



# 非牛顿流体拉膜过程中膜厚及自由面的分析

潘旭麒, 殷亚然, 张先明, 陈文兴

(浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 采用一种特殊夹具装置将基板与旋转流变仪相连, 利用旋转流变仪对提拉速度以及浸渍时间进行调控, 实现提拉镀膜实验的自动控制; 利用高速摄像机对整个提拉镀膜过程进行拍摄记录, 并采用流体力学软件对提拉镀膜过程进行数值模拟, 从而研究提拉速度对提拉过程中基板的受力、液膜厚度以及自由面形态的影响。结果表明: 随着提拉速度的增大, 基板竖直方向受力及液膜厚度均逐渐增大, 而自由面逐渐降低且动态弯月面区曲率显著减小; 相同实验条件下采用数值模拟和分析基板受力的方法求得的膜厚与高速摄像机测得膜厚有很好的 consistency, 表明两种方法均具有可行性; 通过对实验所得数据点进行曲线拟合, 发现膜厚与提拉速度的 0.68 次方成正比。

**关键词:** 提拉镀膜; 提拉速度; 受力分析; 膜厚度; 数值模拟

**中图分类号:** O357.4+3; TP15

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2020)07-0499-07

## Analysis of film thickness and free surface in non-Newtonian fluid film-drawing process

PAN Xuqi, YIN Yaran, ZHANG Xianming, CHEN Wenxing

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology,  
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** A special fixture was used to connect the substrate with the rotational rheometer, and automatic control of the film-drawing experiment was realized by using the controllability of the pulling speed and the immersion time of the rheometer. The whole process of film-drawing was recorded with high-speed camera, and numerical simulation of the film-drawing process was carried out by using hydrodynamics software, for purpose of studying the influence of pulling speed on the stress on substrate, the thickness of liquid film and the shape of free surface in the pulling process. Results indicate that, with the increase of the pulling speed, the vertical force on the substrate and the liquid film thickness increase gradually, while the free surface lowered and the curvature of the dynamic meniscus region decreased significantly. Under the same experimental conditions, the film thickness obtained by numerical simulation and force analysis of the substrate was in good agreement with that obtained by high-speed camera, which proved the feasibility of the two methods. Through the curve fitting of the experimental data points, it was found that the film thickness was directly proportional to the 0.68 power of the pulling speed.

**Key words:** film-drawing; pulling speed; force analysis; film thickness; numerical simulation

收稿日期: 2019-11-06 网络出版日期: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51973196)

作者简介: 潘旭麒(1994-), 男, 浙江湖州人, 硕士研究生, 主要从事聚酯制备方面的研究。

通信作者: 张先明, E-mail: joolizxm@hotmail.com

## 0 引言

随着膜材料工业的不断发展,提拉镀膜法凭借其工艺操作简单、可选基材形状多样等优势,逐渐成为各行业广泛采用的镀膜方法之一<sup>[1]</sup>。提拉镀膜法是指将浸渍在液体中的基材垂直向上拉升,并在基材表面形成液膜的一种镀膜方式<sup>[2]</sup>。目前,该方法生产的薄膜主要应用于环境保护<sup>[3]</sup>、数码电子<sup>[4-5]</sup>、生物化学<sup>[6]</sup>和纺织<sup>[7]</sup>等众多领域。随着对涂覆膜外观以及质量要求的不断提高,如何精确控制镀膜过程中的膜厚以及膜均匀性就成了研究者所关注的重点。

Landau等<sup>[2]</sup>研究了基板在牛顿流体中进行提拉镀膜实验时,提拉速度对基板上液膜厚度的影响。研究表明,当提拉速度较小时,膜厚与提拉速度的0.67次方成正比;当提拉速度较大时,膜厚与提拉速度成正比;当提拉速度处于中间值时,膜厚与提拉速度的0.5次方成正比。Landau等的研究引领了对于提拉镀膜过程的研究热潮,但他们的研究并未指出较大以及较小提拉速度所对应的具体数值,且未进行实验验证。对于非牛顿流体中的粘弹性流体而言,Ashmore等<sup>[8-9]</sup>研究发现流体中弹性效应和黏性效应的存在可以增加涂层的厚度。对于屈服应力流体,相关数值模拟和实验研究均表明屈服应力的存在能够增加膜厚<sup>[10-11]</sup>。由此可见,流体种类对膜厚有着显著影响。另外,Lee等<sup>[12-13]</sup>则研究了温度对镀膜厚度的影响,发现温度的提高往往会使薄膜厚度降低。此外,Chen等<sup>[14]</sup>的研究还表明,提高基材的粗糙度有利于薄膜稳定以及增厚。

