

# 超疏水铝合金表面的制备及耦合机理分析<sup>\*</sup>

弯艳玲, 廉中旭, 娄俊, 于化东

(长春理工大学 机电工程学院, 长春 130022)

**摘 要:** 为制备超疏水铝合金表面, 采用高速电火花切割技术在铝合金表面加工类水稻叶表面的沟槽结构。通过扫描电子显微镜(SEM)观测材料表面形貌, 采用接触角测量仪表征水滴在材料表面的疏水性和黏附性。结果表明: 铝合金表面形成了排列规则的微米级沟槽结构, 沟槽突起和底部覆盖着微米级凹坑、突起物和纳米级错层等结构。铝合金试样表面的接触角由加工前的  $61.24^\circ$  提高至  $157.71^\circ$ , 最大达  $165.36^\circ$ , 实现了材料表面亲水向超疏水的转变。提拉法表明加工的铝合金表面具有高黏附特性。将测得的接触角与 Cassie-Baxter 模型计算的理论值进行比较, 发现试样表面的超疏水性是微米级和纳米级等复合结构共同耦合作用的结果。铝合金试样表面的多尺度结构不仅提高了材料表面的疏水性能, 同时也形成了试样表面的高黏附特性。

**关键词:** 超疏水; 高黏附; 铝合金; 耦合

中图分类号: TG174.4; TG484

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)04-0112-05

## Fabrication and Coupling Mechanism of Super-hydrophobical Aluminium Alloy Surface

WAN Yan-ling, LIAN Zhong-xu, LOU Jun, YU Hua-dong

(College of Mechanical and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

**Abstract:** To fabricate super-hydrophobic aluminum alloy surface, bionic groove structure of rice leaf on the aluminum alloy surface was copied by means of high speed wire cut electrical discharge machine. The surface morphologies, structure, wettability and adhesion of the aluminum alloy surface were studied using scanning electronic microscope (SEM) and the interface contact angle was measured, respectively. The results show that surface consists of micro-scale grooves in a regular arrangement covered by micro-scale pits, processes and nano-scale staggered floor structure. The wettability of the surface changes from hydrophilicity (the contact angle is  $61.24^\circ$ ) to super-hydrophobicity (the contact angle is  $157.71^\circ$ ), and the biggest contact angle of the resulting surface reaches  $165.36^\circ$ . Czochralski method shows that the specimen surface is high-adhesive. By comparing the experimental results with that from the theoretical Cassie model, it can be found that the super-hydrophobic surface of the specimen is the coupling result of micro- and nano-scale composite structures. Multi-scale structures of aluminum alloy surface not only improve the hydrophobic properties, but also form the high-adhesion properties of material surface.

**Key words:** super-hydrophobic; high-adhesive; aluminum alloy; coupling

## 0 引 言

自 20 世纪 70 年代“荷叶效应”出现以来,科

学家们便致力于材料表面疏水性能的研究。黏附性作为疏水表面的一个重要特性,直接决定着

收稿日期: 2014-04-18; 修回日期: 2014-06-12; 基金项目: \* 国家自然科学基金(51275056); 吉林省科技发展计划(201201123); 长春理工大学青年科研基金(202000490)

作者简介: 弯艳玲(1979—), 女(汉), 河南舞阳人, 讲师, 博士; 研究方向: 工程仿生

网络出版日期: 2014-07-02 16:39; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140702.1639.003.html>

引文格式: 弯艳玲, 廉中旭, 娄俊, 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.

