

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170913002

基于分形理论的疏水功能表面润湿性分析

李陵汉¹, 张东光^{1,3,4}, 吴亚丽^{2,3}, 杜佩瑾¹, 孙桓五¹

(1. 太原理工大学 机械工程学院, 太原 030024; 2. 太原理工大学 力学学院, 太原 030024; 3. 吉林大学 工程仿生教育部重点实验室, 长春 130025; 4. 太原重型机械集团有限公司 矿山采掘装备及智能制造国家重点实验室, 太原 030024)

摘要: 为分析疏水功能表面的形貌参数对其润湿性的影响, 以 1060 铝合金为基体材料, 通过化学刻蚀预处理, 电解刻蚀和硬脂酸修饰相结合的方法, 制备疏水功能表面。通过调控化学刻蚀时间, 使表面具有不同的微观形貌, 进而改变其润湿性。利用扫描电子显微镜对疏水功能表面的微观形貌进行表征, 利用接触角测量仪对其润湿性进行测定。基于图像处理技术, 对疏水功能表面的微观形貌特征信息进行提取与分析。结果表明, 同一表面在不同的放大倍数下, 其灰度值分布统计具有相似的规律, 说明所制备的疏水功能表面具备分形特征; 利用差分盒子维数算法对表面维数进行计算, 不同化学刻蚀时间所对应的表面维数与其润湿性的变化规律相吻合, 说明维数是疏水功能表面的润湿性调控参数之一。

关键词: 化学刻蚀; 疏水; 表面形貌; 图像处理; 分形理论

中图分类号: O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)02-0001-07

Analysis on Wettability of Hydrophobic Functional Surface Based on Fractal Theory

LI Ling-han¹, ZHANG Dong-guang^{1,3,4}, WU Ya-li^{2,3}, DU Pei-jin¹, SUN Huan-wu¹

(1. College of Mechanical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 2. College of Mechanics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 3. Key Laboratory of Bionic Engineering (Ministry of Education), Jilin University, Changchun 130025; 4. State Key Laboratory of Mining Equipment and Intelligent Manufacturing, Taiyuan Heavy Machinery Group Co., Ltd., Taiyuan 030024)

Abstract: To analyze the effect of the morphology of hydrophobic functional surface on the wettability, a hydrophobic functional surface was prepared by chemical etching pretreatment, combination of electrolytic etching and stearic acid modification based on 1060 aluminum alloy. The prepared surface had different micro-morphologies and its wettability was changed by regulating the chemical etching time. The micro-morphology of the surface was characterized by scanning electron microscopy and the wettability of the surface was investigated by contact angle meter. The micro-morphology information of the surface was extracted and analyzed based on image processing technology. The results show that the gray distribution of the surface is similar in different magnification, which indicates that the surface has fractal characteristics. The surface dimension is calculated by the differential box-counting algorithm, the surface dimensions corresponding to different chemical etching times are consistent with the change rule of the wettability, indicating that the dimension is one of the wettability control parameters of the hydrophobic functional surface.

Keywords: chemical etching; hydrophobic; surface morphology; image processing; fractal theory

收稿日期: 2017-09-13; 修回日期: 2017-12-20

网络出版日期: 2018-03-12 12:38; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180312.1238.002.html>

通讯作者: 张东光(1983—), 男(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 仿生机械及功能表面; E-mail: zhangdongguang@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(31501212); 山西省自然科学基金(201701D12111209); 工程仿生教育部重点实验室开放课题(K201707)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (31501212), Natural Science Foundation of Shanxi Province (201701D12111209) and Opening Project of the Key Laboratory of Bionic Engineering (Ministry of Education) (K201707)

引文格式: 李陵汉, 张东光, 吴亚丽, 等. 基于分形理论的疏水功能表面润湿性分析[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 1-7.

LI L H, ZHANG D G, WU Y L, et al. Analysis on wettability of hydrophobic functional surface based on fractal theory[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 1-7.

