

固体表面液滴热毛细迁移的实验研究

陈雪*, 朱志强*, 刘秋生*, 孙英男⁺, 俞育德⁺

* (中国科学院力学研究所, 北京 100190) ⁺ (中国科学院半导体研究所, 北京 100190)

摘要: 近年来, 随着微电子技术的发展, 液滴的操控技术成为当今微流体技术的重要发展方向, 气-液、气-固、固-液等界面效应问题日益突出。本文通过实验的方法研究了固体表面, 液滴由于温度梯度引起的热毛细迁移行为, 并建立三维润滑模型, 推导了迁移速度和临界半径的表达式, 从理论方面分析了影响液滴迁移的因素有接触角滞后、液滴半径、温度梯度等。实验结果表明, 油液滴在二氧化硅底板上会出现铺展的现象, 当底板存在温度梯度时, 液滴会向冷端迁移并伴随着接触角滞后现象的出现, 这与理论分析的结果相吻合。

关键词: 液滴, 热毛细迁移, 界面效应

引言

近年来, 随着微电子技术的发展, 液滴的操控技术及其动力学行为成为当今微流体技术的重要发展方向, 并被广泛的应用于实验室芯片 (LOC)、数字微流体封装、DNA 阵列等方面^[1-3], 气-液、气-固、固-液等界面效应问题日益突出。固液界面力学是表面与界面物理力学的重要分支和前沿课题, 研究液滴在固体表面的迁移行为对于了解液滴的动力学特性有着重要的意义。

液滴静置在一个固体表面上时, 会出现部分润湿, 完全润湿和不润湿的情况。对于部分润湿来说, 可用 Young 方程来描述三相线处的静态接触角。由于固体基底表面非均质性或液滴的热动力学因素等, 液滴会出现接触角滞后现象, 这种现象会驱动液滴的运动。关于液滴的驱动与操控方面的研究深受国内外学者的重视, 根据其原理主要可分为三类: 第一类是由温度梯度引起的液滴两端表面张力不同驱动液滴向低温端迁移, 第二类是化学梯度引起的表面自由能差异驱动液滴向表面能低的方向运动, 第三类是外加电场引起的液滴的运动。Brzoska 等^[4-5]用润滑模型来描述液滴在固体表面的热毛细迁移行为, 并通过实验的方法证明迁移的速度与半径呈线性关系, 且存在一个临界半径。Nguyen 等^[6]通过数值模拟方法分析了在自然对流与热毛细对流耦合机理下, 不同尺度的液滴在固体表面的迁移规律。Liao 等^[7]通过化学气相沉积法, 在硅基板上制取了具有梯度表面能表面, 利用水平放置的梯度表面能硅板驱使液滴从憎水侧向亲水侧迁移。Gong 等^[8]通过实验在交流电场中观察到了的水平液滴对相互吸引的运动聚结过程。对于由化学梯度和外加电场引起的液滴迁移问题已有深入的研究, 但目前国内对由温度梯度引起的液滴迁移问题尚缺乏研究。

本文在前人的研究基础上, 主要研究在水平的固体表面由温度梯度引起的液滴的热毛细迁移现象。首先设计了实验方案, 观测到不同的液滴在二氧化硅底板上的热毛细迁移行为, 进而结合理论推导分析了固体表面液滴热毛细迁移速度、临界半径的关系。

1 实验装置

实验装置主要包括三大系统, 实验腔体、温度控制和图像采集系统, 如图 1 所示。实验腔体 (80×60×60 mm³) 放置于光学隔振平台上, 腔体内, 底板置于水平凸台上。图像采集系统由冷光源、CCD 摄像头、图像采集卡和软件分析系统组成。软件分析系统可根据采集到的图像, 进行图像的预处理然后轮廓拟合, 进而得到液滴的接触角和接触半径。温度控制系统由薄膜加热片、T 型热电偶、欧陆表 (EURO2408)、固态继电器 (OMRON) 组成。工作原理利用欧陆表内部的 PID 控制系统, 根据热电偶的反馈信号, 调整加热片的功率达到升温的目的; 当温度达到预设温度时, 继电器工作, 停止加热, 最终达到稳定的温度 (± 0.1°C)。控温范围从室温到 100°C。

