

曲面金属表面粒子掩膜电沉积微坑阵列研究

秦歌, 周奎, 明平美, 张新民, 刘凯瑞

(河南理工大学 机械与动力工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要: **目的** 在曲面金属表面制作微结构阵列。**方法** 提出一种采用界面转移法在曲面金属零件表面制作胶体粒子掩膜, 并在胶体粒子间隙中电沉积金属制作微坑阵列的工艺。采用扫描电子显微镜和接触角测量仪, 对沉积层的表面形貌和润湿性能进行检测。**结果** 采用界面转移法可以在金属零件表面形成均匀排列的单层胶体粒子掩膜, 在 0.3 A/dm^2 的电流密度下电沉积 20 min 去除粒子掩膜后, 在曲面金属零件表面得到均匀排列的微坑阵列, 单个微坑尺寸约为 $3.4 \mu\text{m}$ 。在 0.3 A/dm^2 的电流密度下电沉积 10~50 min, 微坑的尺寸随电沉积时间的增大而增大, 疏水性随微坑尺寸的增大而先增大后减小, 微坑尺寸为 $5 \mu\text{m}$ 左右时, 沉积层的疏水性最好, 其圆柱面接触角约为 120° 。**结论** 采用界面转移方法制作胶体粒子掩膜并结合电沉积工艺, 可以在曲面金属表面制作均匀的微坑阵列。带有微坑阵列的沉积层为疏水表面, 通过调节电沉积电流密度和沉积时间可获得疏水性最好的微坑结构阵列。

关键词: 曲面金属表面; 粒子掩膜; 电沉积; 界面转移法; 微坑; 疏水性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0028-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.004

Micro-dimple Arrays on Curved Metal Surface by Electrodeposition Using Colloidal Particle Mask

QIN Ge, ZHOU Kui, MING Ping-mei, ZHANG Xin-min, LIU Kai-rui

(School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the microstructure on free-curved surfaces of metal workpieces. A novel process to prepare colloidal particle mask on curved surfaces of metal workpiece by interface transfer method and fabricate micro-dimple array between colloidal particles by electrodeposition process was proposed. The monolayer colloidal particle mask could be formed on the curved surface of the metal workpiece by the interface transfer method. The micro-dimple array with a good uniformity was obtained by electrodeposition at current density of 0.3 A/dm^2 for 20 min after the removal of the colloidal particle mask, and the diameter of single micro-dimple was about $3.4 \mu\text{m}$. After electrodeposition for 20 min at current density of 0.3 A/dm^2 , the diameter of micro-dimples increased with the prolongation of the electrodeposition time, and the hydrophobicity of the deposited layers increased firstly and then decreased with the increase of the micro-dimple diameter. The deposited layer with best hydrophobicity was obtained when the diameter of the micro-dimple was about $5 \mu\text{m}$, and the contact angle on the cylinder surface was about 120° . Micro-dimple array on the curved surface of the metal workpiece can be obtained by electrodeposition process with the colloidal particle mask formed by the interface transfer method. The deposited layer with the mi-

收稿日期: 2018-01-24; 修订日期: 2018-03-15

Received: 2018-01-24; Revised: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51105134); 河南省自然科学基金研究项目 (162300410025); 河南理工大学博士基金项目 (B2012-053)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51105134), Research Project of Henan Natural Science Foundation (162300410025), Doctoral Fund of Henan Polytechnic University (B2012-053)

作者简介: 秦歌 (1975—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: QIN Ge (1975—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

cro-dimple array is the hydrophobic surface. The micro-dimple array with the good hydrophobicity can be obtained by adjusting the electrodeposition time and the current density.