液体在材料表面的动态行为。黏附现象在自然界生物体表普遍存在,例如水面姿态优雅的水黾<sup>[1]</sup>、天花板快速奔跑的壁虎<sup>[2]</sup>、出污泥而不染的荷叶、默默孕育果实的花生叶<sup>[3]</sup>、以及美丽高贵的玫瑰花瓣<sup>[4]</sup>都是具备黏附性能的典型代表。黏附现象之所以被广泛关注,还来自于其广泛的应用领域,例如,自清洁玻璃<sup>[5-6]</sup>、减阻领域<sup>[7-8]</sup>;微液滴的无损运输和爬行机器人领域。基于黏附性的特殊应用,研究人员开始致力于黏附性、超疏水材料的制备<sup>[9-10]</sup>。美国 Bhushan 教授通过两步复形和表面蒸发蜡质的方法成功制备了具有黏附性可控的超疏水膜层<sup>[11]</sup>。成中军等在铜表面通过控制氨气对金属铜表面的腐蚀时间,制备了具有超疏水高/低黏附性的铜表面<sup>[12]</sup>。邱雨辰等采用聚二甲基硅氧烷研制出仿花生叶表面的人造材料<sup>[3]</sup>,同时 Feng L 采用聚乙稀醇和聚苯乙烯得到类玫瑰花瓣结构的高黏附超疏水膜<sup>[4]</sup>。

文中基于水稻叶表面的超疏水性能,采用电火花切割机床在铝合金表面加工沟槽结构,对已加工铝合金表面的微观结构及其疏水黏附性进行了研究,并对其疏水黏附机理进行了分析,旨在

寻求经济、简便的制备高黏附超疏水界面材料的方法,为制备仿生超疏水高黏附界面材料提供理论和技术支撑。

## 1 材料和方法

试验材料为 5083 铝合金。采用宁波德威公司的 DK7732 型电火花机床在铝合金表面加工仿生微观结构。机床脉冲宽度为  $4\ \mu\text{s}$ ,脉冲间隔为  $28\ \mu\text{s}$ 。加工后的试样先用煤油清洗 2~3 遍,然后放入超声波清洗机中分别采用丙酮、乙醇、去离子水依次清洗,清洗时间均为 5 min。然后将清洗过的工件放置于  $60\sim 70\ ^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干 20 min,得到样品。

