

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.07.006

可控阵列微柱超疏水表面实验研究

肖成龙, 梁世雍, 于兆勤*

(广东工业大学 机电工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 为了提高超疏水表面的结构稳定性, 采用慢走丝电火花线切割技术在铝合金表面加工阵列微柱结构, 结合电化学方法在微柱上沉积纳米颗粒, 无需进一步修饰, 直接得到超疏水表面。实验主要研究了电沉积时间对超疏水性能的影响, 通过扫描电子显微镜, 激光共聚焦显微镜, 接触角测量仪等表征手段检测超疏水表面形貌和润湿特性, 利用傅里叶变换红外光谱仪和能谱仪检测表面化学成分。结果表明, 所制备的样品接触角能达到 161.88° , 滚动角只有 3° , 表现出极低的粘附性, 相比于平面直接沉积结构更稳定, 在外力作用下能维持更久的超疏水特性。该方法能实现对规则结构尺寸的可控性, 应用范围广泛。

关键词: 电火花线切割; 电沉积; 超疏水; 阵列微柱

中图分类号: TG662

文献标识码: A

Experimental Study on Superhydrophobic Surface of Controllable Array Microcolumns

XIAO Chenglong, LIANG Shiyong, YU Zhaoqin*

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

Abstract: Aiming at improving the structural stability of the superhydrophobic surface, an array of micropillar structures was processed on the surface of the aluminum alloy by using low-speed electrical discharge wire-cutting (EDM) technology, and the nanoparticles were deposited on the micropillars in combination with electrochemical methods without further modification to directly obtain the superhydrophobic surface. The effect of electrodeposition time was mainly studied on superhydrophobic performance. The SEM, laser confocal microscope, contact angle measuring instrument were used to represent the morphology and wetting characteristics. FTIR and EDS were used to detect the surface chemical composition. The result shows that the contact angle of the sample can reach 161.88° , and the rolling angle is only 3° , perform extremely low adhesion, more stable than the direct deposition structure on the plane, and also can maintain longer superhydrophobic properties under external force. This method can realize the controllability of the regular structure size and has a wide range of applications.

Keywords: electrical discharge wire-cutting; electrodeposition; superhydrophobic; array microcolumn

收稿日期: 2019-12-31

修回日期: 2020-03-01

通信作者: 于兆勤, zqyu@gdut.edu.cn

基金项目: 广东省自然科学基金(2017A030313330)

当一个水滴能在一个固体表面静置时保持球状而不向四周扩散,同时满足接触角大于 150° ,滚动角小于 10° ,我们就称这种表面为超疏水表面。这种表面也广泛存在于自然界中,最典型的例子就是荷叶,它之所以能够“出淤泥而不染”,就是因为荷叶表面存在许多微米级和纳米级的复合结构,这些结构内部能够捕获大量的空气,形成一层空气薄膜,从而隔绝水和其他污染物,达到自清洁效果^[1]。除此之外,水稻叶^[2]、玫瑰花瓣^[3]、水龟^[4]以及壁虎的脚^[5]等生物表面都具备超疏水特性,表现出不同的超疏水行为。近年来,仿生学受到越来越多科研人员的关注,发现可以通过人工的方法在金属以及非金属表面加工制备出各种各样的微结构,从而得到超疏水功能表面。一般来说,制备超疏水表面的步骤主要有两个,构造粗糙结构和降低固体表面能,制备超疏水表面的方法通常有自组合法^[6,7]、激光刻蚀法^[8,9]、电化学法^[10-12]、电火花法^[13]以及溶胶凝胶法^[14]等。Wang等^[15]通过水热法在镁合金表面成功地构建了一种具有微结构的膜层,并用氟烷基硅烷(FAS)分子进行修饰,最终得到超疏水镁合金表面。Liu等^[16]通过电解方法在铝合金表面制备出粗糙结构,然后用聚丙烯修饰,接触角可达 162° ,但疏水持续时间较短。Boinovich等^[17]先利用纳秒激光技术在铝合金表面加工出微结构,再用氟硅烷进行修饰获得超疏水表面。弯艳玲等^[18]采用快走丝电火花线切割技术在铝合金表面加工类水稻叶表面的沟槽结构,形成一种高粘附的超疏水表面。虽然这些方法都能够制备出超疏水性能的表面,但有些存在制备条件苛刻,耗时太长,结构稳定性差等不足之处,而且大多数结构单一,需要进一步修饰。另外,这些结构所呈现的超疏水效果在功能和稳定性上都不如微纳复合的粗糙分级结构,马国佳等^[19]通过理论模型证明了微纳复合结构有利于超疏水表面的机械稳定性,Ma等^[20]采用EDM与化学刻蚀方法在铍铜合金上尝试加工出了微纳结构超疏水表面,并通过摩擦实验证明该表面耐磨性能优于只经过刻蚀的超疏水表面。

