

TSA 协同 HCl 化学刻蚀铝片构筑 低粘附超疏水表面及其稳定性

刘戈辉, 邢敏, 于婷, 雷西萍

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要: **目的** 通过化学刻蚀法制备铝基超疏水表面, 并提高其机械稳定性和化学稳定性。**方法** 以盐酸(HCl)为主刻蚀剂, 对甲苯磺酸(TSA)为辅助刻蚀剂, 通过化学刻蚀法构筑铝片微-纳米结构, 涂覆硬脂酸后制备超疏水铝。探讨最佳刻蚀时间和浓度, 通过 FESEM、EDS 和 ATR-FTIR 对铝片的表面结构和化学组成进行分析。利用接触角测量仪、电化学工作站和线性耐磨实验分别对铝表面的润湿性、耐腐蚀性和机械稳定性进行研究, 并探讨铝在 3.5% NaCl 溶液中的化学稳定性。**结果** 当 TSA 浓度为 0.2 mol/L, 刻蚀时间为 8.0 min 时, 获得的超疏水表面接触角(CA)最大, 为 167.9°, 滚动角(SA)为 6.3°, 对应的腐蚀电位较裸铝正向移动了 742 mV, 腐蚀电流密度降低了 1 个数量级。此外, 该超疏水表面还具有良好的机械稳定性和化学稳定性, 经砂纸磨损 70 cm 后, 接触角仍高达 155.9°。模拟海水环境测试化学稳定性发现, 将其浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 20 天仍维持在一种粘附超疏水状态。**结论** 通过调节化学刻蚀时间和 TSA 浓度在铝基表面制备得到微-纳米粗糙结构, 硬脂酸改性后, 获得具有超疏水性能的复合表面。该超疏水铝表面兼具优异的机械稳定性和化学稳定性能, 并可以在高盐环境下保护铝基体。

关键词: 超疏水; 铝; 化学刻蚀法; 耐腐蚀; 稳定性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0140-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.016

Fabrication of Low Adhesion Superhydrophobic Surface on Aluminum by TSA Cooperates with HCl Chemical Etching Method and Its Stability

LIU Ge-hui, XING Min, YU Ting, LEI Xi-ping

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

ABSTRACT: The paper aims to prepare aluminum-based superhydrophobic surface by chemical etching and improve its mechanical stability and chemical stability. A simple way of chemical etching with HCl and p-toluenesulfonic acid (TSA) was employed to prepare a superhydrophobic Al surface with micro-nano structure after being modified by stearic acid. Initially, the optimum etching concentration and etching time were analyzed. The surface morphology and chemical composition were characterized by using FESEM, EDS and ATR-FTIR. The surface wettability, corrosion resistance and mechanical stability were

收稿日期: 2019-01-22; 修订日期: 2019-04-28

Received: 2019-01-22; Revised: 2019-04-28

基金项目: “超级电容器电极材料设计与应用”团队建设资金资助

Fund: “Design and Application of Supercapacitor Electrode Material” Team Construction Funding

作者简介: 刘戈辉(1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为超疏水材料。

Biography: LIU Ge-hui (1993—), Female, Master student, Research focus: superhydrophobic coating.

通讯作者: 雷西萍(1979—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向超疏水材料。邮箱: leixiping123456@163.com

Corresponding author: LEI Xi-ping (1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: superhydrophobic coating. E-mail: leixiping123456@163.com

investigated by optical contact angle meter, electrochemical workstation and linear abrasion resistance test, respectively. The chemical stability of superhydrophobic surface was tested in 3.5% NaCl solution. The results showed that it exhibited an excellent wettability with 167.9° contact angle (CA) and 6.3° sliding angle (SA) under 0.2 M TSA and being etched for 8.0 min. The results of corrosion resistance test indicated that there was a one-order of magnitude of reduction of the corrosion current density (J_{corr}) and corrosion potential shifted forward with 742 mV compared to untreated Al. The fabricated uniform micro-nano structure coated by stearic acid had both excellent mechanical and chemical stabilities: it maintained an excellent CA as high as 155.9° even after abrasion for 70 cm and the superhydrophobic surface was stable on a sticky superhydrophobic state after being dipped at 3.5% NaCl solution for 20 days. A micro-nano roughness structure is prepared on the Al substrate by adjusting the chemical etching time and the TSA concentration, and the superhydrophobic coating is obtained after modified stearic acid. The superhydrophobic surface has both excellent mechanical and chemical stability. In addition, it can protect Al substrate from corrosion in a high salt environment.

