

引用格式: LAI Junjin, ZHOU Rui, YAN Huangping, et al. Laser Cladding of Alumina Coating on Copper Mesh for Enhanced Tubular Oil-water Separation Performance[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(11):1114002

赖俊金,周锐,颜黄苹,等. 激光熔覆氧化铝涂层的管式铜网油水分离性能研究[J]. 光子学报, 2021, 50(11):1114002

激光熔覆氧化铝涂层的管式铜网油水分离性能研究

赖俊金¹, 周锐^{1,2}, 颜黄苹¹, 崔景芹³, 陈哲堃¹

(1 厦门大学 航空航天学院, 福建 厦门 361102)

(2 福建省能源材料科学与技术创新实验室(IKKEM), 福建 厦门 361005)

(3 厦门大学 萨本栋微米纳米研究院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用一种操作简单且成本低的激光熔覆方法将氧化铝涂层一步熔覆到柔性铜网表面, 在铜网表面上形成不同粗糙度的纳米级颗粒状结构修饰层, 调控表面润湿特性。引入瞬态热分析法探索由扫描路径间距减小引起的温度场变化情况。研究发现, 当激光熔覆过程的扫描路径间距为 10 μm 时, 分离网表面铝涂层呈现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型, 耐久性良好, 在空气中水的接触角接近 0° , 水下油的接触角大于 160° , 经循环测试后分离效率仍超 95%。针对微流体管道应用中的油水分离需求, 对分离膜柔性基底卷曲成型的管道进行油水分离测试和流体行为仿真研究, 利用计算流体力学分析法分析如何通过调控表面纳米颗粒的分布来调节管道内部压强场和速度场的分布, 从而促进管道内流体平稳流动而增强油水分离性能。

关键词: 激光熔覆; 纳米微结构; 表面粗糙度; 温度场分布; 流体力学

中图分类号: TG178

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20215011.1114002

Laser Cladding of Alumina Coating on Copper Mesh for Enhanced Tubular Oil-water Separation Performance

LAI Junjin¹, ZHOU Rui^{1,2}, YAN Huangping¹, CUI Jingqin³, CHEN Zhekun¹

(1 School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

(2 Innovational Laboratory for Sciences and Technologies of Energy Materials of Fujian Province (IKKEM), Xiamen, Fujian 361005, China)

(3 Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: An easy-to-use and low-cost method was used to clad an alumina coating onto the surface of a flexible copper mesh in one-step laser treatment, fabricating a modified layer of nanostructures with different roughness on the surface of the mesh to regulate the surface wettability. Transient thermal analysis was introduced to investigate the change of temperature distribution field caused by the reduction of the scan path spacing. It is found that the cladded aluminum coating on the surface of the copper mesh fabricated by the laser scanning path spacing at 10 μm exhibits an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystalline form with good durability and separation efficiency exceeding 95% after cyclic testing, delivering water contact angle close to 0° in the air and oil contact angle larger than 160° underwater. To address the oil/water separation needs in microfluidic channel applications, oil-water separation tests and simulations of fluid mechanics were

基金项目: 国家自然科学基金(No.62175203), 福建省科技计划(No.2020H0006), 广东省自然科学基金(No.2020A1515010519)

第一作者: 赖俊金(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光微纳制造。Email: jilai666@stu.xmu.edu.cn

共同第一作者(通讯作者): 周锐(1986—), 男, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为激光微纳加工及光学检测。Email: rzhou2@xmu.edu.cn

收稿日期: 2021-04-13; 录用日期: 2021-06-24

<http://www.photon.ac.cn>

carried out for the pipeline formed by curling the flexible substrate of the separation membrane. Computational fluid dynamics was used to analyze how to regulate the distribution of surface nanoparticles, leading to the redistribution of pressure and velocity fields inside the pipeline, thereby promoting the smooth flow of fluid inside the pipeline and enhancing the oil-water separation performance.

Key words: Laser cladding; Nanostructures; Surface roughness; Temperature field distribution; Fluid mechanics

OCIS Codes: 140.3538; 140.3390; 160.3900; 000.6850

0 引言

受仿生学中自清洁现象启发,利用超润湿系统制备油水分离的方法被广泛应用于生物降解、医疗修复、微流控技术等不同的油水分离领域^[1]。传统的油水分离方式包括离心分离、撇渣、电化学、气浮和生物处理等方法^[2,3],但是大部分的传统分离方法存在着操作过程繁琐复杂、成本高、适应性有限且经常出现分离不完全等问题。因此,使用有机化合物修饰表面、构造表面微纳结构等高效经济的方法调整材料表面润湿性来实现油/水分离性能的增强,已引起了油/水分离领域的广泛关注^[4]。其中,尤其受到关注的是通过在分离网表面制备微纳结构来改变表面润湿性能,从而增强油水分离性能^[1]。目前常见表面微纳结构的构造方法包括:物理或化学气相沉积法、溶胶凝胶法、电化学沉积法等^[5,6]。以上表面构造微纳结构以制备油水分离网的方法各有优点,但相应的不足也不容忽视。例如,真空沉积法、溶胶-凝胶法等方法需要在真空或者液态环境中进行,且很难获得大面积且均匀的表面粗糙度和化学成分分布,难以进行推广。近年来,激光熔覆技术因为其加工局域范围内的高能量密度,被广泛用于调整合金的表面样貌或合金晶体结构,最终达到提高合金的耐磨性、硬度等机械性能的目的^[7]。CAO Y B等^[8]通过激光熔覆使碳化钨更好地溶解于铁基合金,改变了熔覆层的表面形貌,最终提高了合金表面的耐磨性能。JIAO X Y等^[9]通过激光熔覆在Q235基板表面沉积了T15M合金,增加了熔覆层的奥氏体晶体,提高了合金的耐磨性能。而对于激光熔覆制备油水分离网,金属基底的选择直接影响制备的分离网的分离效果。铜网作为油水分离网中一种性价比较高的基材,具有柔韧性高,延展性好,拥有良好机械性能等特点。例如,CHEN J H等^[10]将铜网浸入酸性CuCl₂溶液中,再与烷基硫醇接枝,制备了一种具有CuCl晶体的超疏水性/超亲油性铜网。而涂层金属的选择对于激光熔覆制备分离网的硬度或耐久性等性能具有巨大影响,其中铝涂层是一种被广泛应用于组件腐蚀保护的良好替代品^[11],比如Al₂O₃作为陶瓷增强材料中最常用的一种,与另一种常见的复合材料SiC相比,惰性更好,稳定性更强,具有更好的耐腐蚀性和耐高温性^[12]。

一般情况下,铝或其氧化物的沉积方式都需要结合几种化学或者物理方法,操作起来较为复杂。本文使用1 064 nm短脉冲激光将氧化铝纳米颗粒涂层一步沉积于铜网,制备了具有油水分离效果的分离网。引入瞬态热分析法探讨激光熔覆过程中激光参数的改变导致的温度场变化的情况。通过一系列性能测试去评估分离网的耐久性和耐磨性等机械性能。针对微流体管道应用中的油水分离需求,将柔性分离网弯曲成管道。通过搭建水平分离平台测试流量和扫描路径间距对管式分离网分离效率的影响,利用软件FLUENT对管道内部的流体行为进行仿真研究。并进一步分析如何通过调整扫描路径间距获得不同的分离网表面纳米颗粒分布从而调节管道内部压强场和速度场的分布,促进管道内流体平稳流动增强油水分离性能。

1 材料和方法

1.1 材料来源

厚度为0.02 mm高纯度(99.99%)铝箔纸,300目的紫铜网(孔径:~50 μm),煤油(试剂级,编号K118401-1L,阿拉丁),去离子水,无水乙醇(国药集团化学试剂)和蓝墨水

1.2 样品制备

原始铜网分别用乙醇和去离子水依次清洗。之后,将干净的铜网在冷空气或室温下干燥,然后将干净且干燥的铜网固定在激光系统的工作台上,实验原理如图1(a):铜网平整地放置在平台上,铝箔固定在铜网表面。激光光源波长为1 064 nm,脉宽~100 ns的光纤激光器,扫描速度和重复频率分别设置为500 mm/s和40 kHz。通过逐行扫描的方式进行激光熔覆,把铝熔覆到铜网表面。通过设计扫描路径的间距控制激光