KEY WORDS: curved metal surface; colloidal particle mask; electrodeposition; interface transfer method; micro-dimple; hydrophobicity

近年来,功能性表面因具有润湿性、生物相容性和减压耐磨等特殊性能而应用于众多领域^[1-3]。目前,在金属表面加工微结构的常用方法有微机械加工、能束加工和刻蚀加工等。Takashi 等人^[4]采用微型铣削方法,在圆柱表面加工出了周期性排列的微坑阵列,但这种机械方法的效率较低,且需要二次加工去除毛刺。Dai 等人^[5]采用飞秒激光在工件表面快速加工出了微坑阵列,但采用能束加工会使工件表面产生内应力和微观裂纹。在原子级别上去除材料的刻蚀工艺具有无残余应力、加工精度高和效率高等优点,受到国内外研究者的青睐。Qu 等人^[6-8]采用电化学方法在平面和规则的圆柱曲面上加工出了周期排列的微坑阵列。La 和 Huang 等人^[9-10]分别采用电化学方法加工出了具有疏水性的带有微结构阵列的表面。但这些方法受制于加工方式或加工中所使用的掩膜,仅适用于平面工件和规则曲面的工件加工,对类似于植入人体的金属植入物等的复杂曲面上的微结构加工,传统的刻蚀加工或掩膜刻蚀加工难以完成。

胶体粒子在一定条件下可以自组装为周期性排

列的胶体晶体,以胶体粒子为掩膜,在工件表面采用沉积/刻蚀工艺加工周期性微结构阵列,是近年来研究的热点,国内外研究者采用这种方法在平面表面制作出了周期性孔状、点状和柱状等微结构阵列^[11-13]。本研究提出了一种采用界面转移方法在曲面金属表面制作单层胶体粒子掩膜,并结合电沉积在曲面金属表面制作微结构阵列的工艺。本工艺采用界面转移制作柔性胶体粒子掩膜,不受工件形状的限制,可以在任意形状的曲面工件上形成掩膜,因此可以实现在任意形状的曲面工件上制作微结构阵列,以解决不规则金属曲面表面微结构阵列的加工难题。

1 试验

曲面表面胶体粒子掩膜电沉积制作微结构阵列的流程如图 1 所示。首先在金属曲面表面制作单层胶体粒子掩膜,然后以曲面金属为阴极,在胶体粒子间隙中电沉积金属材料,去除胶体粒子掩膜后,在曲面表面得到微结构阵列。

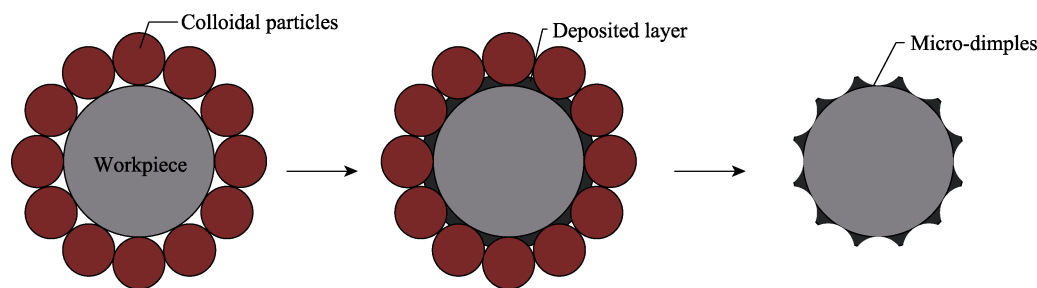


图 1 以胶体粒子为掩膜在曲面表面制作微结构阵列的流程示意图

Fig.1 Scheme of micro-dimple array fabricated by the electrodeposition process on the curved surface of a metal workpiece with a colloidal particle mask

1.1 胶体粒子掩膜的制备

本研究中采用界面转移法制作胶体粒子掩膜,其装置原理如图 2 所示。将圆柱工件通过转轴与电机连接,置于粒子悬浮液的液面上方,工件部分表面浸没在液体中,采用恒温加热器对粒子悬浮液进行加热使之接近于沸腾状态,沸腾产生的气泡将胶体粒子运输到液面附近,并在液面表面形成单层粒子膜。同时,使工件以适当的转速缓慢旋转,当工件表面-液面-空气面交界处的液体迅速挥发后,液面上的粒子膜被转移到工件表面,当工件旋转一周后,在工件表面得到均匀排列的胶体粒子掩膜。为维持液面的高度,加热