KEY WORDS: superhydrophobic; aluminum; chemical etching; corrosion resistance; stability

铝及其合金具有质量轻、导电性高、易加工铸造等优点,被广泛运用于航空航天、汽车、建筑、家用电器和电子设备等领域,然而由于高化学和电化学活性,容易被腐蚀^[1-2]。在干燥和非盐环境中,铝表面易于形成薄的氧化物层,并保护它们免受腐蚀。由于该薄层是活性的,并且在腐蚀环境中易于被腐蚀,因此不能在恶劣环境中使用。近年来,受“荷叶效应”的启发,通过在铝表面制备超疏水涂层的思路,在金属铝表面形成“气垫”保护层,能够有效地减少腐蚀介质与超疏水涂层的接触,从而显著地提高金属铝的耐腐蚀性能^[3]。

超疏水表面是指接触角大于 150° ,滚动角小于 10° 的表面^[4-6]。由于其独特的阻水、自清洁、油水分离、防覆冰、耐腐蚀等性能,引起了研究者广泛关注^[7-12]。研究表明,构建超疏水表面的关键在于分级微-纳米二元粗糙结构上修饰低表面能物质。构造微-纳结构的方法有阳极氧化、电化学沉积、化学沉积、等离子体表面处理等^[13-16]。大部分方法需要严格的操作条件、昂贵的材料、复杂的设备和工艺等,限制了它们的实际应用^[17]。相比之下,化学刻蚀法制备铝基超疏水表面具有显著优势。化学蚀刻法是利用金属内部的位错优先腐蚀机理,通过位错腐蚀剂构筑微-纳米结构,是一种操作简单、高效省时且能获得粗糙表面的有效方法,尤其是不需要专门的设备就可以很容易地扩展到工业水平^[18-20]。通常采用盐酸、强碱等刻蚀液构筑铝基粗糙结构,然而简单的化学刻蚀法只能形成微米级^[21]或纳米级粗糙表面^[20],无法形成经典的微-纳结构。因此,近年来科研人员提出了混合酸协同刻蚀制备超疏水表面的方法。潘立宁等^[22]采用 SDBS 协同 HCl 对铝表面进行化学刻蚀,制备了具有微-纳米混合结构的超疏水表面。Liao 等^[23]先后采用 CuCl_2 协同 HCl 溶液对砂磨铝表面进行化学蚀刻,氟化修饰后得到超疏水表面,可以减轻釉冰的冻结。Gao 等^[24]采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 对钢基底进行化学刻蚀,

修饰氟硅烷后,得到了超疏水表面。大多数采用混合酸协同刻蚀制备超疏水表面需要使用昂贵且有害的氟化物作为低表面能物质,严重危害人体健康和生活环境^[25-26]。另外,机械耐用的金属超疏水表面已见报道^[27-31]。其中 Xiao 等人^[27]通过液相烧结得到自修复性超疏水表面,在 1200 目纱纸上磨损 600 次,仍为疏水表面。Wei 等人^[28]采用电沉积法制备了微-纳米结构并修饰氟硅烷,在 8.0 kPa 压力下,400 目砂纸上磨损 60 cm 后,接触角仍处于超疏水平,表现出较优的机械稳定性能。但值得注意的是,这些底物通常是硬质合金^[27-28]或是铝合金^[29]表面,其底物硬度本身较大。此外,所制备的大多数金属超疏水表面仍无法抵抗外界的机械磨损,脆弱的微-纳结构在轻微的划伤、撞击后极易遭受破坏,在复杂的生产生活环境中稳定性更差^[32]。Gao^[24]通过化学刻蚀所得超疏水表面在 1000 目纱纸上滑动 60 cm 后,失去超疏水性能。She 等人^[33]采用电化学沉积法在镁合金基底上制备了超疏水表面,在 800 目砂纸上滑动 70 cm 后,失去了超疏水特性。Zhang 等^[34]对所制备的超疏水铝合金表面进行了线性耐磨实验,发现通过在该表面上施加 2.67 kPa 的压强,并在 240 目 SiC 纱纸上磨损 40 cm 后,失去了超疏水性能。因此,仍然需要探索一种能够大幅提高金属超疏水表面机械稳定性能的制备方法。

