

碳化硅颗粒增强复合材料超疏水表面的制备

包晓慧, 明平美, 毕向阳

(河南理工大学 机械与动力工程学院, 焦作 454000)

摘要: 采用电化学蚀刻方法在碳化硅颗粒增强复合材料(SiC/Al)表面构筑了微纳结构, 重点分析了蚀刻电流密度和蚀刻时间等关键操作参数对所得表面微观形貌及润湿特性的影响。研究发现, 较高电流密度(6 A/dm^2)下刻蚀的SiC/Al 复合材料表面可形成由微米级“粒状”结构和纳米级结构(颗粒状和波鳞状)复合而成的微-纳双层结构, 且这种特殊结构不因后续刻蚀时间延长而改变; 优化条件形成的 SiC/Al 复合材料刻蚀表面呈现出静态接触角高达 160.7° 、滚动角低至 4° 的超疏水特性。本研究结果说明 SiC/Al 复合材料可用于制备自清洁表面。

关键词: 超疏水表面; 电化学蚀刻; SiC/Al 复合材料; 微纳复合结构

中图分类号: TG66 文献标识码: A

Preparation of Superhydrophobic Surface Based on SiC Particulate Reinforced Composite

BAO Xiao-Hui, MING Ping-Mei, BI Xiang-Yang

(School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Micro- and nano-structures were prepared based on SiC particulate reinforced composite substrate using electrochemical etching process, and effects of current density and etching time on morphology characteristics and superhydrophobicity of the etched surfaces were investigated. The results show that a special hierarchical structure consisting of particle-shaped microstructures and nano-structures (particle- or squama-shaped) is formed on the etched SiC/Al composite at the current density of 6 A/dm^2 , which keeps almost unchanged during etching period. Under optimized process conditions, superhydrophobic surface can be obtained, achieving a water contact angle of up to 160.7° and an extremely small tilting angle of 4° . All these data demonstrate that SiC/Al composite has potential to be used as self-cleaning surface.

Key words: superhydrophobic surface; electrochemical etching; SiC/Al composite; hierarchical structure

以荷叶为代表, 自然界中有许多动植物(如水黽, 玫瑰等)的表面都具有自清洁特性, 即水滴在其表面呈近球形(接触角大于 150°), 且有极小的滚动角。研究发现, 超疏水表面除具有自清洁能力外, 还可能具有低摩擦、减阻和抗粘附等优异特性, 有较

大的应用价值^[1-5]。为此, 超疏水表面的形成机理、制备方法及应用开发备受研究者关注。

研究^[6-7]表明, 表面的超疏水性是由表面化学组成和表面微观结构两个因素所共同决定的。超疏水性表面制备的重点是在表面构筑特定的微纳复合

收稿日期: 2015-09-20; 收到修改稿日期: 2015-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(51475149); 河南省高校科技创新团队支持计划(15IRTSTHN013); 河南理工大学科技创新团队支持计划(T2014-1)

National Natural Science Foundation of China (51475149); Program for Science&Technology Innovation Team in Universities of Henan Province (15IRTSTHN013); Program for Science&Technology Innovation Team in Henan Polytechnic University (T2014-1)

作者简介: 包晓慧(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: bxhphu@163.com

通讯作者: 明平美, 教授. E-mail: pmming@hotmail.com

双层结构,即微米结构上还存在有纳米结构。基于这种认知,研究者已制备出大量仿生型的超疏水表面,并进行了性能与应用评价^[8-11]。虽然至今开发出一些具有高品质的自清洁产品,但它们大多是基于非金属材料。而长寿命高性能的金属基自清洁表面产品尚未见商业化报道。事实上,在金属表面极难形成高强度耐磨损的微纳复合结构,涂覆在金属表面的低表面能物质也难以与微结构形成高强度的结合,且易受外界气候温度的影响而脱落。虽然 Zhu 等^[12]、Li 等^[13]分别在铜及 2024 铝合金上制备出超疏水表面,但这类超疏水表面的成分主体是金属反应产物(如氧化铜、氢氧化铝),与金属基体结合力可能不高,且其上涂覆的低表面能物质层也可能会因热膨胀系数失配而脱落。为此,有必要制备出具有耐候性好、耐磨性高、寿命长的高品质自清洁金属基表面。

