

一种酸刻蚀法制备铝合金超疏水表面薄膜

黄子发, 孙林玉, 罗雨婷, 刘源, 吴若梅, 袁志庆

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用简单的化学刻蚀方法制备出铝合金基体上的超疏水表面, 刻蚀后的铝合金薄膜表面经高锰酸钾溶液浸润氧化后, 再通过具低表面能的硬脂酸修饰而具有了超疏水性能。通过对刻蚀后的铝合金表面进行扫描电镜分析可知, 合金表面具有微纳米结构, 该结构对超疏水性能的产生起关键作用。研究了不同酸刻蚀时间及刻蚀酸浓度对铝合金表面疏水效果的影响, 并确定了酸刻蚀法制备超疏水铝合金表面的最佳制备条件。即先将样条以等体积的 0.08 mol/L 草酸与 1 mol/L 盐酸混合溶液刻蚀 15 h, 再用 0.1 mol/L 的高锰酸钾溶液浸泡 1 h, 最后以 1% 硬脂酸乙醇溶液浸泡 30 min。此条件下, 水滴与合金表面的接触角达 166°。

关键词: 酸刻蚀; 超疏水; 接触角; 微纳米结构

中图分类号: TB43; TG146.21

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)04-0005-04

Preparation of Super-Hydrophobic Aluminium Surface by an Acid Etching Method

Huang Zifa, Sun Linyu, Luo Yuting, Liu Yuan, Wu Ruomei, Yuan Zhiqing

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: By simple chemical etching method, prepared aluminium alloy substrate surface of hydrophobic membranes. After infiltration oxidation by potassium permanganate solution and treatment with stearic acid of low surface energy, the etching aluminium surface has the properties of super-hydrophobic. SEM analysis of the aluminium alloy surface shows that the surface develops the micro-nano structure, which played a key role to the super-hydrophobic properties. In the experiments, studies the effects of different kinds of acid, different etching time and different etching concentration on the hydrophobic membranes. The best preparation conditions are: mixed solution of 0.08 mol/L oxalic acid and 1 mol/L hydrochloric acid etching for 15h, then 0.1 mol/L of potassium permanganate solution soaking for 1h, finally 1% stearic acid ethanol solution soaking for 30min, meanwhile the contact angle of water droplets with the surface up to 166°.

Keywords: acid etching; super-hydrophobic; contact angle; micro-nanostructure

0 引言

在自然界中, 许多物体(如荷叶的表面、蝴蝶

的翅膀等)都具有很好的疏水性能和自清洁功能^[1], 这一功能主要由物体的表面浸润性决定^[2]。超疏水表面指与水的接触角大于 150° 的表面, 它在工农业

收稿日期: 2011-04-11

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目(2009CK3082), 湖南省大学生研究性学习和创新性试验计划基金资助项目(湘教通[2010]244), 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性试验计划基金资助项目(湖工大教字[2010]28)

作者简介: 黄子发(1989-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为表面材料改性,

E-mail: 420316385@qq.com

通信作者: 吴若梅(1968-), 女, 湖南涟源人, 湖南工业大学教授, 主要从事包装技术方面的教学与研究,

E-mail: cailiaodian2004@126.com

生产和人们的日常生活中有着广阔的应用前景^[3]。如在航天材料、灌溉设施、服装衣物及化学化工等领域具有很好的实用价值^[2-4]。

在制备超疏水表面时可从如下两点出发：一是在材料表面设计粗糙结构；再者可在粗糙表面上修饰低表面能物质。然而实践证明，仅用低表面能物质进行修饰时，只能使物质的表面具备疏水效果而达不到超疏水效果；要达到好的超疏水效果，还必须同时构建出具粗糙结构的表面^[5]。

常用的超疏水表面制备方法有溶胶-凝胶法^[6-9]、模板法^[10-11]、自组合法^[12]、化学刻蚀法^[2,13]等^[14]，其中酸刻蚀法相对较简单，且成本低廉，具可操作性。因此，本实验组成员拟通过控制和调整酸的浓度及腐蚀时间制备具超疏水性能的铝合金表面，以探索超疏水表面对金属抗腐蚀性能的影响，在达到防腐蚀作用的同时，实现其在产品包装中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铝合金，5A06 铝镁钎合金，株洲电力机车有限公司生产；冰醋酸和体积分数为 95% 的乙醇，均为分析纯，湖南汇虹试剂有限公司生产；草酸和硬脂酸，均为分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司生产；高锰酸钾和质量分数为 37% 的盐酸，均为分析纯，湖南省株洲市化学工业研究所生产。

