

沉积熔融法制备超疏水微结构表面

刘 洋¹, 欧阳清¹, 栾红伟²

(1. 海军工程大学动力工程学院, 湖北 武汉 430033)

(2. 海军工程大学教研保障中心, 湖北 武汉 430033)

摘 要: 传统超疏水表面制备技术都有着各自的缺点, 如加工成本高、受加工设备精度影响大、形貌尺寸随机性大。为得到低成本、形貌尺寸相对可控的超疏水微结构表面, 提出了新型制备技术——沉积熔融法。通过金属颗粒悬浊液的自然沉积使微纳尺寸的颗粒均匀分布在金属表面, 经熔融、再结晶使其与金属表面结合, 再采用低表面能高分子修饰, 制备出超疏水微结构表面。通过此方法采用锡铅合金在以黄铜、45号钢、6063铝合金基底上制备了超疏水微结构表面, 并发现了金属基底材质与微结构表面的疏水性能之间没有必然关系。当微米尺寸的颗粒直径越小, 制备的微结构表面的疏水性就越大。此外, 相较于传统超疏水表面加工方法, 沉积熔融法可实现微米级形貌的制备, 且具有加工效率高、工艺简单、成本低廉、不影响原工件强度等优点, 但其难以在弧形表面上应用的问题需要进一步研究。

关键词: 超疏水微结构表面; 沉积熔融法; 金属颗粒分散; 超声振动

中图分类号: TG178; O647.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)01-0059-05

Preparation of Superhydrophobic Microstructure Surface by the Deposition Melting Method

LIU Yang¹, OUYANG Qing¹, LUAN Hongwei²

(1. College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

(2. Teaching and Research Guarantee Center, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: Traditional preparation techniques for superhydrophobic surface have their own shortcomings, such as high processing costs, being prone to influence by the accuracy of equipment, high randomness in morphologies and size. In order to obtain superhydrophobic surface with low cost and relatively controllable microstructure, deposition melting method was proposed. Through the natural deposition of metal-particle suspension, the micro/nano-sized particles can be evenly distributed on the metal surface. Then, the particles are bonded to metal surface by melting and recrystallization. Finally, the superhydrophobic microstructure surface is prepared after being modified by low surface energy polymer. By this method, superhydrophobic microstructure surfaces on brass, NO. 45 steel and 6063 aluminum with Sn-Pb alloy particles were produced. It is found that there is no inevitable relationship between metal substrate and hydrophobicity of microstructure surface. However, the smaller the diameter of micro-sized grain is, the greater the hydrophobicity is. Moreover, compared to other traditional methods, deposition melting method can achieve the controllable preparation of microstructure surface. Furthermore, there are several other advantages, such as high processing efficiency, simple process, low cost, and having little influence on the strength of substrate. But, deposition melting method is difficult to apply on surface, which needs to be solved by further research.

Key words: superhydrophobic microstructure surface; deposition melting method; dispersion of metal particles; super-sonic vibration

1 前 言

在自然界中, 有些生物表面具有特殊的浸润性能,

如荷叶表面的超疏水性能、海豚及鲨鱼等的皮肤能在水中大幅减阻等。随着微纳测量技术的发展, 研究人员发现这些生物表面都具有特殊的微观结构, 这些微观结构特征正是其表面具有特殊性能的主要原因^[1]。具有超疏水性能的结构尺寸一般为 10~100 μm , 形貌精度小于 0.1 μm , 其特点是深宽比高、几何特性统一等, 具体有凹槽阵列、微透镜阵列、点阵阵列、金字塔阵列结构等^[2]。由于不同微结构形貌的存在, 使得这些表面具有

收稿日期: 2018-08-03 修回日期: 2018-10-08

第一作者: 刘 洋, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 欧阳清, 男, 1965 年生, 副教授, 硕士生导师,

E-mail: oy_qing@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201808004

不同的性能。其中,具有超疏水性能的表面在现代工业中具有较广阔的应用前景。

对于理想平整的表面,其液体接触角由固-液-气三相的界面张力即表面能决定。而对于粗糙的表面,物体表面粗糙度对液体接触角的影响目前主要可由 2 种模型解释,即 Wenzel 模型^[3]和 Cassie 模型^[4]。在 Wenzel 模型中,假设液体会将粗糙表面上的沟槽充满(图 1a),此为润湿性接触;Cassie 模型则假设在液体和固体接触的表面会形成一种复合表面,液体并非充满沟槽,而在固液接触面间留有微小的气泡(图 1b),此为复合接触。