与金属基体相比,金属基复合材料具有更高的强度、较好的热稳定性及优异的耐磨性能,一般应用于重要场合(如航天航空、军事领域)^[14-15]。若能在金属基复合材料上形成超疏水表面,将更能发挥和扩大它的应用性能。碳化硅(SiC)微颗粒因具有强度大、抗酸碱、耐高温等优点而被广泛应用于复合材料的颗粒增强相。为此,本文特别选用以 SiC 微颗粒为分散相的复合材料作为制备自清洁金属表面的基材,以期一方面利用弥散分布其中的耐磨性好的碳化硅微颗粒自身所形成的微凸体来形成超疏水表面所必需的微米级结构的一部分,以减小实现的难度和提高表面微结构的力学性能,另一方面利用热膨胀系数比金属低得多的非金属碳化硅微粒来与涂覆其上的低表面能物质(一般为有机高分子材料)获得更好的热匹配效果的同时,与低表面能物质形成更佳的粘合作用,从而提高自清洁表面的工作寿命。因此,在金属复合材料上有望更容易获得比纯金属材料工作寿命更长、耐候性更好的超疏水表面,而基于 SiC/Al 复合材料来制备自清洁表面的研究尚未见报道。本研究将探索电化学蚀刻后的铝基复合材料表面的形貌特征,并分析加工过程关键因素,如蚀刻电流密度和蚀刻时间等对润湿特性的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

实验用复合材料为碳化硅颗粒增强 2024 铝合金基复合材料(翔科新材料有限公司),其中碳化硅颗粒含量为 45wt%,粒径范围为 3~10 μm。用纯度

97%的 FAS-17(北京百灵威科技有限公司)作为修饰表面微结构的低表面能物质。所用试剂均为分析纯。

实验所用电源为直流电源(型号 IT6122,艾德克斯电子南京有限公司)。加工过程中的清洗附加超声振动(型号 KJ-600,无锡市科洁超声电子设备有限公司)。试样的表面形貌与微观结构用扫描电子显微镜(型号 Σ IGMA/VP,德国 ZEISS;型号 SH 4000 M,日本 HIROX)进行观察。试样的静态接触角和滚动角采用光学接触角测量仪(型号 OCA20,德国 Data physics)测量。

1.2 实验方法

1) 基片前处理 铝基复合材料基片(40 mm×40 mm×2 mm)经 2000#和 5000#砂纸打磨、去污除油、去离子水超声清洗后,风干。

2) 电化学蚀刻 以复合材料基片作为阳极,以等面积铜片作为阴极,把两者竖直正对放置(间距为 15 mm)于 NaNO₃ 溶液中,在室温以恒电流模式进行电化学蚀刻。蚀刻所用的电解液成分及工艺条件见表 1。

3) 低表面能物质修饰 将刻蚀后的基片清洗干燥后,放入 1wt%的氟硅烷/乙醇溶液中,室温下浸泡 1 h。然后置于干燥箱中 120°烘干 1 h,随炉冷却至室温。

4) 形貌表征与润湿性评价 用扫描电子显微镜对试样的表面形貌特征进行观察。采用液滴测试法(水滴 8 μL)测试试样的静态接触角和滚动角。每个试样选取 5 个不同位置进行测量,取其平均值作为最终值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌特征

图 1 和图 2 分别是在不同电流密度下蚀刻 5 min 后得到的复合材料表面形貌特征和纳米结构特征照片。与蚀刻样品表面形貌(图 1(a))相比,电流密度低(1 A/dm²)时,复合材料表面上形成不规则排列的大小不一的微米级凹坑(平均直径 2~6 μm)和由多个微

表 1 电解液成分与工艺条件
Table 1 Composition of electrolyte and process parameters

Electrolyte and process parameter	Value
NaNO ₃ /(g·L ⁻¹)	6.5
Current density/(A·dm ⁻²)	0~6
Temperature/°C	RT
Time/min	0~20