综上所述,在提拉镀膜过程中,提拉速度、浸涂液性质、环境温度和基材粗糙度等都会对薄膜的质量产生显著影响,甚至造成薄膜缺陷<sup>[15]</sup>。由于影响薄膜品质的因素众多,目前对于提拉镀膜过程的研究依旧存在不足。因此,研究提拉镀膜过程中各因素对薄膜质量的影响具有重要意义。当前,对提拉镀膜过程的研究多集中于液膜厚度以及液面,而忽略了该过程中基材法向受力情况的变化。法向受力情况一定程度上也能反映出拉膜过程中膜厚以及膜均匀性的一些信息。另外,大部分的研究往往只通过实验、数值模拟或者理论分析中的一种方式进行,所得结论的准确性有待进一步考证。基于此,若能采用实验与数值模拟相结合的方式,将更有利于全面直观研究整个提拉镀膜过程,从而提高结论的准确性。

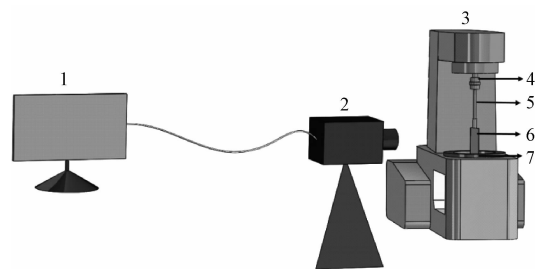
本文在保持浸涂液、实验温度和基板粗糙度的一

致的情况下,将重点研究提拉速度对提拉镀膜过程的影响。采用硅油作为测试流体,以定制的不锈钢圆柱形容器作为液槽,通过特殊的空白转子作为夹具连接不锈钢基板与旋转流变仪,从而利用旋转流变仪的自动提拉控制功能,实现镀膜实验的精准控制。采用高速摄像机对提拉镀膜过程进行拍摄记录,并通过旋转流变仪上的力传感器对该过程中的基板受力进行实时测定。另外,采用数值模拟技术对提拉镀膜过程中的自由面以及液槽中液体的流动情况进行研究。通过上述三种方法,研究提拉速度对基板法向受力、薄膜厚度以及液体自由面形态的影响。最后本文还将建立膜厚与提拉速度的关系式。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置及基本步骤

本文采用空白转子作为夹具,将基板与旋转流变仪(Physica MCR 301, Anton Paar, Austria)相连接,从而在旋转流变仪上进行提拉镀膜测试。选用硅油作为测试流体,其密度、表面张力以及流变性能分别通过密度计(DMA 4500 M, Anton Paar, Austria)、表面张力仪(K100Mk2, Metrohm)和旋转流变仪测得。采用高速摄像机(SpeedSense M, DANTEC, America)记录了整个提拉过程。整个实验过程均在25℃、常压下进行,所用实验装置模型如图1所示。基板选用长为100.0 mm,宽为50.0 mm,厚为1.3 mm的不锈钢板。采用原子力显微镜(AFM, NT-MDT Prima)对不锈钢板粗糙度进行测试。其中液槽为直径100.0 mm,深度150.0 mm的不锈钢圆筒。



1. 电脑; 2. 高速摄像机; 3. 旋转流变仪; 4. 力传感器;

5. 空白转子; 6. 基板; 7. 液槽

图1 实验装置模型

实验开始前,先将一定量的硅油加入到液槽中,并进行超声处理以除去硅油中的气泡。随后,将基板通过空白转子与旋转流变仪相连接,并对力进行校零,除去基板以及空白转子的重力干扰,从而减小实验过程中的测试误差。打开高速摄像机拍摄程

