

doi: 10.12052/gdutxb.190101

基于射流掩膜电解加工不锈钢注塑微结构研究

庄怀印, 郭钟宁, 王俊杰, 吴 明

(广东工业大学 机电工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 固体表面的润湿性受到表面粗糙度和表面微结构的影响。在分析总结几种常用表面微结构加工技术的基础上, 提出使用射流掩膜电解加工方法, 在不锈钢表面加工微坑阵列结构, 研究加工电压对微坑尺寸影响规律和微结构对润湿性的影响。将不锈钢微坑结构作为模具, 用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)注塑出微凸结构, 用氟硅烷修饰后测量其静态接触角为 $(151.7\pm0.51)^\circ$ 。

关键词: 润湿性; 掩膜电解加工; 微结构; 接触角

中图分类号: TG662

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2020)03-0070-05

Study of Injection Molding Microstructure of Stainless Steel Based on Jet Mask Electrochemical Machining

Zhuang Huai-yin, Guo Zhong-ning, Wang Jun-jie, Wu Ming

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The wettability of the solid surface is affected by surface roughness and surface microstructure. On the basis of analyzing and summarizing several common surface microstructure processing techniques, the jet mask electrolytic processing method is proposed to process the micro-pit array structure on the surface of stainless steel, and study the influence of processing voltage on the size of the micro-pit and influences of the wettability on the microstructure. The stainless steel micro-pit structure is used as a mold, and the micro-convex structure is injection molded by PDMS (polydimethylsiloxane). The static contact angle is measured by fluorosilane and the contact angle is $(151.7\pm0.51)^\circ$.

Key words: wettability; mask electrochemical machining; microstructure; contact angle

表面微结构是指在光滑表面加工出具有一定尺寸和分布的微坑、微槽或者突起等微纳结构的阵列。表面微结构对改善零件表面摩擦力^[1-2]、阻力和黏附力^[3-5]、润湿性^[5-6]等特性有着重要作用。润湿性是零件表面一种重要的性质, 通常用液体在固体表面时两者之间的接触角(water contact angle, WCA)来表征。当接触角小于 90° 为亲水性表面, 接触角大于 90° 为疏水性表面, 接触角大于 150° 则称为超疏水表面^[7]。零件表面粗糙度和形貌结构是影响固体表面润湿性的关键因素。

目前, 用于改善零件表面的润湿性的技术可以分为3大类: 一是仿生技术^[8], 二是自下而上的增材技术, 三是自上而下的减材技术。其中, 用于改善润湿

性的减材技术主要有: 等离子体处理、激光表面处理、电化学加工等技术。等离子处理技术采用等离子体对零件表面处理获得微结构^[9]。如Katsuya等^[10]采用氧等离子对苯二甲酸乙烯处理, 获得超疏水表面结构。Shiu等^[11]用刻蚀纳米珠的方法, 首先制备单层的聚苯乙烯纳米珠阵列, 然后用氧等离子处理纳米珠阵列, 从而获得超疏水效果。Ellinas等^[12]首先在聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)聚合物上旋涂聚苯乙烯微粒, 然后用氧等离子刻蚀出微结构, 最后再用氟碳化合物等离子沉积, 制备出三尺度的微纳结构, 具有超疏水和疏油的效果。激光表面处理技术是用激光改变零件表面形貌达到改变润湿性的一种方法^[13]。如Wang等^[13]利用皮秒激光在模具

收稿日期: 2019-07-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51575113)

作者简介: 庄怀印(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微细电解加工

通信作者: 郭钟宁(1957-), 男, 教授, 主要研究方向为特种加工技术、微纳加工技术、加工过程检测与控制, E-mail: znguo@gdut.edu.cn

钢表面加工出微坑阵列,具有超疏水的功能。连峰等^[14]采用激光刻蚀技术在铝合金表面制备网格和点阵微结构,改变其润湿性状态。电解加工技术是通过阳极溶解的原理^[15],在金属表面制备出表面微结构,改变其润湿性的一种方法。Jing^[16]使用掩膜电解加工的方法,在铝基片上制备出微凸阵列结构,修饰之后获得超疏水效果。

现在使用掩膜电解加工技术加工微坑阵列结构改善润湿性的研究尚且不足。因为掩膜电解加工得到的微坑直径多集中在100~500 μm,结构尺寸大,无法改变零件表面的润湿性。因此,为改变零件表面的润湿性,本文利用光刻技术在不锈钢表面制备掩膜,然后,射流掩膜电解加工出微米级的微坑阵列,使其润湿性得到改善,最后,将不锈钢作为模具用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)浇铸出微凸结构,从而改善了PDMS的润湿性。