凹坑相互连通形成长度为 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 的微沟槽(图 1(b)), 当电流密度高($6\ \text{A}/\text{dm}^2$)时, 表面密集排布着大量微粒状结构, 微粒状结构中还稀疏镶嵌有微粒子团(由微粒状结构聚集形成)(图 1(c)). 电流密度低($1\ \text{A}/\text{dm}^2$)时, 微坑之间弥散分布着形状不同、大小不一的微突起(图 2(a)), 微突起上稀疏分布有纳米级微突结构(图 2(b)). 当电流密度高(如 $6\ \text{A}/\text{dm}^2$)时, 单个微粒状结构表面还附着纳米级颗粒(图 2(c)), 且其表面上布满波鳞状纳米级结构(图 2(d)). 此外, 碳化硅微粒表面附有许多纳米级颗粒(图 2(c)). 微粒状结构的平均直径为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$, 微粒子团的尺寸为 $13\sim 20\ \mu\text{m}$, 纳米级颗粒的平均直径为 $200\ \text{nm}$. 由此可见, 在高电流密度下, 蚀刻表面上形成了特征明显且形状完美的微-纳双重复合结构。

在不同电流密度下表面呈现出迥异的形貌特征,

可能与 SiC/Al 复合材料在不同的电流密度下有不同的溶解行为特性有关。SiC/Al 复合材料除了含有易被腐蚀的铝成分以及多种晶界与位错缺陷^[16-17], 同时还含有多种电化学电位与铝相差较大的其他金属成分, 以及不能被腐蚀的碳化硅颗粒和化学惰性杂质^[18-19]。研究表明, 复合材料的电化学腐蚀行为主要由基体材料决定^[20]。这样, 低电流密度时, 复合材料中只有位于碳化硅颗粒中间的较易溶解的铝成分可被蚀刻除去, 导致其表面只能形成尺寸较大的微凹坑或微沟槽结构。而当施加的能量超过复合材料中所有金属成分的电化学电位时, 如 $6\ \text{A}/\text{dm}^2$, 各金属成分都可以相对均匀的速度被均匀微量地溶解, 从而形成微观结构均匀密集的表面。

高电流密度时, 在蚀刻表面的微结构上还出现纳米结构特征的原因可能是: 铝基体中存在着大小

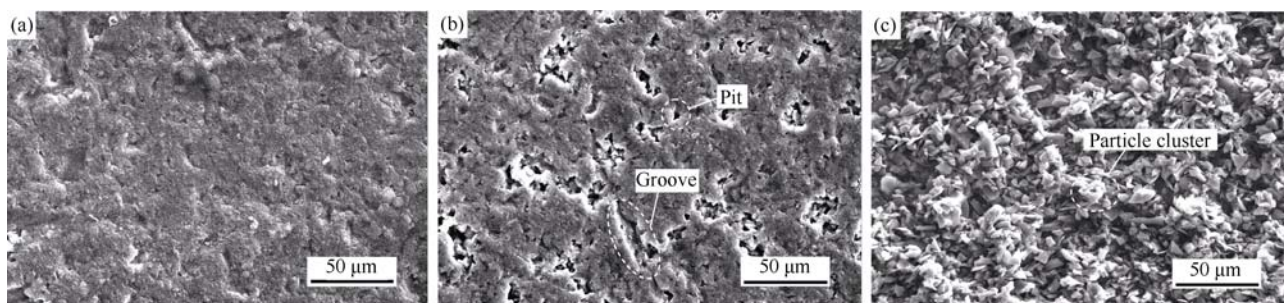


图1 SiC/Al 复合材料刻蚀前(a)与在不同电流密度下蚀刻(b, c)得到的表面形貌照片

Fig. 1 Surface topography of SiC/Al composites before (a) and after (b) being etched under current of $1\ \text{A}/\text{dm}^2$ and $6\ \text{A}/\text{dm}^2$ (c)