序。然后通过旋转流变仪已设定程序将基板浸入到液槽中,浸入深度 85.0 mm,浸渍时间选择 3 min<sup>[14]</sup>。最后在不同提拉速度下分别进行提拉镀膜实验。提拉速度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mm/s,最大提拉高度均为 100.0 mm。

## 1.2 数值模拟

本文采用二维几何模型,模拟提拉镀膜过程中位于基板上的液膜以及液槽中流体的流动情况,几何模型图如图 2 所示。需要强调的是最右边和最下端为壁面边界条件,故法向和切向速度均为零。在图 2 中, $v$ 、 $v_n$ 、 $F_s$ 、 $v_s$  分别表示提拉速度、法向速度、切向力以及切向速度。由于提拉速度较小,流体处于层流状态<sup>[16]</sup>。自由面上方的空气被认为是无黏度,压力为零,故可采用不可压缩层流模型进行模拟。利用 FEM 方法离散质量和动量本构方程求解膜厚、流场以及自由面。对于时间步长算法,采用隐式欧拉法。采用 Picard 迭代法来提高计算过程的收敛性。由于膜厚以及自由面会随着基板的运动而改变,故采用 Thompson 转化法作为网格重置技术。由于基板朝着单一方向运动,故整个模型采用四边形网格。为了避免由于部分区域网格变形过大而造成计算失败的问题,对基板附近和自由面处的网格进行加密,如图 3 所示,本次模型的网格数量为 5492。

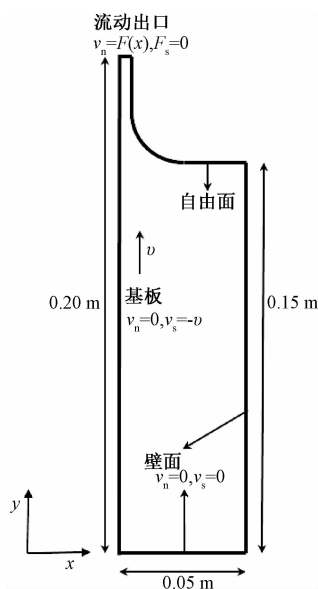


图2 提拉镀膜几何模型

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅油的物理性质

通过测试发现实验所采用硅油的密度以及表面张力分别为 960 kg/m<sup>3</sup> 和 20.9 mN/m。采用旋转

流变仪,测定了硅油在 25 °C 下的流变性能,测试结果如图 4 所示。由图 4 可知,在剪切速率小于 20 s<sup>-1</sup> 时,硅油黏度不随剪切速率的变化而改变,表现为牛顿流体的特征;但当剪切速率大于 20 s<sup>-1</sup> 时,呈现假塑性流体的特征。

