

化 学

化学刻蚀法制备铝合金基超疏水表面

陈云富 尹冠军

(南京农业大学工学院,南京210031)

摘要 采用简单化学刻蚀法对铝合金基体进行腐蚀,得到了粗糙表面。然后对铝合金粗糙表面进行氟化处理,得到了具有超疏水的表面。研究了不同刻蚀时间以及不同刻蚀液浓度对表面疏水效果的影响。结果发现:在实验的参数条件下,不同刻蚀时间下,接触角随着氢氟酸刻蚀时间的增加,先增加后减少,当氢氟酸刻蚀时间为7 min时,所得试件水的接触角最大。不同刻蚀液浓度下,接触角随着盐酸浓度的增加,先增加后减少。当盐酸浓度为4 mol/L时,所得试件水的接触角最大。

关键词 超疏水 接触角 刻蚀

中图法分类号 O647 TB302; **文献标志码** B

超疏水是指固体表面上水的表观接触角超过150°的一种特殊表面现象,具有极好的疏水、排水及自洁功能,可望在微流管道高效输运、卫星天线防尘、电缆防冰、潜艇表面降阻及日常生活等方面有广泛的应用前景^[1-3],人们对超疏水的认识主要来自对植物表面的分析,Barthlott和Neinhuis^[4,5]通过对植物叶表面的微观结构观察,认为自清洁特性是由表面上微米结构的乳突以及表面存在的蜡状物共同引起的。Feng等人^[6]对荷叶表面微米结构进行观察,发现荷叶表面存在微米结构与纳米结构相结合的阶层分形结构并认为这种结构是引起表面超疏水的根本原因。通过对植物叶表面的分析,很多研究者展开了超疏水表面的研制^[7-9],这些方法从两个方面入手,一是在基体上构建粗糙结构,二是在粗糙表面上修饰低表面能物质。本文采用化学刻蚀法在合金铝基体上产生粗糙结构,然后在其表面上修饰十三氟代辛烷基三乙氧基硅烷的方法制备超疏水表面,这种方法操作过程简单,不需要大型的设备,成本低廉。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

铝合金,浓盐酸(分析纯),国产;去离子水,蒸馏水;无水乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)、氢氟酸(分析纯),国产;十三氟辛基三乙氧基硅烷(F_{8261}):德国Degussa公司。

1.2 超疏水表面的制备

将铝合金分割成10 mm×10 mm×1.6 mm同一大小的块状,先用丙酮清洗,再用去离子水超声波振荡清洗。侵入到浓度为3 mol/L的氢氟酸中刻蚀时间15 min,完成后将铝块放入浓度为4 mol/L的盐酸溶液中,在室温下刻蚀时间6 min,刻蚀完成后,用去离子水冲洗基体表面,然后用超声波振荡清洗10 min,最后将处理好的铝块基体在60℃下烘烤、烘烤时间为15 min。

1.3 表面氟硅烷修饰

在室温下量取一定体积的乙醇,在其中加入适量的氟硅烷,配置成1.0% (wt) 氟硅烷的乙醇溶液,放入搅拌器中搅拌,将清洗过后的基片放入配置好的氟硅烷溶液中,浸泡30 min,然后放入烘箱中,在60℃下烘干15 min。

1.4 疏水性的检验

接触角的测定方法很多,根据直接测定的物理量分为四大类:角度测量法、长度测量法、力测量法,透射测量法。其中,液滴角度测量法是最常用的,也是最直截了当的一类方法。它是在平整的固体表面上滴一滴小液滴,直接测量接触角的大小。本文受到实验仪器限制,为此,选用显微镜中装有的量角器测量的方法,这类方法虽有人为作切线的误差,但是在本文研究工艺对其影响的情况下,误差对其趋势的影响总的来说不会很明显,因此,这种方法是可行的。用微量注射器注射出体积为 $8 \mu\text{L}$ 的液滴,滴在制备的表面上,测得水的接触角是 153.4° 。图1是水滴在氟硅烷修饰的铝基表面上,图2是400倍下显微镜表面图形。



图1 水滴在氟硅烷
修饰的铝基表面

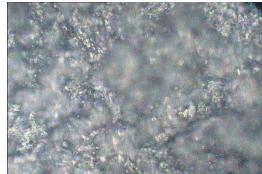


图2 400倍下显微镜
表面图形

2 结果与讨论

2.1 氢氟酸刻蚀时间与表观接触角的关系

在氢氟酸溶液浓度为 6 mol/L 的条件下,刻蚀时间分别取 3 min 、 5 min 、 7 min 、 9 min 、 11 min 、 13 min ;盐酸浓度取 4 mol/L ,刻蚀时间 3 min ;烘箱温度 60°C ,烘烤时间为 15 min ;在氟硅烷-乙醇溶液中浸泡时间为 30 min ,其他辅助实验条件也尽量保持一样。通过对制备表面的接触角测量,得到各个刻蚀时间下的接触角,得到如图3所示的氢氟酸刻蚀时间与表观接触角的关系图。

由图5分析可知:在实验的参数条件下,接触角随着氢氟酸刻蚀时间的增加,先增加后减少。当氢氟酸刻蚀时间为 7 min 时,所得试件水的接触角最大;这是因为铝合金表面氧化膜在氢氟酸刻蚀下发生变化,从而对后面盐酸的刻蚀产生了变化造成的。最终影响到试件水的表观接触角。