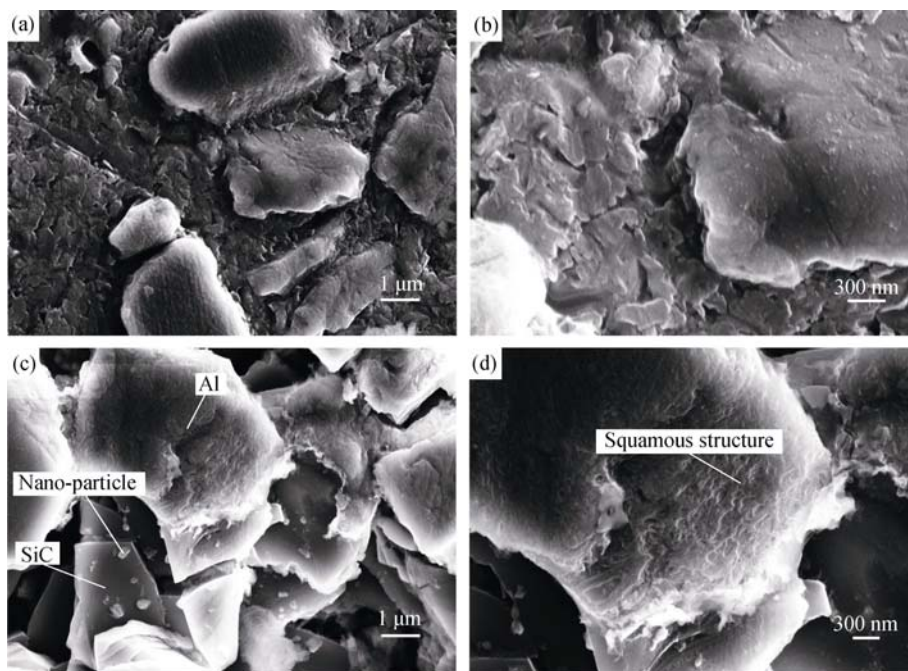


图2 SiC/Al 复合材料在不同电流密下蚀刻得到的表面纳米结构照片

Fig. 2 Nanostructure images of SiC/Al composite after being etched under current of $1\ \text{A}/\text{dm}^2$ (a,b) and $6\ \text{A}/\text{dm}^2$ (c,d)

从几微米到几十微米不等的原子无序排列而形成的晶界,以及间距为纳米级的位错缺陷^[16-17],这些晶界与位错在溶解过程中形成纳米级尺度的凹坑,而夹杂复合材料中的难溶金属材料微团及非金属微粒则“遗留”下来而形成纳米级“粒状”突起;此外,碳化硅表面包裹的金属材料也因上述溶解特征而其表面上附着纳米级颗粒。

2.2 润湿特性分析

超疏水表面的构建主要是形成荷叶表面类似的微纳结构。电化学蚀刻法是基于金属表面形成微纳结构的常用方法之一。与常规金属电化学蚀刻过程不同,金属基复合材料的蚀刻过程有可能存在如下特征:碳化硅微颗粒周围的基体材料被蚀刻去除后,无法被蚀刻的微颗粒会凸出来而形成微凸微米级结构,使得表面形成微结构更容易。电化学蚀刻表面微观结构主要受电解液成分、电解液浓度、温度、蚀刻电流密度、蚀刻时间和搅拌速度等影响。在实际操作过程中,电解液种类、电解液溶度、温度及搅拌等条件一般都保持不变。本文针对蚀刻电流密度和蚀刻时间等关键因素对表面润湿特性的影响进行研究分析。

2.2.1 蚀刻电流密度对表面润湿特性的影响

与纯铝不同的是,未经处理(蚀刻)前,复合材料表面的静态接触角就有 119.9°。经氟硅烷修饰后,静态接触角升高到 136.2°(图 3),接近超疏水平。这说明复合材料表面有很好的形成超疏水的基础条件,这可能与 SiC 微颗粒有关。

随着蚀刻电流密度的增大,蚀刻后的复合材料表面接触角逐渐增大,最终达到超疏水平,如图 3 所示。电流密度为 0.5 A/dm² 时,表面接触角只有 144.4°。当蚀刻电流密度升高至 1 A/dm² 时,表面接触角为 151.1°,已经达到超疏水平。进一步增加电流密度到 2 A/dm² 时,表面接触角继续升高到 159°。此后,尽管电流密度继续增大,但表面接触角基本维持不变。与此相对应的是,电流密度由 0.5 A/dm² 到 1 A/dm² 时,表面上的水滴由完全粘附状态转变为微弱滚动状态(此时滚动角为 90°)。随着电流密度增加至 4 A/dm²,滚动角由 2 A/dm² 时的 14°降低至 8°。电流密度为 6 A/dm² 时,不仅蚀刻表面自身具有高接触角(接触角为 160.7°)而且分布其上的水滴为极易滚动状态(滚动角为 4°),表现出良好的自清洁效果。