光斑的重叠情况来制备不同熔覆效果的分离网。图1(b)为获得最小激光光斑成像原理:通过控制台调整距离焦平面的距离 h ,使光束在离焦平面上的直径大小为1 mm。根据图1(b)可以判断出焦点(d_0)处的光束直径与透镜的焦距(f),激光波长(λ)成正比,与准直激光束直径(D)成反比。激光聚焦的原理存在关系^[13]:聚焦深度 $=2.5 \times \lambda \times (f/D)^2$;代入相应激光参数,通过计算得光斑 $d_0 \approx 50 \mu\text{m}$,与理论值相符合。由于所选用的基材紫铜网孔径约为 $50 \mu\text{m}$,所以围绕 $50 \mu\text{m}$ 进行扫描路径间距调整测试。为了研究扫描路径间距和激光功率对熔覆效果的影响,设置实验参数如表1。图1(c)为扫描路径的间距对光斑重叠情况的影响。 d 为两次扫描路径的距离,即两光斑圆的圆心距离。理论上,光斑直径 d_0 为 $50 \mu\text{m}$,当 $d < d_0$ 时,光斑发生重叠,且由图可看出光斑重叠区域 S 的直径 d_s 随扫描路径的距离 d 进行变化,存在关系 $d_s = d_0 - d$;根据该关系式得出理论上光斑的重叠面积占比随实验变量的变化情况如表2,可见光斑面积的重叠度随着扫描路径的间距的减小而提高。

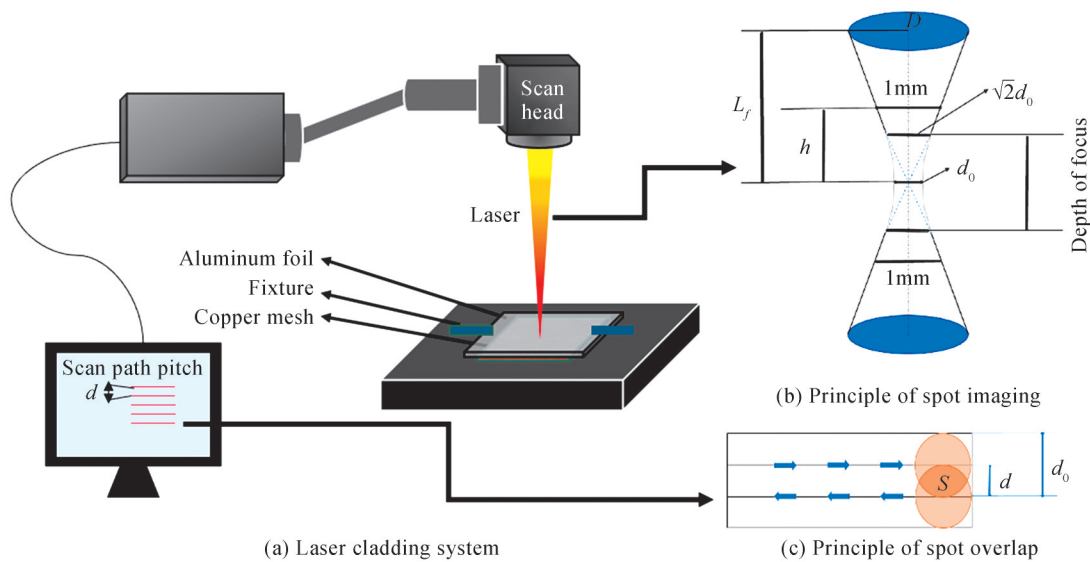


图1 激光熔覆原理

Fig. 1 Principle of laser cladding

表1 不同实验参数的设置

Table 1 Setting of different experimental parameters

Parameter	Value				Condition
$d/\mu\text{m}$	70	50	30	10	$P=24 \text{ W}$
P/W	25	26	27	28	$d=10 \mu\text{m}$

表2 不同扫描路径间距的光斑重叠情况

Table 2 Spot overlap of different scanning path spacing

$d/\mu\text{m}$	70	50	30	10
$d_s/\mu\text{m}$	0	0	20	40
Overlap area	0	Tangent of spot	$\geq 40\%$	$\geq 80\%$

1.3 实验表征

使用 SUPRA 55 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察铜网的表面形貌。用能量色散 X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 检查分离网的化学成分。使用 X 射线衍射仪 (XRD, XRD-700 射线衍射仪) 获得分离网表面物质的晶体学信息。通过接触角测量仪 (DSA-25 型, 德国 KRUSS) 测量水滴和油滴的接触角 (Contact Angle, CA) 和滑动角 (Slide Angle, SA)。为了测量水下油的接触角 (Oil Contact Angle, OCA), 将分离网浸入水中, 并在分离网表面沉积 $2.0 \mu\text{L}$ 的油滴。通过在同一环境温度下测量同一表面上的三个不同点来平均最终的 CA 值。通过形状测量激光显微镜 (VK-X1000 型, KEYENCE) 测量分离网的表面粗糙度。

1.4 分离测试

1.4.1 分离操作

为了使分离效果便于观察,提前用蓝墨水将水染成蓝色。然后将油(15 mL)与水(15 mL)按 1:1 混合,并将混合好的油/水混合物匀速地从分离网上方倒下,可以观察到水迅速通过分离网流进下方的烧杯而油被排斥在分离网上方。该分离方法适用于分离出常见的煤油/水混合物等密度比水小的轻油与水的混合物。所制备的分离网的分离效率:收集液体积(mL)/混合液体积(mL) \times 100%。

1.4.2 摩擦测试

用双面胶带将 100 g 重物粘附在玻璃板的上面,并将所制备的分离网的背面粘附至玻璃板的底面。然后将负有重物的分离网正面朝向砂纸进行摆放,以约 5 cm/s 的速度,沿水平方向将分离网匀速向前拖动 20 cm,将该过程定义为一个摩擦循环,对经过不同次数的循环测试后的分离网进行水下油滴接触角的测量。

1.4.3 柔性微管分离测试

搭建好分离平台,用水润湿分离管道,使分离管道内表面处于润湿状态,选用煤油作为输送液体。通过调整 pump11 elite 注射泵控制 2、4、6、8、10 mL/min 等不同的输送流量研究流体的流速对微管分离效果的影响,以及通过更换扫描路径的间距分别为 70 μ m、50 μ m、30 μ m、10 μ m 的管式分离网来研究调整扫描路径间距引起的表面粗糙度变化对微管分离效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 分离网的形貌演化

2.1.1 形貌表征

图 2(a)为原始铜网和经激光熔覆处理的铜网照片,可以观察到原始的铜网是红棕色,而经熔覆处理的铜网则呈现亮银色,这是铜网表面沉积铝的氧化物涂层的结果。图 2(b)~(c)为原始铜网和经激光熔覆处理的铜网的 SEM 图像。原始的铜网(图 2(b))在不同的放大倍数下都显示出较光滑的表面,经处理的铜网(图 2(c))的表面分布着丰富的微纳米颗粒。由图 2(d)~(e)的 EDS 图可以看出,经激光熔覆后,表面元素 O 含量提高至 12.6%,表面新增的元素 Al 含量高达 72.3%。这些结果表明,通过激光熔覆的铜网表面被沉积上了氧化铝的微纳米颗粒。

