

化学刻蚀制备亲水性铝及润湿性变化规律

赵丕阳, 王岩伟, 任青文, 董一, 翟晓庆, 朱光明

(山东理工大学 机械工程学院, 山东 淄博 255000)

摘要: **目的** 通过化学刻蚀的方法制备具有亲水性的纯铝与高纯铝表面, 在室温下进行时效, 分析润湿性随时效时间的变化规律。**方法** 实验以 2 mol/L 浓度的盐酸进行刻蚀, 将试样分别刻蚀 4、8、12、16、20 min, 吹干制备好的试样。利用 OCA15EC 接触角测量仪测定润湿角, 将试样放置在室温下进行时效, 并记录时效后的润湿角, 分析润湿角变化的规律; 采用场发射扫描电子显微镜观察试样表面的微观形貌, 结合 Wenzel 理论与 Cassie 理论分析润湿角变化的原因; 对试样进行 EDS 分析, 分析时效后试样所含元素含量的变化情况, 阐述润湿性变化的机理。**结果** 不同刻蚀时间制备的样品润湿角存在差异, 经过室温时效, 润湿角呈现增大的趋势。**结论** 纯铝在刻蚀时间 16 min 时能够获得超亲水的表面, 在室温下时效 5 天能维持润湿角在 20°以下。高纯铝在刻蚀时间为 12 min 时能够获得超亲水表面, 经过 5 天的室温时效, 12 min 刻蚀的样品润湿性保持得较为稳定, 润湿角维持在 12°以下, 其他刻蚀时间的样品亲水性及稳定性略差。

关键词: 铝; 化学刻蚀; 晶界; 润湿性; 时效; 润湿角

中图分类号: TG176 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0171-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.028

Hydrophilic Aluminum Prepared by Chemical Etching and Its Wettability Change Rule

ZHAO Pi-yang, WANG Yan-wei, REN Qing-wen, DONG Yi, ZHAI Xiao-qing, ZHU Guang-ming

(School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare hydrophilic aluminum and high purity aluminum surface by chemical etching, perform aging at room temperature and analyze change rule of wettability with aging time. The samples were etched by 2 mol/L hydrochloric acid, and the samples were etched for 4 min, 8 min, 12 min, 16 min and 20 min respectively and then blow-dried. OCA15EC contact angle meter was used to measure wetting angle and the sample was placed at room temperature for ageing. The wetting angle after ageing was recorded and the change rule of wetting angle was analyzed. Morphology of the sample surface was observed under field emission scanning electron microscopy. Causes of wetting angle change were analyzed by combining Wenzel theory and Cassie theory; EDS analysis was performed to the sample, content change of elements contained in the samples after aging was analyzed, and the change mechanism of wettability was elaborated. Wetting angle of the samples prepared in different etching time was different, and wetting angle of the samples was increased by room temperature ageing. A

收稿日期: 2016-12-10; 修订日期: 2017-01-20

Received: 2016-12-10; Revised: 2017-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51104096)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51104096)

作者简介: 赵丕阳 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面润湿性。

Biography: ZHAO Pi-yang(1992—), Male, Master, Research focus: wettability of metal surfaces.

通讯作者: 朱光明 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属塑性成型及其过程仿真。

Corresponding author: ZHU Guang-ming(1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal forming process and process simulation.

super-hydrophilic surface can be obtained from the pure aluminum after 16 min of etching, and the wetting angle can be maintained at 20° or less after 5 days of room temperature ageing. A super-hydrophilic surface can be obtained from the high purity aluminum after 12 min of etching, and the wetting angle can be maintained at 12° or less after 5 days of room temperature ageing. Samples being etched for other durations were slightly less hydrophilic and stable.