1 实验

1.1 实验材料与表征

本实验使用304不锈钢板,尺寸为50 mm×20 mm×1 mm。3种不同的掩膜尺度分别为:掩膜孔直径为5 μm的100×100方形阵列,其孔中心距为50 μm;掩膜孔直径为10 μm的50×50方形阵列,其孔中心距为100 μm;掩膜孔直径为20 μm的35×35方形阵列,其孔中心距为150 μm。PDMS由主剂A与固化剂B两组分构成。配制十七氟癸基三乙氧基硅烷用于修饰微结构,其中无水乙醇、去离子水、十七氟癸基三乙氧基硅烷的质量分数分别为59%、40%、1%。

用激光共聚焦显微镜(Olympus-4100)测量电解加工微坑的直径和深度,沿着方形阵列的对角线随机选取20个微坑,测量其尺寸作为分析样本。同样的方法,测量PDMS表面的微凸结构,同时,用扫描电子显微镜(S-3400N(II))观测PDMS微凸结构的表面形貌。用十七氟癸基三乙氧基硅烷溶液修饰不锈钢金和PDMS微结构,浸泡1 h, 80 ℃恒温烘干60 min。用接触角测量仪(OCA15Pro),在室温25 ℃条件下,测量电解加工后不锈钢和PDMS表面的接触角,对同一样品任意选取5个不同位置点测量接触角并且取其平均值,评测其表面润湿性能。

1.2 制备不锈钢微坑阵列

光刻和扫描射流掩膜电解加工制备表面微坑结构流程如图1所示。基底材料为304不锈钢,首先对其抛光处理,丙酮超声清洗5 min。烘干之后涂胶,光刻胶型号为AZ5214,匀胶机均匀加速至4 000 r/min,匀

速保持30 s,减速至停止,光刻胶厚度为1.2 μm。前烘95 ℃烘烤90 s;光刻机曝光,hard模式曝光6.9 s;显影45 s。电解加工之后清洗除胶得到表面微结构。

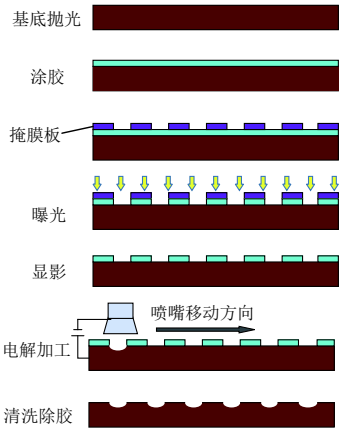


图1 光刻和掩膜电解加工示意图
Fig.1 Schematic diagram of photolithography mask electrolytic processing

实验使用的扫描射流掩膜电解加工系统,如图2所示。该系统基于小型电解加工机床改进,可实现X、Y、Z三个方向的直线运动。掩膜电解加工时,电解液供液采用射流的方式,喷嘴喷出的电解液沿着工件做扫描运动,从而实现扫描射流掩膜电解加工微坑阵列结构。为探究电压以及掩膜孔大小对微结构尺寸的影响,实验参数如表1所示。

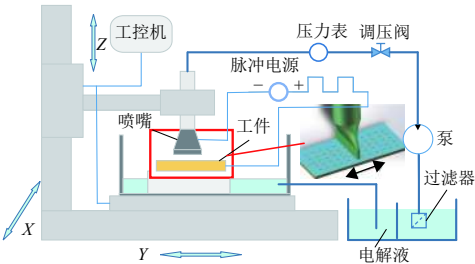


图2 掩膜电解加工系统
Fig.2 Mask electrolytic processing system

表1 实验参数
Table 1 Experimental parameters

参数	数值
电压/V	12、16、20、30、40、50
掩膜直径/μm	5、10、20
脉冲频率/Hz	1 000
占空比/%	50
扫描速度/(mm·s ⁻¹)	1
扫描间隙/mm	2
电解液W(NaNO ₃)/%	10
电解液压力/kPa	20

1.3 PDMS注塑表面微凸结构

PDMS表面微凸结构制作流程如图3所示。首先,将PDMS主剂A和固化剂B,按质量比10:1充分混合均匀,放入真空器中,抽真空30 min除去其中的气泡。然后,把它浇铸到微坑结构模具上,抽真空除去少量的气泡,经过80 °C烘烤固化1 h。最后,脱模得到PDMS微凸结构。

