

鲨鱼皮微电铸复制工艺研究^{*}

韩鑫¹ 张德远²

(1. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049; 2. 北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 北京 100191)

【摘要】 采用微电铸技术对生物表面形貌进行直接复制以成形出与生物原型形貌相接近的仿生表面, 是生物复制成形技术由高聚物成形向金属沉积成形扩展的新途径。以鲨鱼皮为生物模板, 针对其表皮微形貌结构特征, 通过倾斜溅射方式先在其鳞片表面沉积导电层, 进而采用正负间断脉冲电流对鲨鱼皮生物模板进行微电铸复制, 成形出鲨鱼皮微电铸模板及仿鲨鱼表面。复制精度分析结果表明, 采用微电铸生物复制成形工艺可以实现对鲨鱼皮外端沟槽微形貌的高逼真复制, 证明该工艺可以应用于微尺度、复杂生物表面形貌的直接复制。

关键词: 微电铸 表面形貌 生物复制成形 鲨鱼皮

中图分类号: TB17; TG249.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)02-0229-06

Replication of Shark Skin Based on Micro-electroforming

Han Xin¹ Zhang Deyuan²

(1. School of Agricultural and Food Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

(2. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract

Direct replication of biological surface morphology using micro-electroforming method to form biomimetic surfaces with relatively vivid morphology is a new process extension from polymer forming to metal deposition forming of the bio-replicated forming technology. Taking shark skins as the replication templates, the conducting layer was deposited on the shark scales with the inclined magnetron sputtering process according to the structural characteristics of shark skins. Then the micro-electroforming process adopting the pulse-reverse currents was conducted. Finally the shark skin micro-electroforming template and the biomimetic shark skin were obtained. The preliminary analysis on replication precision indicated that the micro-electroforming method could be used to replicate the outward morphology of the shark skins with good precision, which validated the application of the bio-replicated forming technology in the direct replication of the complex and microscale biological surface morphology.

Key words Micro-electroforming, Surface morphology, Bio-replicated forming, Shark skin

引言

生物非光滑表面为仿生制造提供了丰富的构形资源^[1~2]。前期已提出基于生物表面形貌直接复制以制造仿生表面的生物复制成形技术, 并以低阻鲨鱼皮为模板, 采用微压印技术成形出接近于生物原型的仿生表面^[3~4]; 文献[5]也对鲨鱼皮表面微结构在金属表面的复制方法进行了类似研究。在金属材料表面对生物原型进行直接微复制的研究方

面, 文献[6]采用先溅射导电层再电铸的方法对金龟子的连续、大尺度(最小复制结构近 100 μm)、凸包型表面进行了直接复制; 文献[5, 7]均采用先化学镀生成导电层再电铸的方法开展了鲨鱼皮复制方面的探索性研究, 但因导电层与基底结合力差、尖端电荷富集、电铸液浸润不充分、脱模困难等造成结构失真严重。因此, 直接在金属材料表面对自然生物表面, 尤其是非连续、微尺度、斜楔形复杂生物表面进行高逼真结构复制仍是需要解决的难题。因此本

收稿日期: 2010-02-26 修回日期: 2010-04-22

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51005139)和山东省高等学校科技计划资助项目(J10LD03)

作者简介: 韩鑫, 讲师, 博士, 主要从事微纳米仿生与生物制造研究, E-mail: hanxin@sdut.edu.cn

文以鲨鱼皮为生物模板,采用微电铸工艺对鲨鱼皮微观沟槽形貌进行直接复制,以进一步丰富生物复制成形技术的理论和工艺体系。

1 材料与方法

1.1 试验方法

图 1 所示为低阻性鲨鱼皮单个鳞片结构及其排列模型。其显著特征是^[8~9]:①鳞片呈盾状(又称盾鳞),其鳞棘具有锋利尖顶和圆弧底沟槽。②鳞棘的中心脊高度一般低于 30 μm,沟槽宽度小于 100 μm。③盾鳞顺流向呈覆瓦状排列,相邻鳞片间存在波浪形不规则夹缝,夹缝尺寸一般小于 50 μm。此外,盾鳞呈釉质,鳞棘和深埋在皮肤内的基板构成坚固的刚性结构,这有利于对其开展结构复制研究。