过程中需要对大槽中的悬浮液进行补充。

本文采用外径为 10 mm、表面抛光的 304 不锈钢圆管,悬浮液为 250 mg/mL 的聚苯乙烯胶体粒子悬浮液(粒径为 10 μm),工件的旋转速度为 2 r/h,在加热(95 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 的胶体粒子悬浮液中旋转一周后取出,得到覆盖在圆柱表面的单层胶体粒子膜。采用界面转移法制作的胶体粒子掩膜的优点在于曲面工件部分浸入液面,旋转时,和液面表面接触的金属表面吸附带动液面表面的胶体粒子移动,使其粘附在金属表面,形成连续的胶体粒子膜。无论金属表面是何种形状,只要其能和液体接触,都可在其表面形成胶体粒子掩膜。

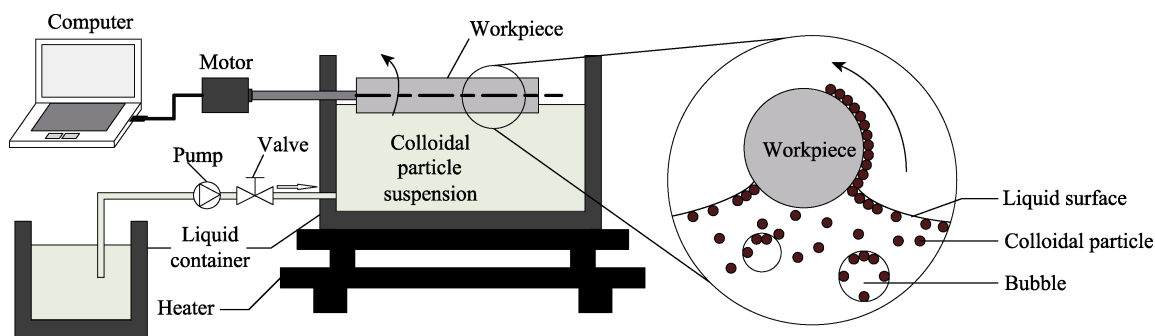


图2 界面转移法制作胶体粒子掩膜装置原理

Fig.2 Schematic diagram of the device for the formation of the colloidal particle mask by the interface transfer method

1.2 粒子掩膜电沉积工艺

以表面覆有胶体粒子掩膜的304不锈钢圆管为阴极，在氨基磺酸镍基础电镀液中电沉积，其成分如表1所示。为使圆柱金属表面阴极表面的电流密度分布均匀，得到厚度均匀的镀层，实验中采用环形阳极作为对电极，电沉积装置如图3所示。电沉积所选用的电流密度为 $0.2\sim 0.5\text{ A/dm}^2$ ，沉积时间为 $10\sim 50\text{ min}$ ，电镀液温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。电沉积完成后，在丙酮溶液中超声清洗 15 min 除去粒子掩膜。采用扫描电子显微镜（SEM，Carl Zeiss NTS GmbH Merlin Compact）对沉积层表面进行观察，采用接触角测量仪（Data-Physics Instruments GmbH，OCA25）对镀层的润湿性进行分析。

表1 电镀液成分
Tab.1 Components of electrolyte

Components	Content/(g·L ⁻¹)
$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	360
H_3BO_3	40
$\text{NiCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10

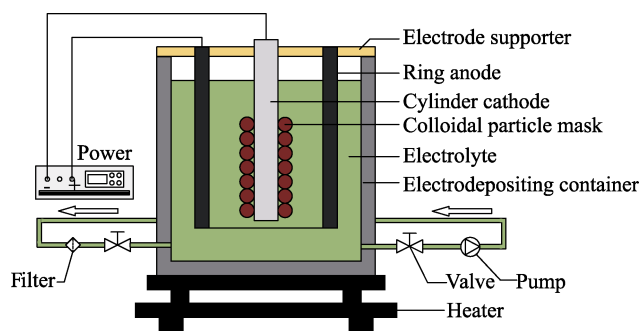


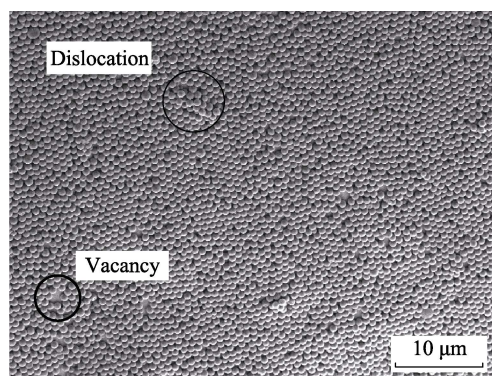
图3 电沉积装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of the device for electrodeposition process