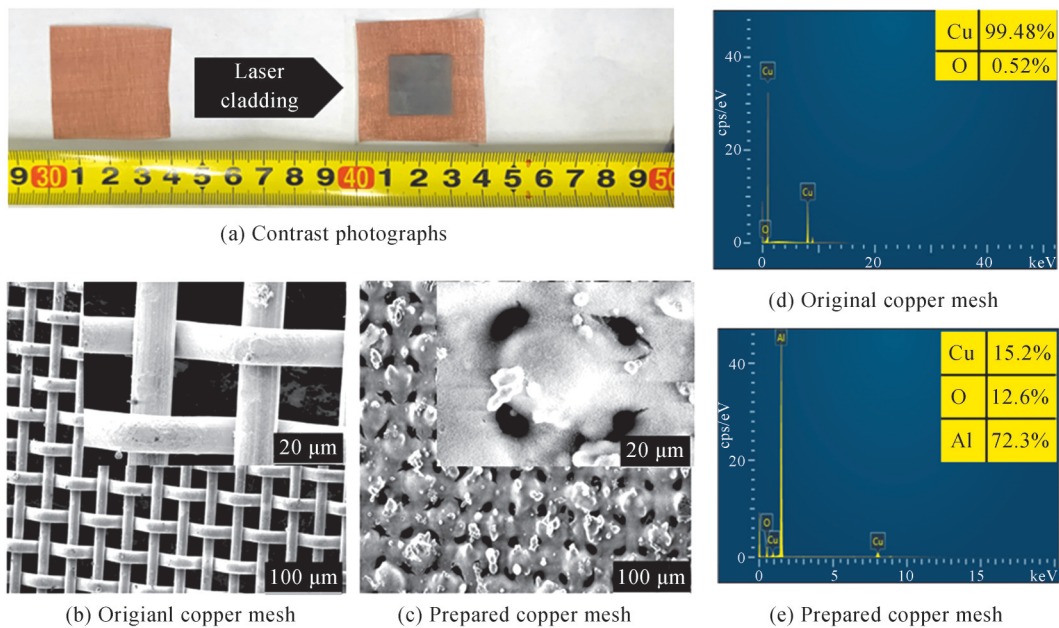


图 2 原始铜网和分离网的对比

Fig. 2 Comparison of original copper mesh and separation mesh

熔覆层的微观结构直接影响分离网的性能和使用寿命。图3为不同激光参数熔覆处理后的分离网表面SEM图像。固定激光功率为24 W,图3(a)~(d)对应扫描路径的间距 d 分别为70 μm 、50 μm 、30 μm 、10 μm 等不同间距熔覆效果图。激光熔覆具有快热快冷的特性^[14],铝箔被激光烧蚀带来的快速升温熔化,熔融后的铝在空气中被氧化成氧化铝并快速冷却,凝固后沉积在铜网表面。随着扫描路径间距的减小,激光光斑的重叠面积增大,同一面积的基底被激光重复烧蚀,熔融状态的熔覆层再次吸收能量形成高温区。对应的熔池冷却时,大量的热应力从结合区的中心向边缘扩散^[15],导致更多的熔融的氧化铝沉积在铜网表面。如图3(a),当 $d=70 \mu\text{m}$ 时,在铜网表面形成的微纳米颗粒主要呈棍形,体积较大,颗粒直径约为17 μm ,零散且不均匀地分布的氧化铝纳米颗粒。此时铜网表面较粗糙,可以清楚地看到原始铜网表面间隔;当 $d=50 \mu\text{m}$

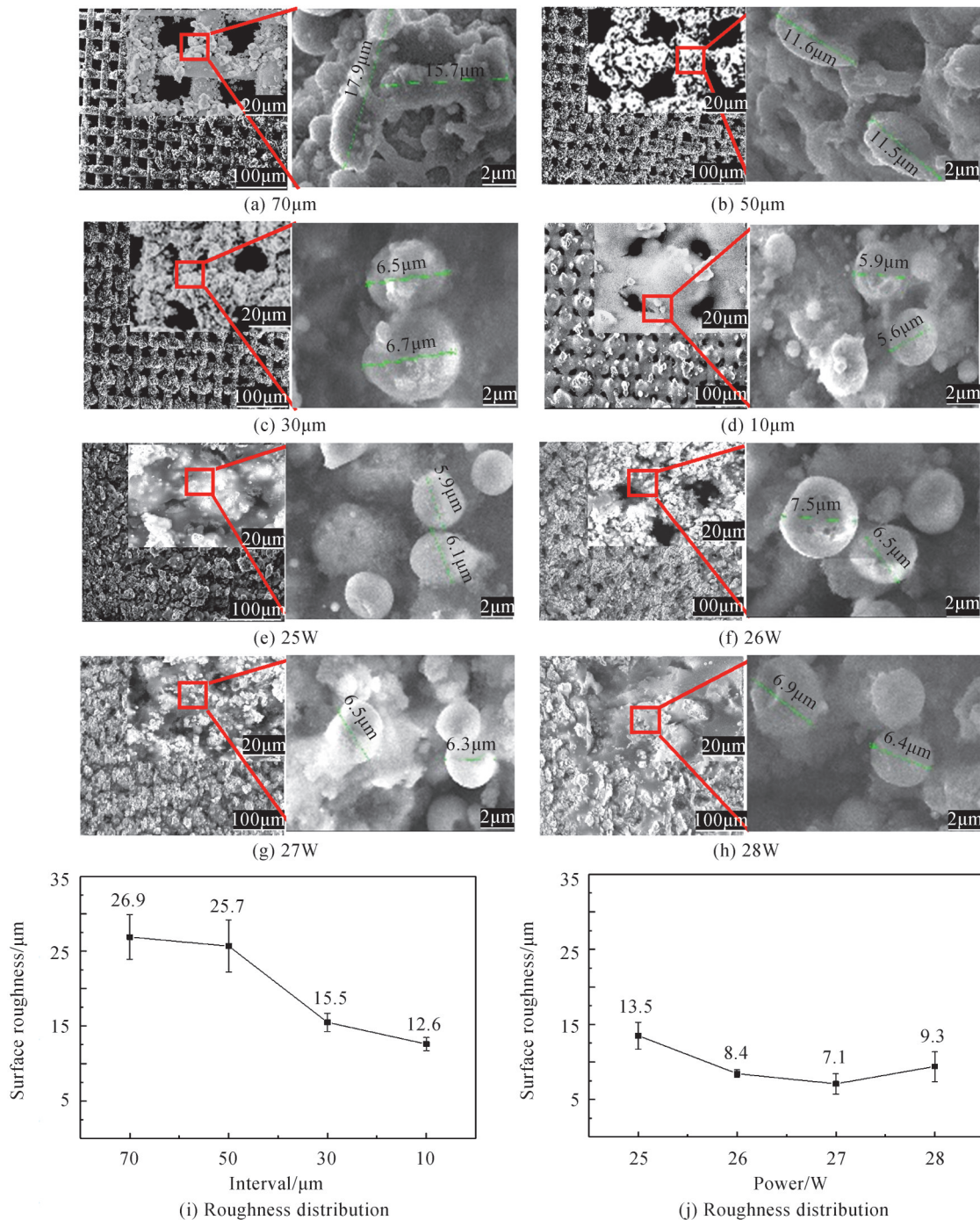


图3 不同激光参数的SEM图
 Fig. 3 SEM images of different laser parameters

时,由于光斑开始重叠,发生重叠的区域将再次获得激光能量而形成高温区,高温区的晶粒形核和驱动力增加,粒子扩散速度增快^[16],熔覆层吸收能量而进一步融化。熔池冷却时,高温区的热应力升高,随着热应力的扩散,在铜网表面发生如图3(b)所示变化,原先的棍形颗粒受高温区的驱动力挤压,微纳米颗粒直径减小为17 μm。此时,铜网表面的间隔被不均匀的纳米颗粒遮挡了部分,表面仍然较粗糙;当 $d=30\ \mu\text{m}$ 时,理论上光斑面积重叠率达到40%,更多区域发生光斑重叠,处于熔融状态的重叠区域再次获得能量而形成高温区,高温区的粒子扩散速度得到提升,使得更多的熔覆层吸收激光的能量而融化。对应的熔池冷却时,更多的热应力从结合区中心向边缘扩散,从而在铜网表面发生如图3(c)所示变化,高温区的驱动力进一步挤压棍形颗粒形成体积更小的球形纳米颗粒。微纳米颗粒相对图3(b)直径减小为约6.5 μm,使得铜网表面的粗糙度减小,铜网间隔进一步缩小;当 $d=10\ \mu\text{m}$ 时,理论上光斑面积重叠率达到80%,大面积的区域发生光斑重叠而持续升温。处于熔融状态的重叠区域持续获得能量,促进了晶粒形核和驱动力增大,重叠区域吸收激光的能量而充分融化。从而在铜网表面形成如图3(d)所示变化,大量的小体积的球形微纳米颗粒受高温区地驱动而紧密地堆积在一起呈现出片状,只剩下零星的小颗粒散落分布。相对图3(c),纳米颗粒直径减小为约6 μm,铜网表面更为光滑,凸起减少,可以看到片状纳米颗粒物遮挡了大部分的铜网间隔。固定扫描路径间距 $d=10\ \mu\text{m}$,激光功率为25 W、26 W、27 W、28 W等不同功率的熔覆效果如图3(e)~(h)所示。随着激光功率的增加,熔覆后的铜网上有更多的纳米颗粒堆积在一起,填充了更多的铜网间隔。然而对比图3(f)~(h)可以发现继续增大功率带来的过多的能量无法被熔覆层一次性吸收,纳米颗粒的生长速度达到了阈值^[17],纳米颗粒的直径保持在6~8 μm的区间,对应表面粗糙度如图3(j)所示变化不明显。对比图3(a)~(d),扫描路径的间距减小,光斑重叠区域则是分两次获得激光能量,不影响纳米颗粒的生长。熔融状态的重叠区域二次吸收能量使得纳米颗粒的数量和形状明显地发生变化。随着扫描路径间距的减小,纳米颗粒的直径从约18 μm减小到约6 μm,对应表面粗糙度如图3(i)发生明显地减小。因此,接下来主要研究激光扫描路径的间距对激光熔覆效果的影响。