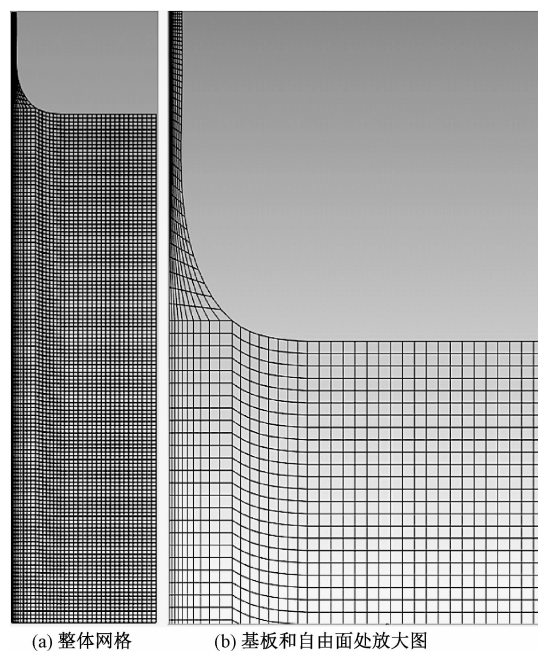


图3 提拉镀膜模型初始有限元网格

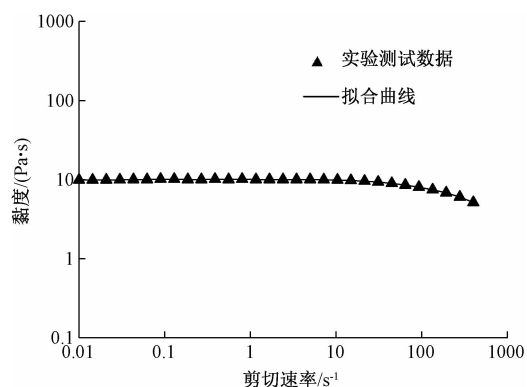


图4 硅油的流变曲线

硅油的流变特性可采用 Carreau-Yasuda 模型进行拟合,该模型可用于表达流体从牛顿区域向非牛顿区域的变化,且对于黏度低于 1 kPa·s 的流体的黏度曲线有很好的拟合效果。Carreau-Yasuda 模型可表示为:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^q]^{-\frac{n-1}{q}} \quad (1)$$

其中: $\eta_{\infty}$  为极限黏度; $\eta_0$  为零切黏度; $\lambda$  为松弛时间; $\dot{\gamma}$  为剪切速率; $q$  为流体从牛顿流体转向幂率流体的控制指数, $q$  越大则转变速度越快; $n$  为非牛顿指数。

通过 origin 软件对实验数据进行拟合,拟合时  $\eta_{\infty}$

的值取零,  $q$  的值取 2, 拟合所得参数如表 1 所示。由表 1 可知, 本实验采用硅油的零切黏度为  $9.98 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ; 松弛时间  $\lambda$  的值很小, 证明硅油有很好的流动性; 非牛顿指数  $n < 1$ , 表明硅油为假塑性流体。

表 1 Carreau-Yasuda 模型的拟合参数

流体	$\eta_0 / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\lambda / \text{s}$	$n$
硅油	9.98	0.022	0.72

## 2.2 基板受力分析和提拉速度对膜厚的影响

通过原子力显微镜测得不锈钢板的粗糙度  $R_a$  为  $272.4 \text{ nm}$ 。由高速摄像机拍摄的提拉镀膜过程, 如图 5 所示。根据基板的位置, 可将整个提拉镀膜过程分为 5 个阶段, 分别为基板刚好完全浸入液体阶段(图 5(a))、基板刚开始加速上升阶段

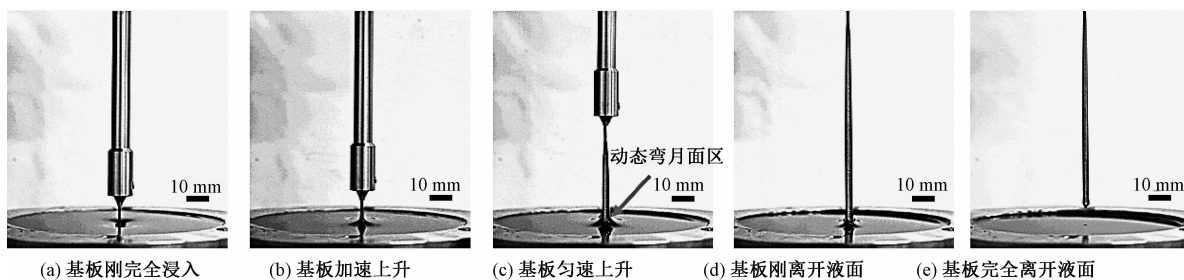


图 5 提拉镀膜的过程

提拉过程中基板竖直方向的受力随提拉高度的变化情况如图 6 所示。该受力过程根据基板位置可分成如下 4 个阶段:

a) ⑥阶段: 基板加速向上运动, 此时, 基板受到流体给予的惯性力、毛细管力、黏性力、重力以及浮力的共同作用。除浮力外, 其余力的作用方向均竖直向下, 故此阶段作用力绝对值迅速增大(规定竖直向上为正方向)。

b) ③阶段: 基板匀速上升, 此时惯性力消失, 毛细管力由于接触角保持不变而为常数。其余力与提拉高度呈线性关系, 故在 ③阶段曲线为一斜率恒定的直线。此时基板竖直方向受力可由式(2)表示:

$$F_N = F_b - G - F_v - F_{ca} = \rho g W T (L - l) - 2\rho g W h l - 2\tau W (L - l) - P\sigma \cos\theta \quad (2)$$