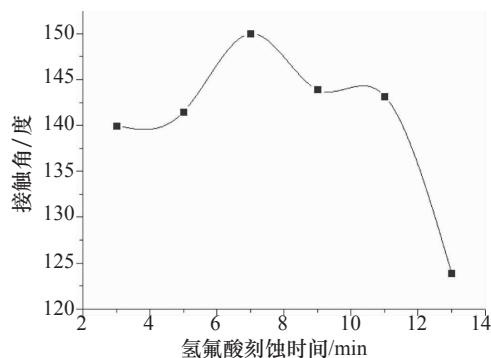


图3 氢氟酸刻蚀时间与表观接触角的关系图

2.2 盐酸浓度与表观接触角的关系

在氢氟酸浓度为 6 mol/L ,氢氟刻蚀时间为 5 min ,盐酸浓度分别为 1 mol/L 、 2 mol/L 、 3 mol/L 、 4 mol/L 、 5 mol/L 、 6 mol/L 的参数下,烘箱温度为 60°C ,烘烤时间为 15 min ,浸泡在氟硅烷-乙醇溶液中的时间为 30 min ;其他辅助条件亦相同的条件下,完成铝合金基体疏水表面制备。通过对制备表面的接触角测量,得到各个刻蚀时间下的接触角,得到如图4所示的盐酸浓度与表观接触角的关系图。

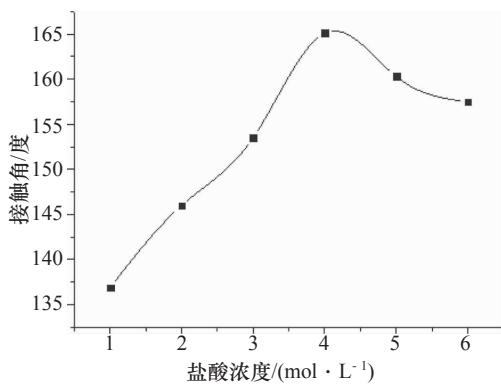


图4 盐酸浓度与表观接触角的关系图

从图4中可知:在实验的参数条件下,接触角随着盐酸浓度的增加,先增加后减少。当盐酸浓度为 4 mol/L 时,所得试件水的接触角最大。这可能是因为溶液浓度过低时,它们的反应速度缓慢,使得表面微/纳细微结构的形成受到一定影响,并影响到了氟硅烷与表面微纳米结构的共同作用,不易实现超疏水性;而当溶液浓度过高时,其反应速度过快,致使表面上各个区域刻蚀不均,从而使同一表面上的疏水性不同而影响实验结果。

3 结论

通过简单化学刻蚀与表面氟化相结合的方法成功制备出了铝合金基体上的超疏水表面。研究了不同刻蚀时间及不同刻蚀液浓度对表面疏水效果的影响,实验表明:在实验的参数条件下,不同刻蚀时间下,接触角随着氢氟酸刻蚀时间的增加,先增加后减少,当氢氟酸刻蚀时间为7 min时,所得试件水的接触角最大;不同刻蚀液浓度下,接触角随着盐酸浓度的增加,先增加后减少,当盐酸浓度为4 mol/L时,所得试件水的接触角最大。

参 考 文 献

- 1 Kind H, Bonard J M, Emmenegger C, et al. Patterned films of nanotubes using microcontact printing of catalysts. *Adv Mater*, 1999; 11 (15): 1285—1289
- 2 Blossey R. Self—cleaning surfaces—virtual realities. *Nat Mater*, 2003; 2(5): 301—306
- 3 Callies M, Quere D. On water repellency. *Soft Matter*, 2005; 1(1): 55—61
- 4 Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997; 202: 1—8
- 5 Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals Botany*, 1997; 79: 667—677
- 6 Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Adv Mater*, 2002; 14(24): 1857—1860
- 7 Chen W, Fadeev A, Hsieh M, et al. Ultrahydrophobic and Ul-tralyophobic surfaces: some comments and Examples. *Langmuir*, 1999; 15 (10): 3395—3399
- 8 Wang S, Feng L, Jiang L. One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces. *Adv Mater*, 2006; 18(6): 767—770
- 9 Ramos S M M. Vertical vibration of liquid drops on nano-structured surfaces. *NuclInstr and Meth in Phys Res B*, 2008; 266 (12—13): 3143—3147

Fabrication of Super-hydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy by Chemical Etching Method

CHEN Yun-fu, YIN Guan-jun

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, P. R. China)

[Abstract] A simple chemical etching method was developed for corrosion of aluminum alloy substrate, After the chemical etched surface was treated with fluorination, the aluminum alloy surface exhibits a super-hydrophobic property, The effects of the etching time and the etchant concentration on the super-hydrophobicity were investigated, the result show the contact angle of hydrofluoric firstly increases then reduce with acid etching time increasing, and the optimum etching time is 7 min;the contact angle of hydrofluoric firstly increases then reduce with acid etchant concentration increasing, and the optimum etchant concentration is 4 mol / L.

[Key words] super hydrophobic contact angle etching