本文根据相关理论模型^[19]提出一种慢走丝电火花线切割技术与电化学沉积相结合的方法,先在铝合金表面加工出规则可控的阵列微柱结构,再在规则的微柱上通过电沉积的方法进行纳米颗粒的

生长,直接获得无需修饰的微纳复合超疏水表面。该表面表现出极低的粘附性并且相对于平面单一粗糙结构稳定性更高,对未来制备稳定持久的超疏水表面提供了新思路。

1 实验

1.1 材料与制备方法

实验材料为7075铝合金,尺寸为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 1\text{ cm}$,电化学沉积溶液成分及含量:无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 100 mL、十四酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) 0.1 mol/L、三氯化钕·六水合物($\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.03 mol/L。采用日本三菱慢走丝电火花机床(MV1200 R)加工阵列微柱结构,再用脉冲电源进行电化学沉积制备纳米颗粒。铝合金基板在线切割加工之后依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗10 min,去除表面杂质,然后用冷风吹干备用;将所加工的阵列微柱铝合金工件作为阴极,相同尺寸的铝合金板作为阳极,加工1~15 min不等,脉冲电源其他参数为电压20 V,占空比50%,频率1000 Hz,所得样品用大量乙醇和去离子水清洗后吹干备用。

1.2 表征手段

采用扫描电子显微镜(TM3030, Hitach)观察表面微观形貌,借助激光共聚焦显微镜(OLS4000, Olympus)观察铝合金表面的三维形貌,表面化学成分由傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和能谱仪(EDS)测得,表面润湿性由光学接触角测量仪(XG-CAMB1)在室温条件下测得,每个样品测5个数据点,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌特征

铝合金表面经过电火花线切割之后所得到的表面微观形貌如图1所示,从图1(a)中可以看到,线切割之后的微柱阵列形状规则,整齐分布在表面,从插图中可以看到每个微柱边长大约为 $120\text{ }\mu\text{m}$,每两块之间相距约为 $240\text{ }\mu\text{m}$,所形成的固气比接近1:2;每个微柱的高度可以从图1(b)中得到,大约为 $350\text{ }\mu\text{m}$ 。图1(c)所示为其中一块微柱的高倍图,发现该表面并不是光滑平整的,而是由凹凸不平的粗糙结构组成。大大小小的微米级凹坑是由电火花放电产生的高温将铝合金材料去除导致,

不同形状的凸起物则是飞溅的金属熔融物快速冷却凝结而成,有圆形、条状和三角形等。随后将其作为电化学沉积的阴极进行纳米物质的生长,加工1 min后的表面形貌如图1(d)所示,由于时间较短,该表面只局部长出球状颗粒,散乱分布在陨石坑内或者与熔融颗粒团聚在一起增大了表面粗糙度。随加工时间延长,表面覆盖的球状颗粒逐渐增多,当时间增加到7 min时,如图1(e)所示,部分小颗粒团聚在一起形成团簇,同时在团簇之间生成了大量空隙,更有利于藏匿更多空气,获得更大的接触角和更低的滚动角。进一步延长加工时间发现,该表面生长的微结构形态发生了变化,如图1(f)中所所示,在电沉积15 min时,微柱上球状颗粒变成了长条状的枝晶结构,像杂草一般的相互交错堆叠在一