针对上述问题,文中提出以混合酸作为刻蚀液协同刻蚀构筑铝基粗糙结构,其中采用 HCl 为主刻蚀剂,不具有腐蚀性的有机酸 TSA 为辅助刻蚀剂。试图推断 TSA 的双亲结构能起到缓蚀作用,控制反应过程速度,有利于在铝表面形成微-纳结构,经过常见的表面活性剂硬脂酸对该粗糙表面进行修饰,制备出超疏水铝表面。该方法制备过程简单易行、成本低廉,制备的铝基超疏水表面不仅具有优异的阻水性和防腐性,同时还具有良好的机械稳定性和化学稳定性,对解决铝材在高湿、高盐环境下易腐蚀和稳定性差的问题具有实际意义。

1 试验

1.1 原料与试剂

试验所用材料和试剂主要有：裸铝（北京中金研新材料科技有限公司），纯度为 99.999%，厚度为 0.25 mm；碳粉；硬脂酸（纯度为 98%，上海麦克林生化科技有限公司）；盐酸（质量分数为 37%~38%）；对甲苯磺酸（TSA）及其他试剂和溶剂均为分析纯（国药集团化学试剂有限公司）。实验用水为去离子水。

1.2 超疏水铝表面的制备

将铝片切成 2 cm×3 cm 规格的试样，依次使用乙醇和去离子水超声清洗 15 min，以去除表面油渍及杂物，再置于 60 °C 烘箱中干燥备用。室温下，将试样分别浸渍在含有 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L 对甲苯磺酸（TSA）和 5.5 mol/L HCl 的混合酸中刻蚀 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 min。使用去离子水清洗表面，70 °C 下将其浸渍在硬脂酸中 1.0 h。再使用热乙醇冲洗数次，于 80 °C 下固化 30 min，制得超疏水铝表面。

1.3 结构表征与性能测试

采用场发射扫描电镜（FESEM-EDS，Hitachi SU8010，日本）观察样品表面形貌和检测元素组成；用全反射傅里叶变换红外光谱仪（ATR-FTIR，Tensor-37，德国）表征样品表面官能团的变化，测试环境为室温，数据采集范围为 400~4000 cm^{-1} 。采用接触角测量仪（Attension，Theta，瑞士）表征样品的润湿性能，每次使用体积为 8.0 μL 的去离子水作为测试液体，记录测试液滴与样品从接触到稳定的全过程。每个测试样品取 5 个不同区域作为测试点，取平均值作为最终测试结果。通过非球面测量仪（Taylor Hobson，PGI 3D，英国）测量样品表面粗糙度，评定长度选用值为 12.5 mm。同时通过激光共聚焦显微镜（Olympus，OLS4000，日本）观察样品表面 3D 形貌，观测面积为 256 $\mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$ 。

采用电化学工作站（CHI660E，上海辰华，中国）进行动电位极化曲线测试。采用标准的三电极系统于室温环境测试：待测样品及铂片分别为工作电极和对电极，饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，暴露面积为 1 cm^2 。将样品浸入到腐蚀介质（3.5% NaCl 溶液）中，开路状态下放置 10 min 后，开始极化曲线测试，扫描速率为 0.01 V/s。采用线性耐磨实验测量样品的机械稳定性能，如图 1 所示。首先在 2 cm×3 cm 的超疏水样品表面施加 4.5 kPa 的压力，并将样品以恒定的速度在 800 CW 砂纸上滑动一定的距离，每滑动 10 cm 距离测量一次接触角（CA）和滚动角（SA）。为了评价超疏水铝在高盐溶液中的稳定性，模拟海水组成，将其浸泡在 3.5% NaCl 溶液中^[33,35-36]。每浸泡 24 h 取出样品烘干，分析超疏水铝表面接触角随着浸