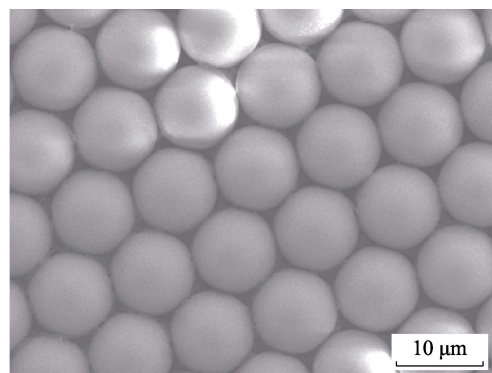
2 结果分析

图4为采用界面转移法在304不锈钢圆管上制作

的大面积单层胶体粒子掩膜的SEM形貌图，可以看出，胶体粒子在圆柱表面呈六方排列，但由于受到圆柱曲率以及加热过程中液体波动的影响，在局部区域内出现空位和错位等缺陷，胶体粒子掩膜的空位区域会出现微坑，错位区域出现多层粒子聚集，这种缺陷可以通过控制加热过程中的温度波动和圆管的旋转速度来解决。此外，相对于胶体粒子掩膜整体而言，空位和错位数量很小，对镀层产生的影响很小，可忽略不计。由于初始接触胶体粒子悬浮液的部位在界面转移过程中多次接触粒子悬浮液，因此该区域出现多层粒子掩膜，粒子膜层数一般小于3层。实验结果和



a 低倍



b 高倍

图4 采用界面转移方法在曲面金属表面制作的单层胶体粒子掩膜的SEM图

Fig.4 Monolayer colloidal particle mask fabricated by the interface transfer method on curved metal surface: a) low magnification; b) high magnification

文献[14]表明, 多层粒子掩膜对电沉积过程的影响较小, 且因其面积较小, 对微坑整体特征的影响可以忽略。

为研究掩膜粒子沉积微坑阵列对表面的影响, 实验时圆柱被分为三个部分: 上部为未浸入电解液的未沉积区域 (区域 I), 中部为无粒子掩膜的电沉积区域 (区域 II), 下部为被粒子掩膜覆盖的电沉积区域 (区域 III)。图 5a 为去除胶体粒子掩膜后的圆柱曲面的整体形貌 (电流密度 0.3 A/dm^2 , 电沉积时间 20 min), 图 5b、c 分别为圆柱曲面的中部区域 (区域 II) 和下部区域 (区域 III) 沉积层的 SEM 形貌。可见在未被粒子掩膜覆盖的 II 区域, 圆柱表面被厚度均匀的镀层覆盖, 而被粒子掩膜覆盖的圆柱曲面 III 区域, 镀层上有与胶体粒子掩膜相对应的周期性微坑阵列, 单个微坑的尺寸约为 $3.4 \mu\text{m}$ 。

为了检测沉积层的润湿性, 对电沉积后的圆柱曲面进行接触角测量。图 6a—c 为水滴在图 5 中的圆柱表面 I、II 和 III 三个区域的形态特征 (接触角分别为 θ_1 、 θ_2 和 θ_3), 可以看出三个区域的圆柱面接触角的关系为 $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$, 其接触角大小约为 79° 、 89° 和 116° 。为确定曲面镀层接触角测量的准确性, 实验条件相同时, 在平面表面进行电沉积并测量其接触角, 图 6d—f 为平面表面未电沉积区域、无掩膜的电沉积区域和有粒子掩膜的电沉积区域的水滴形貌, 其接触角 θ_4 、 θ_5 和 θ_6 分别为 88° 、 92° 和 119° 。实验结果表明, 平面