由于粗糙表面的存在,实际上固相、液相的接触面要比直接观察到的大,从而放大了物体表面的疏水作用。表面几何结构可以使液滴从 Wenzel 型润湿接触向 Cassie 型复合接触转变,即固-液接触面从直接接触变为固-液-气三相接触。随着表面粗糙度的增大,表面孔隙率增加,液滴与固体表面接触越来越不紧密,气体越来越多,复合表面越来越大,从而使固体表面产生超疏水现象^[5]。

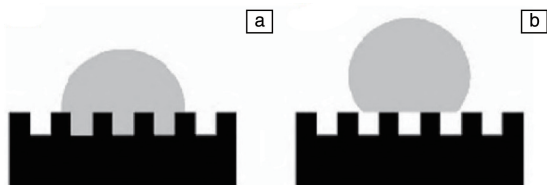


图 1 Wenzel 模型: 液体充满粗糙表面的沟槽(a)和 Cassie 模型: 液体在沟槽顶部形成复合接触表面(b)^[5]

Fig. 1 Wenzel model: the liquid fully filling grooves (a) and Cassie model: the liquid forming a composite contact surface on grooves (b)^[5]

目前,国内外较成熟的超疏水微结构表面的制备方法一般分为特定形貌加工(飞秒激光/电火花加工、超精密机加工等)和随机形貌加工(化学/电化学腐蚀、化学气相沉积等)。飞秒激光/电火花加工和超精密机加工能够加工出微纳尺度的特定形貌,可以精确控制微结构形貌尺寸和表面疏水性能,但成本较高、受加工设备精度影响大。化学/电化学腐蚀和化学气相沉积可以方便、高效地加工大面积金属,但其加工微观形貌过于随机,结构尺寸难以控制,且对于某些精密工件还存在引发金属疲劳的隐患。微机电加工技术(MEMS)是一种将化学腐蚀和光照复制相配合来加工表面的技术。利用光刻胶(即光致抗蚀剂)光照后经光化学反应形成具有耐腐蚀性的掩模,再利用化学腐蚀的方法将掩模上的图案形状复制到工件上^[6]。使用 MEMS 加工的超疏水微结构表面具有加工效率高、成本低廉等优点,但同样不能精确加工大深径比的结构,并受工件材料制约较大^[7]。

沉积熔融法是通过一定方式将微米/纳米级金属颗粒

广泛、均匀地散布在钢、铜、铝等基底表面,利用静态高温使金属颗粒融化、再结晶从而附着在基底上,最后采用可自组装的低表面能高分子材料在其表面形成一层单分子薄膜,从而达到超疏水的目的。这种方法具有成本低廉、工艺简单、形貌尺寸方便可控(控制颗粒直径即可)等优点。此外,该方法属于微量的增材加工,不会影响原工件的结构强度。

本文通过沉积熔融法分别在黄铜、45 号钢、6063 铝合金基底上,以 29.6、14.8、7.4、4.9,和 0.5 μm 5 种直径的金属颗粒为附着物制备了疏水微结构表面。并测量了不同疏水微结构表面与蒸馏水的接触角和滚动角。

2 实验

2.1 实验材料

沉积熔融法是在高温下使金属颗粒融化、再结晶从而附着在基底上,所以必须选取对基底没有金相影响的低熔点且具有较好附着力的颗粒材料。此外,微纳尺寸的颗粒总接触面积大,当长时间与各种腐蚀性溶液接触时,易被反应消耗,所以材料必须具有稳定的化学性质。通过大量对比,确定以 Sn80/Pb20 的锡铅合金粉为材料,其熔点仅为 220 $^{\circ}\text{C}$ 左右。与常用焊锡(Sn63/Pb37)组分相近,并有近似的附着力与浸润性,几乎不会在空气或水中氧化,化学性质稳定可靠。

由于需要产生气-液-固三相接触的表面,所以工件表面的颗粒直径至少要在微米级,并能保持一定密集度,以防间隙过大,使液体充满沟槽而破坏三相接触面。因此,所采用颗粒的平均直径约为 29.6、14.8、7.4、4.9,和 0.5 μm 。基底材料为黄铜、45 号钢和 6063 铝合金,其尺寸为 50 mm \times 25 mm \times 2 mm,以砂粒粒度为 6.5 μm 的砂纸打磨并用无水乙醇(上海易恩化学技术有限公司)冲洗干净待用。