0 引言

固体表面润湿性是表面重要特性之一, 可用水滴在固体表面的接触角进行衡量^[1]。近年来, 由于疏水功能表面具备非润湿性的特点而被广泛关注, 其在抗腐蚀^[2]、表面减阻^[3]、自清洁^[4]、抗结霜/冰^[5]和油水分离^[6]等诸多领域有着广阔的应用空间。

铝及其合金由于比重小、导热及导电性能优良、易加工铸造等优点而被广泛应用于建材、航空、汽车、电子等领域, 是最重要的工程材料之一。以铝合金为基体材料, 可制备多种疏水功能表面。弯艳玲等^[7]采用高速电火花切割技术在 5083 铝合金表面上加工了类水稻叶表面的沟槽结构, 使接触角最大达到 165.36°; 李杰等^[8]利用激光加工在 5083 铝合金板上构造了有规则结构的微米级纹理, 再利用有机硅烷试剂对表面进行修饰, 使接触角达到 160°; 李小磊等^[9]通过调控表面上铝合金微肋片的高度和间距, 实现了疏水功能表面润湿性的机械式可逆调控, 使其接触角调控范围为 116.2°~151.4°; Zheng 等^[10]使用精密电子数控机床在 2024 铝合金表面上进行微结构加工构筑了微米尺度的凸台, 再采用化学气相沉积法在表面上覆盖石墨烯, 使接触角达到 130.8°; Barthwal 等^[11]采取化学刻蚀和阳极氧化相结合的方法构造了铝基微纳二元粗糙结构, 再利用全氟辛基三氯硅烷修饰表面, 使最大接触角超过 160°。以上所述不同疏水功能表面制备方法的研究, 对疏水功能表面的形貌参数对润湿性的影响少有提及。

文中利用化学刻蚀对表面进行预处理, 再利用电解刻蚀和硬脂酸修饰相结合的方式制备疏水功能表面, 通过不同的化学刻蚀时间, 得到不同润湿性的疏水功能表面, 并基于图像处理技术, 提取不同表面的形貌特征信息, 以分析研究表面形貌参数对润湿性的影响。

1 疏水功能表面的制备

1.1 材料与试剂

1060 铝合金 (质量分数为 99.6% Al, 0.25% Fe, 0.05% Si, 0.03~0.05% Cu 等); 盐酸 (质量分数为 36%, 化学纯, 西安鼎天化工有限公司); 硬脂酸 (分析纯, 上海山浦化工有限公司); 无水乙

醇 (化学纯, 天津天力化学试剂有限公司)。所有试剂没有进一步提纯, 直接使用。

1.2 表面化学刻蚀预处理

将铝合金切割成 1.5 cm×1 cm 的矩形片, 依次放入丙酮、无水乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 min 以洗去表面污物, 然后将其浸入 4 mol/L 的盐酸溶液进行化学刻蚀, 刻蚀时间依次为 0、2、4、6、8 和 10 min, 化学刻蚀后, 再放入蒸馏水中超声清洗 5 min。

1.3 表面硬脂酸修饰

配制 0.1 mol/L 的硬脂酸乙醇溶液作为电解液, 以化学刻蚀后的铝合金片为阳极, 相同尺寸的紫铜片为阴极, 电极间距 2 cm, 电解刻蚀电压 25 V, 对铝合金片进行电解刻蚀, 电解刻蚀 1 h 后, 取出铝合金片, 用无水乙醇反复冲洗后放入真空干燥箱, 在 60 °C 的条件下烘干 10 min。

1.4 疏水功能表面的表征

疏水功能表面的表面微观形貌采用热场发射电子显微镜 (JSM-7100F, 日本) 表征, 疏水功能表面接触角用视频接触角测定仪 (JY-82C, 承德) 测定, 测量水滴的体积为 2 μL。

2 疏水功能表面 SEM 图像信息的提取与分析

2.1 表面微观形貌

经化学刻蚀和电解刻蚀处理后的疏水功能表面的微观形貌如图 1 所示。经过 0 min 化学刻蚀和 1 h 电解刻蚀后, 疏水功能表面均匀分布着少量微米尺度凹坑, 凹坑边缘有纳米级的凸起结构, 如图 1(a) 所示。

经过 2、4、6、8 和 10 min 化学刻蚀和 1 h 电解刻蚀后的表面微观形貌见图 1(b)~(f), 可以发现, 疏水功能表面存在大量微米尺度凹坑, 凹坑边缘和内部又存在大量微米级和纳米级的凸台, 这些凸台层层叠加, 形成了微米和纳米尺度深浅相间的阶层结构, 这些阶层结构与腐蚀凹坑相互连通, 从而使表面具有“迷宫”结构。随着化学刻蚀的时间增加, 微米级的腐蚀凹坑随之增加; “迷宫”结构愈加明显。当化学刻蚀时间达到 10 min, 阶层局部结构发生塌陷, 一定程度上破坏了“迷宫”结构。