镀层和圆柱面镀层的接触角相差不大且变化趋势一致, 接触角不同的原因可能是水滴在圆柱表面的实际接触面积略大于在平面表面的接触面积, 因此相同实验条件下得到的曲面镀层的接触角略小于平面镀层的接触角, 这表明曲面表面的接触角测量值真实可信。测试结果表明, 在电流密度为 0.3 A/dm^2 、电沉积时间为 20 min 的实验条件下得到的无微结构镍镀层为临界疏水表面, 而带有微坑阵列的镀层为疏水表面。当镀层表面无微坑阵列时, 液滴在镀层表面为固-液接触, 水滴在镀层表面的状态为 Young 状态^[15]。当镀层表面带有微坑阵列时, 液滴在镀层表面的接触形式为 Wenzel 状态^[16-17]或 Cassie-Baxter^[1]状态或两种接触形式共存的状态, 因此采用胶体粒子为掩膜电沉积得到的带有微坑阵列的镀层疏水性增大。

为了研究微坑尺寸对镀层表面润湿性能的影响, 通过调节实验参数对微坑尺寸进行调控。图 7 为微坑尺寸和镀层接触角随电沉积时间的变化规律, 可知当电沉积时间较短时, 微坑的尺寸较小, 镀层的接触角较小; 随着电沉积时间的延长, 微坑尺寸随之增大, 镀层接触角也随之增大; 但随着电沉积时间继续延长, 镀层的接触角骤然减小, 当微坑尺寸为 $5 \mu\text{m}$ 左右时, 镀层的疏水性较好。

为了判断水滴在镀层表面的接触状态, 对水滴在镀层表面的滚动角和接触角滞后进行测量。由于曲面表面的滚动角测量不同于平面表面, 可通过使圆管旋

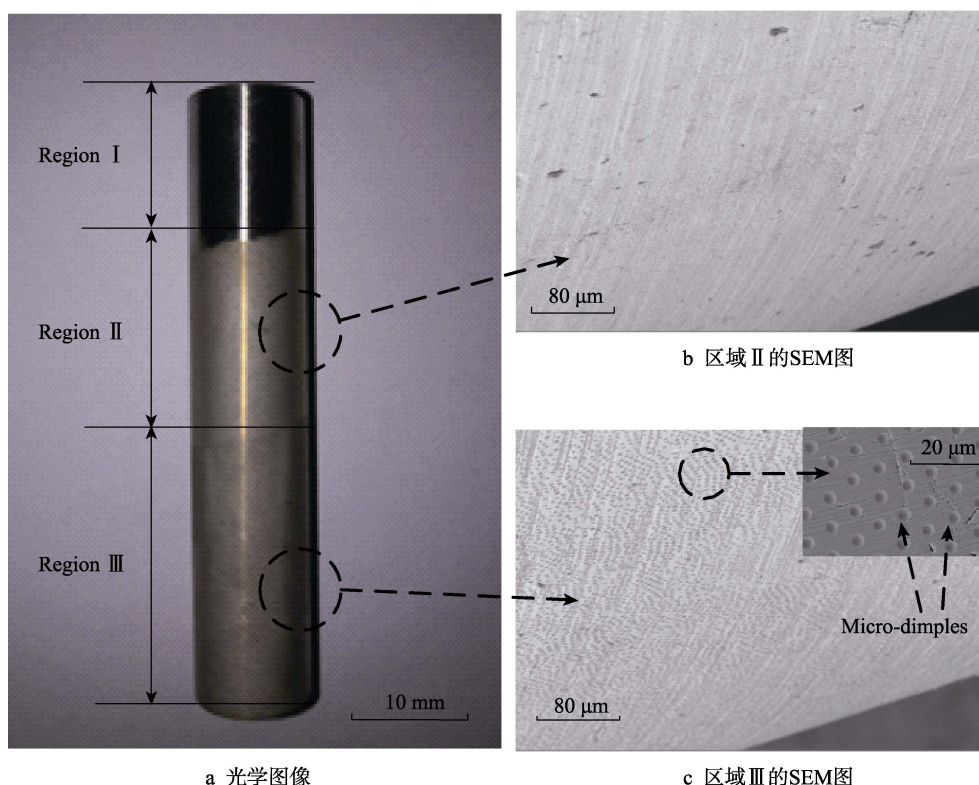


图 5 电沉积后去除胶体粒子掩膜的不锈钢圆管形貌图 ($J=0.3 \text{ A/dm}^2$, $t=20 \text{ min}$)