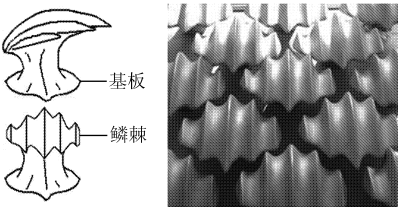


图 1 鲨鱼皮鳞片结构及其排列模型
Fig. 1 Structure and array model of the placoid scale of shark skin

由此可见,鲨鱼皮微电铸直接复制属于微尺度、面型角为锐角的非连续、复杂非金属表面上的金属沉积,其工艺难点是:①鳞片呈斜楔形,且为独立、层叠排列,导电层必须覆盖鳞片交界处和底面,以保证鲨鱼皮整体具有导电性且金属能沉积到鳞片底面。②鲨鱼皮属易吸水、非刚性材料,遇水或受力易产生变形,为保持导电性需做加固及防水处理。③鳞片尖端及边缘易引起电荷富集而造成此处金属沉积过快而阻碍鳞片底部的金属填充,需采取改善铸层均匀性措施。④鳞片根部易形成空气滞留而影响电铸液浸润,引起电铸不充分。

针对以上工艺难题,提出了针对鲨鱼皮等复杂、微观生物表面形貌直接复制的微电铸成形工艺,其工艺简图如图 2 所示。其基本过程是:对生物样本进行预处理以制备生物模板;对生物模板进行导电层溅射;借助微电铸对其表面微形貌进行结构转印以获得微电铸模板;对微电铸模板进行模板复型最终得到仿生表面。

1.2 试验材料

生物样本选用短尾真鲨(*carcharhinus brachyurous*)鱼皮。为保持鲨鱼皮表面结构形态并有效去除粘液及杂质颗粒,需对其进行预处理:裁取 50 mm × 50 mm 鲨鱼皮,用蒸馏水洗净后放入 2.5% 戊二醛溶液中,在 4℃ 下化学固定 6 h;取出并用磷

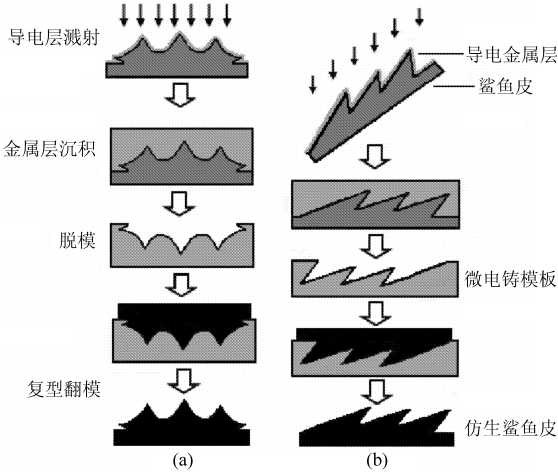


图 2 鲨鱼皮微电铸生物复制成形工艺简图
Fig. 2 Illustrations of the bio-replication of shark skin by micro-electroforming
(a) 横向视图 (b) 纵向视图

酸缓冲液冲洗,再放入乙醇梯度溶液进行脱水;脱水后在 60℃ 下干燥即可得到鲨鱼皮生物模板。为防止其皱缩,固定、脱水及干燥环节需进行物理固定。图 3 为试验用鲨鱼皮表面形貌。

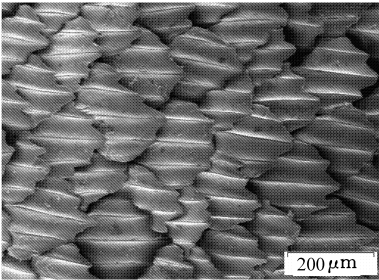


图 3 鲨鱼皮生物模板 SEM 照片(×200)
Fig. 3 SEM photograph of the shark skin template(×200)