2.2 实验方法

将单层微米/纳米级金属颗粒均匀地分布在基底上是制备超疏水微结构表面的关键步骤,直接影响微结构形貌的构成,进而影响超疏水微结构表面的成功制备。但是,最简单的机械式直接喷洒并不能达到所要求,而且会使微米级颗粒大量结块、重叠在工件表面,融化再结晶后会造成颗粒大面积汇集、凝固成片状,不能产生均匀的沟槽结构。因此,本文采用悬浊液沉积的方法。

2.2.1 悬浊液沉积及熔融、再结晶

悬浊液沉积,即将颗粒分散在液体中形成悬浊液,再等待其自然沉降到底部的基底上。这样只需保证悬浊液充分分散就可以保证沉积足够均匀,并且通过控制悬浮颗粒密度就可以控制沉积后颗粒的平均间距。

要得到充分分散的悬浊液体系, 可以从减少悬浮物与液体的密度差、增加液体的粘滞度或添加合适的分散剂、采用更充分的搅拌方式 3 个方面着手^[8]。本实验所采用的锡铅合金密度较大(8.4 g/cm^3), 只有液态汞的密度与之相近, 但汞价格昂贵、性质特殊、且蒸汽有剧毒, 因此难以使用。至于第二方面, 由于实验要求将颗粒成功沉积到基底后需将液体蒸发干净, 但不论是增加粘滞度还是添加分散剂, 都会向分散系内引入大量长链高分子, 液体蒸发后其会滞留在工件表面且难以去除, 影响微结构的成型。因此, 采用充分搅拌的方法来解决悬浊液体系的分散问题。

超声振动在分散介质中会产生空化现象, 使无数微小气泡在分散系中产生又随即湮灭, 同时释放出大量能量冲散团聚的颗粒, 是一种十分高效的方法。实验中, 利用一定功率的超声振动使锡铅合金粉末充分分散。但是, 过长时间或过高频率的超声振动有可能会增加分散系中颗粒的内能, 提高颗粒之间互相碰撞的概率, 反而会加剧团聚现象^[9]。所以, 需要选择合适的超声功率和振动时间。文献^[10]中研究了镍粉和无水乙醇分散系的分散情况(如图 2 所示)。由于锡铅合金性质和密度与镍相近, 因此使用 KQ-400KDE 型高功率数控超声清洗器, 设定本实验中的超声功率为 240 W, 振动时间为 1 min。

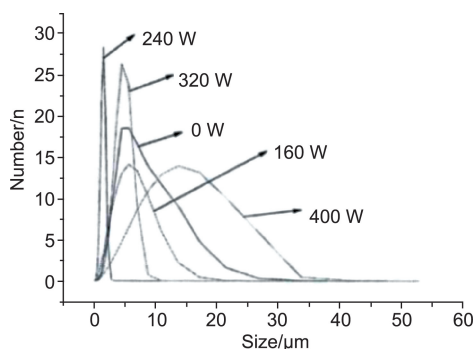


图 2 不同功率超声分散 1 min 后单位体积镍粉直径和数量分布^[10]

Fig. 2 Diameter and number distribution per unit volume of nickel powder dispersed by ultrasonic for 1 min under different power^[10]

分散介质采用极性较弱且易于蒸发的无水乙醇, 放入合金粉末后先用搅拌棒进行预搅拌, 再用超声振动进行充分分散。悬浊液维持浊液状态 30 s 以上不产生明显沉降后, 静置 4~5 min 进行底部金属片沉积。完成沉积后, 将金属片保持水平缓慢地从液体中取出, 在常温无风处静置 20 min 后放入 202-0A 型无风干燥炉中, 在 120 ℃ 下烘干 30 min, 之后在 YTH-2.5-10 型加热炉中 280 ℃ 下加热 2 h, 再自然冷却至室温。

经多次实验, 确定悬浊液中锡铅合金和无水乙醇的质量比为 1:45, 液面高度为 3~4 cm 时绝大部分重叠现

象消失。若要缩小颗粒间隔, 只需在加大粉末比例的同时降低液面高度即可。

2.2.2 低表面能高分子修饰

水分子有着较大的极性, 故其对于具有高表面能的表面有较强的黏附性。而沉积了锡铅合金颗粒的工件均由金属构成, 金属键中充斥的自由电子导致其表面能较大, 即使成功制备了所设计的微观结构, 也不能达到要求的疏水性。因此, 需要通过某种方式降低工件的表面能。

