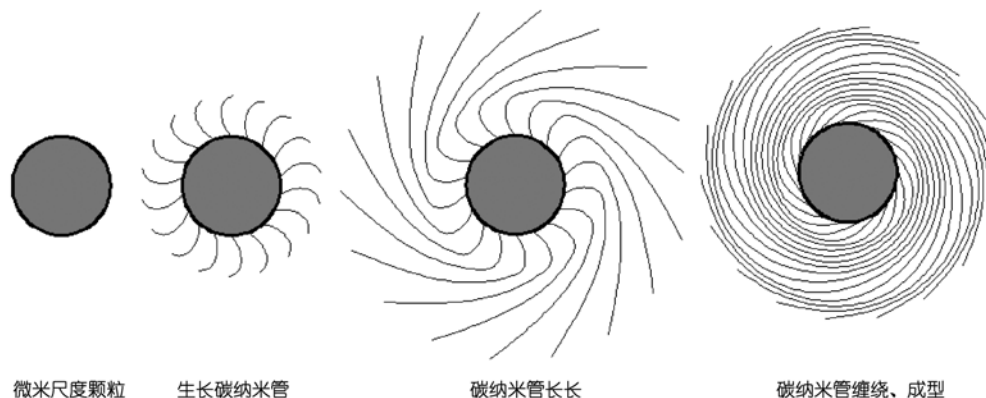


图 1 单个二级微纳米复合结构制备示意

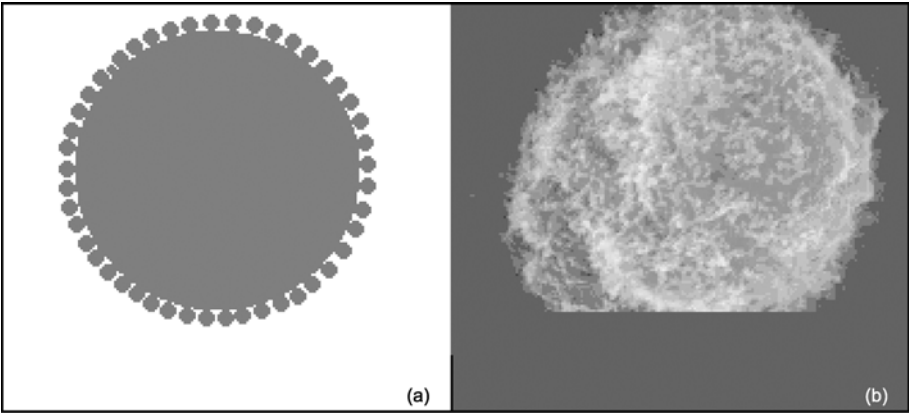


图 2 碳纳米管制备的单个微米纳米复合结构(a)和天然荷叶上的乳突结构(b)



图 3 超疏水表面制备示意图

性质.

制备出的具有二级微纳米复合结构的表面在没有镀上聚四氟乙烯疏水膜的情况下,就已经具有了超疏水的性质,经过测量,对于体积为 10 微升的液滴,其接触角为 157° ,其滚动角为 1.2° ,水滴在其上的形态见图 4. 不过此时的超疏水表面上的碳纳米管材料较易脱落.

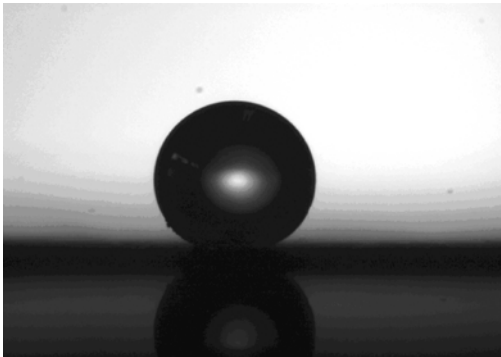


图 4 未经过疏水化处理的超疏水表面上的液滴

而经过疏水化处理,在表面镀上一层聚四氟乙烯疏水膜之后,液滴体积为 $10\ \mu\text{L}$ 时,表面的接触角进一步提高了,达到了 163° ,滚动角为 1.9° ,但是超疏水表面的碳纳米管已经比较牢固,不易脱落了.

图 5 为制备出的超疏水表面结构的 SEM 电子显微镜扫描图,从外观上看,表面上分布着数层碳纳米管制成的二级微纳米复合结构,其平均直径约为 $1.5\ \mu\text{m}$,但是这些微米纳米复合结构的分布并不均匀,而且其大小不是特别均匀.