为防止电铸过程中鲨鱼皮因吸水或受力产生形变而失去导电性,预处理后对其做加固及防水处理:在鱼皮背面粘贴玻璃平板作为背衬加固;考虑到鲨鱼皮吸水部位主要是真皮及皮下组织,而鱼鳞面并不易吸水,因而防水主要是对已作背衬加固的鲨鱼皮裁切断面进行树脂胶密封。

2 仿鲨鱼表面微电铸生物复制成形工艺

2.1 导电层溅射

采用旋转磁控溅射法对鲨鱼皮生物模板进行导电层沉积。为使导电层覆盖至鳞片底面,应按图 4 所示对鲨鱼皮进行倾斜溅射。考虑到鲨鱼鳞片的倾斜角小于 30°且溅射靶的倾斜角为 45°,倾斜放置时的角度应设置在 45°~60°。但即便如此,也无法实现导电层对鳞片底面特别是根部的完全覆盖。

采用 JPGF450 型多靶旋转磁控溅射仪(北京北仪)对鲨鱼皮生物模板进行导电层溅射,靶材为

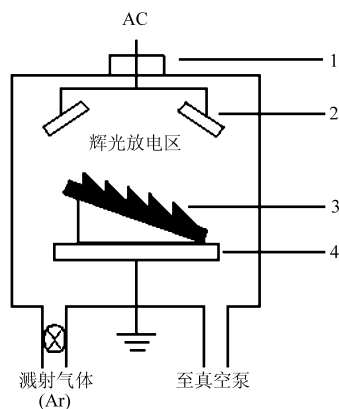


图 4 鲨鱼皮倾斜溅射台示意图

Fig. 4 Illustrations of oblique sputtering of shark skin

1. 绝缘体 2. 溅射靶 3. 鲨鱼皮 4. 旋转工作台

99.99% 铝靶。抽真空至 2.0×10^{-3} Pa 后引入工作气体氩气, 设定其流量 8 mL/min、气压 1.5 Pa; 溅射功率设定在 50 ~ 250 W (先低后高), 样品温度控制在 20℃; 溅射时间为每次 180 min, 分 5 次进行。此外, 为保证溅射后铝膜具有较强的结合力和致密性, 试验中先采用射频溅射 (13.56 MHz) 以在鳞片表面形成致密种子层, 然后再采用直流溅射以提高溅射效率。图 5 所示为溅射铝导电层后的鲨鱼皮表面形貌。可以看出, 鲨鱼鳞片表面的铝膜层较为均匀致密。经测定铝膜厚 70 ~ 85 nm, 薄膜结合力为 25 N。

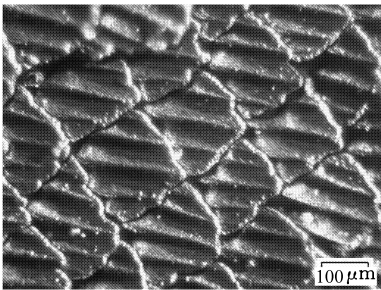


图 5 溅射铝导电层后鲨鱼皮表面形貌光学显微照片

Fig. 5 Optical micrograph of surface morphology of shark skin by aluminum sputtering

2.2 微电铸制模

考虑到脉冲电铸具有减小铸层晶粒尺寸、降低杂质含量、改善微器件机械性能等优势, 本文采用脉冲电铸法对鲨鱼皮生物模板进行微电铸制模。为降低鲨鱼鳞片尖端因电荷富集而影响铸层均匀性, 除在电铸液中添加整平剂外, 选用正负间断脉冲电流用于鲨鱼皮微电铸复制成形, 其电流参数如下^[10]: 一个周期内正、负向时间比 T_p/T_n 为 5, 通、断时间比 T_{on}/T_{off} 为 1/4, 正、负向平均电流为 1.7 A 和 1.4 A。

