

电火花加工制备铜基微纳层次结构及其疏水性能

Fabrication of hierarchical micro/nano structure surface on copper by EDM and its hydrophobicity

何照荣^{1,2}, 揭晓华¹, 连玮琦¹

(1 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510036;

2 广东石油化工学院 机电工程学院, 广东 茂名 525000)

HE Zhao-rong^{1,2}, JIE Xiao-hua¹, LIAN Wei-qi¹

(1 School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510036, China; 2 College of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China)

摘要: 利用电火花成型加工技术制备铜基微纳层次结构疏水表面, 该微纳层次结构主要由微纳孔洞、熔珠、重熔区和热应力裂纹等微观结构组成, 考察了不同脉宽参数对微纳层次结构疏水性的影响。结果表明: 随着脉宽的增大, 微纳层次结构中微纳孔洞数量增加, 各种微观结构的层次分布程度增强, 增大“气垫”效应区域, 可存储更多的空气在其表面, 提高了微纳层次结构的疏水性。固-液界面所占面积分数(f_{sl})减小, 水滴和表面孔洞中的“气垫”接触面积增大, 使得微纳层次结构对水滴的物理吸附作用减弱。微纳层次结构接触角可增至 $(144.7 \pm 2.1)^\circ$, 接触角滞后性范围为 $(8.46 \pm 3.3)^\circ \sim (14.10 \pm 1.2)^\circ$ 。

关键词: 电火花加工; 微纳层次结构; 疏水性; 接触角滞后

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000010

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)01-0144-06

Abstract: The hierarchical micro-nano structure surface on copper was fabricated by electrical discharge machining(EDM). The hydrophobic property was increased due to the hierarchical micro/nano structure(HMNS), which consisted of the micro/nano scale holes, molten balls, recast regions and the micro thermal cracks. The effects of the pulse width on the hydrophobicity of HMNS were investigated. The results indicate that with the increase of the pulse width, the quantity of the micro-nano scale holes increases. The distribution of other hierarchical micro structures is more homogeneous. The effective area of “air cushion” increases, which can trap more air in the HMNS. And the hydrophobicity of HMNS also increases. The proportion of the solid-liquid interface area (f_{sl}) reduces. The contact area between the water droplet and “air cushion” in the HMNS increases. Therefore, the effect of the physical adsorption for the HMNS on the water droplet is weakened. The contact angles of the HMNSs can be increased up to $(144.7 \pm 2.1)^\circ$, and the range of contact angle hysteresis is $(8.46 \pm 3.3)^\circ \sim (14.10 \pm 1.2)^\circ$.

Key words: electrical discharge machining; hierarchical micro/nano structure(HMNS); hydrophobicity; contact angle hysteresis

疏水性表面具有多重效果和较大的工业应用前景, 如自清洁^[1]、抗冰^[2]、耐腐蚀^[3]、减阻^[4]等效果。研究人员通过多种工艺制备微纳结构表面, 实现表面疏水性, 例如电化学沉积、静电纺丝、湿化学反应法、水热合成法、自组装技术、叠层组装法、等离子表面

处理、溶液浸泡法、CVD、溶胶凝胶法、模板法等^[5]。但这些制备方法存在废弃物污染、工艺操作危险、高投入和高能耗等缺点, 增大了制备成本, 限制了其工业应用。

电火花加工技术是一种常规的金属表面加工技

术,可用于表面精细加工,以制备表面微纳尺度的精细结构。通过线切割电火花加工设备,输入设置尺寸和规律的轮廓参数,在金属表面加工出一系列重复排列的微尺度结构特征,如沟槽^[6]、销柱^[7]、V 型槽^[8]等,实现具有一定耐用性的疏水表面;或者在此结构特征表面上涂覆其他溶液进行改性,利用改性溶液化学性质实现疏水/疏油的效果^[8-10]。研究人员认为线切割电火花加工表面的疏水原因是其加工的微尺度结构、电蚀坑和微观缺陷共同作用的结果^[9,11]。空气存储在微观孔洞中形成气垫保护层,减少水滴在表面的接触面积,实现表面疏水化。但线切割电火花技术由于其技术特点,无法加工异形连续曲面结构的零件,且须预设计一系列特定参数的微米尺度销柱或沟槽结构作为基础结构。这些基础结构虽然能提高表面的疏水性能,但也改变了加工表面的尺寸精度。二次表面化学处理后的疏水表面,其制备成本、疏水效果稳定性和环保性等方面需加以考虑。