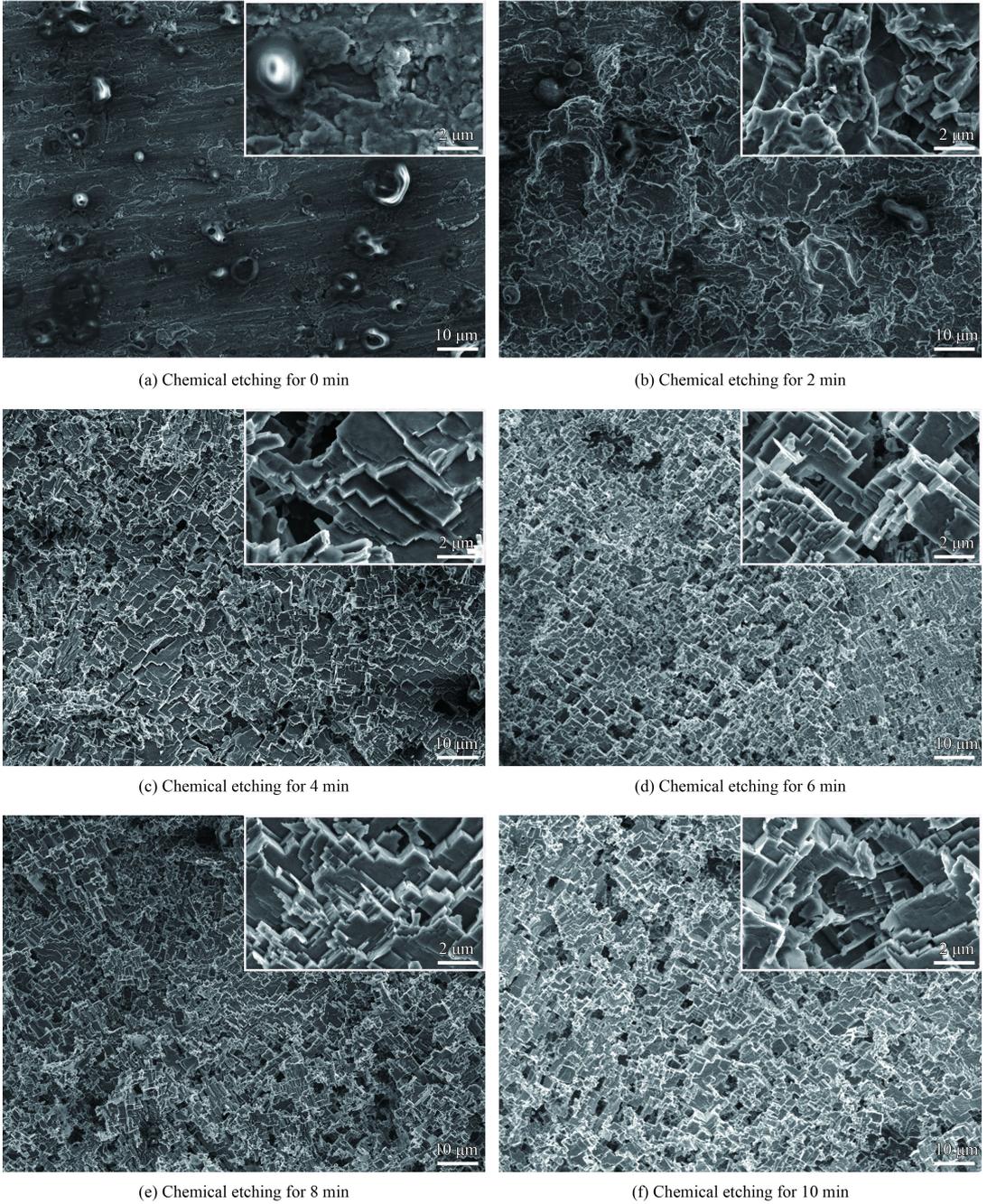


图 1 刻蚀处理后的疏水功能表面微观形貌

Fig.1 Surface morphologies of hydrophobic functional surface after etching treatment