泡时间的变化，探讨其化学稳定性^[37-38]。

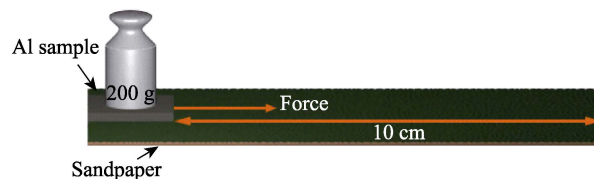


图 1 线性耐磨实验示意

Fig.1 Schematic of linear wear resistant test

2 结果与分析

2.1 不同刻蚀条件下铝片表面浸润性

固定 HCl 浓度和 TSA 浓度分别为 5.5 mol/L 和 0.3 mol/L，制成混合刻蚀液，室温下将铝片放入其中，依次刻蚀 5.0~9.0 min。再使用硬脂酸进行涂覆，测试不同刻蚀时间下铝表面的润湿性能。如图 2a 所示，随着刻蚀时间的增加，铝表面接触角呈现先增大后减小的趋势。当刻蚀时间分别为 7.0 min 和 8.0 min 时，接触角均超过 160°。其中，刻蚀 8.0 min 时，接触角达到了最大值 164.8°。因此，选取刻蚀时间 8.0 min 作为超疏水表面的最佳刻蚀时间。

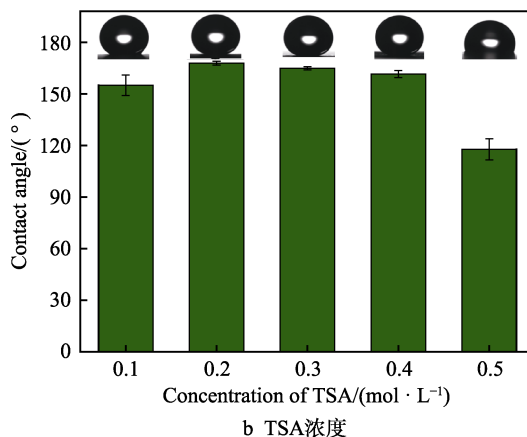
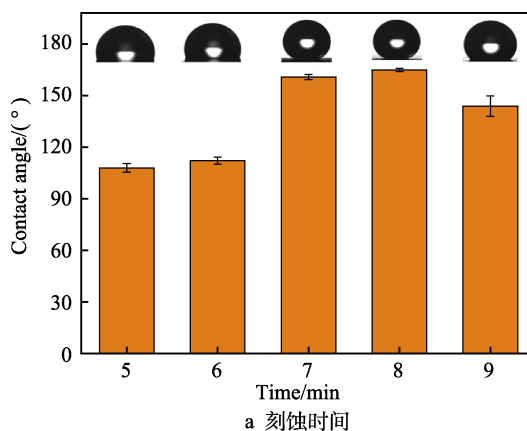


图 2 不同刻蚀条件对超疏水表面润湿性能的影响
Fig.2 Effects of different etching conditions on wettability of superhydrophobic surface: a) etching time, b) TSA concentration

固定刻蚀时间为 8.0 min 和 HCl 浓度为 5.5 mol/L, 设计 5 组不同 TSA 浓度的混合刻蚀液, 经过硬脂酸修饰后, 测试其接触角的大小, 结果如图 2b 所示。当 TSA 的浓度不断增大时, 接触角先增大再减小。当 TSA 的浓度由 0.1 mol/L 增大到 0.4 mol/L 时, 接触角均大于 150° , 表现出超疏水特性。其中, 当 TSA 浓度为 0.2 mol/L 时, 接触角最大为 167.9° 。TSA 浓度继续增加至 0.5 mol/L 时, 接触角明显下降至 117.7° , 不具备超疏水的效果。因此, 选择 TSA 浓度为 0.2 mol/L 与 5.5 mol/L HCl 组成的刻蚀液为最佳刻蚀液。

在 HCl 浓度为 5.5 mol/L, TSA 浓度分别为 0.2 mol/L 和 0.5 mol/L 的刻蚀液中, 刻蚀时间为 8 min 时, 涂覆硬脂酸后铝表面的激光光学显微照片以及所