对于已成型的工件, 在其表面覆盖一层由具有低表面能的物质所组成的膜是最常用、最有效的方法^[11]。本实验采用具有自组装性能且表面能低的十七氟癸基三甲氧基硅烷(图 3)作为表面修饰材料。在 pH 值适合的有机溶剂中, 十七氟癸基三甲氧基硅烷分子可以自发在成型工件表面首尾相接, 形成一层单分子薄膜, 此时分子中所有共价键均被填满, 呈现出极低的表面能^[12]。



图 3 十七氟癸基三甲氧基硅烷^[12]

Fig. 3 (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecyl) trimethoxysilane^[12]

首先将十七氟癸基三甲氧基硅烷(武汉塞沃尔化工有限公司)和无水乙醇以 1:100 的质量比混合制成溶液^[13, 14], 通过滴加冰醋酸(上海易恩化学技术有限公司)使溶液的 pH 值达到 5.5~6.5。再将待处理的成型工件完全浸泡在溶液中 3~5 h 后取出, 放入烘干箱在 120 ℃ 下干燥 2 h, 此时, 成型工件上成功附着了具有低表面能的单分子膜。

2.3 表征与测试

工件疏水性能的大小一般用蒸馏水液滴与其表面上的接触角和滚动角来表示。在制备的微结构表面使用移液器量取 20 μL 的蒸馏水滴在工件表面以产生接触角。随后, 经 JC2000C1 型接触角测量仪在正视图位置拍摄数字照片, 将其导入计算机内, 通过 Image J 图像分析软件测量数字照片上的水滴接触角。通过目测法配合量角器测量出不同表面上水滴滚落所需要的滚动角。

3 结果与讨论

分别以平均直径为 29.6, 14.8, 7.4, 4.9 和 0.5 μm 的颗粒为对象配置了 5 组悬浊液, 静置 3 min 后如图 4 所示。其中, 平均直径为 29.6 μm 的颗粒在分散完成后的 10~30 s 内迅速沉降, 绝大部分颗粒在 10 s 内沉积完成, 上层仅剩少量悬浮颗粒且液体澄清; 平均直径为 14.8 μm 的颗粒的悬浊液变化与图 4a 类似, 只是上层液体略微浑

浊；随着颗粒平均直径的逐渐减小，悬浊液浑浊度依次提高。平均直径分别为 7.4、4.9 和 0.5 μm 的颗粒的悬

浊液均可保持稳定 3 min 以上，且开始沉积后，沉积层细腻均匀。

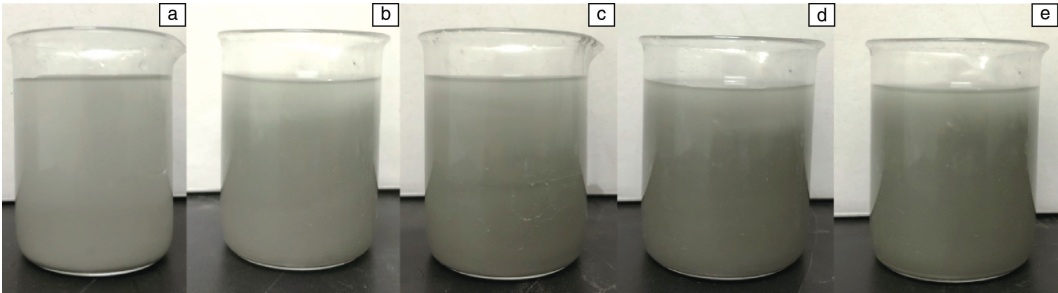


图 4 静置 3 min 后不同直径颗粒的悬浊液：(a) 29.6 μm ，(b) 14.8 μm ，(c) 7.4 μm ，(d) 4.9 μm ，(e) 0.5 μm
Fig. 4 The suspensions of particles with different particle diameters after standing for 3 min: (a) 29.6 μm , (b) 14.8 μm , (c) 7.4 μm , (d) 4.9 μm , (e) 0.5 μm

图 5 为黄铜表面经过沉积、熔融和再结晶后所形成的显微形貌。锡铅合金颗粒在黄铜基底表面均匀沉积后形成的表面形貌如图 5a 所示。但当悬浊液内分散质含量过高或液面高度过高时，易造成工件表面沉积层过厚并产生多层重叠累积的现象。在后续的再结晶过程中，将导致大量颗粒融合，原本均匀的沟壑因液态金属的表面张力被填平，从而破坏微结构形貌(图 5b)。