上述润湿特性的差异,可能与表面微结构的变化有关。如前所述,电流密度低时,复合材料表面上形成不规则排列的大小不一的微米级凹坑,并偶见由多个微凹坑相互连通形成的微沟槽,微坑之间弥散分布有形状不同、大小不一的微突起,微突起上

稀疏分布有纳米级微突结构。此时,形成的微-纳复合结构仅在表面稀疏分布而难以达到 Cassie-Baxter 状态特征^[21],因此表现为表面接触角大而滚动特性差。随着电流密度的升高,刻蚀表面上逐渐形成了明显和较理想的微-纳双重复合结构,水滴与表面的接触达到 Cassie-Baxter 状态,表面接触角大且滚动角小,呈现自清洁特征。图 4 是水滴在高电流密度(6 A/dm²)下蚀刻 5 min 得到表面上的存在状态。

2.2.2 蚀刻时间对表面润湿特性的影响

由图 5 可知,随着蚀刻时间的延长,表面接触角基本保持在 160°不变,滚动角则先减小,然后再蚀刻一定时间后基本保持不变。其原因可能是,加工时间较短时,被刻蚀的材料极少,刻蚀面仍一定程度上呈现复合材料原始表层的结构特征,微结构粗大且稀疏,所以滚动角较高(30°),超过一定刻蚀时间后,复合材料表层被完全刻蚀去除,刻蚀面的表面微结构是基于基体金属而电化学溶解形成的,微-纳复合结构特征明显且均匀,因此滚动角小^[22-24]。由于基体金属成分与微结构分布的相对均匀性,刻蚀面的表面结构特征随加工时间的继续延长而变化不明显,相应地,滚动角则基本保持不变。

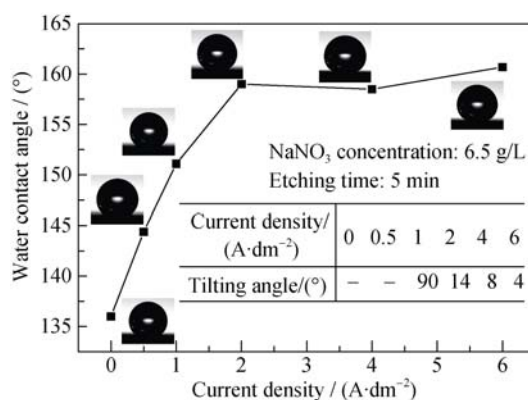


图 3 不同电流密度时蚀刻表面润湿特性的变化情况

Fig. 3 Changes of the surface wettability of the composite substrates with current density

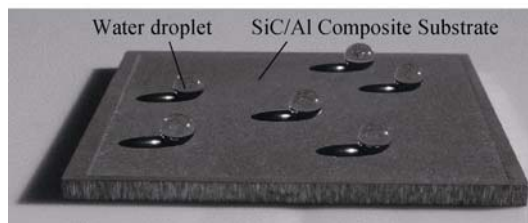


图 4 复合材料表面水滴(8 μL)在 6 A/dm² 电流下蚀刻 5 min 得到的超疏水表面的存在状态

Fig. 4 Optical photo of 8 μL water droplets on the superhydrophobic composite surface after being etched under current 6 A/dm² for 5 min

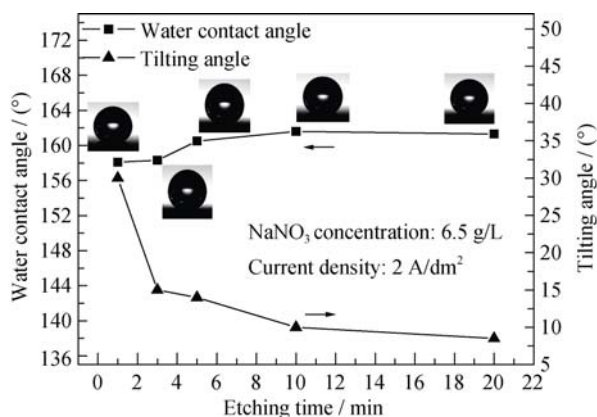


图5 不同蚀刻时间蚀刻表面润湿特性的变化

Fig. 5 Surface wettability of the composite substrates varied by etching time

3 结论

本研究探索了电化学蚀刻后 SiC/Al 复合材料的表面形貌和微观形貌特征, 并分析了加工过程关键因素如蚀刻电流密度和蚀刻时间等对润湿特性的影响。结果表明:

1) 基于复合材料能够通过蚀刻技术制备出静态接触角高达 160.7° 、滚动角为 4° 的超疏水自清洁表面;

2) 随着蚀刻电流密度的增加, 表面接触角先增大, 后基本保持不变, 滚动角则先缓慢减小, 然后基本不变;

3) 随着蚀刻时间的延长, 表面接触角基本保持在 160° 不变, 滚动角则先减小, 然后始终维持在一个较低的水平;

4) 较高电流密度 (6 A/dm^2) 蚀刻后的 SiC/Al 复合材料表面呈现出由微米级“粒状”结构和纳米级结构(颗粒状和波鳞状)复合而成的微-纳双层结构特征。

参考文献:

- [1] LEE C, KIM C J. Underwater restoration and retention of gases on superhydrophobic surfaces for drag reduction. *Physical Review Letters*, 2011, **106**(1): 14502.
- [2] DAVIS A, YEONG Y H, STEELE A, *et al.* Superhydrophobic nanocomposite surface topography and ice adhesion. *Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(12): 9272–9279.
- [3] FAN Y H, LI C Z, CHEN Z J, *et al.* Study on fabrication of the superhydrophobic Sol-Gel films based on copper wafer and its anti-corrosive properties. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(17): 6531–6536.
- [4] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I, *et al.* Superhydrophobic copper tubes with possible flow enhancement and drag

- reduction. *Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(6): 1316–1323.
- [5] SHAFIEI M, ALPAS A T. Nanocrystalline nickel films with lotus leaf texture for superhydrophobic and low friction surfaces. *Applied Surface Science*, 2009, **256**(3): 710–719.
- [6] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, **202**(1): 1–8.
- [7] ANTONINI C, INNOCENTI M, HORN T, *et al.* Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, **67**(1/2): 58–67.
- [8] LEE S M, KIM K S, PIPPEL E, *et al.* Facile route toward mechanically stable superhydrophobic copper using oxidation-reduction induced morphology changes. *Journal of Physical Chemistry*, 2012, **116**(4): 2781–2790.
- [9] WAN YONG, WANG ZHONG-QIAN, LIU YI-FANG. Fabrication and tribological performance of superhydrophobic film on zinc substrate. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(4): 390–394.
- [10] QIAN B T, SHEN Z Q. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. *Langmuir*, 2005, **21**(20): 9007–9009.
- [11] PARK B G, LEE W B, KIM J S, *et al.* Superhydrophobic fabrication of anodic aluminum oxide with durable and pitch-controlled nanostructure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **370**(1/2/3): 15–19.
- [12] ZHU X T, ZHANG Z Z, XU X H, *et al.* Facile fabrication of a superamphiphobic surface on the copper substrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **367**(1): 443–449.
- [13] LI L, HUANG T, LEI J, *et al.* Robust biomimetic-structural superhydrophobic surface on aluminum alloy. *Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(3): 1449–1457.
- [14] RAWAL S. Metal-matrix composites for space applications. *JOM*, 2001, **53** (4): 14–17.
- [15] CUI Y, WANG L F, REN J Y. Multi-functional SiC/Al composites for aerospace applications, *Chinese Journal of Aeronautics*, 2008, **21**(6): 578–584.
- [16] HENDERSON B. Defects in crystalline solid. London: Edward Arnold Ltd, 1972.
- [17] HULL D, BACON D J. Introduction to dislocations. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [18] LIU J A, XIE S S. Application and development of aluminium alloys. *Metallurgical Industry Press*, 2004.
- [19] XU J W, YUN N Z, WANG J Y, *et al.* Electrochemical machining technique. *National Defense Industry Press*, 2008.
- [20] FENG A, LIN C, LIN J, *et al.* Pitting behavior of SiCp/2024 Al metal matrix composites. *Journal of Materials Science*, 1998, **33**: 5637–5642.
- [21] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces. *Translations of the Faraday Society*, 1944, **40**: 546–551.
- [22] PATANKAR N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces, *Langmuir*, 2003, **19**(4): 1249–1253.
- [23] ONDA T, SHIBUCHI S, SATOH N, *et al.* Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 1996, **12**(9): 2125–2127.
- [24] CHEN W, FADEEV A Y, HSIEH M C, *et al.* Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*, 1999, **15**: 3395–3399.