鲨鱼皮微电铸试验装置如图 6 所示, 试验在洁净等级为 1 000 级的环境中进行, 待铸层厚度达到 2 mm 后停止电铸。其中, 电铸液为瓦特型镍铸液体

系^[11], 铸液中添加十二烷基磺酸钠作为润湿剂以提高铸液浸润性, 添加葡萄糖作为整平剂以细化铸层结晶; 镍板与鲨鱼皮面积相当并平行放置; 过滤器过滤精细度小于 0.5 μm, 过滤量为 45 mL/min; 电流密度为 8 A/dm², 铸液温度设定在 50℃。为解决空气在鳞片根部的滞留问题, 待鲨鱼皮浸入铸液后将铸液连同容器一起放入超声波水槽中脱气 10 ~ 20 min。

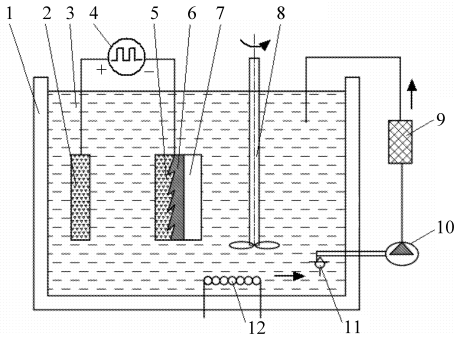


图 6 鲨鱼皮微电铸装置示意图

Fig. 6 Illustrations of shark skin micro-electroforming device

1. 电铸槽 2. 电铸阳极 3. 电铸液 4. 脉冲电源 5. 电铸层 6. 生物模板 7. 背衬 8. 搅拌器 9. 过滤网 10. 泵 11. 过滤器 12. 加热器

电铸制模结束后, 借助鲨鱼皮与铸件金属因材质不同而存在的热膨胀性差别, 采用加热法实现脱模。脱模前在铸件背面涂 5 mm 厚环氧树脂作背衬。图 7 所示为脱模后镍质鲨鱼皮微电铸模板的表面形貌。可以看出, 由于铝导电层在脱模时遭到破坏, 部分铝导电层残留在微电铸模板表面。为改善其表面质量, 采用超声碱洗法有效去除铝膜残留及其他附着物。

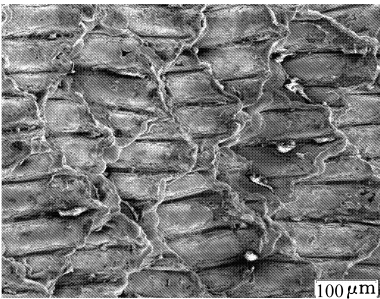


图 7 镍质鲨鱼皮微电铸模板 SEM 照片 (×400)

Fig. 7 SEM photograph of the shark skin micro-electroforming template in nickel (×400)

模板复型采用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 预聚体真空浇铸法: 将 Sylgard184 型 PDMS 预聚体及固化剂 (Dow Corning Corp.) 按质量比 10 混合并脱气 10 min 后进行浇铸复型, 加热固化后脱模便得到仿鲨鱼表面, 其表面形貌如图 8 所示。可以看出, 微电铸复制成形后的仿鲨鱼表面较好地保持了鲨鱼皮生

物原型的形貌特点。

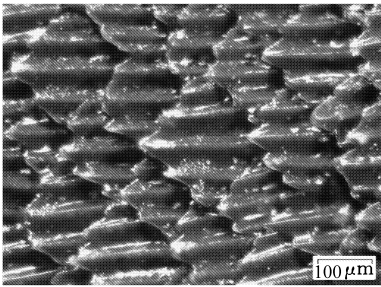


图 8 PDMS 材质仿鲨鱼表面形貌光学显微照片
Fig.8 Optical micrograph of surface morphology of biomimetic shark skin in PDMS

3 实验结果及分析

以沟槽形状和鳞片倾角来检验微电铸复制工艺的复制精度。本文采用触针式轮廓仪 Ultra Surface (Taylor Hobson Ltd.) 分别对鲨鱼皮生物模板及微电铸模板进行三维扫描成像。图 9、图 10 分别为采集到的单个鳞片模板与阴模板的沟槽模型及截面轮廓曲线。