Contact Angle System OCA20 视频光学接触角测量仪，德国 Dataphysics 公司生产；QUANTA 200 扫描电镜，美国 FEI 公司生产。

1.2 超疏水铝合金表面的制备

样条的制备与处理 在室温（约 25℃）下，将表面光滑的铝合金片剪成大小为 2 cm × 2 cm × 0.2 cm 的样片。用砂纸打磨除去样片表面的氧化层，再用适量乙醇清洗打磨后的样片，取出后用去离子水冲洗干净，重复此过程 3 次。在 120℃ 条件下恒温烘干 0.5 h 备用。

铝片的酸腐蚀 配制浓度为 0.08 mol/L 的草酸溶液和 1 mol/L 的盐酸溶液各 20 mL，并于烧杯中混合；将处理后的样片悬挂浸泡于 2 种混合后的酸溶液中进行化学刻蚀 12 h；刻蚀完成后取出样条，用乙醇和去离子水清洗，自然晾干。

铝片表面的氧化 配制浓度为 0.1 mol/L 的高锰酸钾溶液 20 mL，再将经酸腐蚀后的样片悬挂其中浸泡 1 h，取出后用乙醇和去离子水清洗，自然晾干。

表面硬脂酸的修饰 配制质量分数为 1% 的硬脂酸乙醇溶液，再将氧化后的铝片悬挂于硬脂酸溶液

中浸泡 0.5 h，取出后自然晾干。

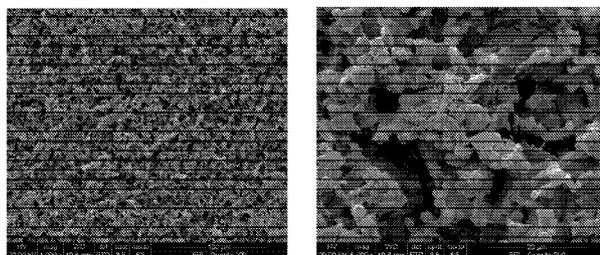
1.3 超疏水表面的表征

用扫描电子显微镜对经修饰处理后的铝片进行微观观察；用静置接触角测量仪对样品表面静止的水滴进行接触角测量。

2 结果与讨论

2.1 生成物的表面形貌

图 1 为经草酸和盐酸组成的混合酸刻蚀 15 h 后的铝合金表面扫描电子显微镜图组。由图 1 中的图 a) 可看出，刻蚀后的铝合金表面上均匀地形成了许多凹坑；由图 b) 可清晰地看到凹坑和凸台，这些凸台与凹坑在合金表面上形成了类似荷叶表面的“洼池”结构，其尺寸约为 5 μm，且具有纳米量级的二级结构。



a) 放大 1 000 倍

b) 放大 5 000 倍

图 1 超疏水表面的扫描电镜图

Fig. 1 The SEM images of super-hydrophobic surface

2.2 接触角测试

为得到精准的接触角数值，在样条经酸刻蚀后，对其表面用质量分数为 1% 的硬脂酸乙醇溶液进行修饰，之后再用静置接触角测量仪对样品表面进行接触角测量（图 2 是超疏水铝合金表面上的接触角测量图），测得样条的接触角为 166°。这一结果表明，经酸刻蚀与低表面能物质修饰后，铝合金样条表面具有了超疏水性能。

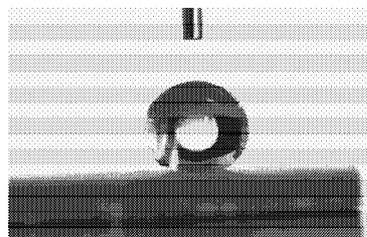


图 2 超疏水表面的水滴接触角测量图

Fig. 2 The measurement chart of water droplets contact angle on the super-hydrophobic surface