2.1.2 激光能量分布及温度场仿真

扫描路径间距的减小使得光斑之间的重叠面积增大,重叠面积越大,熔覆区域吸收激光能量越多。据HUSSAIN M等^[18]研究在近高斯分布的激光束中,中心区域的热吸收远大于表面边缘的热吸收,所以光斑重叠区域的热吸收远大于边缘的无重叠区域的热吸收。该结果同样符合YAN H等^[19]的报导,在激光熔覆中更多的粒子溶解在包层表面的中心区域。所以随着扫描路径的间距减小,更多区域发生光斑重叠而获得激光能量,导致生成的纳米颗粒体积更小,数量更多,使得表面纳米颗粒分布更加均匀,熔覆的表面更为光滑。但是不同的区域光斑的重叠情况不同,导致不同区域吸收的能量不同。所以高温梯度的状况是不可避免的,在熔覆过程中,高温梯度的出现会导致熔融材料快速定向凝固,结果如图3(d),即使表面熔覆得较为均匀,仍有较小的零星不规则颗粒分布在表面。通过引入激光能量的高斯分布模型,来进一步探讨扫描路径间距的改变对熔覆过程所吸收的能量的影响,模型如式(1)。

$$I_0(x, y) = \frac{P}{\pi R_l^2} \exp\left[\frac{-(x^2 + y^2)}{R_l^2}\right] \quad (1)$$

$$P(x, y) = \frac{2P}{\pi r^2} \exp\left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{r^2}\right] \quad (2)$$

$$r' \times \cos\theta = r \quad (3)$$

$$P(x, y) = \frac{2P}{\pi \left(\frac{r}{\cos\theta}\right)^2} \exp\left[\frac{-2x^2}{r^2} - \frac{2y^2 \cos^2\theta}{r^2}\right] = \frac{2P \cos^2\theta}{\pi r^2} \exp\left[\frac{-(2x^2 + 2y^2 \cos^2\theta)}{r^2}\right] \quad (4)$$

式中, $I_0(x, y)$ 是原始激光强度的分布, P 是原始激光功率, R_l 是激光光束的有效半径。通过直角坐标系 (x, y) 对光斑位置进行定位,得出关于光斑位置 (x, y) 的分离网表面的激光强度如式(2)^[20]。实际的激光光斑照射情况是受分离网表面的粗糙度影响的。当粗糙表面的凸起足够多而小,可以理想化地把它等设为与水平面夹角为 θ 的三角形凸起,所以实际激光和粗糙面会形成夹角 θ ^[21]。理想化光斑的变化情况受激光与粗糙面的

夹角 θ 影响,当激光的扫描路径的间隙减小时,熔覆表面的粗糙度变小,可以理解成实际激光光束与粗糙面的夹角减小,对应的实际光斑面积就增大。即激光功率 P 和激光光束的实际位置 (x, y) 保持不变时,粗糙度越小对应夹角 θ 就小,实际的光斑半径 r' 就越大,单位面积的激光强度就增大。

单元生死法是一种随着高斯热源移动激活初始“死”单元并赋予对应的物理参数使之成为“生”单元来模拟增材制造过程的数值模拟技术。为了进一步验证激光熔覆过程,改变扫描路径间距导致不同的表面粗糙情况和光斑重叠率对激光熔覆的影响,基于 ANSYS 的瞬态热分析 (Transient Thermal Analysis, TTA) 法引入了生死单元进行熔覆过程的温度场模拟。通过参数化设计语言 (ANSYS Parametric Design Language, APDL) 将式 (4) 作为移动高斯热源来建立有限元数值模型进行温度场模拟的仿真,结果如图 4。图 4(a) 是生死单元的模型,其中左图是单层的原始模型,直接通过改变 r' 值来体现粗糙度夹角 θ 的变化,将 r' 数值代入原始数值模型从而模拟熔覆过程粗糙度变化对温度场的影响。右图是双层单元的模型,采用双层的生死单元增大热交换面来模拟光斑的重叠情况。图 4(b) 是仿真结果和实际熔覆结果的剖面电镜图像的对比,实验结果和仿真剖面轮廓能够较好的吻合,表明所建立的有限元模型可以较好的预测激光熔覆过程^[22];根据设定的移动速度,高斯热源移动时间为 4 s 时走完设定的轨迹。图 4(c) 从左到右分别表示原始的模型、减小粗糙度夹角 θ 、增大光斑重叠面积 S 对应 4 s 的仿真结果。相对于原始模型减小粗糙度夹角 θ 、增大光斑重叠面积都能使得整体的温度提升,更快地出现高温中心。温度的上升及高温中心的提前出现说明单位面积吸收的能量增多,更多的纳米颗粒被熔融,更多小体积的纳米颗粒堆积在一起,导致熔覆层分布得更加的均匀。图 4(d) 是高温中心的纵截面和横截面的仿真效果图。从图 4(d) 的右图对比得出:减小 θ 相对原始熔覆层出现高温区域变大的现象,表明更多的能量集中在表面较光滑的熔覆层,表面较光滑的熔覆层可以吸收到更多的热量。而增大 S 相对原始熔覆层出现高温中心发生上移的现象表明光斑重叠面积增大的区域二次吸收激光能量,引起更多的纳米颗粒在光斑重叠的高温区域发生进一步的熔融,最终导致分离网表面的纳米颗粒分布得更加均匀。