1) 国家自然科学基金 (11072249) 和中国科学院空间科学战略先导科技专项 (XDA04073000, XDA04020202-02) 资助项目。

2) E-mail: Liu@imech.ac.cn

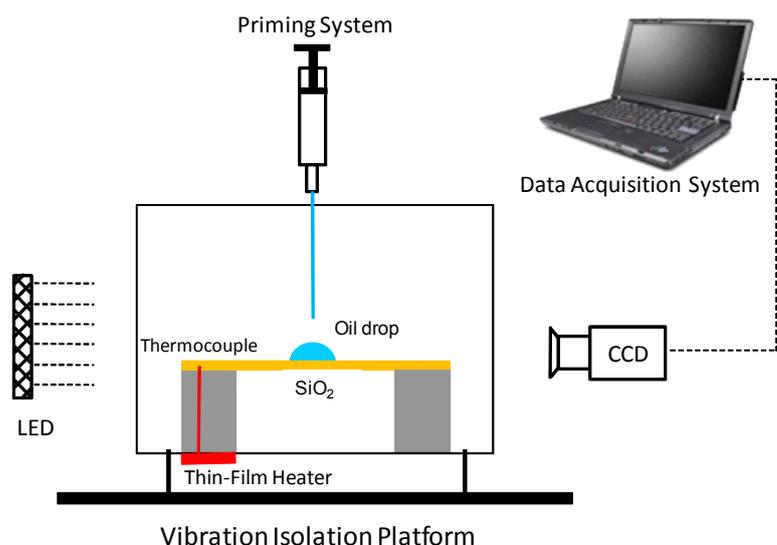


图 1: 实验装置原理图

Fig.1 Schematic setup of the experimental apparatus

选用石蜡油 (CAS:8042-47-5)、10#硅油和 50#硅油作为实验液体, 其密度 ρ 、表面张力 γ 、粘度 ν 等物性参数如表 1 所示。为了观测到液滴移动的现象, 对底板的平整度和光洁度要求较高, 可采用经过热氧化处理的硅片。底板的制备首先选取单晶硅片, 将其放入高温扩散炉中热氧化, 使其表面均匀的长一层 $500\mu\text{m}$ 的二氧化硅, 降低其表面能, 增大液滴与固体表面的接触角。在每次实验开始时, 底板需在丙酮中浸泡 15 min, 然后用酒精擦洗 2-3 次。

实验中, 首先用水平仪调整底板的水平度, 然后从腔体上方用移液器 ($0.5\text{-}50\mu\text{l}$) 将液滴滴在二氧化硅的底板上, 待铺展完成后从底部加热左侧凸台, 在底板上形成一个稳定的温度梯度, 通过 CCD 采集数据图像分析液滴的接触角、接触半径和迁移速度。在整个实验过程中的环境温度为 $20^\circ\text{C} (\pm 1^\circ\text{C})$, 压力为 1 atm, 空气湿度为 $45\% (\pm 2\%)$ 。

表 1 实验液体的物性参数

Table 1 Physical properties of fluids

Fluid	$\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\nu/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
石蜡油	877	26.2	15
10#硅油	934	20.1	10
50#硅油	960	20.8	50

2 实验结果与分析

实验选取了三种不同粘度的液体在二氧化硅的底板上进行实验, 采用调整加热温度的方法来改变底板的温度梯度, 通过滴入的体积量来改变接触半径的大小。实验前, 首先观测了经过热处理的二氧化硅底板的表面特性, 然后改变不同的实验条件, 如温度梯度、接触半径等来分析液滴热毛细迁移行为。

2.1 底板的表面特性

为了保证底板的平整度, 在实验前采用环境扫描电镜 (ESEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观测了二氧化硅底板的表面特性, 如图 2 所示。从环境扫描电镜图中可看出二氧化硅基底非常平整, 从原子力显微镜中看出, 底板的局部粗糙度大约为 15 nm, 满足实验的要求。