2.2 表面微观形貌对润湿性的影响

铝合金晶体内部存在的大量内部线性缺陷是铝合金表面形成“迷宫”结构的根本原因^[12]。缺陷部分具有相对较高的能量, 当对铝合金表面进行化学刻蚀和电解刻蚀时, 缺陷部分优先溶解, 从而使表面具有了微米和纳米尺度下的双重粗糙结构。当表面与空气接触时, 空气会被困于粗糙结构的凹坑内。当水滴与固体表面接触的同时, 又

与表面的空气垫接触, 此时水滴在表面呈 Cassie-Baxter 状态^[13]。

$$\cos \theta_c = \phi_s (\cos \theta_e + 1) - 1 \quad (1)$$

式中: θ_c 为粗糙表面接触角, ϕ_s 为水滴与接触表面的固体面积百分比, θ_e 为本征接触角 (抛光后铝合金表面经硬脂酸修饰 1 h 后的 θ_e 为 87.3°)。式 (1) 经过变换后, θ_c 可表示为:

$$\theta_c = \arccos(1.05\phi_s - 1) \quad (2)$$

粗糙表面接触角和水滴与表面接触的固体面积百分比的关系曲线见图2, 从图中可以看出 θ_c 随着 ϕ_s 的减小而增大, 表明表面越粗糙, 接触角越大。

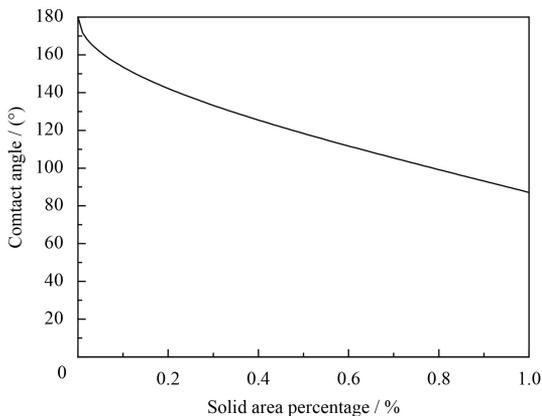


图2 接触角与固体面积百分比的关系

Fig.2 Relationship between contact angle and percentage of solid area

2.3 SEM 图像腐蚀形貌的分析

SEM 图像将腐蚀形貌离散为像素点, 并以灰度图像的形式进行存储。每个像素点有特定的灰度值, 共 256 个灰度级, 取值为 0~255 之间的整数, 其中 0 为全黑, 255 为全白, 1~254 为过渡色, 灰度值越大越趋近白色。采用 Matlab 图像处理工具箱, 读取 SEM 图像, 根据灰度值重构表面形貌。对 SEM 图像进行编码, 会得到相应的数字矩阵, 通过对灰度信息的处理, 即可得到 SEM 图

像的三维图像的相关信息。化学刻蚀 8 min, 电解刻蚀 1 h 放大倍数为 5 000 倍时, SEM 图像第 100 行和第 300 列的灰度信息如图 3(a) 所示, 图中各个相邻位置处像素点的灰度值相差很大, 像素的分布也十分不均匀; 根据图 3(a) 中 A 区域的灰度信息所创建的三维形貌见图 3(b), A 区域内样件表面存在大量的凸起和凹坑, 且大小各不相同, 由此说明样件表面被腐蚀得十分严重。

由于样件表面十分粗糙, 经典的几何方法已很难描述疏水功能表面的形貌特征, 化学刻蚀 2 min 和 4 min 后, 电解刻蚀 1 h, 放大倍数为 1 000 倍和 5 000 倍的 SEM 图像灰度值分布统计图如图 4(a) 和图 4(b) 所示。