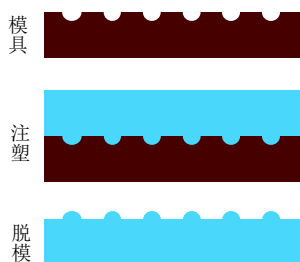


图3 PDMS表面微凸结构制作示意图

Fig.3 Schematic diagram of the micro-convex structure on the PDMS surface

2 结果与分析

2.1 电解加工微坑表面

研究了电压对微坑直径和深度的影响规律。其中12 V电压电解加工结果,如图4所示。掩膜孔直径为5 μm 时,加工后微坑的直径和深度平均值分别为18.36, 7.71 μm 。掩膜孔直径为10 μm 时,加工后微坑的直径和深度平均值分别为29.3, 11.81 μm 。掩膜孔直径为20 μm 时,加工后微坑的直径和深度平均值分别为40, 14.56 μm 。在施加电压12~50 V时,3种掩膜尺度得到的微坑的尺寸变化趋势,如图5所示。从图5可以看出,微坑的直径和深度随电压的升高而增大。电压升高电流密度增大,材料去除效率高符合常规电解加工的一般原理。

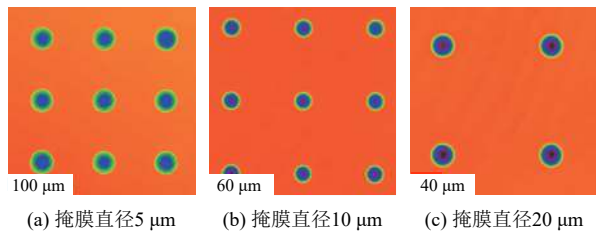


图4 电压12 V电解加工后微坑形貌

Fig.4 Micro-pit morphology after electrolytic processing at voltage 12 V

2.2 PDMS注塑表面微结构

通过注塑的方式,将不锈钢表面的微结构复制

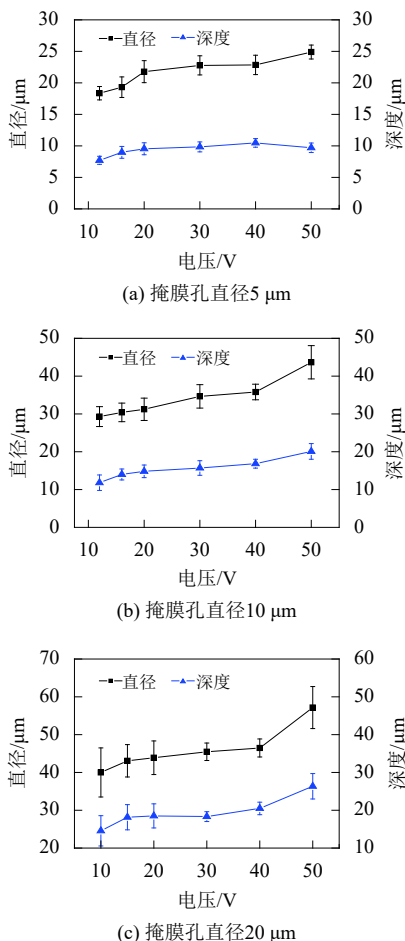


图5 不同掩膜尺度加工后微坑尺寸的变化趋势

Fig.5 Trend of micropore size after processing at different mask scales

到PDMS表面。图6为30 V电压电解加工微坑结构和浇铸得到的微凸结构。使用激光共聚焦测量微凸结构的高度和低面圆的直径,发现比所使用模具微坑直径和深度略微增大,直径方向增大范围约为0.06~0.66 μm ;深度方向增大范围为0.98~1.7 μm 。

2.3 接触角测量

通过测量去离子水液滴(5 μL)与不锈钢表面接触角大小,来反应射流掩膜电解加工对不锈钢表面润湿性的影响效果。测量实验所用的未加工不锈钢接触角为79.6°,为亲水表面。经过大量检测发现,对于同一种掩膜尺度不同的电压(12~50 V)加工后,测量其接触角并无明显变化;而测量不同掩膜尺度的接触角,其接触角变化相对明显,并呈现一定的线性关系。如电压30 V,3种掩膜孔径5, 10, 20 μm 对应的接触角平均值分别为118.0°, 116.7°, 111.4°(>90°),为疏水表面,其中,如图7(a)所示,是掩膜孔径5 μm 电解加工后的接触角为(118.0 $\pm$ 0.86)°(平均值 $\pm$ 标准差)。其5次测量不同位置的接触角大小,如图7(b)所示。在