起,一定程度上增大了表面粗糙度。

2.2 表面润湿特性

为了比较电化学沉积不同时间微柱表面润湿性能的变化,采用接触角测量仪对所制备的样品进行亲疏水性检测,测量结果如图2所示。在图2(a)中可以看到,在只经过电火花线切割后的微柱表面,由于金属本身的亲水特性以及粗糙结构的存在,水滴快速陷入金属内部,接触角接近 0° ,表现出超亲水性。但是经过电化学沉积之后,同样的水滴滴落在表面时,水滴的形状仍然保持近乎完美的球状,得到超疏水铝合金表面。图2(b)~(f)所示为电沉积不同时间铝合金表面接触角的变化,从中可以清晰地看到,随着时间的延长,微柱凸起的宽度在逐渐增大,同时相邻两个微柱间隙也在相应的减小,尤其在7 min之后表现的更加明显。

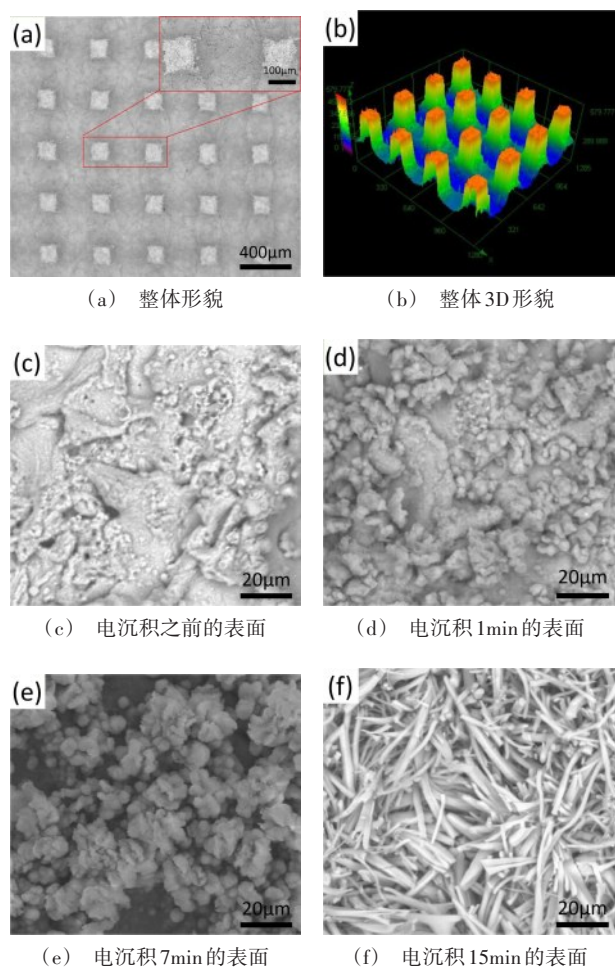


图1 铝合金表面电沉积不同时间的电镜图和3D形貌图

Fig.1 Electron microscopy and 3D morphology of aluminum alloy at different electrodeposition time