扫描区域选择方面:尽管理想情况下应该选择

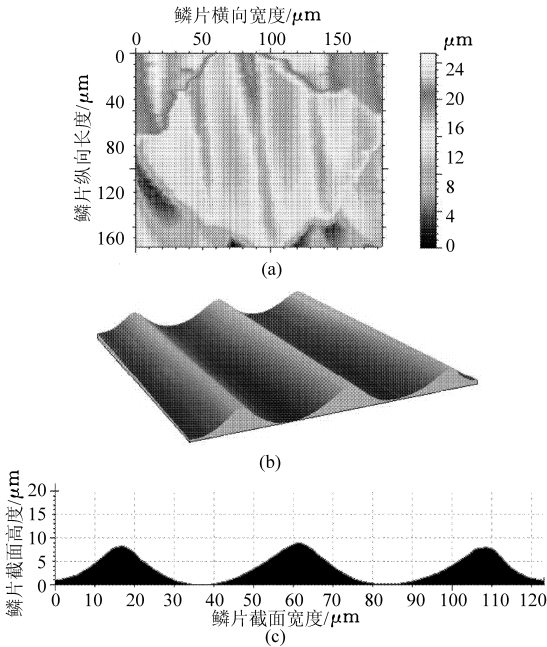


图 9 鲨鱼皮生物模板鳞片及其沟槽轮廓扫描结果
Fig.9 Surface profile imaging of a shark scale and its groove structure on the shark skin template
(a) 鳞片整体 (b) 鳞片沟槽 (c) 沟槽截面

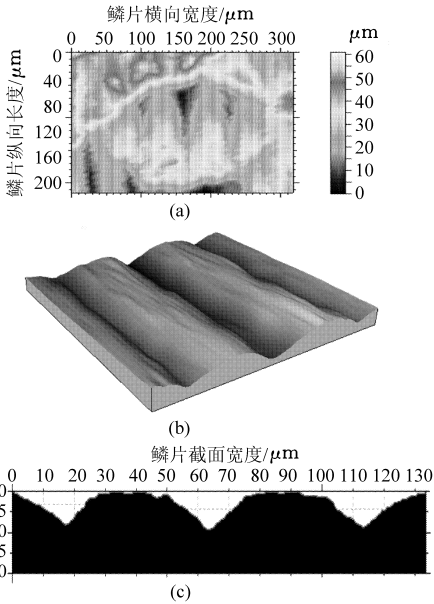


图 10 微电铸模板鳞片轮廓扫描及其沟槽结构
Fig.10 Surface profile imaging of a shark scale and its groove structure on the micro-electroforming template
(a) 鳞片整体 (b) 鳞片沟槽 (c) 沟槽截面

某一鳞片与其对应的阴模板进行对比,但这给取样带来难度。考虑到鲨鱼鳞片结构形状只取决于其部位和种类、同一部位上的鳞片结构近似相同^[9],随机抽取任意鳞片与阴模板在技术上仍具有可比性。为简单起见,对于微电铸模板和生物模板因材料本身受热、应力等引起的变形忽略不计,而认为复制精度只与鲨鱼鳞片的结构失真有关。

在鲨鱼鳞片沟槽的复制精度方面:沟槽宽度和鳞脊高度是决定鲨鱼鳞片沟槽的主要参数。从图 9、图 10 中提取平均沟槽宽度、中心鳞脊高度以及副鳞脊高度加以对比,其变形如表 1 所示。与微压印及微塑铸法相比^[3],在鳞片沟槽宽度复制上微电铸法变形最小,其原因在于微电铸法基本无压力作用于生物模板,因而槽宽基本无变形;在鳞脊高度复制上,微电铸法介于上述两种工艺之间,这基本正常反映出了 3 种工艺在微成形方面的精度水平。

在鲨鱼鳞片倾角的复制精度方面:利用轮廓仪对图 9、图 10 中单个鳞片阴阳模板分别沿尖端至根部方向扫描 100 μm 以得到纵向轮廓曲线,进而每隔 10 μm 在对应位置上读取微电铸模板相对于生物模板的高度偏移量,便得到微电铸模板顺沟槽向相对

表 1 微电铸工艺在鲨鱼鳞片沟槽复制上的结构变形
Tab.1 Deformation of shark scale groove by micro-electroforming