本工作通过电火花成型加工技术在铜基表面一步制备微纳层次结构,研究不同脉宽参数对铜基表面疏水性的影响,并探讨微纳层次结构的动态接触角滞后效应。通过该工艺技术拓展了铜材的应用领域,为铜基材料疏水性表面的制备提供了参考和借鉴。

1 实验材料与方法

1.1 微纳层次结构的制备

实验材料为纯铜板,其化学成分为 99.95%Cu(质量分数),余量为杂质。用线切割机切割试样,尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm,表面用 400# 的 SiC 砂纸进行打磨,去除表层氧化皮和杂质,然后依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗 5 min 后吹干。实验采用长城 M0251 电火花加工液,D7145 电火花成型设备。电火花成型机结构图如图 1 所示。

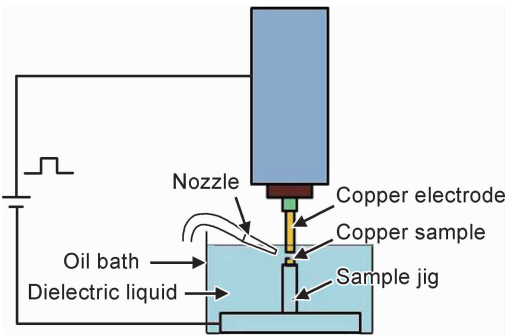


图 1 电火花成型机结构图

Fig. 1 Structure diagram of the electrical discharge machine

在常规电火花成型加工中,脉宽是主要的加工参数。以脉宽为对象,构建实验工艺参数(见表 1),研究单一条件变量对微纳层次结构疏水性能的影响规律。

表 1 实验工艺参数

Table 1 Process parameters of the experiments

Sample No	Pulse width/ μ s	Current/A	Duty ratio/%	Gap voltage/V	Contact angle/($^{\circ}$)
A	60	10	60	50	133.2 \pm 3.4
B	80	10	60	50	132.8 \pm 2.8
C	100	10	60	50	131.9 \pm 5.4
D	120	10	60	50	135.4 \pm 3.7
E	140	10	60	50	136.1 \pm 4.9
F	160	10	60	50	136.8 \pm 2.6
G	180	10	60	50	140.8 \pm 5.1
H	200	10	60	50	144.7 \pm 2.1

1.2 微纳层次结构的表征

采用 JSM-6510LV 扫描电子显微镜和 PentaFET® Precision X-Act 能谱仪分别表征微纳层次结构的微观结构和表面成分;采用 JB-1C 型表面粗糙度测量仪测量试样表面粗糙度;微纳层次结构的疏水性能通过 SDC-CAZ2 接触角测量仪测试获得。层次结构表面的接触角、前进角和后退角测量所采用的介质均为去离子水,容量 4 μ L,水滴附着在表面 5 s 后开始记录数据。随机选取微纳层次结构表面的 5 个区域进行接触角测量,最后取其平均值;前进角和后退角采用增减液体体积法测量,接触角数值使用仪器系统软件自带角度分析功能模块获取,同样随机选取 5 个区域,取其平均值。

2 结果与分析

2.1 微观形貌和表面成分

图 2 是不同脉宽下微纳层次结构的 SEM 照片。可以看出,经过电火花加工后,试样表面形成微纳孔洞、熔珠、重熔区和热应力裂纹等典型的电火花成型表面微观结构^[12-13]。这些表面微观结构在加工表面上层次性分布,且均匀分布在试样加工表面,组成了微纳层次结构。这一层次结构与参考文献[6,8]中线切割所获得的层次结构不同,由于线切割技术的特点,其加工表面的纳米孔、熔珠和重熔区等微观结构受冷却液的冲刷作用和切割钼丝的循环运动作用而不易在加工表面上形成。