Fig.5 Morphology of the stainless steel tube after electrodeposition process and the removal of the colloidal particle mask ($J=0.3 \text{ A/dm}^2$, $t=20 \text{ min}$): a) Optical image; b) SEM image of region II; c) SEM image of region III

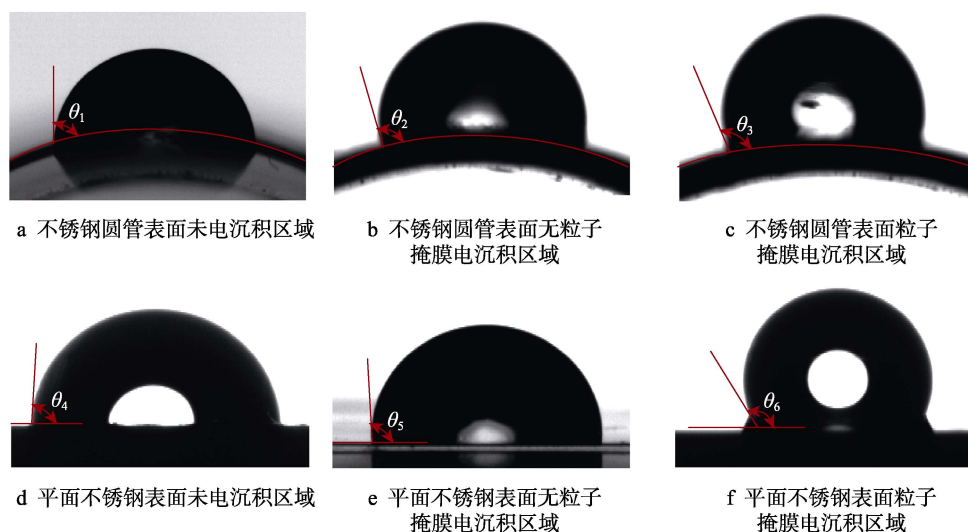
图 6 水滴在金属表面的形貌 ($J=0.3 \text{ A/dm}^2$, $t=20 \text{ min}$)

Fig.6 Morphologies of water droplets on metal surfaces: (a)—(c) surface of stainless steel tube, (d)—(f) surface of flat stainless steel ($J=0.3 \text{ A/dm}^2$, $t=20 \text{ min}$); (a), (d) region of no electrodeposit; (b), (e) region of electrodeposit without colloidal particle mask; (c), (f) region of electrodeposit with the colloidal particle mask

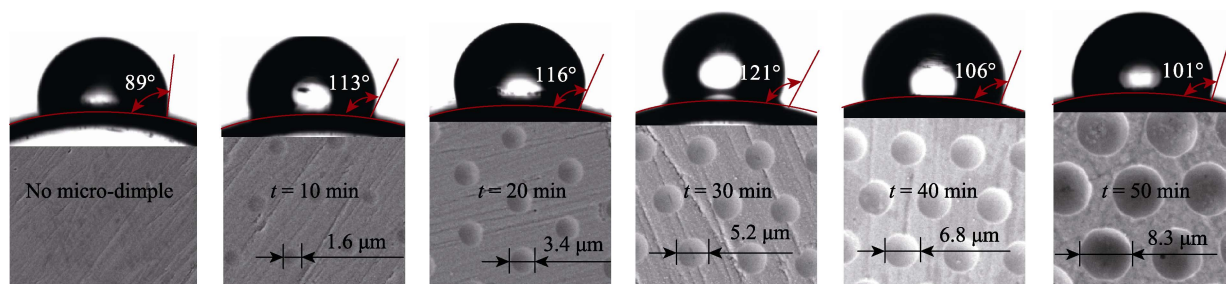
图 7 不同电沉积时间下得到的镀层形貌及其润湿性对比 ($J=0.3 \text{ A/dm}^2$)