统计结果显示, 同一表面在不同的放大倍数下, 它的灰度值分布统计有着明显的相似规律, 为了进一步说明不同放大倍数下的灰度值分布统计具有相似性, 对化学刻蚀时间为 2 min 的灰度值分布统计进行了单因素方差分析, 组间平方和的 F 值是 4.99×10^{-9} , F 值远小于 $F_{0.05}(1, 60)$ (其数值为 4.00), 表明灰度值的分布统计在不同放大倍数下差异不明显。这表明, 在不同尺度下, 表面上的起伏变化是相似的, 样件表面具备了分形特征^[14]。图 4(a) 中 SEM 图像灰度值分布的较为离散, 灰度值主要集中在 40~120 的区间内; 图 4(b) 中 SEM 图像灰度值分布较为均匀, 灰度值主要集中在 40~140 的区间内, 且灰度值在 0~40 区间的个数开始增加; 这说明了图 4(b) 对应表面与图 4(a) 对应表面相比, 表面腐蚀程度更为严重。

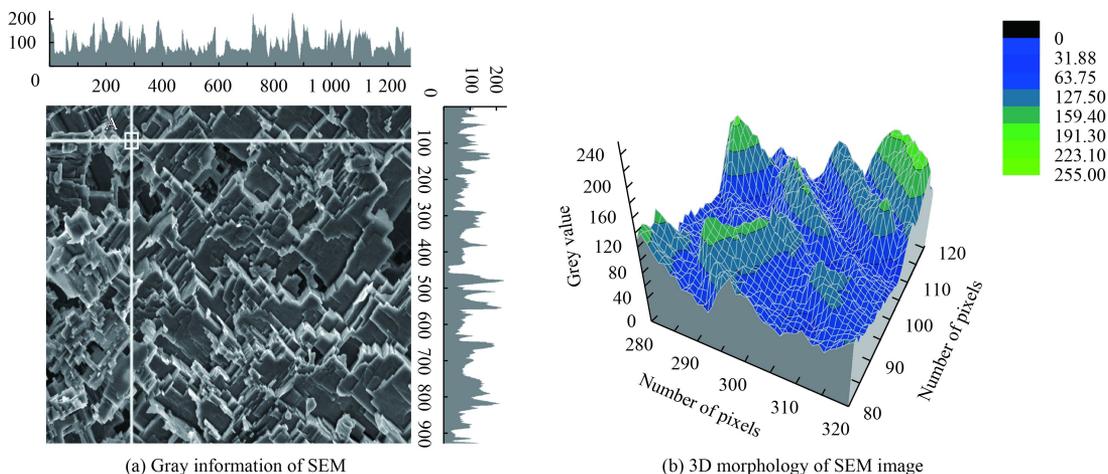


图3 SEM 图像的灰度信息及其三维形貌

Fig.3 Gray information of SEM image and 3D morphology

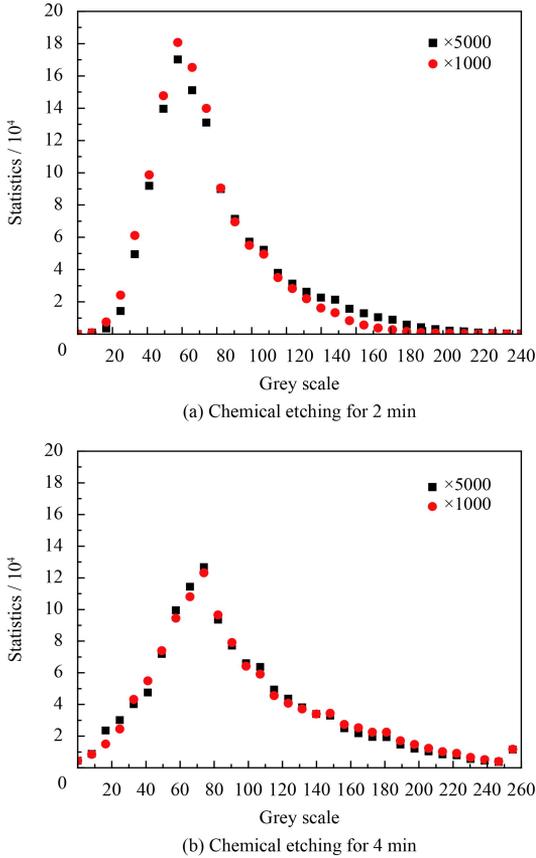


图4 不同放大倍数下 SEM 图像灰度值分布统计

Fig.4 Gray value distribution of SEM image statistics under different magnification