随着脉宽的增大,微纳层次结构中的纳米孔数量增加,大尺寸的微米孔数量减少,熔珠和重熔区也相应减少。脉宽的增大使得电极在单次脉冲放电的时间

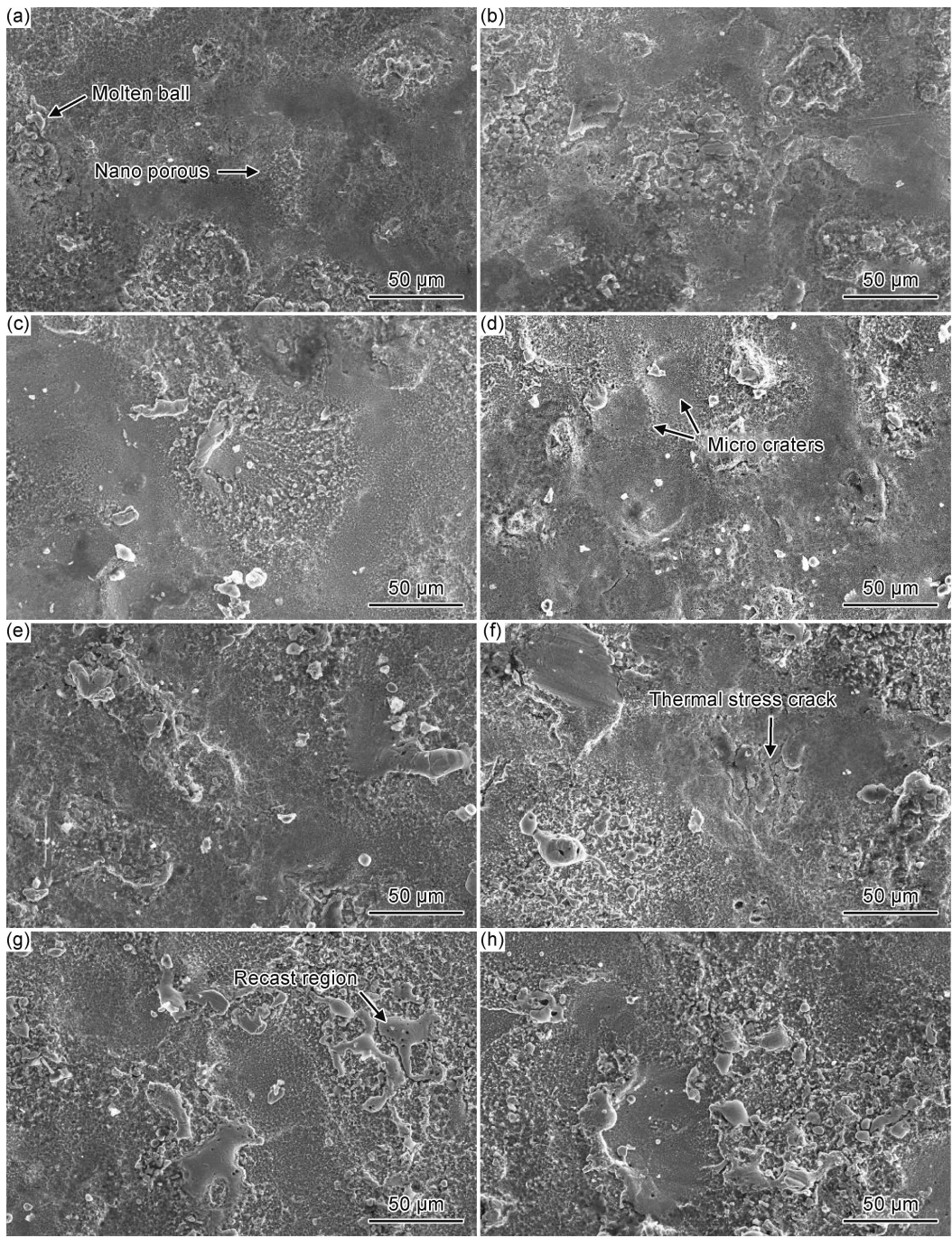


图 2 不同脉宽下微纳层次结构的 SEM 照片

(a) 60 μs ; (b) 80 μs ; (c) 100 μs ; (d) 120 μs ; (e) 140 μs ; (f) 160 μs ; (g) 180 μs ; (h) 200 μs
Fig. 2 SEM micrographs of the HMNSs with different pulse widths
(a) 60 μs ; (b) 80 μs ; (c) 100 μs ; (d) 120 μs ; (e) 140 μs ; (f) 160 μs ; (g) 180 μs ; (h) 200 μs