将所制得的样片在空气中放置 3 个月，再次测试样条表面的水滴接触角，发现其没有明显的变化。由此可知，实验中所获得的超疏水铝合金表面具有良好的稳定性。

2.3 制备条件对表面浸润性的影响

2.3.1 混合酸处理时间对疏水性能的影响

图3为草酸和盐酸混合溶液刻蚀铝合金样条时间对样品表面疏水性能的影响曲线。

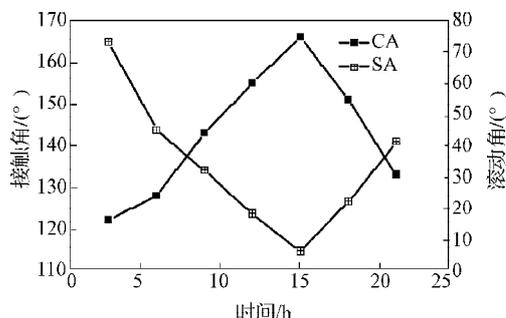


图3 刻蚀时间和表面润湿性关系曲线

Fig. 3 The relationship between etching time and wetting property

由图3可以看出,刻蚀时间为12 h的铝合金样条,其表面经修饰处理后,接触角约为 152° ,滚动角约为 20° ,虽高于超疏水表面所要求的滚动角值 10° ,但其酸刻蚀形成的凹凸结构增加了表面的粗糙度,降低了其表面自由能,达到了增加疏水的效果。当刻蚀时间增至15 h时,经硬脂酸修饰后的样品表面的接触角为 166° ,而滚动角约降至 4° 。由此可见,增加刻蚀时间后,样条表面的凹凸结构更明显,表面粗糙度更大,疏水效果更好。当刻蚀时间延长至18 h时,其接触角降低为 148° ,滚动角增大到 20° ,由此说明,随着刻蚀时间的增加,酸对铝合金表面的刻蚀超过一定粗糙程度,反而不利于超疏水表面所要求的“洼池”结构。因此,本实验中选取最佳的刻蚀时间为15 h。

2.3.2 混合酸浓度对疏水性能的影响

图4为固定刻蚀15 h,草酸溶液浓度为 0.08 mol/L 时,不同盐酸溶液浓度对铝合金超疏水表面浸润性影响曲线。

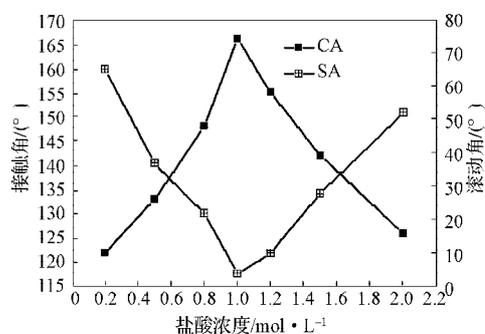


图4 刻蚀液浓度和表面润湿性关系曲线

Fig. 4 The relationship between etching concentration and wetting property

由图4可知,盐酸溶液的浓度为 1 mol/L 时,样条

的表面接触角为 166° ,滚动角约为 4° ,这表明样品表面具有良好的疏水性能。而当盐酸溶液浓度为 0.6 mol/L 时,样条的表面接触角为 135° ,滚动角为 30° 。由此可见,盐酸浓度过低时,反应比较慢,刻蚀所形成的粗糙结构达不到超疏水表面所要求的程度。而当盐酸溶液的浓度为 1.4 mol/L 时,样条的表面接触角为 131° ,滚动角为 19° ,这表明盐酸浓度过高时,反应过快,使得样条表面刻蚀不均一,疏水效果也达不到要求。草酸的添加,在反应过程中可以减缓盐酸的腐蚀作用,在一定程度上起到了缓释作用,使得铝片具有所需程度的表面。因此,本实验的最佳制备工艺中,采用等体积的 0.08 mol/L 草酸与 1 mol/L 盐酸混合刻蚀酸溶液。

2.3.3 制备工艺参数因素分析

由前面的分析可知,铝合金表面之所以会产生这种“洼池”结构,是因为晶体的内部存在各种缺陷,在经适度的酸刻蚀后,表面能较高的部分优先溶解,从而形成凹凸状结构。但超疏水铝合金薄膜表面的制备受诸多因素影响,如盐酸溶液的浓度、刻蚀时间、硬脂酸乙醇溶液浓度及浸泡时间等。为了探讨这些参数对超疏水表面薄膜的影响,本项目组设计了3因素3水平正交试验,具体的参数设置及结果见表1。

表1 正交试验表

Table 1 The table of orthogonal experiments

序号	因素			CA/ (°)
	$C_1 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_2 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	t/h	
1	0.5	0.05	12	128
2	0.5	0.08	15	135
3	0.5	0.12	18	141
4	1.0	0.12	18	148
5	1.0	0.08	12	166
6	1.0	0.05	15	140
7	1.5	0.12	15	130
8	1.5	0.05	18	136
9	1.5	0.08	12	132
I	404	404	406	—
II	454	413	437	—
III	398	437	413	—
D	56	34	31	—

表1设置了 C_1, C_2, t 3个因素,其中 C_1 为盐酸溶液的浓度,取 $0.5, 1, 1.5 \text{ mol/L}$; C_2 为硬脂酸乙醇溶液的质量分数,取 $0.05, 0.08, 0.12 \text{ mol/L}$; t 为铝片在混合酸溶液中的浸泡时间,取 $12, 15, 18 \text{ h}$ 。