其中:  $F_b$ 、 $G$ 、 $F_v$  和  $F_{ca}$  分别代表浮力、基板上液膜重力、黏性力和毛细管力。  $P$ 、 $\theta$ 、 $W$ 、 $T$ 、 $L$ 、 $\rho$  和  $l$  分别表示基板的周长、接触角、基板宽度、基板厚度、最大浸入深度、密度和基板提拉高度,  $h$  为液膜厚度。

式(2)经过化简得到式(3):

$$F_N = (2\tau W - \rho g W T - 2\rho g W h)l + \rho g W T L - 2\tau W L - P\sigma \cos\theta \quad (3)$$

由式(3)可知, ③阶段曲线斜率的大小与剪切应

(图 5(b))、基板匀速上升阶段(图 5(c))、基板底部刚离开水平液面阶段(图 5(d))和基板完全离开液面阶段(图 5(e))。如图 5(a)所示, 当基板下降到最深位置时, 液面并未立即恢复水平。因此, 在将基板以恒定速度拉升前, 需要浸渍一段时间。本文采用的硅油流动性较好, 形变回复较快, 浸渍时长选择  $3 \text{ min}$ 。而对于像聚丙烯酸水凝胶这样流动性较差的屈服应力流体, 则需增加浸渍时间从而使其液面恢复水平<sup>[17]</sup>。根据提拉镀膜所选取的流体性质以及提拉速度范围可知, 本文所研究的毛细管数  $Ca$  ( $Ca = \eta v / \sigma$ ) 在  $0.239 \sim 1.433$  范围内。在图 5(c)中, 可以清楚看到板上液膜厚度情况以及动态弯月面区。

力以及基板上膜的厚度直接相关<sup>[18]</sup>。

c) ④阶段: 基板底部已经离开液面, 但是被基板拖拽起的液体未离开液面。此时由于液体与基板的接触角逐渐减小, 导致毛细管力逐渐增大, 故基板受力继续增大。当接触角减小到零时, 此时基板受力达到最大值。随着基板继续上升, 其底部拖拽起的液膜逐渐破裂, 故基板受力逐渐减小。

d) ⑤阶段: 基板仅受到镀膜重力的影响, 故整个过程作用力几乎保持不变。

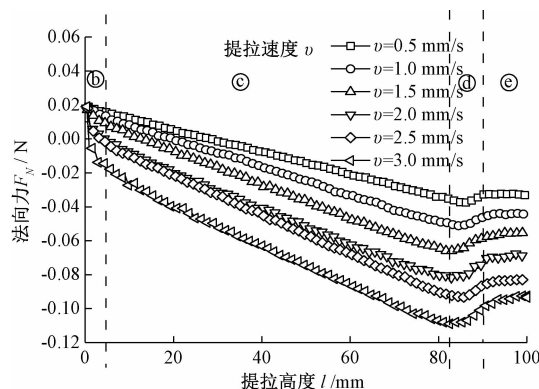


图 6 基板竖直方向受力随提拉高度的变化曲线

另外, 从图 6 中可以看出, 随着提拉速度的增大, 基板受力绝对值增大。⑥阶段随着提拉速度的增大, 惯性力、液膜重力、黏性力均增大, 故总作用力

增大。提拉速度的增大使③阶段曲线斜率先降低后趋于不变。根据式(3)以及 Boujlel 等<sup>[18]</sup>的研究结果,黏性力的增大使③阶段斜率增大,而基板上薄膜重力的增大使斜率降低。当增大提拉速度时,基板所受液膜重力以及黏性力均增大;而当提拉速度较小时,基板上薄膜重力对斜率起决定性作用。随着提拉速度逐渐增大,黏性力对斜率的影响也逐渐增

大,故呈现出斜率随着提拉速度先降低后趋于不变的情况。对于③阶段,随着提拉速度的增大,基板受力绝对值增大,同时也意味着膜厚的增大,如图7所示。图7中各图的分辨率均为  $3840 \times 2160$ 。图7(a)为未镀膜基板,由于基板厚度已知,且其所占像素点数可通过图片分析求得,故通过像素点法可求得不同提拉速度下液膜的厚度。