单个的微纳米复合结构的 SEM 电子显微镜扫描图见图 6,我们可以清晰地看到其上缠绕的线形的碳纳米管,而这些碳纳米管的直径约在 $20\ \text{nm}\sim 30\ \text{nm}$ 之间,因此可以认为制成的表面上的微结构具有二级微纳米复合结构.

这种结构与荷叶表面的微观结构均为一种微纳米复合二级结构,有详细的研究表明^[10-12],这种复合结构对增大接触角有一定的作用,但是更大的贡献在于能够使滚动角大大降低,二级复合结构能够

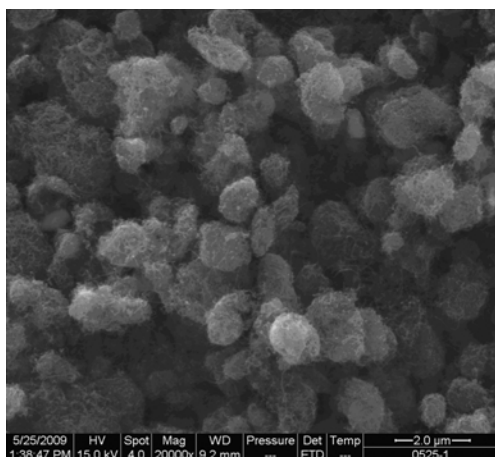


图 5 制备的超疏水表面的 SEM 图

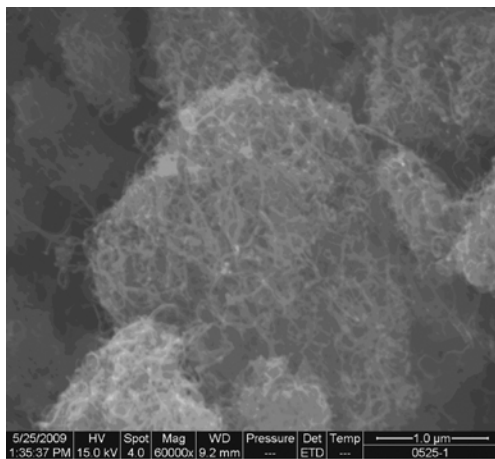


图 6 单个碳纳米管二级微纳米复合结构 SEM 图

使水滴与固体表面的接触降低, 从而影响三相接触线的轮廓、周长和连续性, 最终令滚动角减小. 在水滴接触到这样的复合结构表面时, 微米结构或者纳米结构之间的空隙中, 就会留有空气, 使得水滴不浸

润表面. 而 Feng^[13]和 Bhushan 等人^[14]在对植物叶的疏水性的进一步研究中, 发现二级复合结构是保证水滴能够从粗糙表面自由滑落的重要原因, 而其中的纳米结构比微米结构具有更重要的作用.

2 实验原理与过程简介

2.1 流动阻力实验

本实验的实验原理示意图见图 7, 槽道尺寸如图所示, 在槽道上表面的两端端口处各有一个小孔作为入水口和出水口, 入口端向内 60 mm 处以及出口向内 40 mm 处, 则是压力传感器安装位置, 用以测量两点之间的压差, 而这两测量孔处的流动, 经过模拟计算, 确认在雷诺数 $Re < 2000$ 的情况下, 已经充分发展了. 在实验中质量流量由精密天平测量得到.

实验中所采用的压力传感器型号是 CGYL-202, 压力量程 0~10 kPa, 精度等级 0.25 级, 输出 0~5 V. 两个压力传感器分别安装在槽道盖板的两个测量孔处, 安装的时候要注意, 压力传感器的下表面一定要和槽道的上表面持平, 以保证测量准确性. 实验中采用改变液位差地方法来控制流量, 进而得到不同 Re 下的流动阻力特性.