对应的 3D 形貌图如图 3 所示。从图 3a、c 中可以看出, 当添加 TSA 的浓度为 0.2 mol/L 时, 铝片表面较为粗糙, 对应的粗糙度 Ra 为 $9.8\ \mu\text{m}$, 接触角高达 167.9° 。当 TSA 浓度为 0.5 mol/L 时, 铝表面较为平整 (见图 3b), 其表面的粗糙度相较于图 3c 而言大幅降低, 粗糙度 Ra 值降至 $5.3\ \mu\text{m}$, 接触角随之下降至 117.7° 。这说明对于超疏水表面而言, 铝片表面粗糙度越大, 接触角越大, 反之则越小。

TSA/HCl 刻蚀铝片过程如图 4 所示。在盐酸与铝的反应过程中, 会迅速生成 AlCl_3 , Al^{3+} 游离在铝表面上, TSA 中的 SO_3^- 通过静电吸引力和范德华引力自发吸附在所产生的 Al^{3+} 周围, 占据了部分 Cl^- 的空间位置。当 TSA 浓度较小时, 不足以阻挡 Cl^- 的刻蚀。随着时间增加, 粗糙结构崩塌, 接触角降低。随着

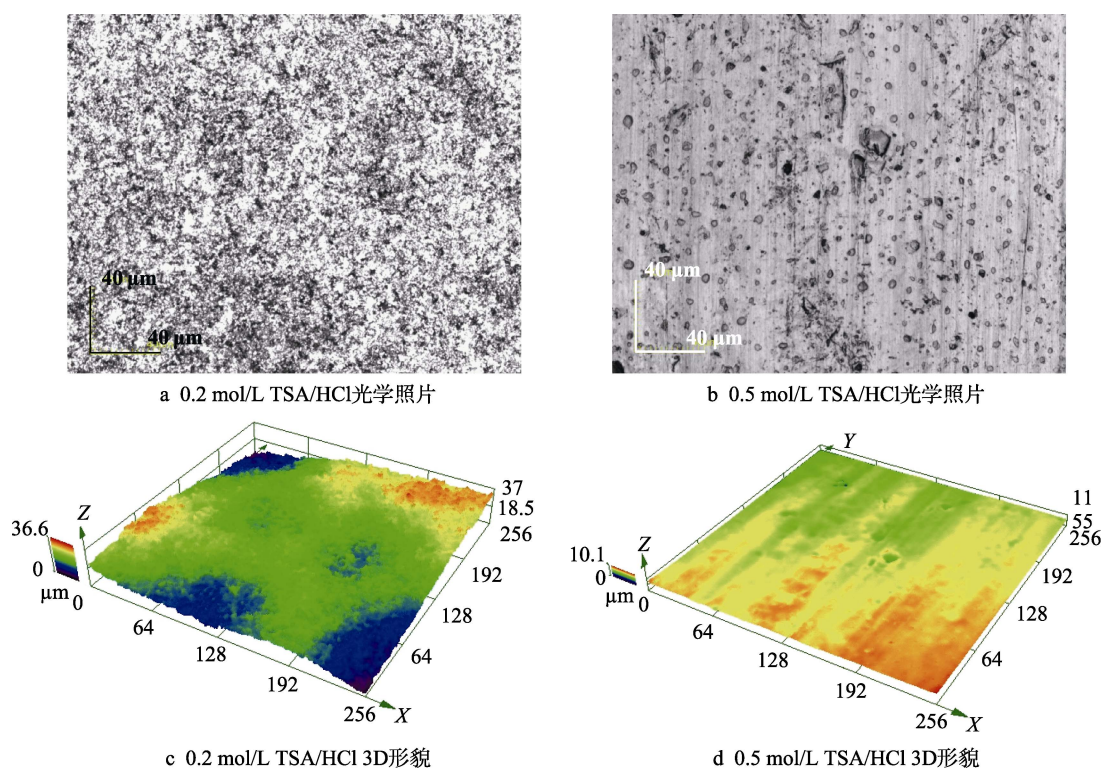
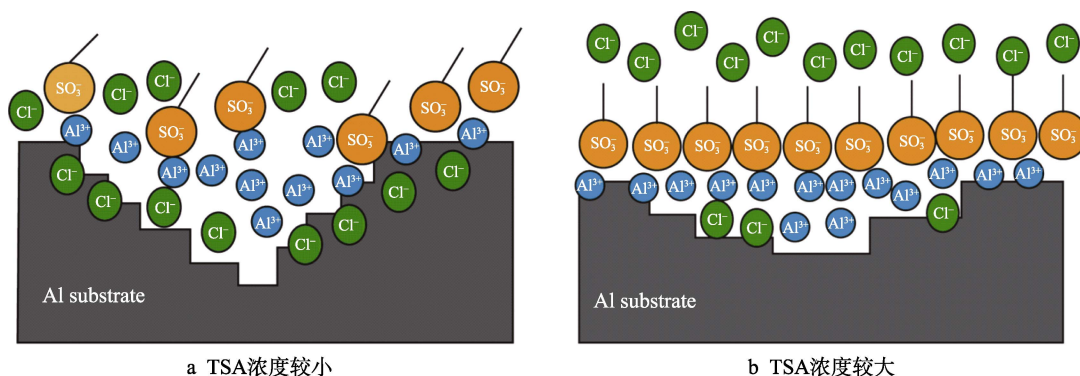