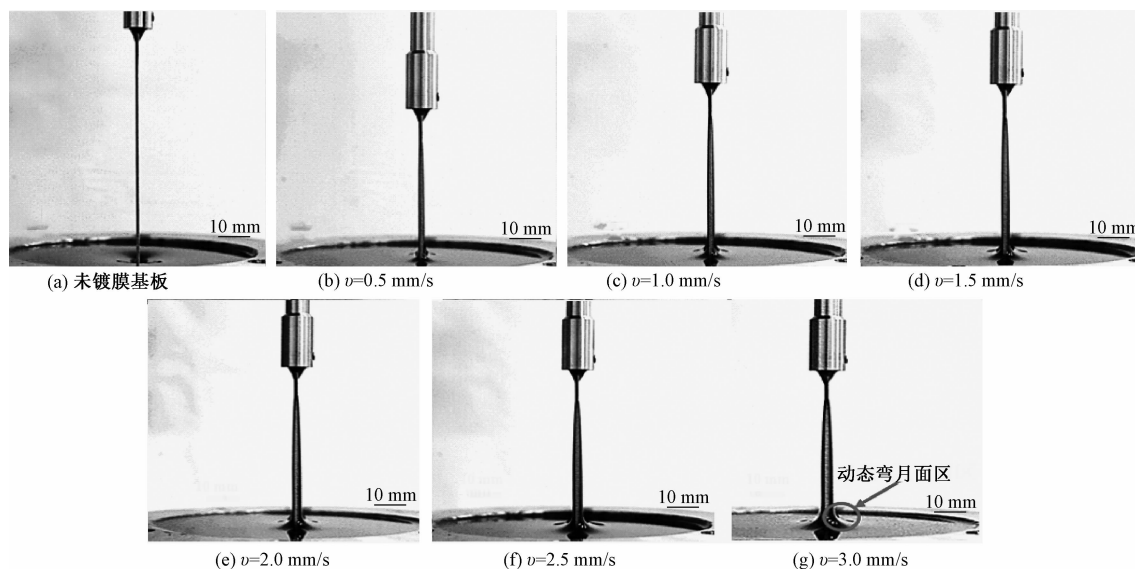


图7 不同提拉速度下基板上的膜厚情况

### 2.3 数值模拟结果分析

采用 Carreau-Yasuda 模型对提拉过程中基板附近以及槽中的硅油进行数值模拟。硅油在不同提拉速度下的流场分布情况如图8所示。从图8中可以看出,随着提拉速度的增大,膜厚逐渐增大,自由面明显降低,液槽中流动液体区域明显增多,内部流动逐渐变剧烈。体系液体的量恒定,故自由面的降低是由于基板上残留液体的量随着提拉速度的增大而逐渐增多导致。在动态弯月面附近存在停滞区,该区域流体流速为零<sup>[11]</sup>。通过观察图8(a)——(c)发现,随着提拉速度的增大,停滞区逐渐减小,且逐渐远离基板。停滞区的大小能够反映基板上液膜区与槽中液体相接处的流动情况,也能间接反映膜厚的大小<sup>[19-20]</sup>。停滞区越大,证明液体流动越平缓,膜厚越小。

提拉速度对硅油自由面形状的影响如图9所示(取模型基板最高点处为坐标原点位置)。从图9中可以看出,随着提拉速度的增大,自由面逐渐降低,动态弯月面区曲率明显减小。动态弯月面区的曲率与膜厚存在一定关系,曲率越小,镀膜厚度越大<sup>[19]</sup>。由图7和图9均可发现,随着提拉速度的增加,自由面上动态弯月面区曲率逐渐降低而膜厚不断增大。