在实验过程中, 我们把雷诺数 Re 始终控制在 2000 以下, 以确保槽道内流动是层流, 矩形槽道内的普通流动中, 在槽道宽高比约为 10 的情况下, 沿程阻力系数^[15]:

$$f = \frac{\Delta p}{(L/D_H)} \frac{1}{\frac{1}{2}\rho U^2} = \frac{92}{Re}, \quad (1)$$

其中

$$Re = \rho U D_H / \mu, \quad (2)$$

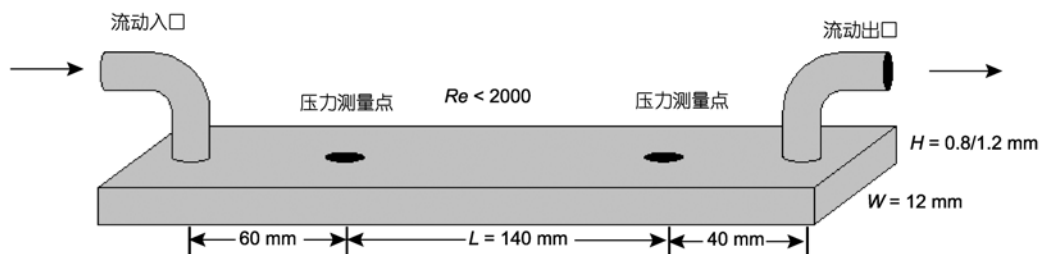


图 7 流动实验原理图

D_H 为水力直径:

$$D_H = 4A / S, \quad (3)$$

L 为测量压差的两点之间的距离, 为 140 mm, U 为槽道内流体的平均速度, 通过流量与槽道横截面积可以算出. A 为槽道横截面面积, S 为横截面的周长:

$$A = WH, \quad (4)$$

$$S = 2(W + H), \quad (5)$$

其中 W 为槽道的宽, 实测值为 12 mm, H 为槽道的实际深度. 经测量: 在 0.8 mm 规格槽道的流动实验中, 普通槽道的实际深度为 0.926 mm, 超疏水表面构建的未添加聚四氟乙烯疏水膜的槽道实际深度为 0.84 mm, 添加聚四氟乙烯疏水膜以后实际深度为 0.74 mm. 在 1.2 mm 规格槽道的流动实验中, 普通槽道实际深度为 1.33 mm, 超疏水表面构建的未添加聚四氟乙烯疏水膜的槽道实际深度为 1.18 mm.

因此在实验过程中只要能够测量出两点之间的压差, 就能够计算出该流动中的沿程阻力系数, 进而把普通槽道内的流动与超疏水表面槽道内的阻力进行比较.

2.2 Micro-PIV实验

micro-PIV 技术是将粒子图像测速(PIV: Particle Image Velocimetry)技术应用于微尺度流场的一种光学测量技术, 与传统的测量方法相比, 其具有全场瞬时测量、对流场无干扰等优点, 适合用于微尺度流场测量. 本文中采用实验室自行组建的 micro-PIV 实验系统, 实验系统包括显微镜(Olympus BX51), CCD 相机(Redlake ES 2001 分辨率 1600×1200 像素, 12 bit),

和双 Nd:Yag 激光器, 实验中采用直径为 1 μm 的聚苯乙烯荧光粒子(Duke Scientific)作为示踪粒子, 粒子的比重为 1.055, 荧光粒子在 532 nm 激光的激发下发射 610 nm 的红光.

该实验的示意图如图 8 所示, 为了明确在超疏水表面附近是否存在壁面滑移现象, 我们利用 Micro-PIV 技术对槽道中的流场进行细致测量, 选取的槽道的底部与左右两边仍然采用无序碳纳米管制成的超疏水表面, 但是顶部采用透明的玻璃盖板, 以方便测量. 由于受显微镜载物台尺寸的限制, 与流动阻力实验不同, 该实验采用的槽道长度为 60 mm, 利用型号为 TS2-60 的注射泵进行驱动, 利用显微镜的焦距来控制所测量的平面与流动槽道底部的距离, 调整物镜高度, 寻找附着在壁面不移动的荧光示踪粒子确定壁面位置, 然后逐渐调高显微镜物镜改变物镜焦平面的高度进行测量, 得到距底部不同高度截面上水平速度的分布, 进而分析在超疏水表面附近是否存在速度滑移.

3 数据处理与分析

3.1 流动阻力实验

高度为 0.8 mm 的槽道内的实验测量结果如图 9 所示, 其中的实验值是在不同流速下, 普通槽道内 L 长度上的压差, 经验值则是根据(1)式计算出的经验值.

在验证了经验公式(1)的可信性以后, 就可以用该式计算的结果作为普通槽道内压差的结果. 在实验过程中, 雷诺数始终满足 $Re < 2000$.