分别采用德国 Dataphysics 公司的 OCA20 接触角测量仪和 JSM-6700F 扫描电子显微镜 (SEM) 进行表面润湿性和微观结构的观测。

## 2 结果和分析

### 2.1 表面微观结构

图 1 为电火花切割机床加工后的铝合金表面的微观形貌。由图 1 可知,加工后的铝合金表

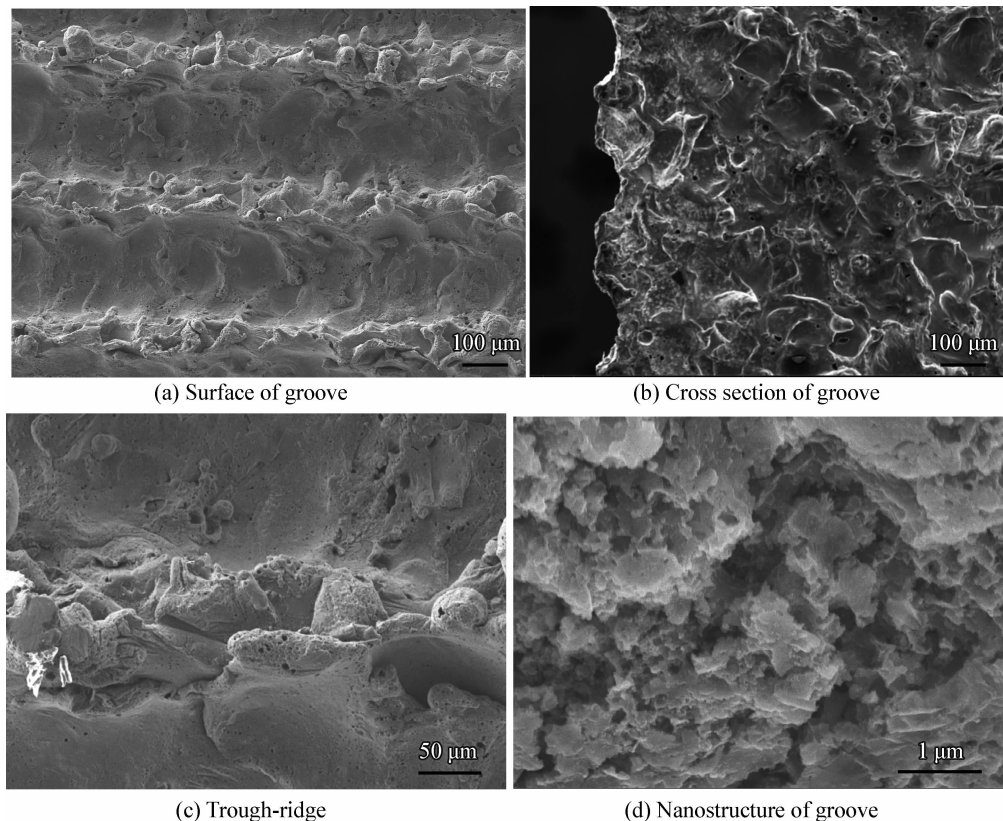


图 1 铝合金表面的微观形貌

Fig. 1 Morphologies of the aluminum alloy surface

面均匀地布满沟槽结构,沟槽结构排列规则,尺寸均一(图 1(a)),从侧面观测,其条状突起为梯形结构,沟槽底部形状近似半圆。测量其尺寸可知,条状突起结构上部宽度约为  $160\text{ }\mu\text{m}$ ,底部宽度约为  $320\text{ }\mu\text{m}$ ,沟槽间距为  $356\text{ }\mu\text{m}$ ,深度约  $67\text{ }\mu\text{m}$ (图 1(b))。条状突起和沟槽底部均匀覆盖许多不规则的凹坑和突起状物质,凹坑为电火花放电形成的陨石坑,突起状物质为飞溅的金属熔液凝结所成,其形状多样,有圆形、椭圆形和条状等,尺寸为微米级或纳米级。突起状物质表面分布着类似蜂窝状的结构(图 1(c))。继续放大其结构,发现突起状物质表面有纳米级错层出现(图 1(d)),这些纳米级的错层结构与微米级沟槽结构及其表面覆盖的凹坑和突起物构成了试件表面的多尺度结构,增大了材料表面的粗糙度。

2.2 表面润湿性能

为对比光滑铝合金表面的疏水性能,对铝合金表面进行抛光,抛光处理后的铝合金(简称光滑铝合金)表面静态接触角为  $61.24^\circ$ ,图 2(a)为水滴在光滑铝合金表面的照片。由图可知,水滴在光滑铝合金表面的形状为球冠状,而水滴在已加工铝合金表面的形状近似完美的球状(图 2(b)),进一步测量其静态接触角发现垂直沟槽方向其静态接触角为  $(157.71^\circ \pm 4.75^\circ)$ (液滴大小为  $4\text{ }\mu\text{L}$ ),最高值可达  $165.36^\circ$ 。由此可见,已加工的铝合金

表面达到了超疏水性能。测量表明,水滴在试样表面停留 0.5 h 后,其静态接触角几乎不发生变化,由此可以推测,高速电火花线切割加工的铝合金试样表面具有较好的疏水稳定性。

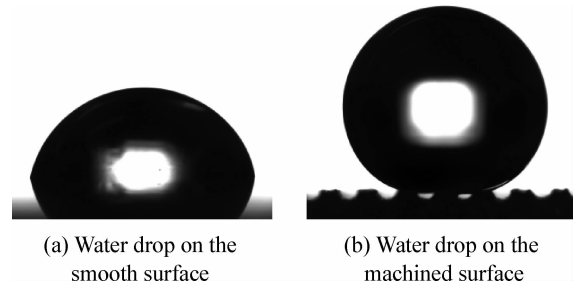


图 2 水滴在铝合金表面的接触状态  
Fig. 2 Contact state of water drops on the aluminum alloy surface