增加,试样单位面积上的电流密度趋于均匀化,电流高温影响的时间和范围也将增大,受电流高温影响而熔化的试样表层熔体也随之增多,在加工液的冲刷作用下,这些熔体快速脱离试样表面,加工液的冲刷还使可形成熔珠的熔体和重熔区的范围减少;同时,电流带来的高温还将气化加工液和部分表层金属,产生的气泡冲击试样表面,形成微米或纳米尺度的孔洞;脉宽较大

时试样表面电流密度均匀,放电面积也随之增加^[14],有助于减少熔体沉积在表面形成的熔珠,并促进微纳孔洞的形成。

表 2 是微纳层次结构的表面化学成分。可知试样表面的主要元素是 C、O 和 Cu,个别试样表面存在 Cl 元素。Cu 元素含量较多,说明微纳层次结构仍是铜基结构;C 元素和 Cl 元素是电火花加工液受电流

高温气化后分解,分别形成碳化物和氯化物附着在试样表面的结果;由于试样是在加工液面下加工,表面原有的氧化层将被蚀除,且整个加工过程没有暴露在大气环境中,所以 O 元素只能是试样加工完成后暴露在大气下被氧化的结果。同时,表 2 的数据

显示,虽然电火花加工液气化时产生较多的产物,但这些产物受加工液冲刷作用,仅极个别残留在微纳层次结构中,表明该层次结构的成分单一性、稳定性较高,各区域化学稳定性和机械结构强度一致性较好。

表 2 不同脉宽下微纳层次结构的表面化学成分
Table 2 Surface chemical compositions of HMNSs with different pulse widths

Sample No	C		O		Cu		Cl	
	Mass	Atom	Mass	Atom	Mass	Atom	Mass	Atom
	fraction/%	fraction/%	fraction/%	fraction/%	fraction/%	fraction/%	fraction/%	fraction/%
A	7.92	28.52	4.36	11.77	87.72	59.71	—	—
B	6.91	26.90	2.11	6.17	90.98	66.93	—	—
C	8.65	30.38	4.23	11.15	85.92	57.04	1.20	1.43
D	5.23	20.16	5.02	14.51	89.75	65.34	—	—
E	8.23	27.76	7.23	18.32	84.54	53.92	—	—
F	9.16	33.15	2.30	6.25	88.54	60.60	—	—
G	6.06	24.06	2.45	7.29	91.49	68.65	—	—
H	5.60	22.11	3.39	10.03	91.01	67.86	—	—

2.2 电火花成型工艺对微纳层次结构接触角的影响

铜块光滑表面为亲水表面,接触角一般在 90°以下,本实验测得数值为 (70±1.2)°,粗糙度 R_a 为 0.214 μm 。通过电火花工艺在铜块表面制备微纳层次结构后,接触角超过 90°(见表 1),最大接触角可增至 (144.7±2.1)°,达到疏水表面的效果。电火花工艺参数的变化改变了微纳层次结构和分布状态,微观结构与分布状态的改变直接影响表面接触角。图 3 是微纳层次结构表面接触角随脉宽变化的曲线图。可以看出,接触角均超过 90°,达到疏水表面的效果,脉宽对接触角的影响趋势均是先降低后增大,存在“拐点”现象。根据 Cassie-Baxter 疏水模型理论^[15],微纳层次结构中的微纳孔洞可存储大量的空气,形成类似“气垫”的作用效果,与水滴的表面张力共同作用下,使得液体并未能完全进入到微纳孔洞中,降低了水滴与结构表面的接触面积,增大了表观接触角,微纳层次结构表现出良好的疏水性能,其疏水模型如图 4 所示。同时,疏水性能随着脉宽的增大而增强,表明层次结构中微观结构的数量增加,并且微观结构分布层次性明显,如图 2(e)~(h)所示。