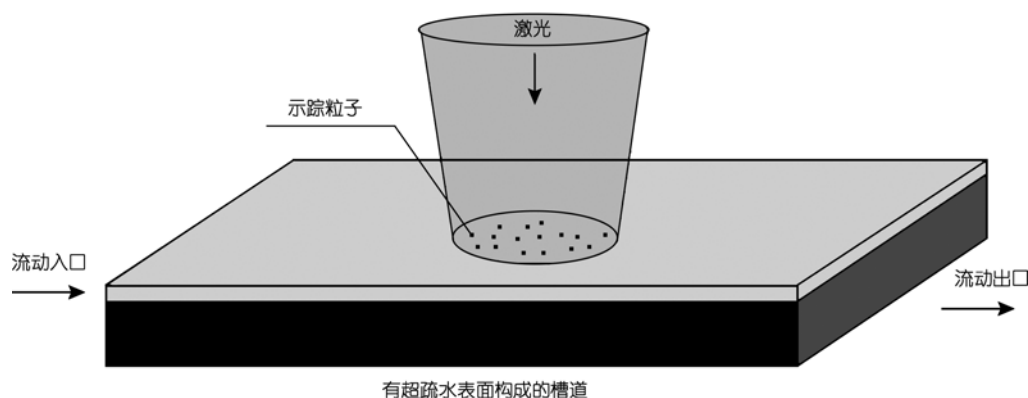


图 8 Mirco-PIV 实验示意图

从图 9(a)中, 我们可以看到, 普通表面槽上测量的实验值与利用(1)式计算所得的经验值符合的很好, 而从图 9(b)可以看出来, 在未经疏水化处理的超疏水管道内, 压差比经验公式计算所得的结果要小.

图 10 是高度为 1.2 mm 的槽道内的实验测量结果, 同样也可以看出来, 在图 10(a)中的实验值与经验公式符合的很好, 而在超疏水表面管道内的流动压差要明显比经验值小.

通过这一测量结果, 我们经过分析计算, 得到以下结论: (i) 普通槽道内, 流动压差的经验计算公式

在本实验中的流量范围内, 是符合得很好的; (ii) 未经疏水化处理的超疏水表面槽道内, 经过实验数据的拟合, 沿程阻力系数可以利用下式计算:

$$f = \frac{\Delta p_{\text{hyd}}}{(L/D_H)} \frac{1}{\frac{1}{2} \rho U^2} = \frac{72.9}{Re}, \quad (6)$$

与(1)式进行比较, 发现超疏水表面构成的槽道内, 阻力减小 20.8%.