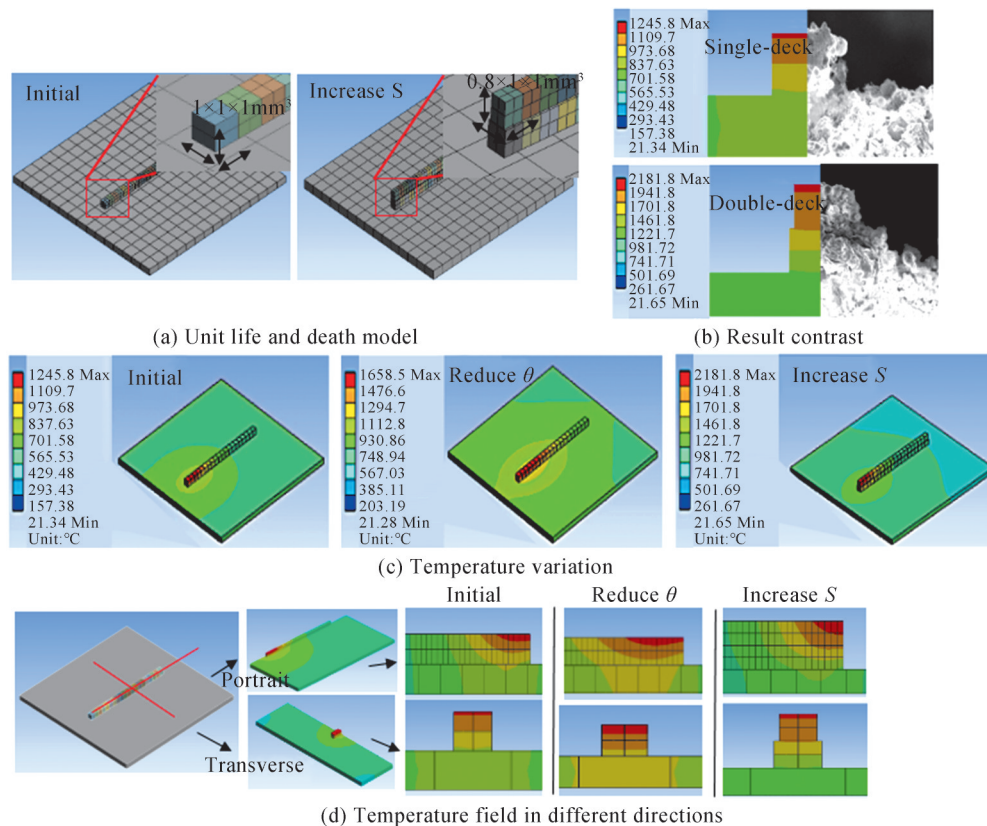


图 4 温度场仿真结果

Fig. 4 Simulation results of temperature field

2.1.3 氧化铝涂层的XRD分析与摩擦测试

油水分离网通常用于不同的苛刻条件下,例如摩擦磨损。因此,耐磨性对于制备的分离网的实际应用起着非常重要的作用。特别是管式的铜网,良好的耐磨耐久性有助于实现长期的实际使用寿命。从熔覆后铜网的EDS图可知在激光熔覆过程,铝箔被烧蚀而氧化成氧化铝沉积在铜网表面,熔覆表面的主要成分是氧化铝和铜。为了研究分离网表面熔覆层的机械性能,采用XRD对熔覆层进行鉴定,不同激光参数制备的分离网XRD图如图5(a)。经过匹配,熔覆层存在Cu和 α - Al_2O_3 的衍射峰,不同扫描路径间距制备的分离网都存在 α - Al_2O_3 对应的三个典型的特征峰,三个峰 d 值对应的 2θ 为 43.36° , 37.78° , 74.27° ,所以激光熔覆制备的氧化铝涂层很可能是具备 α - Al_2O_3 的晶型。但是由于发生了峰的偏移,在原 74.27° 对应的特征峰与未经处理的原始铜网出现峰的叠加,不易于讨论特征峰的变化规律。所以通过观察其他两个特征峰可以发现,当扫描路径间距小于 $70\ \mu\text{m}$ 时,原 43.36° , 37.78° 出现两个与 α - Al_2O_3 匹配的特征峰。当扫描路径间距减小到 $10\ \mu\text{m}$, α - Al_2O_3 相匹配的特征峰对应最明显,说明 α - Al_2O_3 的含量增加^[23]。 α - Al_2O_3 晶体结构也被称为刚玉晶体结构,是铝的氧化物中的高温结构晶型。 α - Al_2O_3 属菱形晶系,菱形晶系可取单独的菱面体晶胞进行表示。每个晶胞中菱面体的边长为 $51.2\ \text{nm}$,平面角为 $55^\circ 17'$ 。每个晶胞包含2个分子,即10个离子,8个顶角及中心均置有一个 Al_2O_3 分子,因此通常说菱面体晶胞包含2个 Al_2O_3 分子^[24, 25]。由于菱形晶系的存在, α - Al_2O_3 晶体结构紧密,是 Al_2O_3 中最稳定的相,具有熔点高、硬度大、耐磨性好、机械强度高、电绝缘性好、耐腐蚀等特点,是制造纯铝系列陶瓷、磨料、磨具及耐火材料的理想原料。这表明被沉积上具有 α - Al_2O_3 晶型的氧化铝涂层的铜网表面理论上具有优良的耐磨和耐久性能。

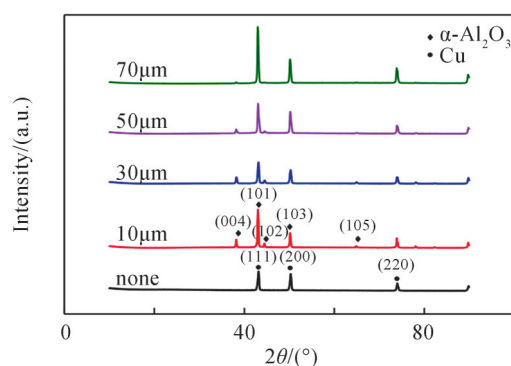


图5 不同激光参数的XRD图
Fig. 5 XRD diagram with different laser parameters

为了进一步验证表面被熔覆上具有 α - Al_2O_3 晶型氧化铝的铜网的耐磨性,选择 α - Al_2O_3 特征峰对应最明显的扫描路径间距为 $10\ \mu\text{m}$ 的分离网进行摩擦磨损测试。图6(a)为激光熔覆处理后的分离网的砂纸磨损测试示意图。图6(b)统计了不同摩擦循环后的水下油接触角变化情况:当摩擦距离为 $200\ \text{mm}$ 到 $1400\ \text{mm}$,

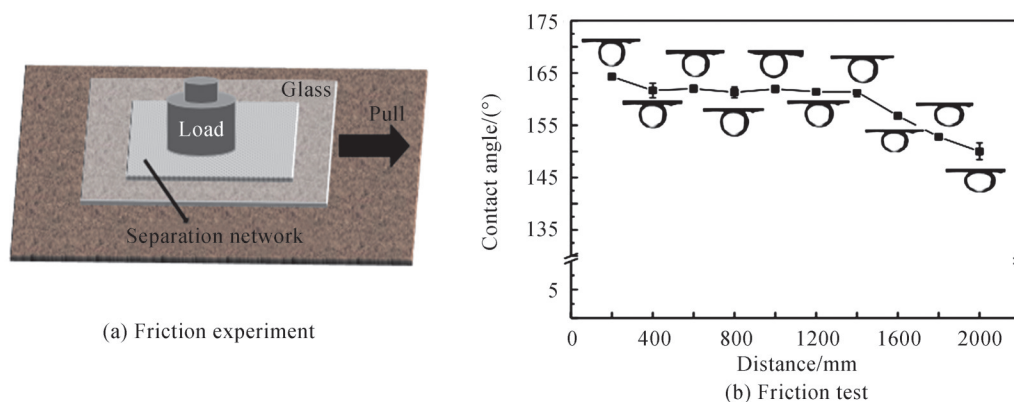


图6 分离网的摩擦磨损测试
Fig. 6 Friction and wear test of separation mesh

经过摩擦测试的分离网的接触角基本没变化,接触角保持在约 $161^{\circ}\pm 1^{\circ}$ 的水平。经过10个循环后即摩擦距离大于1 400 mm以后,接触角略微变小,但接触角始终保持大于 145° 的水平。对比XIN G Q等的耐久测试^[26, 27],当负重为100 g时,摩擦距离超过2 000 mm,分离网仍能够保持稳定的润湿性,说明通过激光熔覆制备的分离网具备良好的耐磨性能。

2.2 油水分离性能

2.2.1 润湿性能

静态接触角的测量是最常用的表征表面润湿情况的方法。如图7(a)~(b)所示,原始的铜网具有疏水性,空气中水接触角为 $129^{\circ}\pm 1^{\circ}$ 。经激光熔覆处理后,熔覆在铜网表面的纳米颗粒将疏水性表面转变为水接触角为 0° 的超亲水表面。图7(c)表明,水下的原始铜网表面显示出弱疏油性,油接触角(OCA)为 $116^{\circ}\pm 1^{\circ}$ 。图7(d)显示经过激光熔覆处理后铜网表面的油滴接近完整的球形,油接触角OCA为 $165^{\circ}\pm 1^{\circ}$,显示出水下超疏油性。为了测试分离网表面在水下对油的粘附性,进行了油滴的粘附和滚动测试。如图7(e)所示,油滴能够以低于 5° 的滚动角从熔覆制备的分离网表面脱离。从图7(f)油滴的粘附测试图可以观察到油滴虽然在外力压力下接触了分离网表面,但可以轻易并快速地离开分离网表面。两项测试均表明经激光处理的铜网在水下对油的附着力极低。为了比较不同的扫描路径间距对分离网表面润湿性能的影响,测得了不同扫描路径间距分离网水下的油滴接触角,如图7(g)所示:可以发现当扫描路径间距小于等于 $50\ \mu\text{m}$,分离网表面油接触角将大于 150° ,达到超疏油的效果。随着扫描路径间距的继续减小,水下油滴的接触角将继续增大,最后当扫描路径间隙缩小到 $10\ \mu\text{m}$ 时,油滴接触角将达到接近 170° 的超疏油状态。这说明随着扫描路径的间隙的缩小,分离网的水下疏油性增强,良好的疏油性有助于油水混合物更好地分离。

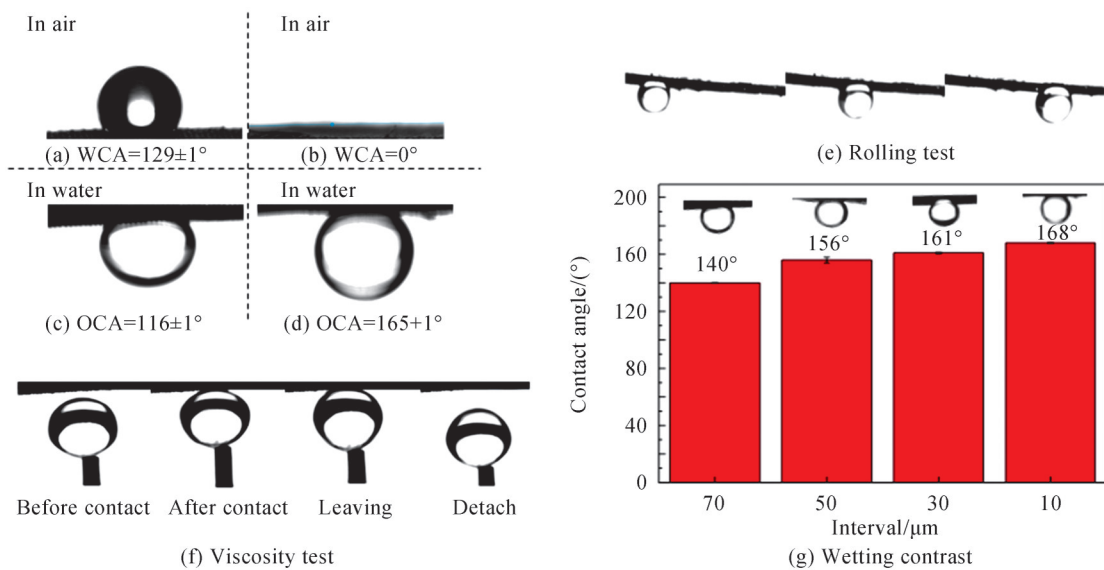


图7 分离网的润湿测试

Fig. 7 Wetting test of separation mesh

2.2.2 分离性能

由于分离网表面的超亲水性与超疏油性,水润湿的分离网表面会形成水膜阻止非润湿相油的通过。所以当油/水混合物经过分离网表面时,水可以快速通过分离网,油则会被排斥在分离网上方。通过分离网的水的流速与分离网对油的支撑压力影响着分离网的油水分离效果。所以进一步讨论不同扫描路径间距的分离网对应水的流速变化和对油的支撑压力的变化。可以通过式(5)计算水的流量^[28]