材料表面的接触角与气-液-固 3 个界面张力之间存在以下关系^[16]:

$$\gamma_{lg}\cos\theta_e = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

(1)

式中: γ_{lg} , γ_{sg} , γ_{sl} 分别为液-气、固-气、固-液界面的表面张力; θ_e 是气-液-固三相平衡时的本征接触角。但由于材料表面并不是完全光滑平整的平面,存在微观结构起伏的形貌,使得气-液-固三相接触线长度改变。

因此,需要引入线张力 τ 来表征三相接触界面变化的情况^[17]。

$$\cos\theta_r = \cos\theta_e - \frac{\tau}{\gamma_{lg}} \cdot \frac{1}{r_B}$$

(2)

式中: r_B 为水滴与固体表面圆形接触面的半径; θ_r 为考虑线张力条件下的表面接触角。

水滴接触微纳层次结构为非均相润湿状态,结合 Cassie-Baxter 疏水模型^[15],可得:

$$\cos\theta = -1 + f_{sl}(1 + \cos\theta_{sl})$$

(3)

式中: f_{sl} 为固-液界面所占的面积分数; θ 为水滴在固体表面的表观接触角; θ_{sl} 为固-液界面的接触角。

将式(2)代入式(3)中,则微纳层次结构的表观接触角 θ_c 为:

$$\begin{aligned} \cos\theta_c = & -1 + f_{sl}(1 + \cos\theta_r) = \\ & -1 + f_{sl}\left(1 + \cos\theta_e - \frac{\tau}{\gamma_{lg}} \cdot \frac{1}{r_B}\right) \end{aligned}$$

(4)

因此,增大脉宽工艺参数使微纳层次结构变化较大,水滴在三相接触线处产生微小的形变,而这些微小形变令线张力 τ 发生变化,从而对表观接触角产生作用^[18]。在脉宽较小的情况下,受电极放电能量和放电时间不足的影响,微纳孔洞的数量和分布情况均不如大脉宽工艺条件理想,其他微观结构分布的层次性受放电能量降低的影响很小,使得水滴与层次结构表面接触面积增大,表观接触角变小。图 3 中曲线“拐点”现象的产生,其原因则可能是由于该工艺参数制备的微纳层次结构存在分布区域较大的平坦重熔区、微纳孔洞数量不足、各类微观结构层次性分布不明显等。这些因素的共同作用使得水滴落在表面时未能形成的

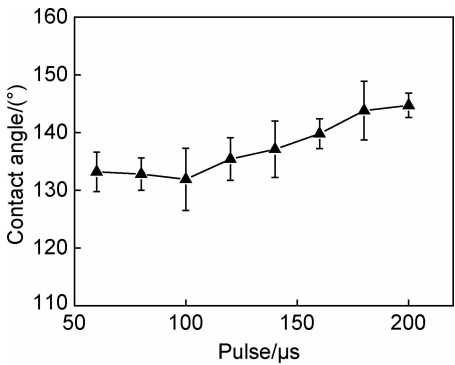


图 3 微纳层次结构表面接触角随脉宽变化的曲线

Fig. 3 Trend curve of contact angles of the HMNSs with different pulse widths

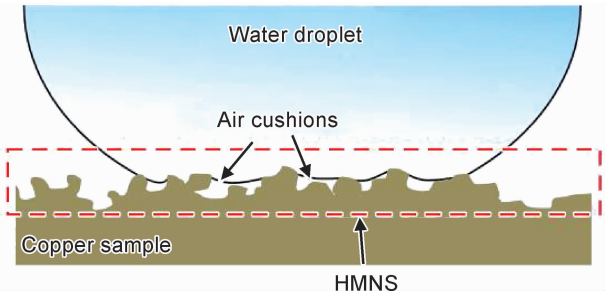


图 4 微纳层次结构疏水模型

Fig. 4 Hydrophobic model of the HMNSs

有效“气垫”效应令水滴与表面的接触面积减少,因而试样表面的接触角相应减少。而在大脉宽条件下,表面微纳孔洞的增加,各种微观结构的层次分布程度增强,表面可形成“气垫”效应的区域增大,有效地隔绝了液体进入孔洞中,促使接触角增大。可见,增大脉宽工艺条件有助于提高微纳层次结构的疏水性能。