试验还发现,已加工的铝合金表面还具有较大的黏附性。为描述这一特征,挑选静态接触角为  $158.9^\circ$  的超疏水样品表面进行提拉法表征其黏附性能,如图 3 所示。当使用微量调节注射器进行水滴注射时,注射器针头与水滴紧密接触,悬浮的水滴和试样表面一旦接触,便黏附在试样表面不再分开,随着试样的不断下移,水滴被不断拉长,直至与注射器分离。将铝合金试样垂直或反转后,水滴仍与试样表面紧密粘合,由此可知,水滴与试样表面的黏附力大于水滴自身重力和水滴分子间的表面张力之和。

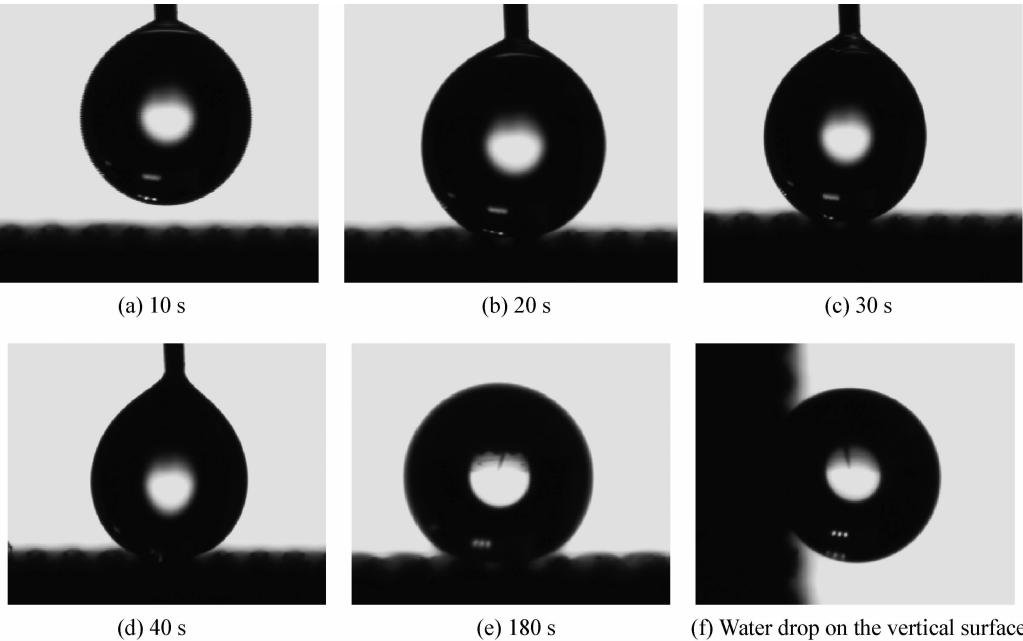


图 3 水滴与注射器针头之间的黏附力示意图  
Fig. 3 Schematic diagrams of the adhesion force between water drops and syringe needle

### 2.3 疏水机理

润湿性是固体表面的重要性能,描述润湿性的物理参数为液滴在固体表面的接触角。根据 Cassie-Baxter 模型<sup>[13]</sup>,液体在粗糙表面为复合接触,即液滴不能浸入粗糙结构内部,此时,水滴与固体表面的接触状态描述为:

$$\cos\theta = \phi_s(\cos\theta_c + 1) - 1 \quad (1)$$

其中,  $\phi_s$  为复合接触表面中固体所占的面积百分比。 $\theta_c$  为光滑表面的本征接触角(抛光后的铝合金表面接触角为  $61.24^\circ$ )。 $\theta$  为复合接触面的表观接触角。