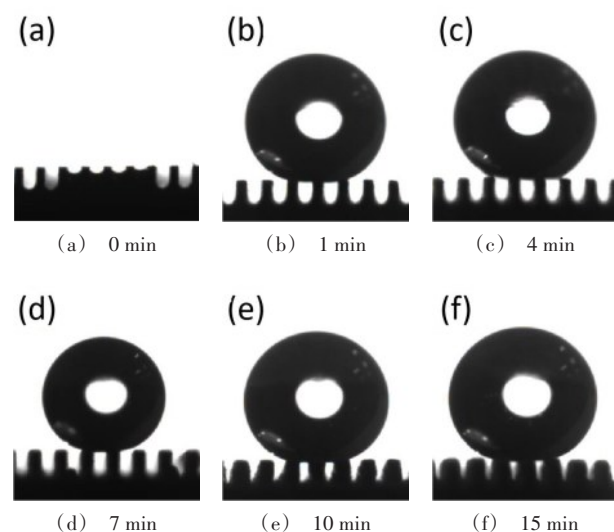


图2 电沉积不同时间的接触角

Fig.2 Contact angle at different deposition time

具体的接触角和滚动角值随沉积时间的变化如图3所示。当沉积时间为1 min时,由于反应时间太短,球状颗粒生长的区域不够多,虽然接触角能达到 153.25° ,但是滚动角却在 15° 以上,粘附性较高;在4 min时测得接触角略有上升,表明铝合金表面基本被沉积物所覆盖;当时间延长到7 min时,接触角达到最大值 161.88° ,滚动角只有 3° ,从图2(d)中看到,只需要两个微柱就能把水滴撑起,说明此时的纳结构生长密度和空气间隙为最佳状态。

再进一步延长时间时发现水滴与表面的接触区域扩张到三个微柱,接触角的值有所下降,但仍保持在 152° 以上,滚动角也维持在较小的范围,表现出低粘附性的超疏水状态。如图4中所示为电沉积7 min的样件低粘附性的测试过程,当水滴注射器上的水滴从接触表面到离开时,可以看到即使针头把水滴挤压变形,水滴仍然能轻松脱离表面。这种低粘附性的超疏水表面在自清洁与流体减阻方面具有巨大的潜在应用价值。

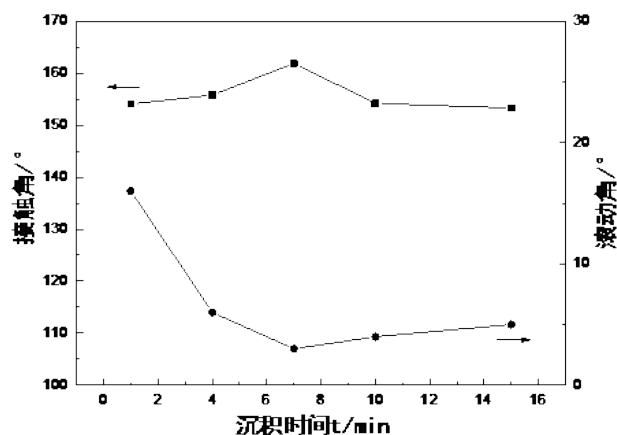


图3 不同电沉积时间的接触角和滚动角

Fig.3 Contact angles and sliding angles at different electrodeposition time

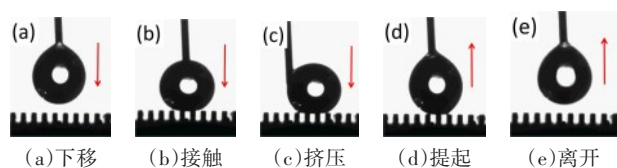


图4 超疏水表面低粘附性测试过程

Fig.4 Low adhesion test process of superhydrophobic surface

一般认为,超疏水表面的滚动角在 10° 以下则属于Cassie-Baxter状态,由C-B理论方程可知:

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

其中, f_1 表示固体所占接触面积比, f_2 表示气体所占接触面积比,且 $f_1 + f_2 = 1$; θ_c 表示粗糙表面的表观接触角, θ 表示光滑表面的本征接触角。实验测得光滑铝合金表面接触角为 110.9° ,具有超疏水性能的粗糙表面接触角为 161.88° ,计算所得 f_1 和 f_2 分别为0.0778和0.9222,也就是说,水滴与固体接触的面积只占7.78%,而92.22%的接触区域都是气体。