Fig.7 Contrast of morphologies and moisture of electrodeposit layers obtained under different electrodeposit time ($J=0.3 \text{ A/dm}^2$)

转一定的角度来表征液体在曲面镀层表面滑落的难易程度。当圆管旋转到液体处于将要滑落却未滑落的状态时,此时圆管旋转的角度 φ 即为水滴在该表面的滚动角。 φ 越小,水滴越容易滚动,说明水滴在镀层表面的粘附力越小。同时,可以测量得到水滴在镀层表面的前进接触角 θ_A 和后退接触角 θ_R , 两者的差值 $\Delta\theta=\theta_A-\theta_R$ 即为接触角滞后。对在 0.3 A/dm^2 电流密度下电沉积 10~50 min 得到的镀层的滚动角和接触角滞后进行测量,结果如表 2 所示,可知滚动角 φ 和接触角滞后 $\Delta\theta$ 均随时间(微坑尺寸)的增大而先减小后增大,这表明水滴在带有微坑阵列的曲面镀层表面的接触为 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态共存的形式。当电沉积时间较短时, Cassie-Baxter 状态所占的比例随着微坑尺寸的增大而增大,因此滚动角和接触角滞后现象均减小;随着微坑尺寸的继续增大, Wenzel 状态占据了较大的比例,因此镀层的滚动角和接触角滞后明显增大,镀层表面出较强粘附性。

Cassie-Baxter 理论^[1]中提到,液体在带有微结构表面的接触是由固-液和气-液的复合接触面组成,如公式(1)所示。

表 2 滚动角与接触角滞后测量结果
Tab.2 Measurement results of sliding angles and contact angle hysteresis

t/min	The states of water droplets on deposited layers	$\varphi/(^{\circ})$	$\theta_R/(^{\circ})$	$\theta_A/(^{\circ})$	$\Delta\theta/(^{\circ})$
10		26	83	104	21
20		18	91	107	16
30		12	101	124	13
40		33	71	102	31
50		46	63	92	29

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (1)$$

式中: θ_c 为液滴在带有微结构表面的接触角; θ 为在光滑表面的接触角; f_1 和 f_2 分别为固-液和气-液接触面所占的比例, 且 $f_1 + f_2 = 1$ 。由上述实验结果可知, 当镀层表面没有微坑阵列时, 液滴在镀层表面的接触形式全为固-液接触 ($f_1=1$), 此时 $\theta_c=\theta$, 液滴在镀层表面的接触角 θ_c 较小 (图 6b 所示); 当镀层表面有微坑阵列且微坑阵列的尺寸较小时, 液滴在镀层表面的接触角 θ_c 随着微坑尺寸的增大而增大 (f_1 减小), 但随着微坑尺寸的继续增大, 接触角 θ_c 减小 (如图 7 所示), 这表明 f_1 的值再次变大, 因此 f_1 的值会随着微坑尺寸的变化出现先减小后增大的趋势, 如图 8 所示。这说明当微坑尺寸较小时, 水滴在镀层表面接触的 Cassie-Baxter 状态所占的比例较大, 且随着微坑尺寸的增大, f_1 减小, 接触角增大; 当微坑尺寸增大到一定尺寸时, Wenzel 状态所占的比例较大, f_1 出现增大趋势, 接触角减小。由图 7 和图 8 可知, 微坑尺寸对工件表面接触角的影响较大, 合理选择电沉积时间和电沉积所施加的电流密度, 可以合理控制微坑尺寸, 得到所需的微坑表面性能。