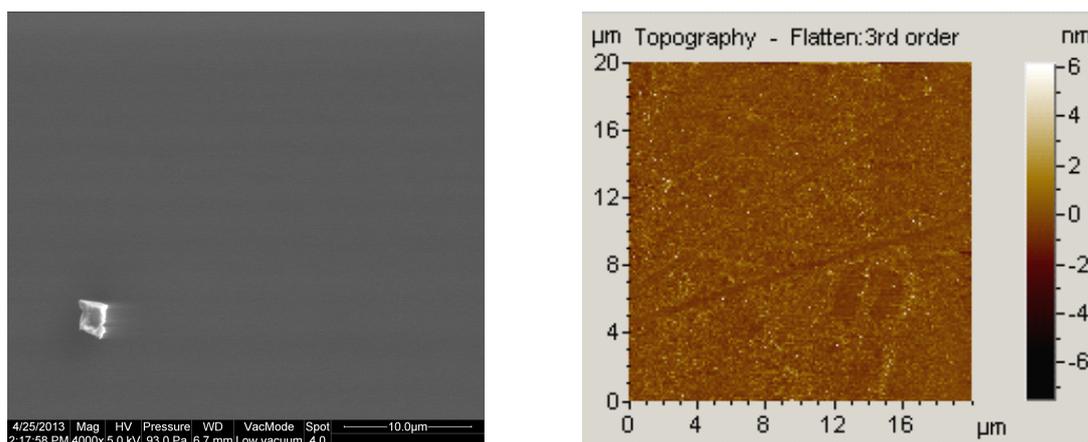


图 2: ESEM (左)、AFM (右) 扫描得到的 SiO_2 表面特性
Fig.2 ESEM(left) and AFM(right) images of the SiO_2 surface

2.2 实验结果与分析

2.2.1 液滴的铺展及接触角滞后现象

液滴的铺展是指液滴滴在粗糙的固体表面上时,在表面张力的驱动下,铺展变薄,使表面能达到最低,最终达到平衡状态。液滴在铺展过程中基底接触半径随时间的变化满足一定的幂律关系,即标度率^[9]。实验结果表明,当液滴滴落在底板上时,三种不同黏度的液体都会出现铺展现象,且黏度越小,铺展的直径越大。图 3 为石蜡油在二氧化硅底板上随时间的铺展过程。随着迁移的进行出现接触角滞后现象。图 4 为不同液滴在迁移过程中的接触角滞后现象,从图中可以看出表面张力较大的石蜡油的接触角滞后现象不明显,而硅油的现象比较明显。

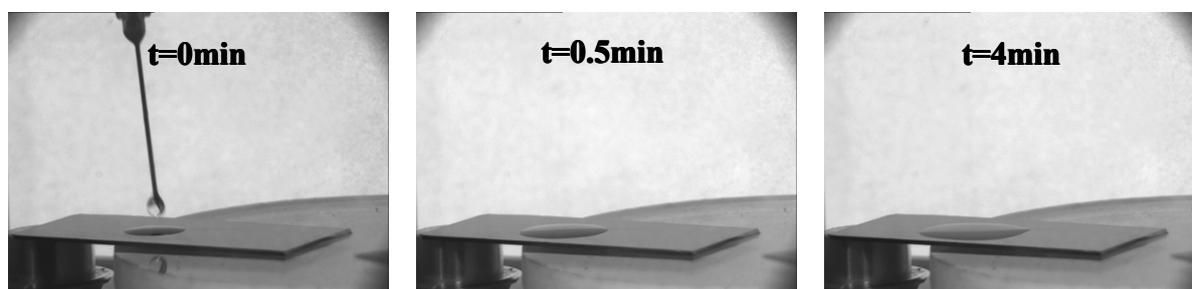


图 3: 石蜡油在二氧化硅底板上的铺展过程
Fig.3 The process of paraffin oil deposited on the SiO_2 substrate



图 4: 不同液滴在迁移过程中的接触角滞后现象
Fig.4 The contact angle hysteresis phenomenon of different droplet in the migration process

2.2.2 液滴的热毛细迁移

当固体表面存在温度梯度时，液滴会从热端向冷端移动，这是因为液体的表面张力随温度的增加而减小，气液界面冷、热端流体表面张力的差值产生一个切向力，带动液滴内部的流体流动，进而在固液界面产生一个拉力，拉动液滴向冷端移动，液滴这种由温度梯度引起的移动叫做的热毛细迁移^[10]。图 5 为液滴的位置随时间的变化趋势图。从图中可看出当产生稳定的温度梯度时 ($t > 50s$)，液滴的移动距离随时间线性变化，迁移速度趋于一个稳定的值。

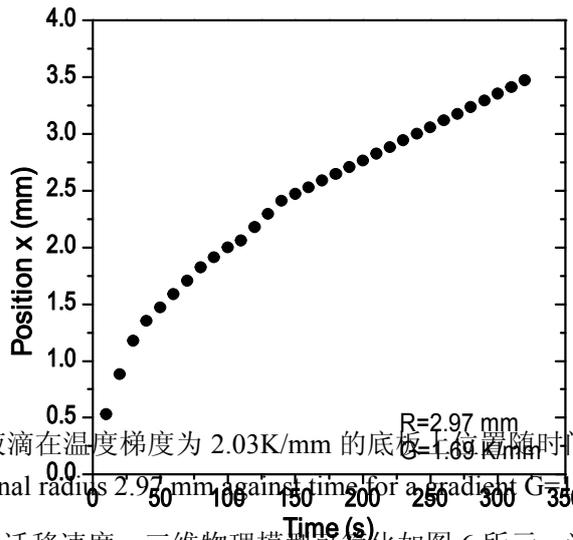


图 5 半径为 2.97mm 的液滴在温度梯度为 2.03K/mm 的表面上位置随时间变化
Fig.5 Position of a drop nominal radius 2.97 mm against time for a gradient $G = 1.69 K/mm$