图 3 不同刻蚀条件下铝片表面光学照片及对应的 3D 形貌照片

Fig.3 Optical images of Al surfaces (a,b) under different etching conditions and corresponding 3D morphology (c,d)



a TSA浓度较小

b TSA浓度较大

图 4 化学刻蚀铝片形成微-纳结构过程

Fig.4 Schematic of being micro-nano structure on Al surface by chemical etching:

a) small TSA concentration; b) high TSA concentration

TSA 浓度不断增大,最终在铝表面形成一层完好的吸附膜,阻碍 Al 和 HCl 的进一步反应,减缓了反应速度,避免了局部 Cl^- 刻蚀作用形成非均匀性典型的点蚀形貌^[23]。除此之外, TSA 中以碳、氢为主的亲油基团对吸附状态的建立以及缓蚀效率也起着重要作用^[39]。当 TSA 以亲水基团一端向金属表面产生吸附时,另一端油性基团也会在金属表面排列而发生覆盖,且这些油性基团和 Al 表面的夹角不是固定的。当 TSA 浓度较小时,油性基团在铝表面倾斜排列;浓度较大时,则逐渐垂直排列,能够更强烈地阻碍 Cl^- 向铝表面的传递与接触,因而也起到了减缓刻蚀的作用。故当 TSA 添加量逐渐增大到 0.5 mol/L 时, Cl^- 刻蚀作用变缓,无法在铝表面形成微-纳结构,接触角下降。

超疏水铝表面的水流动态过程照片如图 5 所示。

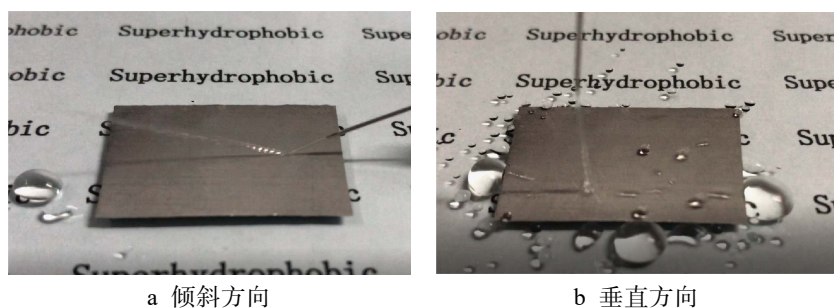


图 5 超疏水铝表面的水流动态行为照片

Fig.5 Photos on dynamic behavior of water flow on superhydrophobic Al: a) tilt direction, b) vertical direction