KEY WORDS: aluminum; chemical etching; grain boundaries; wettability; ageing; wetting angle

杨氏理论与 Wenzel 模型理论指出, 改善金属表面的微观形貌可以获得更为理想的润湿性表面^[1]。目前, 金属材料表面的微观形貌多是通过化学刻蚀的方法来改善, 根据化学刻蚀原理可知, 在刻蚀的过程中对金属的腐蚀首先发生在晶界与位错集中处, 从而将位错能较高的区域刻蚀掉^[2], 这也是电化学制备极端润湿性表面的机理。

然而, 化学刻蚀功能材料时, 一般获得超疏水性表面。徐文骥教授^[3]在通过电化学加工方法制备铝基超疏水表面的研究中, 用刻蚀晶界的原理促进金属材料的晶间腐蚀, 从而获得了具有可控的超疏水表面; 李艳峰等^[4]通过 4 mol/L 的盐酸刻蚀铝合金, 制备出微观形貌的表面后, 采用疏水材料修饰获得了超疏水表面; 万勇教授^[5]采用 2 mol/L 的盐酸制备超疏水铝膜, 为改善微纳条件下铝及其合金的摩擦学性能提供了一个新的思路; 北京化工大学的潘立宁^[6]也曾利用气泡辅助刻蚀法刻蚀纯度为 99.5% 的纯铝, 经过 FDTES 与甲醇的混合溶液修饰后, 纯铝表面变为超疏水的表面; GUO Zhiguang 等^[7]以 NaOH 溶液为刻蚀液, 以铝合金为基体, 经过 C₉F₁₂ 和 PDMSVT 修饰后, 获得了超疏水性质的表面, 并且这种超疏水表面无论采用酸性液滴还是碱性液滴进行润湿角测定, 角度均保持很好的稳定性。用这种化学刻蚀法制备不锈钢材料的功能表面时, 也可以获得疏水性表面, 刘英雨^[8]就利用 HF 刻蚀液制备出了 304 不锈钢的疏水表面。在制备铝基疏水表面的过程中, 部分研究人员发现未经低表面能修饰的表面呈现亲水性, 其原因主要是金属与金属氧化物本身都表现为亲水性, 通过低表面能物质修饰后成为具有微观形貌的疏水表面, 即用 Wenzel 理论解释为: 增加疏水材料表面的粗糙度因子会使表面更疏水, 增加亲水材料表面的粗糙度因子会使表面更亲水^[9]。

研究人员在实验过程中发现, 将制备出的润湿性较好的表面放置在空气中, 原本亲水的表面亲水性越来越差, 甚至最终变为疏水表面。LONG Jianyou 等^[10]对这种润湿性的转变做了详细的研究, 通过激光加工制备出亲水的铝材形貌并进行分析, 得出润湿性变化主要是因为亲水性的表面具有较高的表面能, 吸附了空气中的有机物。本实验重点研究了以化学刻蚀方法制备的亲水铝表面在室温时效后的润湿性变化规律。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

纯铝片, 纯度为 99% (质量分数, 全文同), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产; 高纯铝板, 纯度为 99.999%, 实验科研金属材料有限公司生产; 氢氧化钠 (分析纯); 浓盐酸 (36%); 无水乙醇 (分析纯); 丙酮 (分析纯); 超声波清洗仪 (KQ2200B 型); 润湿角测量仪 (德国 dataphysics-OCA15EC); 场发射扫描电子显微镜 (Quanta 250 FEG); 冲压机 (上海润品教学教仪研发中心)。

1.2 实验方法

利用冲压机将试样冲裁成 10 mm×10 mm×0.2 mm 大小的试样, 用无水乙醇和丙酮的混合溶液进行超声波清洗, 去除表面油污, 然后用蒸馏水超声波震荡清洗, 配制 1 mol/L 的 NaOH 溶液将纯铝表面的氧化铝膜腐蚀掉, 直至表面有大量气泡产生, 取出后用流动的蒸馏水去除表面残存的氢氧化钠, 最后将试样放置在 2 mol/L 的盐酸溶液中进行刻蚀。不同的试样分别刻蚀 4、8、12、16、20 min, 刻蚀完毕后洗去表面残存的刻蚀液, 吹干表面的水分进行时效实验。