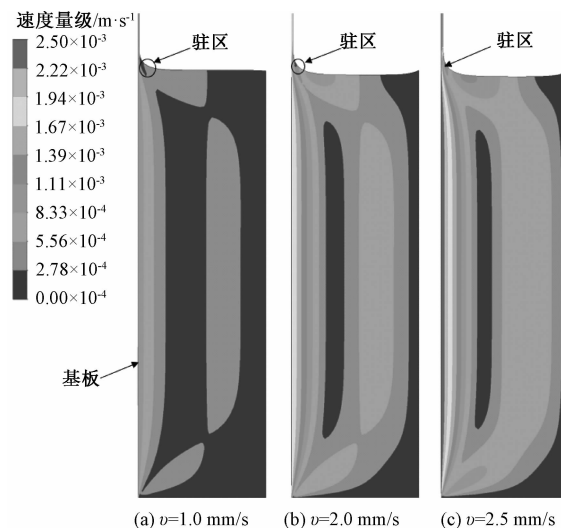


图8 硅油在不同提拉速度下的流场分布

### 2.4 膜厚计算

由上述分析可知,在提拉的最后e阶段,基板竖直方向仅受液体重力的影响。因此,基板上的最终膜厚可通过e阶段基板的受力获得,即:

$$h = \frac{F}{2g\rho S} \approx \frac{F}{2g\rho WL} \quad (4)$$

其中: $F$ 为基板e阶段法向受力的绝对值, $g$ 为重力加速度, $S$ 为基板与硅油接触的面积。

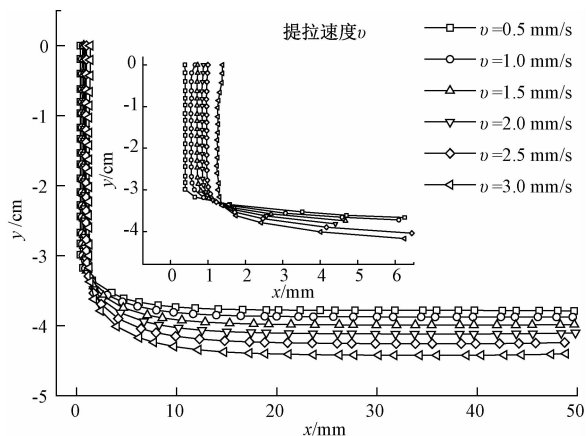


图9 提拉速度对硅油自由面的影响(插图为对  $x$  在  $0 \sim 6.5$  mm 区域的放大)

另外,采用数值模拟计算所得膜厚可从图9插图中获得。为了验证以上两种方法的可行性,通过图像分析,将高速摄像机所拍不同提拉速度下的镀膜厚度(图7)与该两种方法得出的结果进行比较。三种方法测得的膜厚与提拉速度的关系如图10所示,从图中可以看出,三种方法计算求得的膜厚值具有较好的一致性,误差在10%以内。由此,证明了受力分析方法和模拟计算的可靠性。另外通过Origin拟合得到本次实验提拉速度范围内(即 $0.5 \sim 3.0$  mm/s),提拉速度与膜厚的关系式满足  $h = 0.56v^{0.68}$ 。公式中,数值0.56与流体的黏度、表面张力、密度和重力加速度密切相关。由公式可知,膜厚与提拉速度的0.68次方成正比。此结果与Landau<sup>[2]</sup>所提出的结论有很好的 consistency。

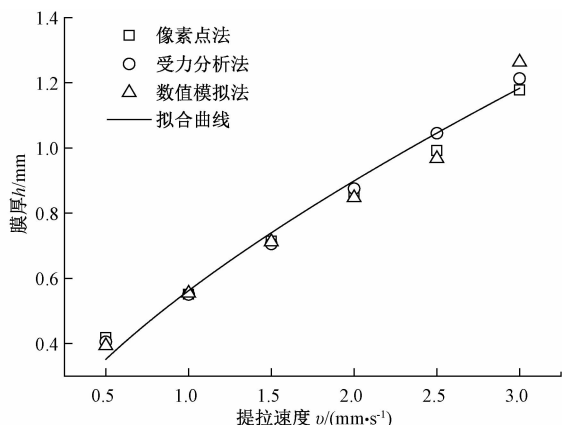


图10 膜厚与提拉速度之间的关系

### 3 结论

本文采用特制夹具装置在旋转流变仪上进行了自动提拉镀膜实验,主要研究了提拉镀膜过程中提拉速度对基板受力、膜厚、以及自由面的影响。通过流变仪上的力传感器测量了提拉镀膜过程中基板在