电火花加工在一定程度上改变了试样表面的物质成分,例如碳元素、氧元素和铜元素的含量增加,其它金属含量降低。已加工试样放置在空气中易被氧化,形成铝合金氧化物<sup>[14]</sup>。物质的变化对铝合金表面的疏水性能有一定的影响。文中主要讨论微观结构对试样表面疏水性能的影响。由试样表面微观结构观测可知,微米级的沟槽结构表面分布着不规则的凹坑和突起状物质,以及蜂窝状结构和纳米级错层结构。因此,文中把微米级沟槽结构作为复合粗糙表面的一级结构,相当于水稻叶表面亚毫米级的大尺寸沟槽结构;其它结构作为复合粗糙表面的二级结构,相当于水稻叶表面沟槽上分布的微米级柱体以及纳米级结构。假设水滴在试样表面的接触为微米级沟槽一级结构单独作用,则复合接触表面中固体所占的面积百分比  $\phi_s^m$  :

$$\phi_s^m = \frac{a}{a+b} \quad (2)$$

其中,  $a$  和  $b$  分别为沟槽的宽度和间距,  $a = 160 \mu\text{m}$ ,  $b = 356 \mu\text{m}$ , 将其带入式(1)可得,  $\phi_s^m = 0.31$ , 则其理论接触角为  $122.73^\circ$ , 与实际测量值 ( $157.71^\circ \pm 4.75^\circ$ ) 相差甚远。由此可知,铝合金表面的疏水性能不是微米级沟槽结构单独作用的结果。

假设水滴在试样表面的接触为二级结构单独作用。为排除物质成分对加工试样表面疏水性能的影响,利用相同的加工参数在铝合金表面切割平面,并对其接触角进行测量,得出水滴在切割平面的接触角为  $134.1^\circ$ , 与实际测量值 ( $157.71^\circ \pm 4.75^\circ$ ) 有一定的差距,由此可知,铝合金表面的疏水性能也不是二级结构单独作用的结果。为求

复合接触表面中二级结构所占的面积百分比  $\phi_s^n$  值,将接触角  $134.1^\circ$  代入式(1)求得  $\phi_s^n = 0.205$ 。

假设水滴在试样表面的接触为复合结构的耦合作用,对 Cassie-Baxter 模型进行修正可得:

$$\cos\theta = \phi_s^m \phi_s^n (\cos\theta_c + 1) - 1 \quad (3)$$

将  $\phi_s^m = 0.31$ 、 $\phi_s^n = 0.205$  和  $\theta_c = 61.24$  带入式(3),则计算得到其理论接触角为  $154.94^\circ$ , 和实际测量值 ( $157.71^\circ \pm 4.75^\circ$ ) 相近。由此可知,水滴在铝合金试样表面的接触状态是微米级和纳米级等复合结构共同作用的结果。

在实际加工过程中,粗糙结构往往由微米级、纳米级及介观尺寸结构所组成,因此液滴在固体表面的接触呈现多样化,试样表面的粗糙结构可以轻易捕获大量的空气,在其表面形成一层空气膜。由此,液体与固体界面的接触由固、液两相的接触转变为固、液、气三相的复合接触。由试样表面的微观结构可知,试样表面分布着微纳复合粗糙结构,表面微纳结构的变化可以导致非复合与复合润湿状态之间的转变<sup>[15]</sup>。将实际测量值 ( $157.71^\circ \pm 4.75^\circ$ ) 和  $\theta_c = 61.24$  带入式(1),可得  $\phi_s = 0.05$ 。由此可知,水滴在试样表面的接触状态不完全处于 Cassie-Baxter 模型。根据其较强的黏附性可知,水滴与复合表面的接触状态应该为 Cassie 浸渗模型 (Cassie impregnating wetting state),即水滴通过毛细管力作用浸入到二级结构的微米级凹坑中,从而使水滴牢牢地黏附在试样表面,但水滴不能够进入二级结构较小尺度的蜂窝状和纳米级错层结构中,从而使空气被密封在固液接触线区域,形成了气、液、固三相共存的复合界面<sup>[16]</sup>。