2 结果与分析

2.1 纯铝片表面在室温时效后的润湿性变化规律

将试样放置在相同的环境中进行常温时效, 平均时效温度为 20 °C (不考虑昼夜温差), 时效时间为 5 天。在时效时间为 0.5、1、2、3、4、5 天时分别测定一次润湿角, 并记录数据。润湿角采用 OCA15EC 接触角测量仪, 以 2 μL 的液滴悬滴测定。纯铝试样室温下时效 5 天润湿角的变化情况及润湿角随刻蚀时间的变化如图 1 所示。

图 1a 中误差线 (倒 T 型线) 表示对应该时间下润湿角最终的状态, 可以发现刻蚀时间为 4、8 min 的试样, 在 1 天时效时间内润湿角从初始到最终状态变化较大, 而刻蚀时间为 12 min 以上的试样润湿角几乎未发生变化。随时效时间增加, 刻蚀时间为 4、

8 min 的试样润湿角的初始状态与最终状态的差距变小, 但 12 min 以上的试样却有增大的趋势。

从图 1b 中可以看出, 刻蚀时间 4~16 min 时, 随着刻蚀时间的增加, 纯铝表面的亲水性逐渐变好, 刻蚀时间超过 16 min 后, 亲水性开始变差。其中, 刻蚀时间为 12、16 min 的试样, 时效 0.5 天时, 润湿角几乎为零, 液滴在试样表面能够迅速完全铺展, 并且刻蚀时间在 20 min 的试样, 在时效 0.5 天时也能达到超亲水 (润湿角 $<10^{\circ}$) 的性能。另外, 所有试样的润湿角均随着时效时间的增加而变大, 相应的亲水性变差。其中, 刻蚀时间为 4、8 min 的试样, 润湿角在时效 0.5 天后开始逐渐变大。刻蚀时间为 12、16、20 min 的试样, 时效 0.5 天时, 润湿角均表现为 0° , 时效 1 天以后, 润湿角才开始变大。其中, 润湿角增加幅度大小顺序为刻蚀时间 12 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 8 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 4 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 20 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 16 min 的试样。而且, 刻蚀时间为 16 min 的试样, 当其润湿角增加到 18° 后, 随时效时间的增加, 润湿角几乎没有增加, 保持在 20° 以下, 其亲水及稳定性较好。金属表面润湿性的改变可以用 Cassie 模型^[11]进行解释, 改变的原因主要是进行了刻蚀处理的纯铝表面吸附了空气中的有机化合物, 使得接触角测定的液滴与金属表面之间产生一层疏水的有机膜, 有机膜与液滴之间的空气使液

滴与金属表面的接触面积大大减小, 导致金属表面的润湿角变大^[10,11,14]。

图 2 为 0.5 天时效时不同刻蚀时间试样的 SEM 图。由图可知, 刻蚀时间 8 min 的试样表面仍存在未被刻蚀的部分, 刻蚀时间 12 min 的试样表面基本全部被刻蚀, 金属成层状累积。刻蚀时间为 16 min 的试样表面腐蚀过量, 其厚度比未刻蚀的试样厚度约小 0.03 mm, 即该刻蚀时间下的试样变薄, 形貌不再发生改变, 此时试样的形貌与亲水性较好。刻蚀时间为 20 min 的试样, 其单层金属面积大于刻蚀时间为 12 min 和 16 min 的试样, 主要原因是随刻蚀时间的增加, 原本产生的刻蚀层被完全腐蚀掉, 又产生新的刻蚀层。

另外, 由放大的图像 (插图) 中可以看出, 经过刻蚀后的形貌除了具有微米级的变化外, 图中的凸起与凹坑的大小为纳米级, 即经过刻蚀后的形貌存在微米与纳米的双重微观结构, 这种纳米级的微观结构与钱柏太^[12]的研究结果类似。