2.3 微纳层次结构接触角滞后性分析

接触角滞后性反映了材料表面对水滴的黏附性,即水滴在其表面的滚动难易程度,其由表面水滴的前进角和后退角之间的差值所决定,是表征表面疏水性能的指标之一。表 3 是试样 A~H 微纳层次结构所测得的接触角滞后性结果。从表 3 数据可知,接触角滞后性范围为 $(8.46\pm3.3)^{\circ}\sim(14.10\pm1.2)^{\circ}$,并且随着脉宽的增大,微纳层次结构的接触角滞后性呈现先增大后降低的趋势。说明微纳层次结构对水滴黏附作用随脉宽的变化是非线性的,水滴在微纳层次结构上的滚动存在先难后易的情况,尤其在小脉宽工艺条件下。这是因为,随着脉宽参数的增大,微纳层次结构表面微观结构层次分布明显,微纳孔洞数量增多,强化了微纳层次结构的“气垫”效应,使得水滴与微纳层次结构表面凸起部分的实际接触面积减少,并且水滴与凸起部分之间以物理吸附作用为主,水滴与铜表面的范

德华作用力较小,水滴容易从铜表面脱离,从而使得接触角滞后性呈现减小的情况。

表 3 微纳层次结构接触角滞后性、水滴接触面半径和固-液界面所占面积分数

Table 3 Contact angle hysteresis, radius of contact area for water droplet, and proportions of solid-liquid interface area on the HMNSs

Sample No	Contact angle hysteresis/ $(^{\circ})$	Radius of contact area for water droplet/ μm	Proportion of solid-liquid interface area/%
A	9.92 ± 2.3	723	23.90
B	12.73 ± 2.2	814	24.25
C	14.10 ± 1.2	881	25.10
D	9.27 ± 1.7	655	21.86
E	8.92 ± 1.1	631	21.22
F	8.67 ± 3.2	525	20.66
G	8.60 ± 1.6	514	17.17
H	8.46 ± 3.3	481	14.05

为了更好地解释微纳层次结构表面接触角滞后性,需获得准确的水滴固-液界面接触情况。根据文献[17]以及接触角测量仪系统软件,获得线张力 τ 、水滴接触面半径 r_B 、表观接触角 θ_c 及 θ_r 。以上数值代入式(3)中,可计算出水滴在微纳层次结构表面上固-液界面所占面积分数 f_{sl} (表 3)。表 3 的数据说明,水滴和微纳层次结构表面的实际接触面积非常小,仅有 14.05%~25.10%,其他接触面积为水滴和孔洞中的“气垫”接触;在接触角滞后性小的试样表面,水滴与微纳层次结构表面的实际接触面积呈现减小的趋势,且减小幅度较大。试样若发生倾斜时,由于水滴和微纳层次结构表面的接触面积小,试样表面对水滴产生的物理吸附作用较弱,无法对附着的水滴产生吸附作用,因而水滴可在微纳层次结构表面滚动。另外,固-液界面所占面积分数也反映了水滴难以进入微纳层次结构中,无法在表面铺展开而形成润湿状态,使得微纳层次结构表面表现出良好的疏水性能。

3 结论

(1)通过电火花成型工艺在铜基表面加工制备了微纳层次结构。随着脉宽的增大,微纳层次结构接触角增加,达到 $(144.7\pm2.1)^{\circ}$,接触角滞后性为 $(8.46\pm3.3)^{\circ}\sim(14.10\pm1.2)^{\circ}$,呈现表面疏水的状态。

(2)微纳层次结构中的微纳孔洞是实现表面疏水性的主要因素,微纳孔洞中存储的空气形成“气垫”,降低了水滴和表面的接触面积。

(3)通过推导计算出微纳层次结构表面和水滴的

液固界面所占面积分数 f_{sl} 。结果显示,水滴和微纳层次结构仅有 14.05%~25.10% 的接触面积,其他接触面积为水滴和“气垫”的接触。因此,微纳层次结构表面对水滴产生的吸附作用较小,无法对附着水滴产生吸附作用,表现为接触角滞后性较小,从而水滴可在微纳层次结构表面滚动,表现出良好的疏水性能。