$$F = V/St \quad (5)$$

式中, V 是通过制备的分离网的水量(固定为30 mL), S 是水通过分离网的有效面积, t 是30 mL水通过分离网的绝对时间。将测得的时间代入式(5)得到不同扫描路径间距的分离网的水流量变化如图8(a)所示。从图8(a)中可以观察到,随着扫描路径间距的减小,分离网的水流量减小即通过分离网的水的流速减小。不同扫描路径间距的分离网对油的支撑压力变化情况如图8(b)。从图8(b)中可以观察到,随着激光扫描路径

间距的缩小,有效面积 S 的分离网对于油柱的支撑体积增大表明对油的压力的承受性能提高,最高可支撑30 mL的油柱。对比图8(a)和图8(b),可以发现当扫描路径的间距从 $70\ \mu\text{m}$ 减小到 $10\ \mu\text{m}$,分离网水流量的减小幅度约为20%,分离网承受油柱体积翻倍。所以,随着激光扫描路径间距的缩小,油的压力承受性能增大的趋势是大于水流量的减小趋势的,表明激光熔覆制备的分离网具备较好的分离性能。

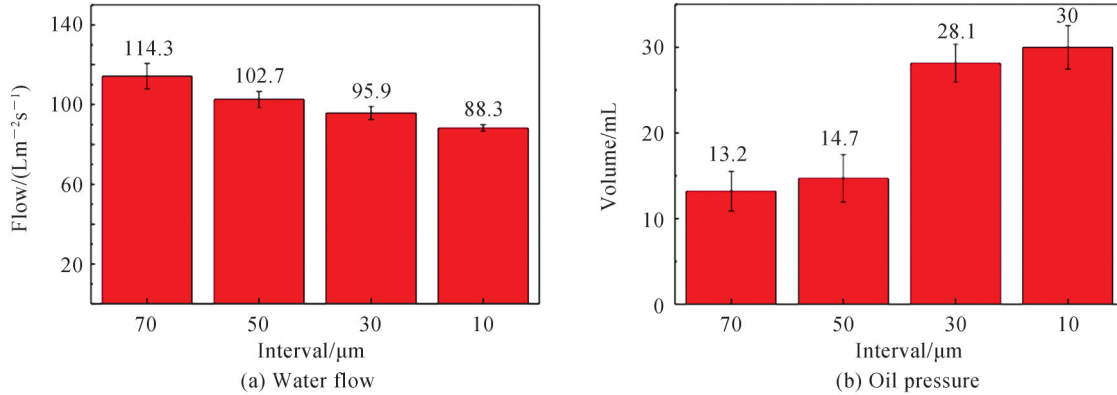


图8 分离网的水流量和油承载量
Fig. 8 Water flow and oil bearing capacity of separation mesh

由于激光熔覆处理的铜网在水下显示出超疏油性,因此利用特殊的润湿性可以有效地分离轻油/水混合物。图9(a)显示了具体的油水分离过程。对不同的扫描路径间距的分离网分别进行10次的分离测试并取均值得到的结果如图9(b)所示:随着扫描路径间距的减小,分离网表面的纳米颗粒体积变小并且数量增多引起表面的粗糙度减小,大量小体积的纳米颗粒填充了更多的网格间隙使得分离效果得到提升。为了更好地验证激光熔覆制备好的铜网的耐久性,选用分离效率最高的扫描路径间距为 $10\ \mu\text{m}$ 的分离网进行20次分离循环测试^[28]。如图9(c)所示,分离网对油水混合物的分离效率始终保持较高的水平(高于95%),说明

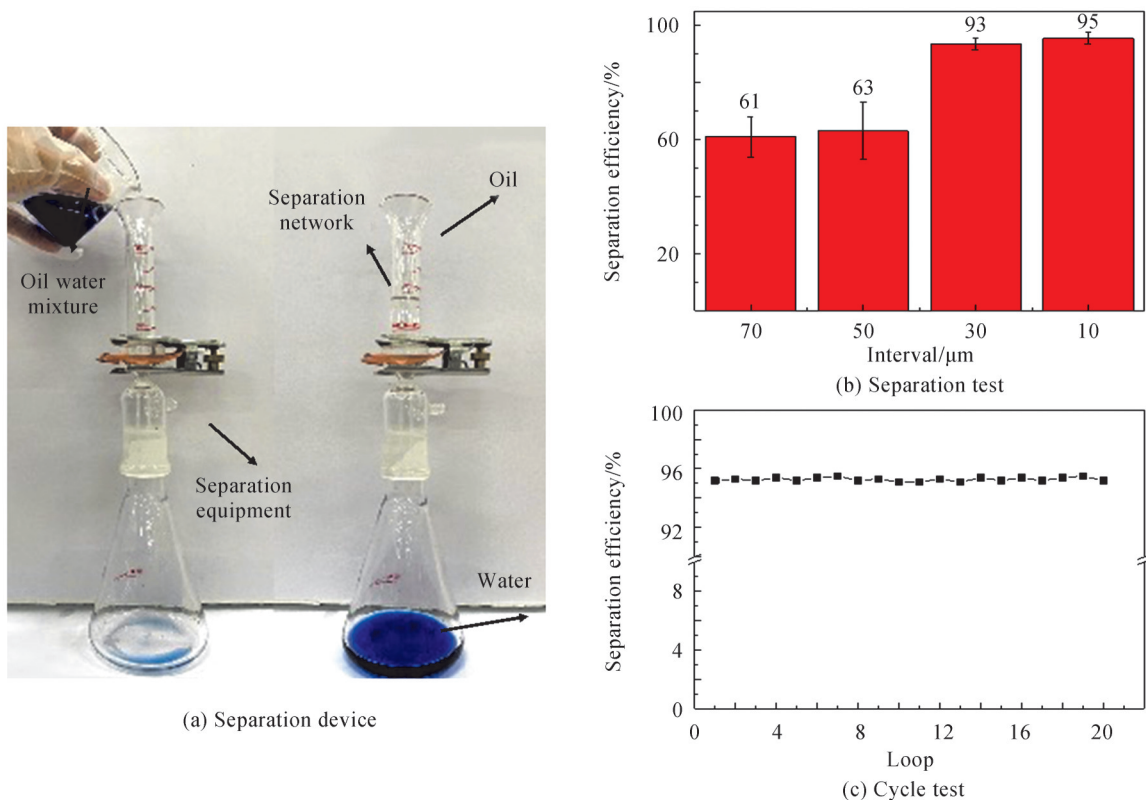


图9 分离网的分离测试
Fig. 9 Separation test of separation mesh

所制备的分离网具有较好的耐久性。

2.3 柔性管道分离测试与仿真

由于选用的基底铜网具有可塑性,可以根据不同的微流控技术的应用场景对铜网进行变形设计。针对用于试剂交换的微流体通道将铜网弯曲卷成水平管道的形式^[29]。为了探索弯曲变形后的管式分离网内部的实际流通情况,搭建了如图10所示的管道分离测试平台。图10(a)是分离平台的模型图:从左到右由驱动装置、分离管组成,具体分离原理是通过注射泵将油从分离管输入,测试油能否顺利通过被水润湿的管式分离网,而不在流动的过程中发生泄漏。图10(d)是分离平台的实物图:由图10(b)的 pump 11 elite 注射泵和针管连接3D打印的分离管(将管式分离网嵌于其中)组成分离平台。首先对固定扫描路径的间距为10 μm 的分离网进行了流速测试,如图10(e),当注射油的流量从2 mL/min增大到10 mL/min,油水分离效率稳定的保持在大约95%的水平,这表明不同的流动速度下管式分离网都拥有良好的分离效率。其次测试了不同扫描路径间距加工的各管式分离网,并固定注射的流量为6 mL/min,结果如图10(f)。由于管式分离网表面的粗糙度随扫描路径间距的改变发生了变化,导致不同扫描路径间距的管道内部的流通情况有较大的差异。当扫描路径的间距从70 μm 减小到50 μm ,表面纳米颗粒由体积较大的棍状转变成小体积的球状,分离网表面纳米颗粒的分布变得更加均匀,对应的分离效率从10%快速提高到80%左右。继续减小扫描路径间距,对应的分离网表面的纳米颗粒的分布随之发生变化导致分离效率继续提高,最终当扫描路径的间距从30 μm 减小到10 μm ,分离效率达到约95%的水平。所以随着扫描路径间距的减小,管式分离网表面粗糙度降低,减小了管式分离网表面对流体的阻力,促进了管式分离网分离性能的提升。