2.2 高纯铝板表面在室温时效后的润湿性变化规律

采用与纯铝试样相同的方法制备高纯铝片试样, 并放置在与纯铝试样相同的环境中进行时效, 时效时间为 5 天, 润湿角测量方法与测量时间均与纯铝试样保持一致。高纯铝试样室温下时效 5 天润湿角的变化情况及润湿角随刻蚀时间的变化如图 3 所示。

从图 3a 可以看出, 2 天的时效时间内, 刻蚀时间为 4 min 时, 润湿角与不处理的铝基材料表面 (润湿角为 40°) 相比有较大的减小, 即通过盐酸刻蚀后, 表面变粗糙能够增加其亲水性, 这种现象符合 Wenzel 理论^[13]的解释, 但未达到超亲水 (润湿角 $<10^{\circ}$) 的性质。刻蚀时间为 8 min 以上的样品, 在 2 天时效时间内, 润湿性均呈现超亲水, 液滴能迅速在样品表面铺展。另外, 所有试样的润湿角均随着时效时间的增加而变大, 相应的亲水性变差。其中, 刻蚀时间为 4、8 min 的试样从 0.5 天开始, 润湿角呈现一直增加的趋势。刻蚀时间为 12、16、20 min 的试样时效 2 天以后, 润湿角开始增加。从图 3b 中可知, 经过 5 天的室温时效, 润湿角增加幅度大小顺序为刻蚀时间 8 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 16 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 20 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 4 min 的试样 $>$ 刻蚀时间 12 min 的试样, 而且刻蚀时间为 12 min 的试样, 当润湿角达到 11° 左右后, 随时效时间增加润湿角不再增加, 其亲水及稳定性较好。

观察图 3a 中的误差线, 可以发现刻蚀时间在 12 min 以上的样品表面最终状态都能达到超亲水的性质。在随后的测试中, 刻蚀时间为 16 min 的试样, 润湿角随时效时间增加一直呈增大的趋势。刻蚀时间

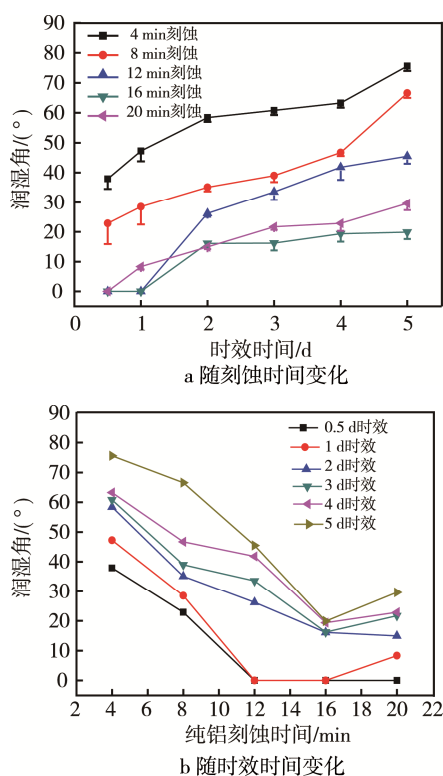


图 1 纯铝在常温下 5 天内润湿角变化规律

Fig.1 The change of wetting angle of pure aluminum in room temperature for 5 days: a)with the change of etching time, b)with aging time change