由此说明,电火花技术和电化学沉积相结合在铝合金表面形成的微米-纳米多级粗糙结构能够储存大量空气,形成“气垫”效应,增大表观接触角。但随着沉积时间的增加,铝合金微柱表面覆盖了大量草状结构,增大了固体表面积,导致水滴和固体接触面积增大,和气体接触面积减少,水滴滚动需要克服的阻力变大,因此造成接触角略小。

2.3 表面化学组分

固体表面润湿性的影响因素除了表面粗糙结构之外,还有一个关键点就是表面化学成分。可以看到,只经过电火花线切割的铝合金表面虽然存在一定粗糙结构,但表现的是亲水性;经过电化学沉积之后则转变为超疏水性,原因就是电化学沉积的物质降低了固体表面能。能谱分析结果显示超疏水铝合金表面主要元素是C、O、Nd,还有少量的Au和Cl元素,Au是由于喷金处理增强导电性所致,具体的成分及含量如表1所示。

表1 超疏水表面元素及含量

Tab.1 Elements and contents of superhydrophobic surface

元素	含量 wt%
C	64.7
Nd	17.8
O	10.7
Au	4.5
Cl	0.3

为进一步获得沉积层的官能团信息,采用傅里叶变换红外光谱仪对十四酸和超疏水表面进行检测,结果如图5所示。在低频扫描区间,十四酸的自由羧基基团($-\text{COO}-$)所对应的吸收峰出现在 1701 cm^{-1} ,而在沉积层该峰却消失,替代的吸收峰则位于 1525 cm^{-1} 和 1445 cm^{-1} ,这可能是源于羧基基团的非对称和对称拉伸,生成了带有金属原子的羧酸盐所致。在高频扫描区间,位于 2915 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 的吸收峰可归因于亚甲基基团($-\text{CH}_2-$)和甲基基团($-\text{CH}_3-$)的对称和非对称的伸缩振动,在超疏水表面的 2915 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 处也出现了类似的峰,表明该表面确实存在长链烷基。

根据文献报道^[21], $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团的表面自由能分别为 24 mJ/m^2 和 31 mJ/m^2 ,表明了制备所得的沉积层的表面自由能相对较低。在电沉积过程

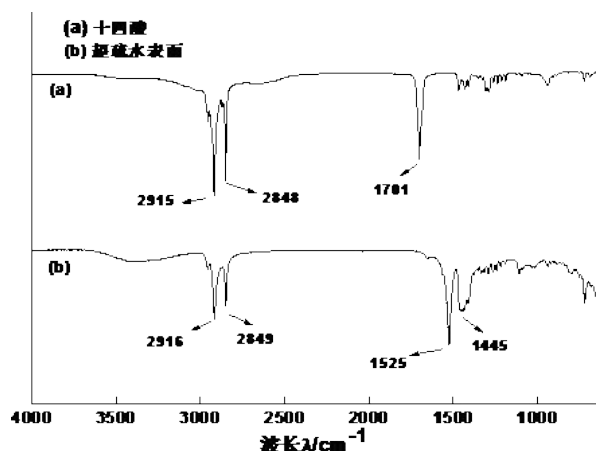
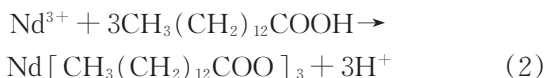


图5 十四酸与超疏水表面的FTIR图

Fig.5 FTIR of myristic acid and superhydrophobic surface

中,溶液里会发生一系列化学反应,六水合三氯化钕中的阳离子与十四酸的阴离子相互结合,生成低表面能的十四酸钕晶体和大量氢离子,十四酸钕附着在阴极铝合金表面,氢离子获得电子生成大量氢气溢出,造成阴极表面的诸多空洞结构,实现超疏水性。具体的反应方程式如下式(2)和(3)所示:



2.4 稳定性测试

为验证微纳复合结构比单一纳米级结构具有更稳定的超疏水性能,在实验所得最佳超疏水性能的条件(电压20 V,占空比50%,频率1000 Hz,电沉积时间7 min)对相同尺寸的光滑铝合金板进行电沉积实验,然后进行超声振荡不同时间,取出后吹干,接触角前后变化如图6所示。结果发现,直接在平面上沉积接触角能达到157.28°,也能实现超疏水,但是在超声振荡5 min之后接触角只有102.62°,说明该表面沉积的纳米级结构在超声作用下遭到破坏,导致其失去超疏水性能。而具有微柱的表面却依然能轻松支撑起水滴,接触角在150°以上,维持超疏水性。因此可以得出,制备的微纳复合结构超疏水表面比单一纳米级结构表面稳定性更高,疏水性能更好。

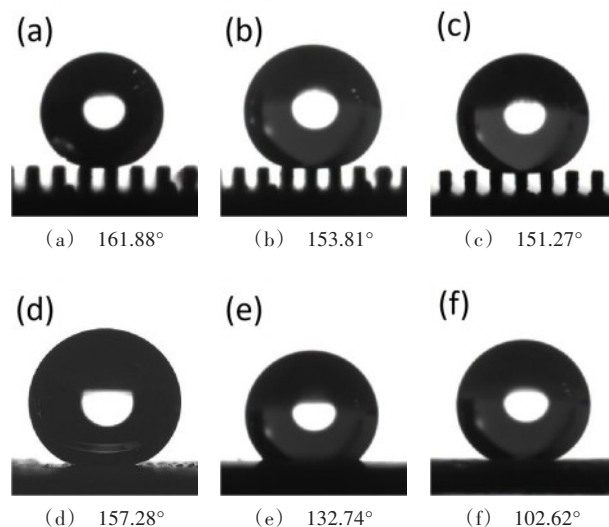


图6 微柱和平面超声振荡不同时间的接触角变化

Fig.6 Variation of the contact angle of microcolumn and plane ultrasonic oscillations at different electrodeposition time.

3 结论

本文采用慢走丝电火花线切割技术与电化学沉积工艺相结合,在铝合金表面成功制备出尺寸可控的微纳复合的阵列微柱结构。在该结构表面测得水滴接触角能达到161.88°,滚动角3°,具有极低的粘附性,是超疏水理论模型中典型的Cassie-Baxter状态。实验主要研究了电化学沉积时间对超疏水表面形貌及润湿性能的影响,接触角值整体表现为先增后减的趋势,得出在电沉积7 min的条件下为最佳效果,而且相比于平面直接沉积具有更高的稳定性。该方法还具有普遍的适用性,几乎对任何导电金属都能实现超疏水的制备,在工业领域具有深远的应用前景。

参考文献

- [1] Liu Y, Li G. A new method for producing "Lotus Effect" on a biomimetic shark skin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 388(1): 235-242.
- [2] Wang S, Liu K, Yao X, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: new insight on theory, design, and applications [J]. Chemical Reviews, 2015, 115 (16): 8230-8293.