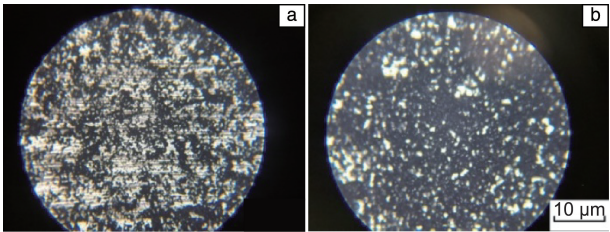


图 5 沉积了平均直径为 0.5 μm 的锡铅合金颗粒的工件表面的显微结构(空白处为基底)：(a) 正常的沉积形貌，(b) 重叠、融合的沉积形貌

Fig. 5 Microstructure of the sample surface deposited with Sn-Pb particles in the diameter of 0.5 μm (The blank space is substrate): (a) normal deposition surface, (b) deposition surface with a mass of overlapping and confluent particles

当颗粒的平均直径为 14.8 μm ，分别在黄铜、45 号钢、6063 铝合金基底上制备超疏水表面时，各组工件的水接触角均在 137° 左右，变化不超过 $\pm 7^\circ$ ；除铝合金外，其他工件表面的水滚动角均在 24° 左右，变化不超过 $\pm 4^\circ$ 。排除实验误差和随机因素，可以断定除铝合金以外，工件的疏水性能和基底材料关系不大。而以 6063 铝合金为基底的工件的水滚动角超过了 90°(图 6)，即使完全垂直也难以滑落。这可能是由于铝合金表面的硬质氧化膜影响了颗粒或低表面能膜的附着，但具体原因还需进一步实验探究。



图 6 沉积了平均直径为 14.8 μm 颗粒的 6063 铝合金工件表面的水滚动角超过 90°

Fig. 6 The water rolling angle of 6063 aluminum alloy deposited with particles in the diameter of 14.8 μm is more than 90°

颗粒直径对工件表面疏水性能有较大的影响。以黄铜为基底，分别以平均直径为 29.6、14.8、7.4、4.9 和 0.5 μm 的颗粒来构造微结构表面，经测量，不同工件表面的水接触角有着较大的变化，如图 7 和表 1 所示。

表 1 水滴在不同微结构表面的接触角和滚动角

Table 1 Contact angles and rolling angles of water droplets on different microstructure surfaces

Particle diameter/ μm	Contact angle/ $(^\circ)$	Rolling angle/ $(^\circ)$
29.6	133.6	32
14.8	140.4	24
7.4	148.9	17
4.9	155.4	13
0.5	134.3	20

从上述实验数据可以看出，在颗粒直径达到纳米级前，随着颗粒直径的减小，工件表面的水接触角逐渐增大，水滚动角逐渐减小。特别是当颗粒的平均直径为 4.9 μm 时，

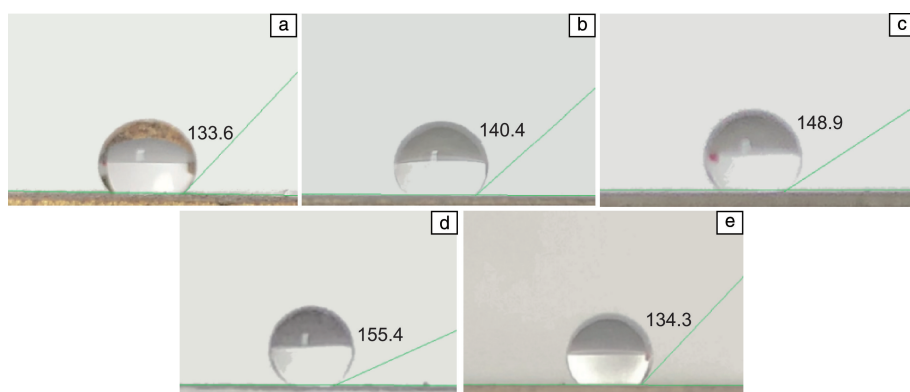


图 7 以不同直径的颗粒在黄铜基底上制备的微结构表面的水接触角: (a) 29.6 μm , (b) 14.8 μm , (c) 7.4 μm , (d) 4.9 μm , (e) 0.5 μm

Fig. 7 The water contact angles of microstructure surfaces on brass substrate prepared with different diameter particles: (a) 29.6 μm , (b) 14.8 μm , (c) 7.4 μm , (d) 4.9 μm , (e) 0.5 μm