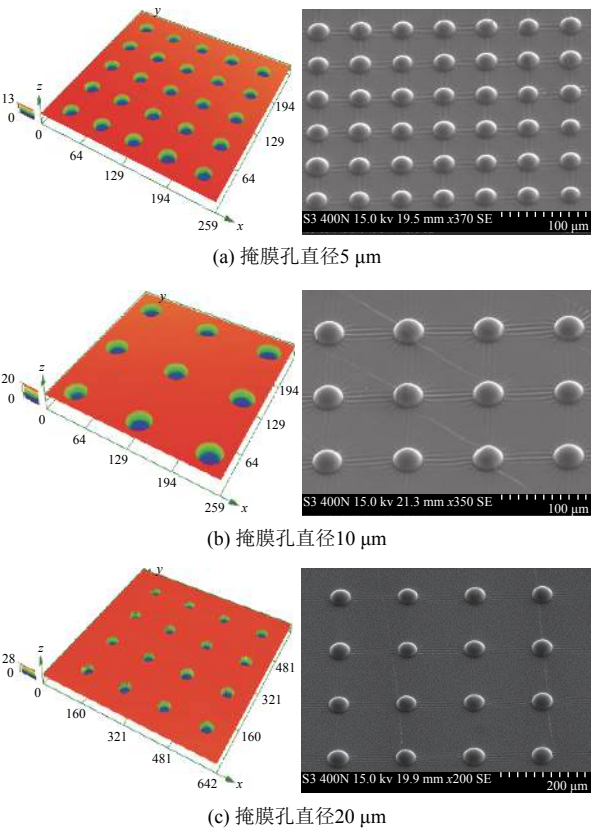


图 6 不同掩膜尺度加工后微坑和注塑PDMS表面形貌

Fig.6 Surface morphology of micro-pits and injection molded PDMS after processing at different mask scales

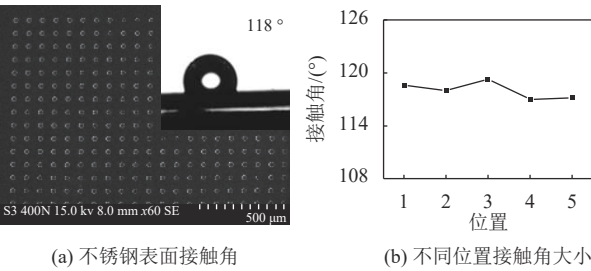


图 7 不锈钢表面接触角

Fig.7 Stainless steel surface contact angle

测量接触角的过程中,发现液滴充满不锈钢表面的微坑,即符合Wenzel模型。

注塑后PDMS接触角的测量。首先,测量了PDMS本身接触角为:91.9°。3种不同掩膜尺度5, 10, 20 μm电解加工注塑后对应微凸结构的接触角平均值分别为151.7°, 130.5°, 119.9°。其中,如图8(a)所示,是掩膜孔径5 μm对应PDMS微凸结构接触角为(151.7±0.51)°。其5次测量不同位置的接触角大小,如图8(b)所示。在测量接触角的过程中,发现液滴与微凸表面的接触符合Cassie-Baxter模型,即液滴在固体表面形成一种复合表面,即液体并不充满微凸之间的缝隙,液体与微结构之间存在空气。

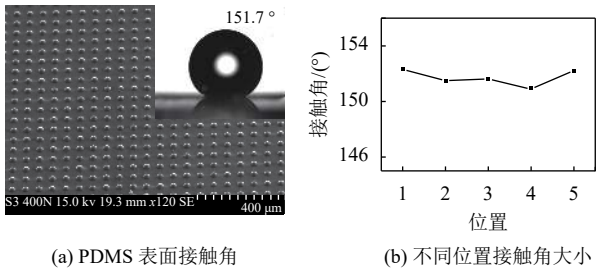


图 8 PDMS表面接触角

Fig.8 PDMS surface contact angle

3 结论

本文使用射流掩膜电解加工技术,在304不锈钢上电解加工出微坑阵列结构,改变了不锈钢表面的润湿性,由原来的亲水性变为疏水性。研究了电压大小对掩膜电解加工微坑尺寸的影响规律,电压升高微坑的尺寸增大,而接触角变化不大。测量不同尺度微坑表面的接触角发现,接触角随阵列微坑尺寸的增大而减小。最后,将射流掩膜电解加工的微坑阵列作为模具,用PDMS注塑出表面微凸结构,微凸结构呈半球形状,轮廓圆滑完好。修饰后并测量其静态接触角,其中,掩膜尺度5 μm对应的接触角为(151.7±0.51)°。

参考文献:

[1] 赵文杰,王立平,薛群基. 结构化提高表面摩擦学性能的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 96-105.
ZHAO W J, WANG L P, XUE Q J. Research progress in texture improvement of surface tribological Properties [J]. Journal of Tribology, 2011, 31(6): 96-105.