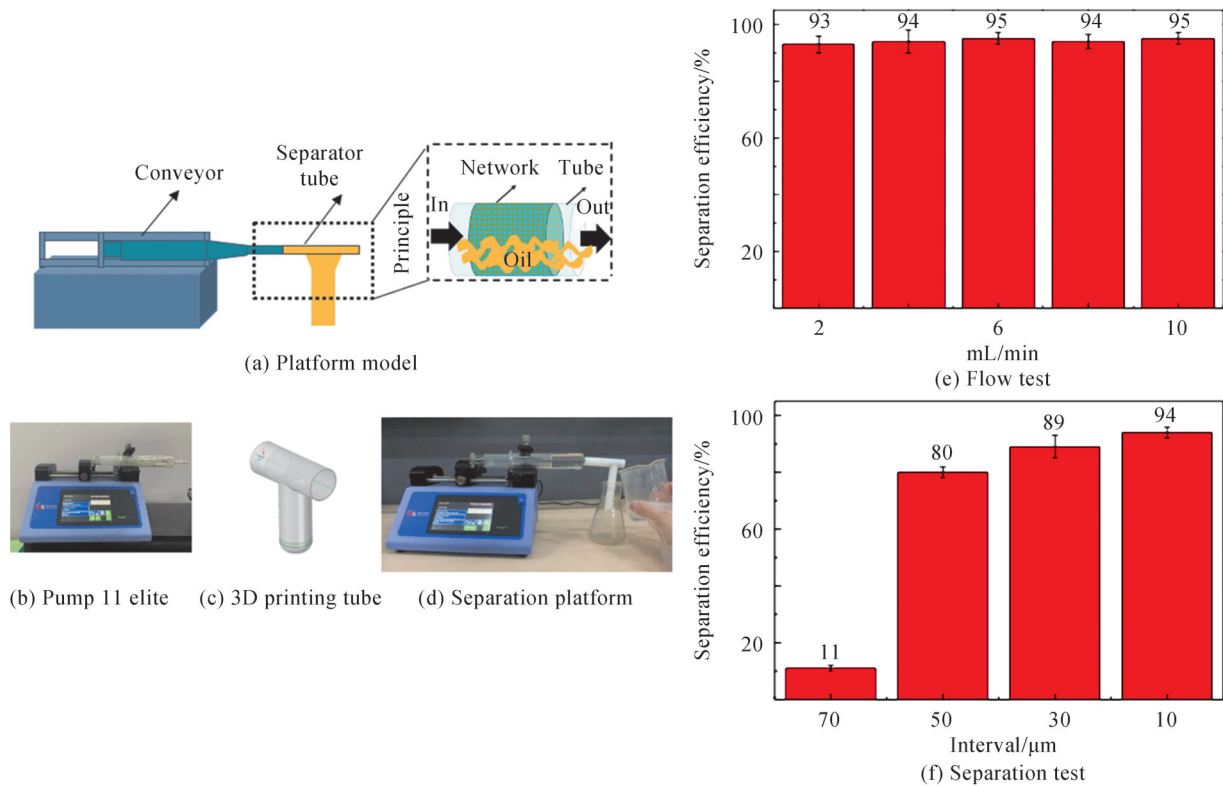


图10 水平管道分离平台
Fig. 10 Separation test of horizontal pipeline

为了进一步分析管式分离网的分离效率随扫描路径间距减小而提高的原理,利用计算流体力学法的软件 FLUENT 模拟水平管道中的油水流通情况。微管的仿真设计如图11:图11(a)是对熔覆处理后铜网的弯曲变形及仿真模型的建立。图11(b)~(c)展示了模型的边界条件的设置以及混合网格的划分,流动模型选择湍流模型里的标准 k-epsilon 模型。图11(d)是计算的微管道入口、中间、出口的速度和压强变化情况。由于壁面粗糙度的影响,管道出口的中心速度降低,边缘速度高于中心速度导致出现环形高速区^[30],中心最低

速度为 0.26 m/s。入口处的压强快速升高,出现环形的高压区,压强最高值为 3 022 Pa。由于制备的分离网表面是不均匀的粗糙壁面,固定粗糙系数(Roughness Constant, RC)的值,通过改变粗糙高度(Roughness Height, RH)来探索不同粗糙度对微管道的流速和压强的影响。当 RC 固定时, RH 数值为粗糙颗粒的平均高度,与粗糙度呈正比, RH 越大表示越粗糙^[31]。整体仿真结果如图 11(e):对于压强场,当管式内部 RH 从 0 mm 增大到 0.5 mm,可以观察到随着粗糙度的提高,管道入口压强从 1 817 Pa 增大到 3 843 Pa,压强增幅超过一倍。并且入口处的压强场出现两翼高压的状态,对应图 11(d)环形高压区的分布。随着 RH 值的增大,两翼高压中心也在增大,表明管道入口的压强急剧增大,过大的压强可能导致油从管式分离网的壁面析出,不利于油的平稳流动。但是当 RH 从 0.5 mm 继续增大到 1 mm,由于颗粒高度相对于管道直径还是比较的小,所以管道内部整体压强分布没有很明显的变化,压强值也只出现小幅度提升。对于速度场,当管式内部 RH 从 0 mm 增大到 0.5 mm,速度从 0.33 m/s 减小到 0.25 m/s,此时在出口处的速度场出现两翼低速区,对应着图 11(d)环形高速区的分布。随着 RH 值的增大,粗糙度变高,管壁面对油的流动阻力增大,两翼的低速区的面积变大,两翼区域的速度值减小,表明管道出口流动速度急剧减小^[29],流体的速度突然减小可能出现环流或倒流,不利于油平稳地流出。与图 10(f)管道的分离测试结果相吻合,扫描路径间距的减小,对应 RH 值的降低,管式壁面的纳米颗粒高度减小了,壁面对内部流体的摩擦力和管道内部的压力也随之减小。所以扫描路径的间距减小可以减少管道入口的压强场出现不稳定的高压区,避免了管道入口压强的急剧增大同时减少管道出口的速度场出现不稳定的低速区,避免了出口的流量急剧减小,使得管道内部整体的压强场和速度场趋向于稳定状态有利于管道内部流体平稳地流动。因此,管式分离网可以较灵活地应用于管道流体的分离。