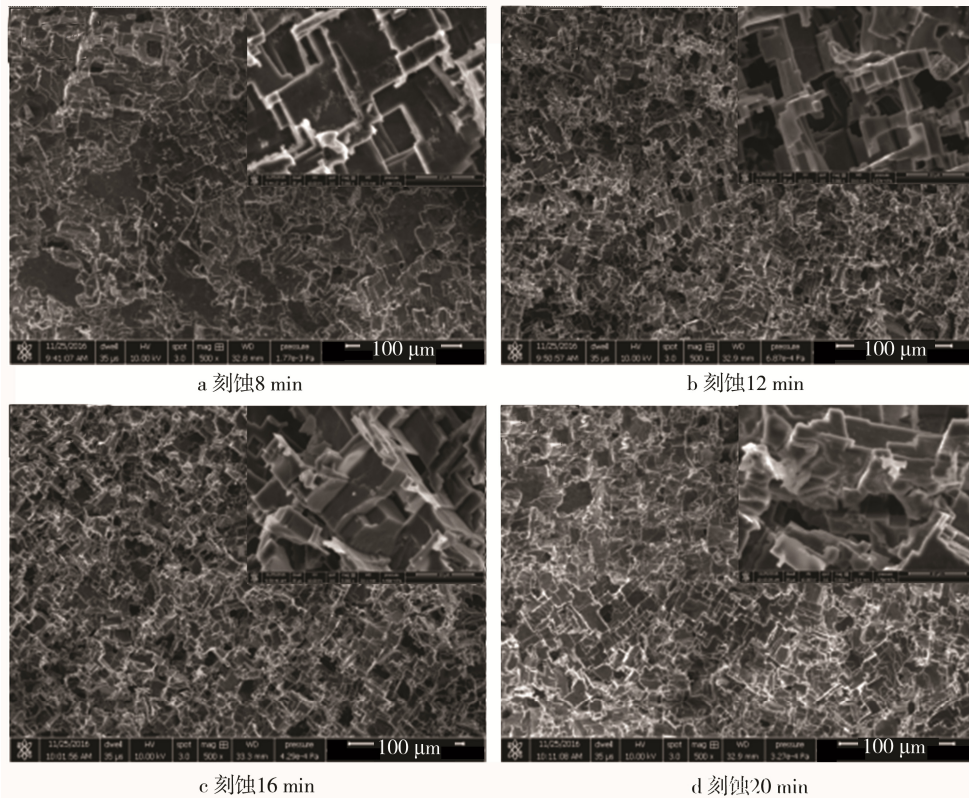


图 2 时效 0.5 天时的纯铝 SEM 图像

Fig.2 The SEM image of purity aluminum within 0.5 days of aging: a)etching 8 min, b)etching 12 min, c)etching 16 min, d)etching 20 min

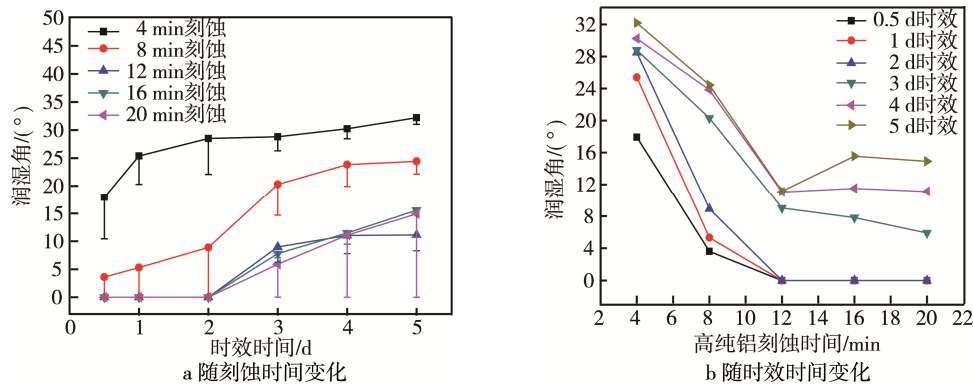


图 3 高纯铝在常温下 5 天内润湿角变化规律

Fig.3 The change of wetting angle of high purity aluminum in room temperature for 5 days: a)with the change of etching time, b)with aging time change