- [3] Bhushan B, Her E K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8207-8217.
- [4] 高雪峰, 江雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. *物理*, 2006, 7: 559-564.
Gao X F, Jiang L. New progress in the study of natural superhydrophobic biological surfaces [J]. *Physics*, 2006, 7: 559-564(in Chinese).
- [5] Gao H, Wang X, Yao H, et al. Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos[J]. *Mechanics of Materials*, 2005, 37(2-3): 275-285.
- [6] Zhao L, Liu Q, Gao R, et al. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance [J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 177-183.
- [7] 卢茜, 胡英成. 层层自组装 SiO_2 /木材复合材料的超疏水性及其形成机制[J]. *功能材料*, 2016, 47(7): 7109-7113.
Lu Q, Hu Y C. Superhydrophobicity of layer-by-layer self-assembled SiO_2 /wood composites and its formation mechanism [J]. *Functional Materials*, 2016, 47(7): 7109-7113(in Chinese).
- [8] Liu Y, Li X, Jin J, et al. Anti-icing property of bio-inspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 498-505.
- [9] Wang B, Wang X, Zheng H, et al. Surface wettability modification of cyclic olefin polymer by direct femtosecond laser irradiation [J]. *Nanomaterials*, 2015, 5(3): 1442-1453.
- [10] 丰少伟, 张晓东, 陈宇, 等. 电沉积法制备低碳钢超疏水表面及其耐腐蚀性能[J]. *材料保护*, 2019, 52(5): 68-72.
Feng S W, Zhang X D, Chen Y, et al. Preparation of superhydrophobic surface of low carbon steel by electrodeposition method and its corrosion resistance [J]. *Materials Protection*, 2019, 52(5): 68-72(in Chinese).
- [11] Chen Z, Hao L, Chen C. A fast electrodeposition method for fabrication of lanthanum superhydrophobic surface with hierarchical micro-nanostructures [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 401: 1-7.
- [12] 赵婷婷, 康志新, 马夏雨. 一步电沉积法制备超疏水 Cu 网及其耐腐蚀和油水分离性能[J]. *金属学报*, 2018, 54(1): 109-117.
Zhao T T, Kang Z X, Ma X Y. Preparation of superhydrophobic Cu mesh by one-step electrodeposition method and its resistance to corrosion and oil-water separation [J]. *Acta Metall Sin*, 2018, 54(1): 109-117(in Chinese).
- [13] 程杰, 于兆勤, 刘江文, 等. 磁粉电火花毛化制备铝基超疏水表面[J]. *机电工程技术*, 2017, 46(9): 31-35.
Cheng J, Yu Z Q, Liu J W, et al. Preparation of aluminum-based superhydrophobic surface by magnetic powder electric spark texturing [J]. *Mechatronic Engineering Technology*, 2017, 46(9): 31-35(in Chinese).
- [14] Feng L, Li H, Song Y, et al. Formation process of a strong water-repellent alumina surface by the sol - gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(10): 3191-3196.
- [15] Wang J, Li D, Gao R, et al. Construction of superhydrophobic hydromagnesite films on the Mg alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(1-2): 154-160.
- [16] Liu W, Sun L, Luo Y, et al. Facile transition from hydrophilicity to superhydrophilicity and superhydrophobicity on aluminum alloy surface by simple acid etching and polymer coating [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 193-200.
- [17] Boinovich L B, Modin E B, Sayfutdinova A R, et al. Combination of Functional Nanoengineering and Nanosecond Laser Texturing for Design of Superhydrophobic Aluminum Alloy with Exceptional Mechanical and Chemical Properties [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10113-10123.
- [18] 弯艳玲, 廉中旭, 姜俊, 等. 超疏水铝合金表面的制备及耦合机理分析[J]. *中国表面工程*, 2014, 27(4): 112-116.
Wan Y L, Lian Z X, Lou J, et al. Preparation and coupling mechanism analysis of superhydrophobic aluminum alloy surface [J]. *China Surface Engineering*, 2014, 27(4): 112-116(in Chinese).
- [19] 马国佳, 郑海坤, 常士楠, 等. 微纳结构超疏水表面的浸润性分析及设计[J]. *化学学报*, 2019, 77(3): 269-277.
- [20] Ma G J, Zheng H K, Chang S N, et al. Wetting analysis and design of micro and nano-structured superhydrophobic surface [J]. *Acta Chimica Sinica*. 2019, 77(3): 269-277(in Chinese).
- [21] Wang H, Chi G, Wang Y, et al. Fabrication of superhydrophobic metallic surface on the electrical discharge machining basement [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 110-118.
- [22] Pagotto S O, Alvarenga F C M, Ballester M. Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122(1): 10-13.