极差结果分析显示各因数影响顺序为 $C_1 > C_2 > t$,最好的一组为第5组,具体参数为 $1 \text{ mol/L}, 0.08 \text{ mol/L}, 15 \text{ h}$ 。根据正交试验显示的规律,最终确定铝合金

片的最佳酸蚀刻工艺条件为：在混合酸溶液中浸泡 15 h，然后在浓度为 0.1 mol/L 的高锰酸钾溶液中浸泡 1 h，最后在质量分数为 1% 的硬脂酸乙醇溶解溶液中浸泡 30 min。此条件下，所制得的铝合金表面具有最佳的疏水效果，其接触角为 166° 。

4 结语

通过盐酸、草酸混合刻蚀与低表面能物质硬脂酸修饰相结合的方法，成功制备了铝合金基体上的超疏水表面结构。由相互连通且深浅相间的微纳米凹坑和凸台所形成的“洼池”结构决定了铝合金表面的疏水性能。由此结构所形成的超疏水铝合金表面具有良好的时间稳定性。

探寻了不同的酸刻蚀时间，不同的酸溶液浓度及硬脂酸乙醇溶液浸泡时间对铝合金表面疏水性能的影响，得到了最佳铝合金片的酸蚀刻反应条件，为实现铝合金材料在产品包装容器中的应用奠定了一定的理论基础。

参考文献：

- [1] 江 雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 现代科学仪器, 2003(3): 6-10.
Jiang Lei. Super-Hydrophobic Surfaces from Natural to Artificial[J]. Modern Scientific Instruments, 2003(3): 6-10.
- [2] 李艳峰, 于志家, 于跃飞, 等. 铝合金基体上超疏水表面的制备[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(1): 6-10.
Li Yanfeng, Yu Zhijia, Yu Yuefei, et al. Fabrication of Super-Hydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(1): 6-10.
- [3] 江 雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 4-9.
Jiang Lei. Super-Hydrophobic Nanoscale Interface Materials: from Natural to Artificial[J]. Science & Technology Review, 2005, 23(2): 4-9.
- [4] Zheng L, Wu X D, Lou Z, et al. Preparation of Super-Hydrophobic Surface by Fabricated micro-Structure[J]. Science Aviso, 2004, 49(17): 1691-1699.
- [5] 石 璞, 陈 洪, 龚惠青, 等. 超疏水表面的制备方法[J]. 功能高分子学报, 2008, 21(2): 230-236.
Shi Pu, Chen Hong, Gong Huiqing, et al. Methods to Prepare Super-Hydrophobic Surface[J]. Journal of Functional Polymers, 2008, 21(2): 230-236.
- [6] 刘 霞, 高 原, 呼爱妮, 等. 超疏水性纳米界面材料的制备及其研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(11): 58-61, 79.
Liu Xia, Gao Yuan, Hu Aini, et al. Preparation and Research Progress of Super-Hydrophobic Nanoscale Interfacial Materials[J]. Materials Review, 2008, 22(11): 58-61, 79.
- [7] Zhong B H, Ying Z, Ji H Z, et al. Stable Biomimetic Super-Hydrophobicity and Magnetization Film with Cu-Ferrite Nano-Rods[J]. Phys. Chem., 2007, 111(18): 6821-6825.
- [8] Nagaraja D, Hegde A, Venkateswara Rao. Physical Properties of Methyltrimethoxy-Silane Based Elastic Silica Aerogels Prepared by the Two-Stage Sol-Gel Process[J]. J. Mater. Sci., 2007, 42: 6965-6971.
- [9] Qu A L, Wen X F, Pi P H, et al. Study on Super-Hydrophobicity of Composite Silica Film Surface[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(2): 373-378.
- [10] Feng L, Jiang L. Preparation and Investigation of Super-Hydrophobic Nanoscale Interfacial Materials[J]. J. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2005, 22(1): 106-109.
- [12] Liu B, Fu Y Q, Ruan W Q, et al. Preparation of Super-Hydrophobic Surfaces by Using Elastomer Templates and UV-Curable Resin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008, 1(2): 155-160.
- [13] Wang Q, Zhang B, Qu M, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Material Surfaces with Stearic acid[J]. Surf. Sci., 2007, 8: 3920-3924.
- [14] 粟常红, 陈庆民. 仿荷叶表面研究进展[J]. 化学通报, 2008(1): 24-31.
Su Changhong, Chen Qingmin. Research Progresses of the Surface Similar to Lotus Leaves[J]. Chemistry, 2008(1): 24-31.

(责任编辑: 廖友媛)