[2] 强巍,王万成,何彬. 表面织构在齿轮泵关键摩擦副上的应用[J]. 润滑与密封, 2018, 43(2): 144-147.
QAING W, WANG W C, HE B. Application of surface texture on key friction pairs of gear pumps [J]. Lubrication & Sealing, 2018, 43(2): 144-147.

[3] DEAN B, BHUSHAN B, 杨绍琼, 等. 湍流流动中鲨鱼皮表面流体减阻研究进展[J]. 力学进展, 2012, 42(6): 149-164.

[4] 孙久荣,程红,丛茜,等. 蜣螂(Copris ochus Motschulsky)减粘脱附的仿生学研究[J]. 生物物理学报, 2001, 17(4): 183-191.
SUN J R, CHENG H, CONG W, et al. Bionics study on coats ochus motschulsky decomposition and desorption [J]. Journal of Biophysics, 2001, 17(4): 183-191.

[5] ZHANG X, FENG S, NIU J, et al. Superhydrophobic surfaces from structural control to functional application [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(6): 621-633.

[6] 潘俏菲,于艳玲,薛伟,等. 紫外纳秒激光刻蚀制备不锈钢超疏水表面工艺及机理分析[J]. 温州大学学报(自然科学版), 2018, 31(4): 1-6.

- 学版), 2019, 40(1): 59-66.
- PAN Q F, YU Y L, XUE W, *et al.* Process and mechanism analysis of superhydrophobic surface of stainless steel prepared by ultraviolet nanosecond laser etching [J]. *Journal of Wenzhou University (Natural Science Edition)*, 2019, 40(1): 59-66.
- [7] 杜晨光, 夏帆, 王树涛, 等. 仿生智能浸润性表面研究的新进展[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3): 11-21.
- DU C G, XIA F, WANG S T, *et al.* New progress in bionic intelligent invasive surface research [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(3): 11-21.
- [8] 邱宇辰, 刘克松, 江雷. 花生叶表面的高黏附超疏水特性研究及其仿生制备[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(2): 403-408.
- QIU Y C, LIU K S, JIANG L. Study on the high adhesion superhydrophobicity of peanut leaf surface and its biomimetic preparation [J]. *Scientia Sinica Sinica, China*, 2011, 41(2): 403-408.
- [9] 杨辉, 张彬, 张利鹏. 微结构功能表面的应用及制造[J]. *航空精密制造技术*, 2015, 51(5): 1-7.
- YANG H, ZHANG B, ZHANG L P. Application and manufacture of microstructured functional surface [J]. *Aviation Precision Manufacturing Technology*, 2015, 51(5): 1-7.
- [10] TESHIMA K, SUGIMURA H, INOUE Y, *et al.* Transparent ultra water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating [J]. *Elsevier B V*, 2004, 244(1): 619-622.
- [11] SHIU J Y, KUO C W, CHEN P L, *et al.* Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(4): 561-564.
- [12] ELLINAS K, TSEREPI A, GOGOLIDES E. From Super-amphiphobic to amphiphilic polymeric surfaces with ordered hierarchical roughness fabricated with colloidal lithography and plasma nanotexturing [J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 3960-3969.
- [13] WANG X C, ZHENG H Y, WAN Y C, *et al.* Picosecond laser surface texturing of a stainless steel substrate for wettability control [J]. *Elsevier Ltd*, 2018, 4(6): 816-821.
- [14] 连峰, 王增勇, 张会臣. 疏水或超疏水船用铝合金表面制备及其耐久性[J]. *材料工程*, 2015, 43(1): 53-57.
- LIAN F, WANG Z Y, ZHANG H C. Preparation and durability of hydrophobic or superhydrophobic marine aluminum alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(1): 53-57.
- [15] 李红松, 潘振鹏, 李准, 等. 高频窄脉冲电解加工基础上的气门锻模制造组技术[J]. *广东工业大学学报*, 2003, 20(4): 35-38.
- LI H S, PAN Z P, LI Z, *et al.* Manufacturing technology of valve forging die based on high frequency narrow pulse electrolysis machining [J]. *Journal of Guangdong University of Technology*, 2003, 20(4): 35-38.
- [16] ZHANG X F, QU N S, FANG X L. Sandwich-like electrochemical micromachining of micro-dimples using a porous metal cathode [J]. *Elsevier B V*, 2017, 31(1): 357-364.

(责任编辑: 杨耀辉)