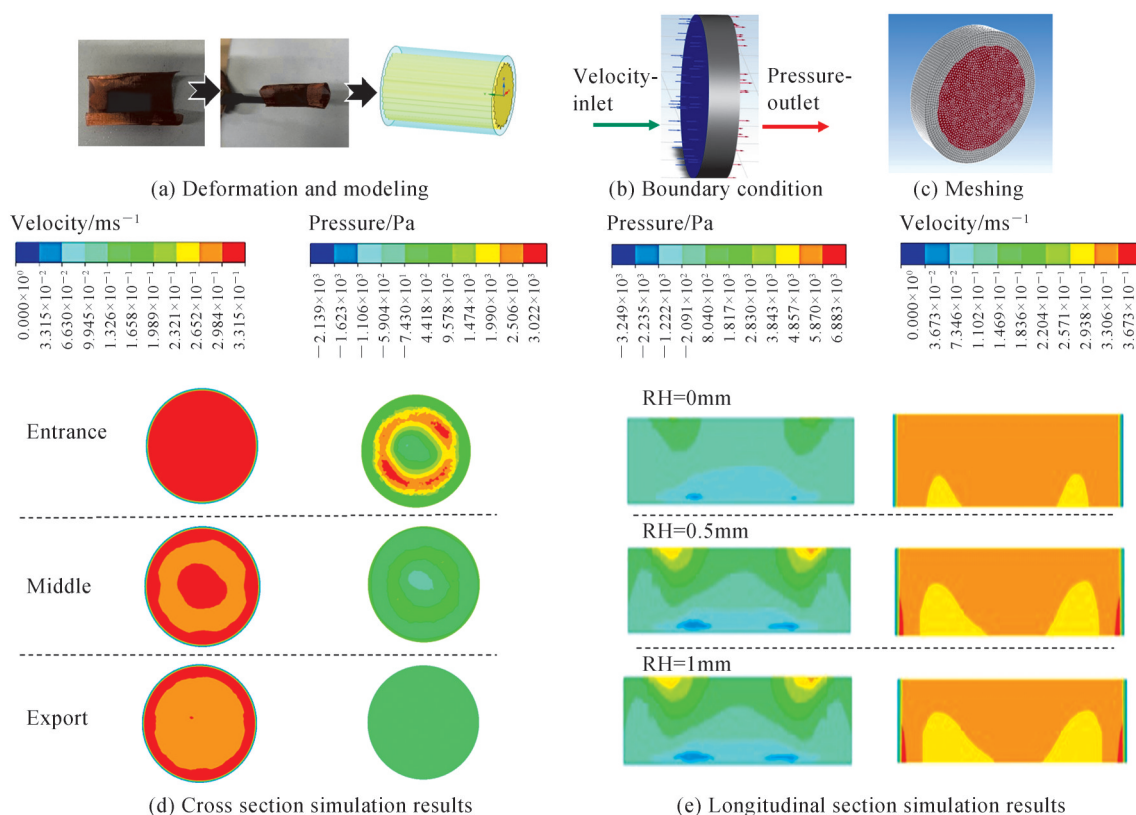


图 11 微管设计及仿真

Fig. 11 Design and simulation of microchannel

3 结论

利用激光熔覆将氧化铝沉积在铜网表面制备了具有空气中超亲水和水下超疏油的分离网,通过调整扫描路径间距来调控不同的光斑重叠率得到棍形、球形以及片状等不同形貌的纳米颗粒结构。通过瞬态热分

析发现表面粗糙度减小和光斑重叠率增大引起熔覆层的高温区域增大和高温中心上移,导致熔覆层表面纳米颗粒吸收更多的能量而进一步熔融。扫描路径间距越小,分离网表面的纳米颗粒分布越均匀,表面粗糙度较小的分离网,具备良好的耐磨和耐久性能,经循环摩擦测试后仍保持良好的疏油性能,经20次分离循环后分离效率仍超过95%。通过水平微管分离测试与流场的有限元仿真,发现扫描路径间距减小引起的表面粗糙度的减小有利于管道内部整体压强场和速度场趋向于稳定状态,从而促进管式分离网的油水分离性能进一步增强。

参考文献

- [1] DAS S, KUMAR S, SAMAL S K, et al. A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: recent development and applications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2727-2745.
- [2] ATLE B, NORDVIK J L S. Oil and water separation in marine oil spill clean-up operations [J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 1996, 3(3): 107-122.
- [3] TANSEL B, REGULA J. Coagulation enhanced centrifugation for treatment of petroleum hydrocarbon contaminated waters [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2000, 35(9): 1557-1575.
- [4] QIU L, SUN Y H, GUO Z G. Designing novel superwetting surfaces for high-efficiency oil - water separation: design principles, opportunities, trends and challenges [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(33): 16831-16853.
- [5] GOGOLIDES E, VLACHOPOULOU M, TSOUGENI K, et al. Micro and nano structuring and texturing of polymers using plasma processes: potential manufacturing applications [J]. *International Journal of Nanomanufacturing*, 2010, 6(1/2/3/4): 152-163.
- [6] EMELYANENKO A M, SHAGIEVA F M, DOMANTOVSKY A G, et al. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332:513-517.
- [7] JIRU W G, SANKAR M R, DIXIT U S. Laser surface alloying of copper, manganese, and magnesium with pure aluminum substrate [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(3): 1172-1181.
- [8] CAO Y B, ZHI S X, QI H B, et al. Evolution behavior of ex-situ NbC and properties of Fe-based laser clad coating [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 124:1-8.
- [9] JIAO X Y, WANG J, WANG C, et al. Effect of laser scanning speed on microstructure and wear properties of T15M cladding coating fabricated by laser cladding technology [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2018, 110:163-171.
- [10] CHEN J H, Guo D, HUANG C Y. Fabrication of superhydrophobic copper mesh by depositing CuCl for oil/water separation [J]. *Materials Letters*, 2018, 233: 328-331.
- [11] DORFMAN M R. Handbook of environmental degradation of materials [M]. Norwich : William Andrew Publishing, 2005:405 - 422.
- [12] BRIAN R, YUEN H C, LEE W B. The processing of metal matrix composites-an overview [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 63(1-3):339-353.
- [13] KUMAR V, RAKSHIT R, DAS A K. Mechanical and tribological performance of fiber laser clad h-BN + SS316 composite on SS316 surface [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2020, 278:1-13.
- [14] Ji Dongsheng, PENG Rushu. Experiential study on nitrogen containing duplex stainless steel coating of laser cladding [J]. *Mechanical Research and Application*, 2020, 33(6):88-90.
计东生, 彭如恕. 激光熔覆含氮双相不锈钢涂层试验研究 [J]. *机械研究与应用*, 2020, 33(6):88-90.
- [15] WANG Liming, CONG Shanhai, HU Mei, et al. Study on microstructure and properties of wc reinforced fe-based composite [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2015, 43(5):22-29.
王黎明, 丛善海, 胡梅, 等. WC增强Fe基复合材料的组织与性能研究 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2015, 43(5):22-29.
- [16] DING L, HU S S, QUAN X M, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of VN alloy/Co-based composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313:355-360.
- [17] GAO J L, WU C Z, HAO Y B, et al. Numerical simulation and experimental investigation on three-dimensional modelling of single-track geometry and temperature evolution by laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 129:1-11.
- [18] HUSSAIN M, MANDAL V, SINGH P K, et al. Experimental study of microstructure, mechanical and tribological properties of cBN particulates SS316 alloy based MMCs fabricated by DMLS technique [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2017, 31(6): 2729-2737.
- [19] YAN H, WANG A H, ZHANG X L, et al. Nd:YAG laser cladding Ni base alloy/nano-h-BN self-lubricating composite coatings [J]. *Materials Science and Technology*, 2013, 26(4): 461-468.
- [20] RAI A K, SRINIVASULU B, PAUL C P, et al. Development of thick SiC coating on thin wall tube of zircaloy-4 using laser based directed deposition technique [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 398:1-14.

- [21] LI Haibo, LI Tao, WANG Xinlin, et al. Study on the influence of the inclined substrate to the energy distribution of laser cladding [J]. *Applied Laser*, 2017, 37(3):333-339.
李海波, 李涛, 王鑫林, 等. 倾斜基体对激光熔覆能量分布的影响研究 [J]. *应用激光*, 2017, 37(3):333-339.
- [22] SONG M J, WU L S, LIU J M, et al. Effects of laser cladding on crack resistance improvement for aluminum alloy used in aircraft skin [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 133:1-12.
- [23] WEI G J, WANG Z J, ZHAO X X, et al. A facile approach to fabricate superhydrophobic and corrosion resistant surface [J]. *Materials Research Express*, 2014, 2(1): 015501.
- [24] WANG Xin, YIN Yansheng, LIU Yingcai, et al. Crystal structure and valence electron structure of α -Al₂O₃ [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2002(S1):18-23.
王昕, 尹衍升, 刘英才, 等. α -Al₂O₃的晶体结构与价电子结构 [J]. *中国有色金属学报*, 2002(S1):18-23.
- [25] ZHANG Xiaowen. *Foundation of solid material structure* [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1980.
张孝文. *固体材料结构基础* [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980.
- [26] XIN G Q, WU C Y, CAO H Y, et al. Superhydrophobic TC4 alloy surface fabricated by laser micro-scanning to reduce adhesion and drag resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 391:1-10.
- [27] ZUO J H, LIU Z H, ZHOU C L, et al. A durable superwetting clusters-inlaid mesh with high efficiency and flux for emulsion separation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:1-11.
- [28] YU P, LIAN Z X, XU J K, et al. Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic metal mesh by laser treatment and its application [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(4):1-10.
- [29] AGARWAL R, DONDAPATI R S. Numerical investigation on hydrodynamic characteristics of two-phase flow with liquid hydrogen through cryogenic feed lines at terrestrial and microgravity [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 173: 1-14.
- [30] RAEISZADEH F, HAJIDAVALLOO E, BEHBAHANINEJAD M, et al. Modeling and simulation of downward vertical two-phase flow with pipe rotation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 137:10-19.
- [31] ZHANG Heng, LIN Fang, SUN Jianchun, et al. CFD analysis of tunnel construction ventilation effect based on typical wall roughness model [J]. *China Railway Science*, 2016, 37(5):58-65.
张恒, 林放, 孙建春, 等. 基于典型壁面粗糙模型的隧道施工通风效果 CFD 分析 [J]. *中国铁道科学*, 2016, 37(5): 58-65.