此外,水滴浸入试样表面的凹坑结构相应的增大了水滴与表面的接触线或接触面。三相接触线的形状、长度、接触的连续性以及接触大小是超疏水表面黏附性的重要因素。如果接触面的三相接触较小,则水滴在固体表面可以轻易滚动,固体表面则呈现低黏附状态。一旦其接触面的三相接触非常大,则水滴滚动所需要克服的能垒就非常大,此时表面所呈现出来的就是高黏附性<sup>[17]</sup>。由此可知,试样表面的微米级和纳米级复合粗糙结构虽然增大了试样表面的接触角,但由于水滴与试样复合表面的 Cassie 浸渗接触模型,也增大了水滴与表面的接触线或接触面,从而形成试样表面的高黏附特性。

### 3 结 论

(1) 高速电火花线切割加工在铝合金表面形成了由微米级沟槽结构、凹坑和突起物, 纳米级的蜂窝及错层结构组成的多尺度粗糙结构。

(2) 已加工的铝合金表面静态接触角由  $61.24^\circ$  提高至  $157.71^\circ$ , 达到了稳定的超疏水性, 并具有高黏附特性。

(3) 多尺度粗糙结构是铝合金表面超疏水、高黏附的主要原因。

### 参考文献

- [1] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders [J]. *Nature*, 2004, 432(4): 36.
- [2] Autunn K, Sitti M, Liang Y A, et al. Evidence for Vander Waals adhesion in gecko setae [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99(19): 12252-6.
- [3] 邱宇辰, 刘克松, 江雷. 花生叶表面的高黏附超疏水特性研究及其仿生制备 [J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(2): 403-408.
- [4] Feng L, Zhang Y A, Xi J M, et al. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force [J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-9.
- [5] Abdollahi N B, Sanjabi S, Ahmadi V. Sputter deposition of high transparent  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  layers on glass for development of photocatalytic self-cleaning application [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10434-42.
- [6] Lai Y K, Tang Y X, Gong J J, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophibic  $\text{TiO}_2$ -based coatings for self-cleaning and anti-fogging [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(15): 7420-6.
- [7] Ashwin K, Balasubramanian, Adam C, et al. Mirostructured hydrophobic skin for hydrodynamic drag reduction

- [J]. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2003, 42(2): 411-419.
- [8] Sungnam Lyu, Dang C Nguyen, Dongseob Kim, et al. Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual-scale structures [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286(18): 206-211.
- [9] 蔡丹, 王岩, 姜振华, 等. 聚磷腈微纳球的可控化制备及疏水性能研究 [J]. *材料工程*, 2012(10): 58-62.
- [10] 吴亚迪, 崔升, 韩桂芳, 等. 疏水  $\text{SiO}_2$  气凝胶的制备研究 [J]. *材料工程*, 2012(6): 16-19, 25.
- [11] Bhushan B, Her E K. Fabrication of superhydrophobic surface with high and low adhesion inspired from rose petal [J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8207-17.
- [12] 成中军, 杜明, 来华, 等. 氨气腐蚀法制备黏附性能可控的超疏水铜表面 [J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(3): 606-609.
- [13] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [14] 胡富强, 孙剑飞, 赵日瑞, 等. 微细电火花加工高硅铝合金材料蚀除机理研究 [J]. *电加工与模具*, 2012(6): 28-32, 37.
- [15] 李保家. 仿生周期微结构表面设计制备及其润湿性能研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2007.
- [16] Bormashenko E, Stein T, Whyman G, et al. Wetting properties of the multiscaled nanostructured polymer and metallic superhydrophobic surface [J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 9982-5.
- [17] 赖跃坤, 陈忠, 林昌健. 超疏水表面黏附性的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(4): 609-628.

作者地址: 吉林省长春市卫星路 7089 号

130022

长春理工大学机电工程学院

Tel: (0431) 8558 2428

E-mail: wanyanling@cust.edu.cn

(责任编辑: 黄艳斐)