在具有微纳米结构的超疏水管道内表面溅射聚四氟乙烯以后, 其内压降又有了进一步的减少, 如图

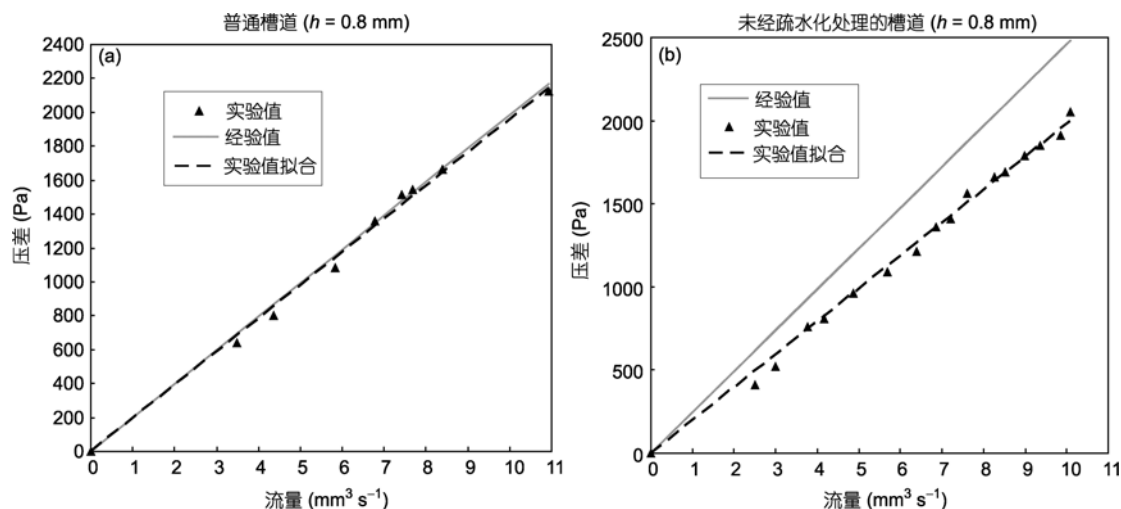


图 9 $h=0.8 \text{ mm}$ 槽道中压差与流量的关系曲线

(a) 普通槽道内测量结果; (b) 未经疏水化处理的超疏水表面槽道内测量结果

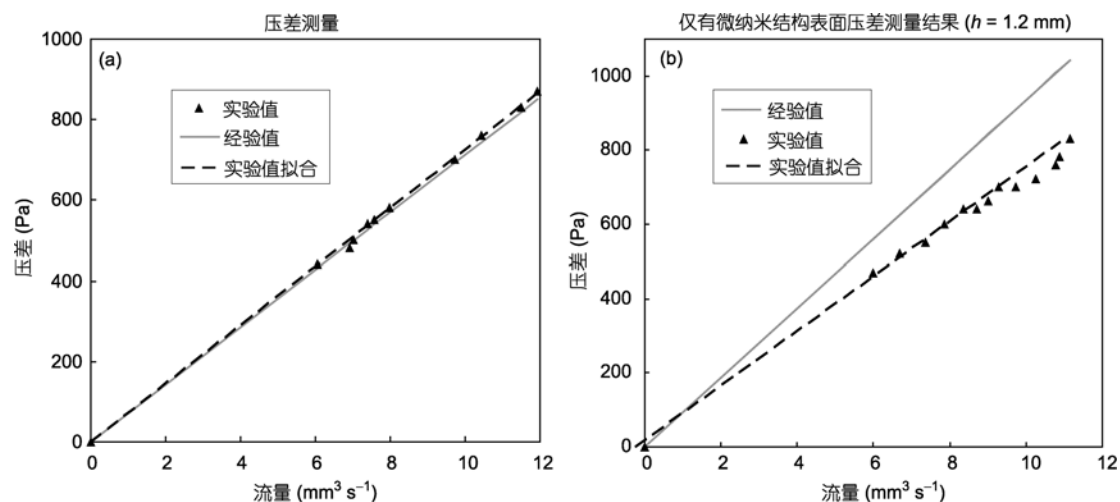


图 10 $h=1.2 \text{ mm}$ 槽道中压差与流量的关系曲线

(a) 普通槽道内测量结果; (b) 未经疏水化处理的槽道内测量结果

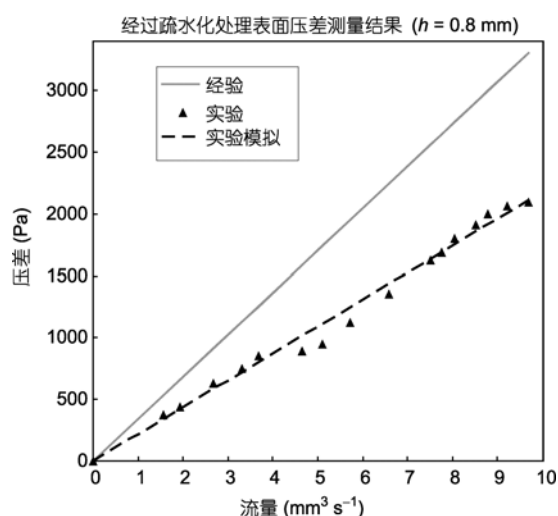


图 11 疏水化处理后槽道内的压差与流量的关系曲线

11 所示, 其沿程阻力系数可表示为

$$f = \frac{\Delta p_{\text{hyd}}}{(L/D_H)} \frac{1}{\frac{1}{2}\rho U^2} = \frac{58.6}{Re}, \quad (7)$$

与(1)式比较, 其减阻达到了 36.3%.

3.2 Mirco-piv实验

图 12 为 Mirco-piv 实验测量结果, 图中 X 轴代表流体沿流向速度的大小, Y 轴代表测量点距离槽道底部的距离, 通过对壁面附近的粒子的速度测量, 可以明显地看到, 在壁面上, 流体存在明显滑移, 其滑移速度约为 0.15 mm/s 左右.