平均槽宽			中心脊高			副脊高		
生物模板/μm	微电铸模板/μm	变形率/%	生物模板/μm	微电铸模板/μm	变形率/%	生物模板/μm	微电铸模板/μm	变形率/%
45.50	46.00	1.10	8.88	8.20	-7.67	8.00	6.90	-13.75

高度偏移量曲线。该曲线与前期微压印及微塑铸的实验结果^[3]对比如图 11 所示。结果表明,微电铸后鲨鱼鳞片倾角基本未发生变化,其纵向轮廓上的最大变形量为 2.0 μm ,较生物模板减小 8.8%,而微压印和微塑铸模板的最大变形量分别为 3.8 μm 和 9.24 μm ,分别较生物模板减小 13.7% 和 27.8%。这说明在对鲨鱼鳞片倾角的复制保真性方面微电铸法具有明显优势,其原因在于该工艺基本无压力作用于生物模板,从而使鳞片在纵向基本无变形。

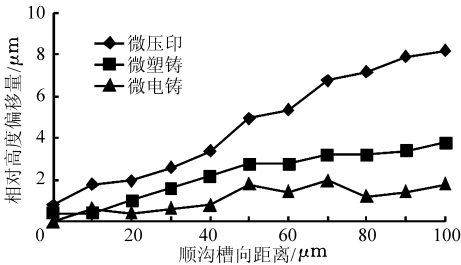


图 11 鳞片纵向高度偏移量对比曲线

Fig. 11 Comparison of height offset curves of different micro-replication methods

此外,为了验证微电铸过程中金属的填充效果,对鲨鱼皮微电铸模板进行了纵剖面金相分析,如图 12 所示。可以看出,电铸金属已有效沉积到鳞片底部及鳞片间空隙,这有助于保持鲨鱼鳞片的独立性和层次性,这也从侧面说明导电层倾斜溅射以及改善电荷富集的措施取得了成效。然而,由于铝导电层无法实现对鳞片底面的完全覆盖,必然会造成电铸模板的局部失真。鉴于鳞下空间并非决定鲨鱼皮减阻效应的重要结构要素^[12],因此该结构失真对仿形表面性能所造成的不利影响是有限的,这还有

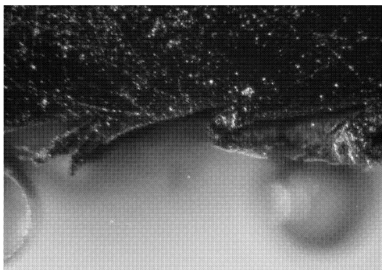


图 12 鲨鱼皮微电铸模板纵剖面金相照片

Fig. 12 Metallographic photo of the longitudinal section of the shark skin micro-electroforming template

待于通过流体阻力测试进行验证。

综上,在对鲨鱼鳞片沟槽及倾角的复制方面,微电铸生物复制成形工艺较好地保持了鲨鱼皮外端沟槽微形貌,基本实现了对鲨鱼皮生物原型的高逼真直接复制。尽管该工艺在成形效率、模板表面质量以及大面积成形等方面不具优势,但该工艺对生物表面平整度要求不高,因而更适于对大倾角、曲面部位鲨鱼皮进行复制成形。此外,该工艺还具有模板机械性能好、尺寸稳定性好等优势,因而具有一定的工程实用价值。

4 结论

(1) 鲨鱼鳞片沟槽和倾角的复制精度分析结果表明,采用微电铸生物复制成形工艺可以实现对鲨鱼皮外端沟槽微形貌的高逼真直接复制,尤其在非连续、微尺度、复杂生物表面的复制方面表现出较好的工艺性和可操作性。

(2) 采用金属沉积方式实现功能性生物非光滑表面的直接复制具备一定的可行性,进一步丰富了生物复制成形技术的理论和工艺体系。

参 考 文 献

1 Bechert D W, Bruse M, Hage W, et al. Biological surface and their technological application-laboratory and flight experiments on drag reduction and separation control[C]. AIAA Paper,1997 – 1960,1997.