3 疏水功能表面维数的测定

Mandelbrot 于 20 世纪 70 年代年首创了分形理论, 并提出了用分形维数 D 来量化不规则物体的复杂程度^[15]。Chaudhuri 和 Sarkar 基于大量的维数算法, 提出了一种被称为差分盒维数法 (Differential Box Counting, DBC) 的算法^[16]。DBC 算法简单、快速, 在图像维数的测定上得到了广泛的应用^[17-19]。

DBC 算法将一幅 $M \times M$ 像素的原始图像看成是一个三维曲面, 第三维坐标的长度为 M , M 为灰度图像的像素级数, 取 256; 用 $r \times r$ 大小的网格将原始图像分割 (r 为整数), 同时也对第三维坐标进行划分, 划分的单位长度为 $r \times M / M$, 从而使 3 个维度的划分次数相同, 把整个空间划分成 r^3 个盒子; 设图像在第 (i, j) 网格中最大和最小灰度值分别落在第 k 和第 l 个盒子中, 进而得到:

$$n_r(i, j) = l - k + 1 \quad (3)$$

为覆盖第 (i, j) 网格所需要的盒子数, 则覆盖整个图像所需要的盒子数为:

$$N_r = \sum_{i,j} n_r(i, j) \quad (4)$$

对不同的 r 求出 N_r 值, 应用最小二乘拟合 $\ln N_r - \ln 1/r$, 所得的斜率即为所求维数 D 。

4 结果分析

利用 DBC 算法对所制备的疏水功能表面维数进行测定, 其中, M 取值 512, r 值分别取 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 和 256, 在每张 SEM 图像上选取 3 个区域进行维数测定, 测定结果分别用 D_1 、 D_2 和 D_3 表示, 最后取其均值 \bar{D} 作为对应的表面形貌维数, 表 1 为不同化学刻蚀时间所对应的表面维数。从表 1 中可以看出, 3 个区域所求的维数值近似相等, 表明不同区域表面形貌的不规则程度的一致性, 更进一步说明所制备的疏水功能表面具备分形特征。在 0~8 min 的时间段内, 随着化学刻蚀时间的增加, 维数逐渐增大, 最大维数值为 2.777 1; 当化学刻蚀时间增加到 10 min 时, 维数开始减小。

图 5 为不同化学刻蚀时间与接触角的关系。从图中可以看出, 在 0~8 min 的时间段内, 接触角随着化学刻蚀时间的增加而增加, 接触角最小为 99.8° , 已经具备了疏水特征, 接触角最大为 153.8° , 呈超疏水特性; 当化学刻蚀时间增加到 10 min 时, 接触角为 149.3° , 出现下降趋势。

通过对比表 1 和图 5 可以看出, 疏水功能表面的维数和接触角随着化学刻蚀时间的变化均呈先增加后减小的趋势。当化学刻蚀时间为 0 min 时, 维数和接触角均为最小值; 在化学刻蚀 2~4 min 时间段内, 接触角和维数均出现了较大增

表 1 不同化学刻蚀时间的表面维数

Chemical etching time/min	Dimension			
	D_1	D_2	D_3	\bar{D}
0	2.606 9	2.596 8	2.603 2	2.602 3
2	2.650 1	2.644 3	2.611 9	2.635 4
4	2.760 8	2.752 5	2.751 6	2.755 0
6	2.758 2	2.753 6	2.757 7	2.756 5
8	2.752 3	2.785 9	2.793 1	2.777 1
10	2.762 4	2.767 9	2.759 3	2.763 2

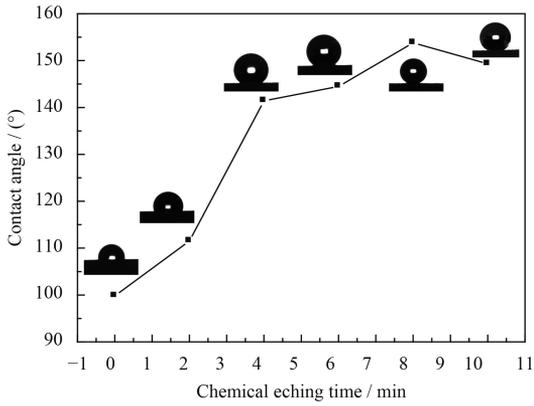


图5 化学刻蚀时间与接触角的关系

Fig.5 Relationship between chemical etching time and contact angle

幅；当化学刻蚀时间为 8 min 时，接触角和维数均达到了最大值；当化学刻蚀时间达到 10 min 时，接触角和维数小幅下降。结果表明，最佳化学刻蚀时间为 8 min。所以，所制备的疏水功能表面的润湿性和表面维数有关，维数越大，接触角越大，同时也意味着水滴与表面接触的固体面积百分比越小，表面越粗糙。