为 20 min 的试样, 在 5 天的时效时间内, 最终状态的润湿角度均为 0° , 最大角度也在 15° 以下。

图 4 为 0.5 天时效时不同刻蚀时间试样的 SEM 图。从图 4 可以看出, 刻蚀时间为 8 min 的样品表面仍存在未被腐蚀的区域, 主要原因是腐蚀时间过短, 未被完全刻蚀; 刻蚀时间 12、16、20 min 的样品表面形貌基本一致, 不存在未被腐蚀的区域, 但与纯铝样品一样, 刻蚀时间的增加只会导致试样的厚度变薄, 对形貌影响不大。同时, 结合图 3b 中时效时间

小于 2 天的润湿角变化曲线, 发现随刻蚀时间的增加, 润湿角越来越小, 最终达到超亲水的状态。

影响材料润湿性的因素, 除材料表面的微观形貌外, 还有元素组成^[7]。对室温时效前后的试样进行 EDS 测量, 结果如表 1 所示。从中可以看出, 经过室温时效的样品, C 元素的含量明显增加, 其主要来源是亲水表面从空气中吸附的有机化合物^[10]。由于铝的活泼性较强, 在室温下易发生表面氧化, 因此在不考虑试样发生表面氧化导致的氧元素含量变化的情况

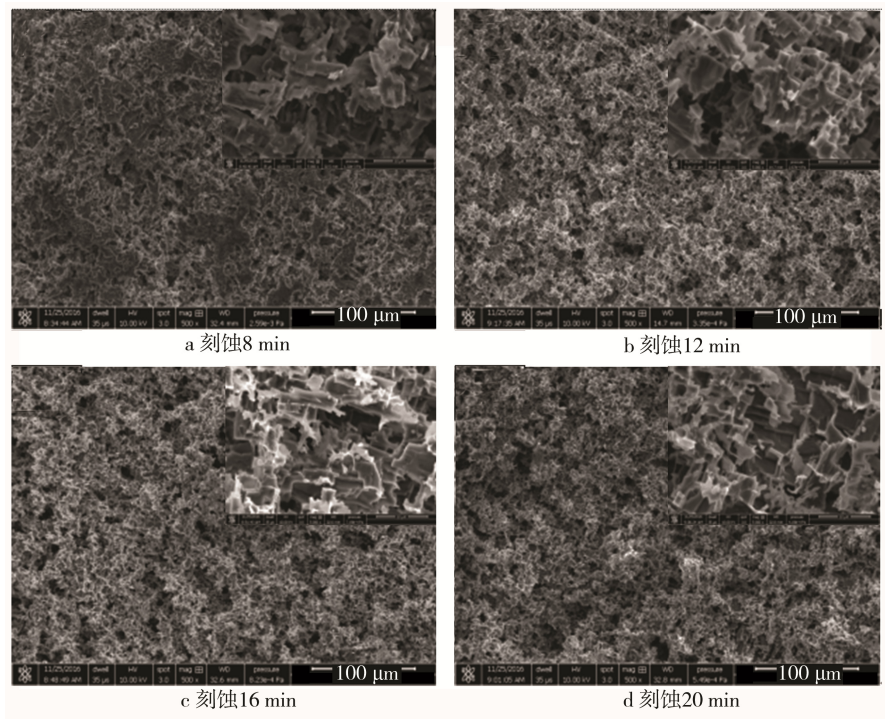


图 4 时效 0.5 天时的高纯铝 SEM 图像

Fig. 4 The SEM image of high purity aluminum within 0.5 days of aging: a)etching 8 min, b)etching 12 min, c)etching 16 min, d)etching 20 min

表 1 常温时效及未时效的试样元素含量
Tab.1 Element content for room temperature aging and non-aging

元素	常温时效后		未时效	
	wt%	at%	wt%	at%
C K	4.93	10.01	2.35	4.92
O K	6.77	10.30	6.13	9.65
Al K	88.30	79.69	91.52	85.43
总量	100.00		100.00	