2 Matthias S, Stanislav G. Biological micro- and nanotribology-nature’s solutions [M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

3 韩鑫,张德远. 鲨鱼皮复制工艺研究[J]. 中国科学 E 辑:技术科学, 2008, 38(1): 9 ~ 15.
Han Xin, Zhang Deyuan. Study on the micro-replication of shark skin [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2008, 38(1): 9 ~ 15. (in Chinese)

4 韩鑫,张德远,李翔,等. 大面积鲨鱼皮复制制备仿生减阻表面研究[J]. 科学通报, 2008, 53(7): 838 ~ 842.
Han Xin, Zhang Deyuan, Li Xiang, et al. Bio-replicated forming of the biomimetic drag-reducing surfaces in large area based on shark skin[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(7): 838 ~ 842. (in Chinese)

5 苏炳煌,李光吉,蒲侠,等. 鲨鱼皮表面微结构在高分子表面的复制方法初探[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(4): 460 ~ 464.
Su Binghuang, Li Guangji, Pu Xia, et al. Preliminary study on the replication technology of microstructure of sharkskin on polymer surfaces[J]. Materials Research and Application, 2008, 2(4): 460 ~ 464. (in Chinese)

6 Pratap Kumar Nagaraja, Donggang Yao. Rapid pattern transfer of biomimetic surface structures onto thermoplastic polymers [J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(4): 794 ~ 797.

7 张赫男,李翔,陈博,等. 仿鲨鱼体表结构的生物非光滑减阻表面制造[C] // 2005 中国机械工程学会年会论文集, 2005;33.

8 Raschi W G, Musick J A. Hydrodynamic aspects of shark scales[C] // Special report in Applied Marine Science and Ocean Engineering, 1984, 272: 1 ~ 10.

9 Springer V G, Gold J P. Sharks in question: the Smithsonian answer book[M]. Washington and London: Smithsonian Institution Press, 1989.

10 杜立群,刘海军,秦江. 微电铸器件铸层均匀性的研究[J]. 光学精密工程, 2007, 15(1): 69 ~ 75.
Du Liqun, Liu Haijun, Qin Jiang. Study on uniformity of micro-electroformed device[J]. Optics and Precision Engineering, 2007, 15(1): 69 ~ 75. (in Chinese)

11 董祥忠. 特种成型与制模技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

12 Bechert D W, Bartenwerfer M, Hoppe G, et al. Drag reduction mechanisms derived from shark skin[C] // Proceedings of 15th ICAS Congress, New York: AIAA Inc, 1986:1 044 ~ 1 068.

(上接第 224 页)

15 Fonseca C M, Fleming P J. Multi-objective optimization and multiple constraint handling with evolutionary algorithms—part I : a unified formulation [J] . IEEE Transactions on System, Man & Cybernetics —Part A : Systems and Humans, 1998, 28(1):26 ~ 37.

16 杨广勇,王育民. 金属切削原理与刀具[M]. 北京:北京理工大学出版社,1994.

17 Horn J,Nafpliotis N. Multi-objective optimization using the Niched Pareto genetic algorithm, IlliGAL Report 93005 [R]. Champaign: University of Illinois at Urbana – Champaign,1993.

18 李丽荣,郑金华. 基于 Pareto Front 的多目标遗传算法[J]. 湘潭大学自然科学学报,2004,26(1): 39 ~ 41.
Li Lirong,Zheng Jinhua. Multi objective genetic algorithm based on Pareto Front[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University,2004,26(1): 39 ~ 41. (in Chinese)

19 周明,孙树栋. 遗传算法原理及应用[M]. 北京:国防工业出版社,1999.

20 王文卓,张巧,吴春国,等. 遗传算子对免疫算法性能影响的分析[J]. 小型微型计算机系统,2007,28(8):1 448 ~ 1 451.
Wang Wenzhuo,Zhang Qiao,Wu Chunguo,et al. Analysis for the effect of genetic operators on the performance of immune algorithm[J]. Journal of Chinese Computer Systems, 2007,28(8):1 448 ~ 1 451. (in Chinese)

21 艾兴,肖诗纲. 切削用量简明手册[M]. 北京:机械工业出版社,1994.