5 结论

(1) 利用化学刻蚀、电解刻蚀和硬脂酸修饰相结合的方法，制备了以 1060 铝合金为基底材料的疏水功能表面，通过改变化学刻蚀时间的方式，达到了调控表面润湿性的效果，最佳的化学刻蚀时间为 8 min，接触角为 153.8°。

(2) 不同倍率下 SEM 图像像素点的灰度值分布规律相似，同一 SEM 图像上不同区域内的维数近似相等，说明了所制备的疏水功能表面不规则形貌的一致性，进而说明了所制备的疏水功能表面具有分形特征。

(3) 利用 DBC 算法对所制备的疏水功能表面进行维数的测定，对比与之对应的接触角，发现所制备的疏水功能表面的润湿性与维数有关，维数越大，表面越粗糙，接触角越大。

参考文献

[1] 连峰, 张会臣, 庞连云. Ti6Al4V 表面纹理制备及其润湿性[J]. 功能材料, 2011, 42(s3): 464-467.
LIAN F, ZHANG H C, PANG L Y. Fabrication of surface texture on Ti6Al4V alloy and its wettability[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(s3): 464-467 (in Chinese).

[2] 秦立光, 侯华, 赵文杰, 等. 化学刻蚀法调控铝合金阳极氧化膜的表面结构及防腐性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 82-89.
QIN L G, HOU H, ZHAO W J, et al. Designing surface morphologies and anticorrosion properties of anodized aluminum alloys via a chemical etching method[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 82-89 (in Chinese).

[3] 宋保维, 郭云鹤, 罗荏竹, 等. 疏水表面减阻环带实验研究[J]. 物理学报, 2013, 62(15): 154701-1-154701-7.
SONG B W, GUO Y H, LUO Z Z, et al. Investigation about drag reduction annulus experiment of hydrophobic surface[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(15): 154701-1-154701-7 (in Chinese).

[4] 张洪敏, 汪涛, 鱼银虎, 等. 类蝴蝶翅膀表面微纳结构的制备及其疏水性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 131-136.
ZHANG H M, WANG T, YU Y H, et al. Preparation and hydrophobic properties of the micro-nano structure of butterfly wing surface[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 131-136 (in Chinese).

[5] 黄玲艳, 刘中良, 勾昱君, 等. 壁面温度对疏水表面上水滴冻结的影响[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(6): 1009-1022.
HUANG L Y, LIU Z L, GOU Y J, et al. Effect of cold plate temperature on water droplet freezing on hydrophobic surface[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(6): 1009-1022 (in Chinese).

[6] LIU Y, ZHANG K, YAO W, et al. Bioinspired structured superhydrophobic and superoleophilic stainless steel mesh for efficient oil-water separation[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 500: 54-63.

[7] 弯艳玲, 廉中旭, 娄俊, 等. 超疏水铝合金表面的制备及耦合机理分析[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 112-116.
WAN Y L, LIAN Z X, LOU J, et al. Fabrication and coupling mechanism of superhydrophobic aluminium alloy surface[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(4): 112-116 (in Chinese).

[8] 李杰, 刘玉德, 高东明, 等. 激光加工结合自组装制备铝合金超疏水表面[J]. 中国材料进展, 2015, 34(6): 462-466.
LI J, LIU Y D, GAO D M, et al. Preparation of superhydrophobic surface on aluminum alloy based on laser manufacturing and self-assembled method[J]. Materials China, 2015, 34(6): 462-466 (in Chinese).

[9] 李小磊, 张磊, 马晓雯, 等. 基于微肋板伸缩疏水/超疏水表面设计及其润湿性调控[J]. 机械工程学报, 2017, 53(5): 167-174.
LI X L, ZHANG L, MA X W, et al. Design and wettability control of hydrophobic/superhydrophobic surfaces based on the extendable micro-rib[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(5): 167-174 (in Chinese).