下，Al 元素和 O 元素含量所占比例的变化程度均小于 C 元素。因此从元素的角度考虑，导致样品表面润湿性变差的因素是 C 元素含量的增加。

3 结论

在 2 mol/L 的盐酸溶液中，增加刻蚀时间使试样表面完全刻蚀，得到的微观形貌可以提高亲水性。纯铝试样刻蚀 16 min 时可得到超亲水性的形貌，经过 5 天的室温时效仍能够保持润湿角在 20°以下。

高纯铝试样在刻蚀时间为 12 min 时得到超亲水性的形貌，在 5 天的室温时效时间内能够始终保持接近超亲水状态，润湿角稳定在 12°以下。同样的制备方法下，高纯铝制备的亲水表面性能和稳定性要优于纯铝表面。

化学刻蚀后，使金属表面呈现 Wenzel 模型促进

亲水，室温时效后样品中 C 元素有明显的增加，使表面呈现 Cassie 模型，导致亲水性变差。

参考文献：

[1] 赵菊玲. 几种具有特殊润湿性能的工程材料界面的构筑及表征[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.
ZHAO Ju-ling. Generation and Characterization of Several Engineering Material Surfaces with Special Wettabilities[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.

[2] VANDER V G F. Metallography: Principles and Practices[M]. New York: McGraw-Hill, 1984.

[3] 徐文骥, 窦庆乐, 孙晶, 等. 基于电化学加工方法的铝基超疏水表面制备技术研究[J]. 中国机械工程, 2011, 22(19): 2354—2359.
XU Wen-ji, DOU Qing-le, SUN Jing, et al. Study on Fabrication of Superhydrophobic Surface Substrate Based on ECM[J]. China Mechanical Engineering, 2011, 22(19): 2354—2359.

[4] 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 Yan-feng, YU Zhi-jia, YU Yue-fei, et al. Fabrication of Super-hydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(1): 6—10.

[5] 高帅, 曹磊, 张泉, 等. 金属铝表面超疏水薄膜的构筑

- 及减摩特性[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 75—79.
- GAO Shuai, CAO Lei, ZHANG Quan, et al. Fabrication and Friction-reducing Performance of Superhydrophobic Film on Aluminum[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 75—79.
- [6] 潘立宁, 董慧茹, 毕鹏禹. SDBS/HCl 化学刻蚀法制备具有纳米-微米混合结构的铝基超疏水表面[J]. 高等学校化学学报, 2009(7): 1371—1374.
- PAN Li-ning, DONG Hui-ru, BI Peng-yu. Preparation of Aluminum Superhydrophobic Surface with Nano-Micro Mixed Structure by SDBS/HCl Etching Method[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009(7): 1371—1374.
- [7] GUO Zhi-guang, ZHOU Feng, HAO Jing-cheng. Stable Biomimetic Super-hydrophobic Engineering Materials[J]. J AM CHEM SOC, 2005, 127: 15670—15671.
- [8] 刘英雨. 不锈钢基超疏水表面制备技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- LIU Ying-yu. Research for Preparation Technology of Stainless Steel Base Superhydrophobic Surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [9] 斯芳芳, 张靓, 赵宁, 等. 超亲水表面制备方法及其应用[J]. 化学进展, 2011, 23(9): 1831—1840.
- SI Fang-fang, ZHANG Liang, ZHAO Ning, et al. Superhydrophilic Surfaces: Preparation Method and Application[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(9): 1831—1840.
- [10] LONG Jiang-you, ZHONG Min-lin, ZHANG Hong-jun. Superhydrophilicity to Superhydrophobicity Transition of Picosecond Laser Microstructured Aluminum in Ambient Air[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 441(441C): 1—9.
- [11] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546—550.
- [12] QIAN Bai-tai, SHEN Zi-qiu. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-selective Chemical Etching on Aluminum, Copper and Zinc Substrates[J]. Langmuir, 2005, 21: 9007—9009.
- [13] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28: 988—994.
- [14] KIETZIG A M, HATZIKIRIAKOS S G, ENGLEZOS P. Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(8): 4821—4827.