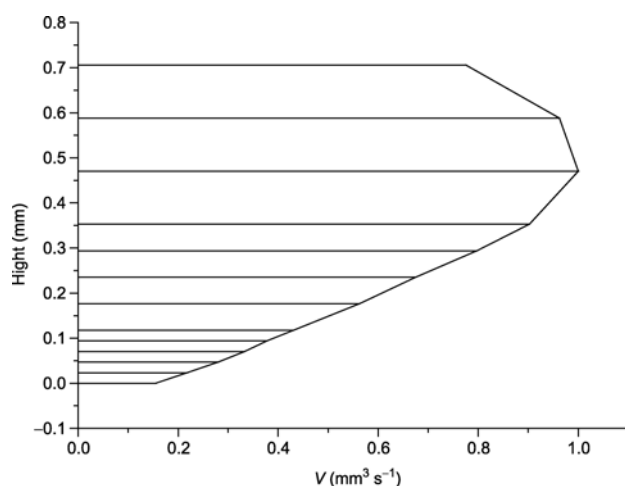


图 12 Micro-PIV 测量的沿高度方向水平速度分布图

目前看来, 由一级微结构构成的超疏水表面能够减阻, 是由于表面的微结构之间会存留气体, 因而在流体与固壁之间, 形成了气-液-固三相共存的情况, 减小了固体与液体的接触面积, 使得剪切力减小, 流体和固壁之间形成自由剪切界面, 因而流体在固壁表面会产生滑移^[1].

根据 Navier 提出的滑移边界理论, 只有在相对微观的尺度的流动中, 边界的滑移才不会被忽略. 而我们却发现, 在采用由微纳米复合结构构成的超疏水表面上, 即使是在相对宏观尺度的流动中(即流动特征尺度为毫米量级), 依然能够观测到边界的滑移, 并且减阻达到 35%以上. 这说明具有二级微纳米复合结构构成的超疏水表面比仅具有一级微结构的超疏水表面具有更好的减阻效应.

具有一级微结构的表面具有疏水性, 能够减阻, 是由于微结构之间的间隙内有气体的存在, 而微结构的尺寸是影响其疏水性的主要原因^[12], 其模型如图 13, 当微柱间距为 W , 高为 H 时, 如果水气界面两边的压差小于临界压差^[16]:

$$P_c = p_w - p_a = 4\gamma / W \cos(\pi - \phi), \quad (8)$$

其中 γ 为水气界面的张力系数, 液体将不会浸润到结构之间的间隙中, 随着压差的增大, ϕ 角会逐渐增大, 当压差等于临界压差 P_c 时, ϕ 角增大至临界角度即接触角 θ , 当压力再增大, 水就会浸入微结构之间, 从而影响到表面的疏水性. 从(8)式可以看出, 微结构之间的距离 W 越小, 临界压差就越大, 表面微结构之间的空隙也就越难以被水浸入, 从而其减阻效果就越好.

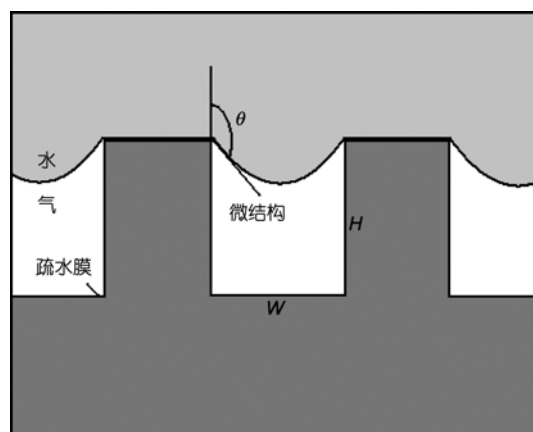


图 13 微结构表面疏水原理示意图

当超疏水表面采用微米纳米复合结构以后, 如图 14 所示, 我们可以从两方面来看: (i) 二级纳米结构的存在进一步减少了固液之间的接触面积, 使得剪切力更小. 从而使得流动阻力更小; (ii) 从图 14 来看, 由于二级纳米结构的存在, 等效地减小了一级结构之间的间距(即 $W'' < W$), 从而增大了液体浸入一级结构之间间隙的临界压差. 使得液体更难以浸入一级结构之间的间隙.

二级结构本身也存在着更小的间隙, 其间距比一级结构的间距小得多, 因此液体浸入二级结构的临界压差比一级结构要大得多, 所以即使液体浸入了一级结构之间的间隙, 也很难浸入二级结构之间的间隙. 液体更难以浸入表面之间的间隙, 表面的疏水性能增加, 减阻效应大大增强.