工件表面基本已经具备所要求的超疏水性能。但是, 当颗粒平均直径达到 0.5 μm 时, 工件表面的疏水性能却不增反减。原因可能是实验本身的误差(粉末本身质量问题、实验过程中被污染等), 也有可能是由于颗粒直径过小, 导致金属与液滴的接触面积过大, 反而增强了液滴的黏附力, 或者是过小的形貌尺寸使十七氟癸基三甲氧基硅烷无法在微结构表面形成完整、贴合的膜, 其真正的原因还需进一步研究。

4 结 论

通过沉积熔融法成功地在黄铜、45 号钢、6063 铝合金表面制备了接近超疏水的微结构表面, 基本显示工件的疏水性能与基底材料无直接关系, 但随着沉积颗粒直径的减小, 微结构表面的疏水性能逐渐增强。相较于目前常用的电化学腐蚀法, 本文所介绍的沉积熔融法工艺更简单、成本更低, 且由于是微量的增材加工, 没有破坏原工件的应力结构、不易产生金属疲劳等问题, 并且更易于操控随机形貌的平均尺寸。但在沉积过程中, 若金属基底具有较大弧度(如半圆柱面), 沉积结构会在弧度较大的突起侧逐渐变得稀疏, 影响工件的疏水性能。而且, 当表面粗糙度较大时, 颗粒极易在有凹陷的位置大量堆积, 同样也会影响工件的疏水性。这一系列问题都需通过进一步地研究来解决。

参考文献 References

- [1] 马付良, 曾志翔, 高义民, 等. 中国表面工程[J], 2016, 29(1): 7-15. MA F L, ZENG Z X, GAO Y M, *et al.* China Surface Engineering [J], 2016, 29(1): 7-15.
- [2] 杨辉, 张彬, 张立鹏. 航空精密制造技术[J], 2015, 51(5): 1-6. YANG H, ZHANG B, ZHANG L P. Aviation Precision Manufacturing Technology [J], 2015, 51(5): 1-6.
- [3] WENZEL R N. Industrial & Engineering Chemistry Research [J],

1936, 28: 988-994.

- [4] CASSIE A B D, BAXT E R S. Transactions of the Faraday Society [J], 1944, 40: 546-551.
- [5] 陈恒真, 耿铁, 张霞, 等. 化学研究[J], 2013, 24(4): 434-440. CHEN H Z, GENG T, ZHANG X, *et al.* Chemical Research [J], 2013, 24(4): 434-440.
- [6] 陈记寿. 2010 全国玻璃技术交流研讨会论文集[C]. 北京: 中国硅酸盐学会玻璃分会, 2010. CHEN J S. Proceedings of the National Glass Technology Symposium 2010 [C]. Beijing: Glass Branch of China Silicate Society, 2010.
- [7] 张金伟, 郑纪勇, 王利, 等. 中国材料进展[J], 2014, 33(2): 86-94. ZHANG J W, ZHENG J Y, WANG L, *et al.* Materials China [J], 2014, 33(2): 86-94.
- [8] 许荣玉. 山西化工[J], 2008, 28(1): 32-36. XU R Y. Shanxi Chemical Industry [J], 2008, 28(1): 32-36.
- [9] 田春艳, 刘宁. 硅酸盐通报[J], 2006, 25(4): 27-31. TIAN C Y, LIU N. Bulletin of the Chinese Ceramic Society [J], 2006, 25(4): 27-31.
- [10] 李蕾. 超声与分散剂在液相还原法制备超细镍粉的分散作用研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014. LI L. Study on the Dispersal Effect of Ultrasonic and Dispersants in the Preparation of Ultrafine Nickel Powder in Liquid Phase Reduction [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [11] IEGOM Y, SQREN K, KIM D J. Progress in Organic Coatings [J], 2004(50): 75-104.
- [12] 郭瑞生, 魏强兵, 吴杨, 等. 摩擦学学报[J], 2015, 35(1): 23-30. GUO R S, WEI Q B, WU Y, *et al.* Tribology [J], 2015, 35(1): 23-30.
- [13] RIZZO J, HARRIS F W. Ploymer [J], 2000, 41(13): 5125-5136.
- [14] 李杰, 刘玉德, 高东明, 等. 中国材料进展[J], 2015, 34(6): 462-466. LI J, LIU Y D, GAO D M, *et al.* Materials China [J], 2015, 34(6): 462-466.