竖直方向上的受力变化情况。分别采用高速摄像机和计算流体力学方法对提拉镀膜过程进行实时记录和数值模拟。所得主要结论如下:

a)在基板匀速上升阶段,基板竖直方向受力曲线斜率与硅油的黏性力以及基板上液膜厚度直接相关,黏性力的增大使斜率增大,液膜厚度的增大使斜率减小。

b)随着提拉速度的增大,基板竖直方向受力逐渐增大,液膜厚度也增大,自由面逐渐降低且动态弯月面区曲率和停滞区面积显著减小。

c)通过与高速摄像机拍摄记录所求得膜厚进行对比,说明了本文模拟结果的准确性以及采用基板受力分析求膜厚这一方法的可靠性。

d)常温常压下,对于黏度为  $9.98 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的硅油流体,当提拉速度小于  $3.0 \text{ mm/s}$  时,膜厚与提拉速度的关系式为:  $h = 0.56v^{0.68}$ 。

### 参考文献:

- [1] Yimsiri P, MacKley M R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61 (11): 3496-3505.
- [2] Landau L, Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate [M]//Dynamics of Curved Fronts. Academic Press, 1988: 141-153.
- [3] Nguyen D D, Tai N H, Lee S B, et al. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7908-7912.
- [4] Mirri F, Ma A W K, Hsu T T, et al. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating[J]. ACS Nano, 2012, 6 (11): 9737-9744.
- [5] 季燕青,高延敏,李思莹,等. Sb掺杂对ATO薄膜光电性能的影响[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2013, 36(2): 122-125.
- [6] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [7] Zhang C, Li P, Cao B. Fabrication of superhydrophobic-superoleophilic fabrics by an etching and dip-coating two-step method for oil-water separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (17): 5030-5035.
- [8] Ashmore J, Shen A Q, Kavehpour H P, et al. Coating

- flows of non-Newtonian fluids: Weakly and strongly elastic limits[J]. *Journal of Engineering Mathematics*, 2008, 60(1): 17-41.
- [9] Bonn D, Kellay H, Bräunlich M, et al. Viscous fingering in complex fluids[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 1995, 220(1/2): 60-73.
- [10] Maillard M, Bleyer J, Andrieux A L, et al. Dip-coating of yield stress fluids[J]. *Physics of Fluids*, 2016, 28(5): 053102.
- [11] Filali A, Khezzar L, Mitsoulis E. Some experiences with the numerical simulation of Newtonian and Bingham fluids in dip coating[J]. *Computers & Fluids*, 2013, 82: 110-121.
- [12] Lee J, Son G. Numerical simulation of liquid film formation and evaporation in dip coating [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2015, 68: 220-227.
- [13] Yang Z, Song P, Feng F, et al. Influence of dip-coating temperature upon film thickness in chemical solution deposition[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2018, 28(4): 1-5.
- [14] Chen M M, Zhang X M, Ma J P, et al. Experimental study on film thickness and the problem of free surface film flow in dip coating[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2016, 11(5): 695-704.
- [15] 刘赵森, 金艳梅, 刘华敏. 薄膜涂覆过程中缺陷的形成及其防治措施的研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(3): 135-139.
- [16] 敖登格日乐. 浸渍法在制备薄膜中的应用[J]. *内蒙古石油化工*, 2013, 39(21): 20-21.
- [17] Boujlel J, Coussot P. Measuring yield stress: A new, practical, and precise technique derived from detailed penetrometry analysis[J]. *Rheologica Acta*, 2012, 51(10): 867-882.
- [18] Boujlel J, Coussot P. Measuring the surface tension of yield stress fluids[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(25): 5898-5908.
- [19] Psihogios J, Benekis V, Hatziaavramidis D. Selective withdrawal and draining of a viscous liquid under air from a cylindrical tank through a tube imbedded in the liquid[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138: 516-523.
- [20] 陈蒙蒙, 张先明, 陈文兴, 等. 浸渍涂覆过程中液膜流动的数值模拟[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(1): 47-51.

(责任编辑:刘国金)