参考文献

- [1] SELIM M S, SHENASHEN M A, HASEGAWA S I, et al. Synthesis of ultrahydrophobic and thermally stable inorganic-organic nanocomposites for self-cleaning foul release coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320(15): 653-666.
- [2] BHARATHIDASAN T, KUMAR S V, BOBBI M S, et al. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces [J]. Applied Surface Science, 2014, 314(31): 241-250.
- [3] QIAN H, XU D, DU C, et al. Dual-action smart coating with a self-healing super-hydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017(5): 2355-2364.
- [4] YAN Y L, CUI M Y, JIANG W D, et al. Drag reduction in reservoir rock surface: hydrophobic modification by SiO₂ nanofluids[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1556-1561.
- [5] LATTHE S S, GURAV A B, MARUTI C S, et al. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review [J]. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2012, 2: 76-94.
- [6] BAE W G, SONG K Y, RAHMAWAN Y, et al. One-step process for superhydrophobic metallic surfaces by wire electrical discharge machining[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(7): 3685-3691.
- [7] WEISENSE P B, TORREALBA E J, RALEIGH M, et al. Hydrophobic and oleophobic re-entrant steel microstructures fabricated using micro electrical discharge machining[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2014, 24(9): 095020.
- [8] YU H, LIAN Z, WAN Y, et al. Fabrication of durable superamphiphobic aluminum alloy surfaces with anisotropic sliding by HS-WEDM and solution immersion processes [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 275: 112-119.
- [9] LIAN Z, XU J, WANG Z, et al. Research on HS-WEDM and chemical etching technology of superamphiphobic surfaces on Al substrates[J]. Micro & Nano Letters, 2016, 11(8): 425-429.
- [10] LIAN Z, XU J, WANG Z, et al. Reversibly switchable wettability between underwater superoleophobicity and oleophobicity of titanium surface *via* ethanol immersion and dark storage[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 244-247.
- [11] XU J, XIA K, LIAN Z, et al. Surface properties on magnesium alloy and corrosion behaviour based high-speed wire electrical discharge machine power tubes[J]. Micro & Nano Letters, 2016, 11(1): 15-19.
- [12] HOCKENBERRY T O, WILLIAMS E M. Dynamic evolution of events accompanying the low-voltage discharges employed in EDM[J]. IEEE Transactions on Industry & General Applications, 1984, 3(4): 302-309.
- [13] PARK J W, SONG K Y, CHUNG D K, et al. Fabrication of micro-lenticular patterns using WEDM-grooving and electrolytic polishing[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2013, 23(12): 5034-5040.
- [14] 常伟杰, 陈远龙, 张建华, 等. 电火花加工单脉冲放电通道直径扩展规律研究[J]. 机械工程学报, 2016, 52(9): 208-212.
CHANG W J, CHEN Y L, ZHANG J H, et al. Single pulse discharge channel expansion laws of EDM [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(9): 208-212.
- [15] CASSIE A B D. Wettability of porous surfaces [J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40(1): 546-551.
- [16] LEE K, LYU S, LEE S, et al. Characteristics and self-cleaning effect of the transparent super-hydrophobic film having nanofibers array structures[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22): 6729-6735.
- [17] WANG J Y, BETELU S, LAW B M. Line tension effects near first-order wetting transitions [J]. Physical Review Letters, 1999, 83(18): 3677-3680.
- [18] 马学虎, 张宇. 线张力对接触角影响的理论分析[J]. 应用基础与工程科学学报, 2004, 12(3): 268-272.
MA X H, ZHANG Y. Analysis of the effect of line tension on contact angle[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2004, 12(3): 268-272.

基金项目:国家自然科学基金资助(51075075);广东省科技计划项目资助(2014A010105046)

收稿日期:2018-01-04;**修订日期:**2019-01-18

通讯作者:揭晓华(1959—),男,教授,博士,主要从事耐磨涂层、液相脉冲放电和表面改性技术的研究工作,联系地址:广州市广东工业大学大学城校区工学 3 号馆 406(510006),E-mail:cnxyyz3@gdut.edu.cn

(本文责编:王 晶)