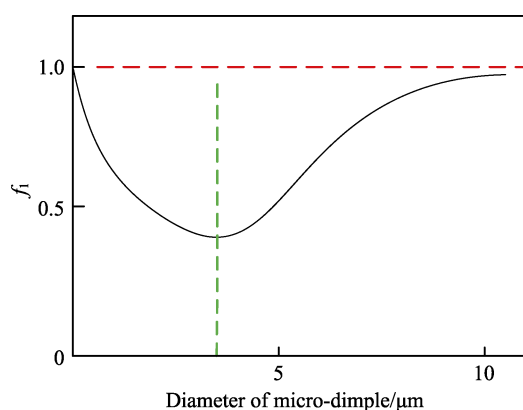


图 8 f_1 随微坑尺寸变化规律

Fig.8 Change rules of f_1 varies along with the size of micro-dimples

3 结论

1) 采用界面转移法制备出作为后继电沉积工艺掩膜的胶体粒子膜, 再电沉积处理并去除粒子掩膜后, 在圆柱表面得到微坑阵列结构。

2) 所得到的带有微坑阵列的镀层为疏水性表面, 其疏水性能随着微坑尺寸的增大而先增大后减小。通过改变电流密度和电沉积时间, 可以获得疏水性较好的微坑阵列结构。

3) 采用界面转移法制备柔性胶体粒子掩膜工艺不仅适用于圆柱形曲面工件, 也适用于形状更复杂的不规则曲面, 适应性强。所制作的带有微坑阵列的曲面工件, 在疏水材料和植入体生物相容性材料等方面具有很大的应用潜力。

参考文献:

- [1] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Trans faraday soc, 1944, 40(1): 546-551.
- [2] KASEMO B, GOLD J. Implant surfaces and interface processes[J]. Advances in dental research, 1999, 13(1): 8-20.
- [3] WAKUDA M, YAMAUCHI Y, KANZAKI S, et al. Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact[J]. Wear, 2003, 254(3): 356-363.
- [4] MATSUMURA T, TAKAHASHI S. Micro dimple milling on cylinder surfaces[J]. Journal of manufacturing processes, 2012, 14(2): 135-140.
- [5] DAI F Z, WEN D P, ZHANG Y K, et al. Micro-dimple array fabricated on surface of Ti6Al4V with a masked laser ablation method in air and water[J]. Materials & design, 2015, 84: 178-184.
- [6] QU N S, CHEN S L, LI H S, et al. Electrochemical micromachining of micro-dimple arrays on cylindrical inner surfaces using a dry-film photoresist[J]. Chinese journal of aeronautics, 2014, 27(4): 1030-1036.
- [7] ZHANG X F, QU N S, LI H S, et al. Investigation of Machining accuracy of Micro-dimples fabricated by modified microscale pattern transfer without photolithography of substrates[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2015, 81(9-12): 1475-1485.
- [8] CHEN X L, QU N S, LI H S, et al. Pulsed electrochemical micromachining for generating micro-dimple arrays on a cylindrical surface with a flexible mask[J]. Applied surface science, 2015, 343: 141-147.
- [9] LA D D, NGUYEN T A, LEE S, et al. A Stable superhydrophobic and superoleophilic Cu mesh based on copper hydroxide nanoneedle arrays[J]. Applied surface science, 2011, 257(13): 5705-5710.
- [10] HUANG S Y, HU Y W, PAN W. Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition[J]. Surface & coatings technology, 2011, 205(13-14): 3872-3876.
- [11] CANPEAN V, ASTILEAN S. Extending nanosphere lithography for the fabrication of periodic arrays of sub-wavelength metallic nanoholes[J]. Materials letters, 2009, 63(28): 2520-2522.
- [12] PENG J. Large-scale fabrication of periodic nanostructured materials by using hexagonal non-close-packed colloidal crystals as templates[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2006, 22(9): 3955-3958.
- [13] ASOH H, NAKAMURA K, ONO S. Control of pit initiation sites on aluminum foil using colloidal crystals as mask[J]. Electrochimica ACTA, 2008, 53(1): 83-86.
- [14] VOLGIN V M, DAVYDOV A D, KABANOVA T B. Calculation of effective diffusion coefficient in a colloidal crystal by the finite-element method[J]. Russian journal of electrochemistry, 2012, 48(8): 817-834.
- [15] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical transactions of the royal society of London, 1805, 95: 65-87.
- [16] WENZEL R N. Resistance of sold surfaces to wetting by water[J]. Industrial & engineering chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [17] WENZEL R N. Surface roughness and contact angle[J]. Journal of physical and colloid chemistry, 1949, 53(9): 1466-1467.