进而采用润滑理论推导液滴热毛细迁移速度，三维物理模型可简化如图 6 所示。液滴的接触直径小于毛细长度 ($\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$)，满足球冠形的假设，可以忽略重力的影响。液滴的高度 h 满足 $h/R \ll 1$ ，雷诺数 $Re \ll 1$ ，低速，所以润滑理论适用^[11]。

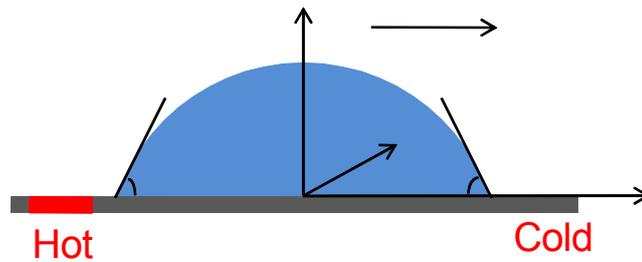


图 6 固体表面液滴热毛细迁移的物理模型

Fig.6 Physics model of droplet thermocapillary motion on a solid surface

控制方程:

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1)$$

边界条件:

$$\begin{cases} u_x = -U + b \frac{\partial u_x}{\partial z} \Big|_{z=0} \\ \mu \frac{\partial u_x}{\partial z} \Big|_{z=h} = \gamma_T \frac{\partial T}{\partial x} \end{cases} \quad (2)$$

可得:

$$u_x = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial x} (z^2 - 2hz - 2bh) + \frac{\gamma_T G}{\mu} (z+b) - U \quad (3)$$

$$\text{因: } \int_0^h u_x dz = 0 \quad (4)$$

$$\text{则: } F_{vis} = \int_A \tau_w dA = \int_0^{2\pi} \int_0^R \left(-\mu \frac{\partial u_x}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) r dr d\phi = \pi \gamma_T G \int_0^R \frac{hr}{h+3b} dr - 6\pi\mu U \int_0^{R(1-\varepsilon)} \frac{r}{h+3b} dr \quad (5)$$

当 $h \gg 3b$, 令 $J = \frac{1}{R} \int_0^{R(1-\varepsilon)} \frac{r}{h+3b} dr$, 可得粘性力为:

$$F_{vis} = \frac{\pi \gamma_T G R^2}{2} - 6\pi\mu U R J \quad (6)$$

而接触线附近沿 x 方向的驱动力为:

$$F_{driving} = 2 \int_0^{\frac{\pi R}{2}} \{ (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})_B - (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})_A \} \cos \phi dl = 2R\gamma_B (\cos \theta_B - \cos \theta_A) + \frac{\pi R^2 \gamma_T G (1 + \cos \theta_A)}{2} \quad (7)$$

$$\text{又因: } F_{vis} + F_{driving} = 0 \quad (8)$$

$$\text{即可推出迁移速度: } U = \frac{2\gamma_B (\cos \theta_B - \cos \theta_A) + \frac{\pi R \gamma_T G}{2} (\cos \theta_A + 1)}{6\pi\mu J} \quad (9)$$

其中, μ 为粘性系数, u_x 为 x 方向的速度分量, U 为迁移速度, b 为滑移长度, T 为温度, γ_T 为表面张力随温度的变化率, $G = \frac{\Delta T}{\Delta x}$ 为温度梯度。

从理论推导的迁移速度公式中可看出, 迁移速度随接触角滞后、液滴半径、温度梯度的增大而增大, 这与实验的结果是一致的。实验中, 观测到的平均迁移速度约为 10mm/s, 而根据理论公式计算得到的迁移速度约为 33mm/s, 认为理论值与实验值基本相符, 对于估算液滴迁移速度有着普遍的意义。对比发现, 实验值比理论值小, 这是因为简化理论模型没有考虑浮力对流的效应、重力效应等对液滴迁移速度的影响。