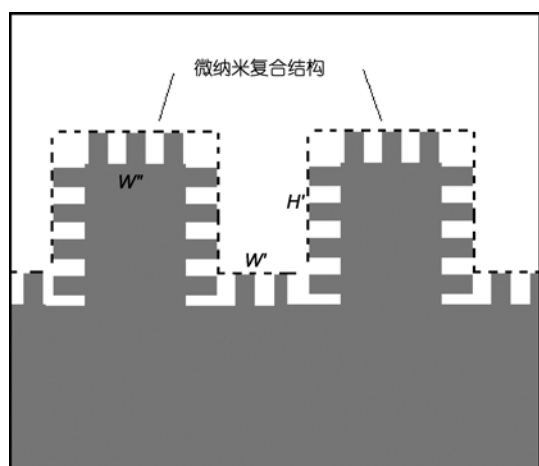


图 14 由微纳米复合结构构成的超疏水表面

从另一方面, 对于体积为 10 微升的液滴, 在超疏水没有经过疏水化处理的时候, 其接触角为 157° , 其滚动角为 1.2° , 最终减阻 20.7%, 而经过疏水化处理以后, 接触角 163° , 滚动角为 1.9° , 其减阻达到 36.3%. 可以看出, 经过疏水化处理, 接触角明显增大, 而滚动角变化却不明显, 但是减阻的效应却大大增加. 虽然一般说来, 更好的疏水表面会具有更大的接触角和更小的滚动角, 但是在本文的制备方法与实验测量方法下, 确实出现了接触角增大的同时滚动角稍微变大的情况, 其原因可能是添加聚四氟乙稀的过程中产生的变化, 不过滚动角的变化很小. 因此我们可以得出一个结论: 在滚动角比较小的时候, 接触角对于流动阻力的影响是主要的.

4 结论

通过实验的方法, 在流动均为层流的情况下, 测量了在由超疏水表面构成槽道内的流动压差以及普通槽道内的流动压差, 把两者的结果进行比较, 最终发现在未经疏水化处理时, 其减阻效果能达到 20.76%, 经过疏水化处理后, 减阻达到 36.3%. 实验证实了在相对宏观尺度的层流中, 超疏水表面依然具有减阻效应; 具有二级微纳米复合结构的超疏水表面具有可观的减阻效应;

在前后几次实验中, 因为所采用的超疏水表面的滚动角变化不大, 而接触角变化比较明显, 因而可以认为, 在滚动角比较小的情况下, 超疏水表面的接触角对于减阻的影响更明显, 接触角越大, 减阻越多.

参考文献

- 1 Ou J, Perot B, Rothstein J P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Phys Fluids*, 2004, 16(12): 4635—4643
- 2 Watanabe K, Yanuar H, Udagawa H. Drag reduction of Newtonian fluid in a circular pipe with highly water-repellent wall. *J Fluid Mech*, 1999, 381: 225—238
- 3 Davies J, Maynes D, Webb B W, et al. Laminar flow in a microchannel with superhydrophobic walls exhibiting transverse ribs. *Phys Fluids*, 2006, 18: 087110
- 4 Woolford B, Jeffs K, Magnes D, et al. Laminar fully developed flow in a microchannel with patterned ultrahydrophobic walls. In: *Proceedings of the ASME Summer Heat Transfer Conference*. New York: ASME, 2005, HT2005-72726. 481—488
- 5 Choi C H, Ulmanella U, Kim J, et al. Effective slip and friction reduction in nanograted superhydrophobic microchannels. *Phys Fluids*, 2006, 18: 087105
- 6 Öner D, McCarthy T J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 2000, 16: 7777—7782
- 7 Shiu J Y, Kuo C W, Chen P, et al. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography. *Chem Mater*, 2004, 16:

561—564

- 8 Yoshimitsu Z, Nakajima A, Hashimoto K, et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, 2002, 18: 5818—5822
- 9 Bico J, Marzolin C, Quéré D. Pearl drops. *Europhys Lett*, 1999, 47: 220—226
- 10 Patanka N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 2003, 19: 1249—1253
- 11 Onda T, Shibuichi S, Satoh N, et al. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 2125—2127
- 12 Chen W, Fadeev A Y, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples. *Langmuir*, 1999, 15: 3395—3399
- 13 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Adv Mater*, 2002, 14: 1857—1860
- 14 BhuShan B, Jung Y C. Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. *Nanotechnology*, 2006, 17: 2758—2772
- 15 Blevins R D. *Applied Fluid Dynamics Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984
- 16 White F M. *Fluid Mechanics*. New York: McGraw-Hill, 2003