2.2.3 液滴迁移的临界半径

实验中还发现, 当液滴的半径小于一个临界值时, 无论加多大的温度梯度, 液滴也不会发生迁移。这说明液滴的迁移存在一个临界半径, 从迁移速度的公式中也可推导出临界半径 R_c 的表达式:

$$R_c = \frac{-4\gamma_0 (\cos \theta_B - \cos \theta_A)}{\pi \gamma_T G (\cos \theta_A + 1)} \quad (10)$$

3 结 论

通过实验的方法, 研究了液滴在固体表面的热毛细迁移的行为。实验结果表明, 液滴滴在二氧化硅的底板上时, 固液界面处会出现铺展的现象。当底板存在温度梯度且液滴的半径大于临界半径时, 由于液滴两端温度梯度的不同, 液滴向冷端迁移并伴随着接触角滞后现象。结合实验结果, 采用三维的润滑模型推导了迁移速度和临界半径的表达式, 液滴的热毛细迁移与接触角滞后、液滴半径、温度梯度有关。理论分析和实验结果基本吻合。

参考文献

- 1 Haeberle S, Zengerle R. Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications. *Lab on a Chip*, 2007, 7(9): 1094-1110.
- 2 李战华,吴健康,胡国庆等. 微流控芯片中的流体流动.北京:科学出版社,2012. (Li Zhanhua Wu Jiankang, Hu Guoqing, Fluid flows in microfluidic chip. Bei Jing: Science press,2012.(in Chinese))
- 3 赵亚溥. 表面与界面物理力学.北京:科学出版社,2012.(Zhao Yapu, Surface and interface mechanics. Bei Jing: Science press,2012.(in Chinese))
- 4 Brochard F. Motions of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. *Langmuir*, 1989, 5(2): 432-438.
- 5 J.B.Brozoska, F. Brochard, Motions of droplets on hydrophobic model surfaces induced by thermal gradients. *Langmuir*.1993, 9(8): 2220-2224.
- 6 Huy-Bich Nguyen, J.C.Chen. Numerical study of a droplet migration induced by combined thermocapillary-buoyancy convection. *Physics of fluid*. 2010, 22: 122101.
- 7 廖强, 王宏, 朱恂等. 水平梯度表面能材料表面上的液滴运动[J]. 中国科学 E 辑, 2007, 37(3): 402-408.(Liao Qiang, Wang Hong, Zhu Xun. Horizontal gradient surface energy materials on the surface of the droplet movement. *Chinese science E*, 2007, 37(3): 402-408(in Chinese)).
- 8 宫荣娜. 电场作用下液滴运动聚结特性研究[硕士论文]. 山东: 中国石油大学, 2011.(Gong Rongna, Investigation of the Movement and Coalescence Characteristics of droplets in Electrical field.[Master thesis].Shan Dong: China university of petroleum,2011(in Chinese))
- 9 D.Bonn, J.Eggers, J.Indekeu, Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*,2009,81(2): 739-805
- 10 Vikram Pratap,Nadjoua Moumen, Thermocapillary motion of a liquid drop on a horizontal solid surface. *Langmuir*, 2008, 24(9): 5185-5193
- 11 Jian Z.Chen, S.M.Troian, Effects of contact angle hysteresis on thermocapillary droplet actuation. *Journal of applied physics*. 2005,97(1): 014906-014906-9.

EXPERIMENTAL STUDY OF THERMOCAPILLARY MOTION OF A DROPLET ON A SOLID SURFACE

Chen Xue^{*}, Zhu Zhiqiang^{*}, Liu Qiusheng^{*}, Sun Yingnan⁺, Yu Yude⁺

^{*} (*Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

⁺ (*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Recently, with the development of microelectronics technology, droplet control technique has become an important direction in microfluidics technology nowadays, gas-liquid, gas-solid and solid-liquid interface effect problem increasingly prominent. In this paper, we used experimental method to study the thermocapillary motion of a droplet due to the temperature gradient on a solid surface and then established a three-dimensional lubrication model to analysis the motion, migration velocity and the critical radius was deduced expression, from the theoretical analysis, it could be concluded that droplet migration was influenced by contact Angle hysteresis, the droplet radius and temperature gradient, etc. On the other hand, the experimental data told us that when a oil droplet deposited on the SiO₂ substrate, it would spreading, especially, when imposed a temperature gradient on the solid substrate, droplet would migrate to the cold side with the advent of contact Angle hysteresis, this was consistent with the theoretical analysis.

Key words: droplet, thermocapillary motion, interfacial effect

1) The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants No.11072249) and the Strategic Pioneer Program on Space Science, Chinese Academy of Sciences (Grants No. XDA 04073000, XDA04020202-02)

2) E-mail: Liu@imech.ac.cn