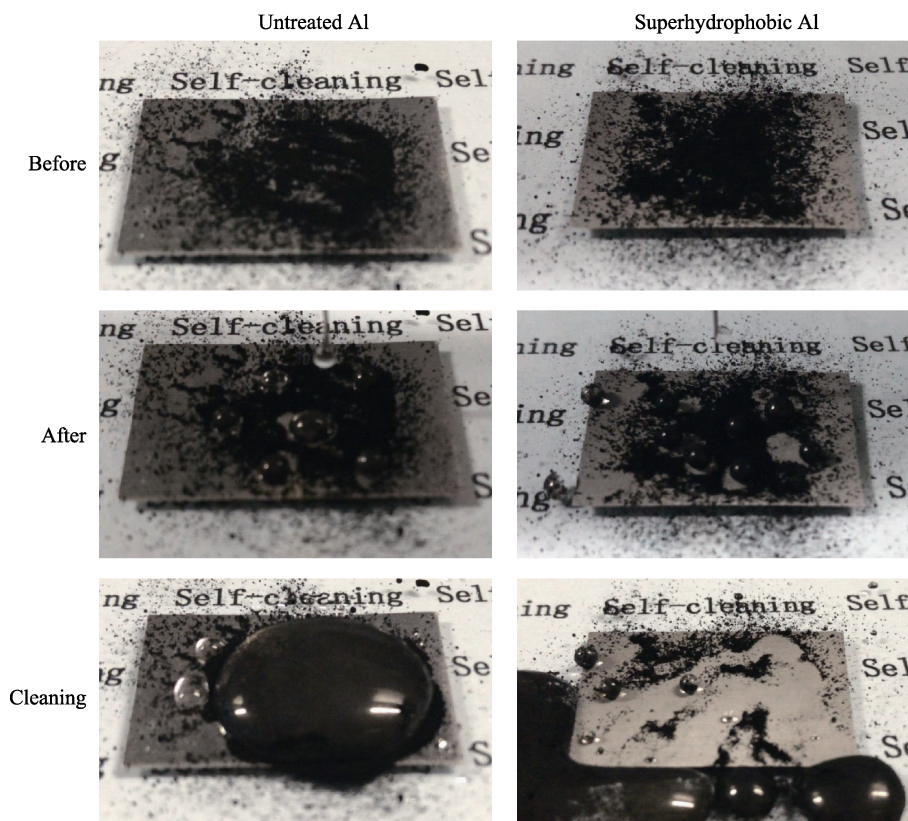


图 6 裸铝和超疏水铝表面的自清洁效果

Fig.6 Self-cleaning process of the untreated Al and superhydrophobic Al surface

图 5a 为将针头靠近超疏水表面并倾斜一定的角度,向其表面喷射去离子水,可以看出,在接触到铝片表面后,去离子水立即被反射到另一个方向上,且未在铝片表面留下任何水迹。这说明超疏水表面与水的粘附力极低,液滴无法在表面停留。图 5b 为将针头垂直靠近超疏水铝表面以一定的高度向下喷射去离子水,液滴在接触到表面的瞬间立即弹开,并滚落离开超疏水表面。这与上述现象一致,充分说明该超疏水表面具有极低的表面能。

2.2 自清洁效果

为了进一步说明超疏水表面的阻水特性,使用碳粉模拟污染物对裸铝和超疏水铝表面的自清洁效果进行了研究。如图 6 所示,首先,将裸铝和超疏水铝水平放置在玻璃板上,并均匀地撒上碳粉。然后将液

滴分别滴在两个被污染的试样表面,此时可以观察到裸铝表面的液滴呈平铺状态,且碳粉粘附在其表面。超疏水铝表面的液滴则呈球形,同时将液滴所处的污染物带走,这是由水滴引起的高毛细作用力以及碳粉与超疏水表面间微弱的粘附力联合作用引起的结果^[40]。因为相比于超疏水表面的微-纳米结构,污染物颗粒尺寸更大,所以这些污染物只能与超疏水表面的顶端接触,其实际接触面积很小,且污染颗粒与超疏水表面的粘附力远小于其与液滴之间的粘附力。因此,当给定一个很小的倾斜角度时,污染物颗粒就会随液滴滚落,从而达到自清洁效果。

2.3 表面形貌及化学成分

裸铝、刻蚀铝及超疏水铝表面的微观形貌及接触角结果如图 7 所示。可以看出,裸铝表面较为平整(见图 7a),其接触角为 91.2° 。经过 TSA/HCl 刻蚀后的铝表面出现了大量的微凸结构(见图 7b),粗糙度明显增加。在高倍电镜下观察到这些微凸起是由大量交错排列的微-纳米级阶梯状纹理结构所组成,并分布在整个铝表面,且存在许多因阶梯结构相互交错排列后留下的微-纳米级空隙。此时接触角为 2.4° ,为超亲水状态。Wenzel 理论可以解释这一现象:对于亲水的铝基表面,表观接触角随着固体表面粗糙度的增加而降低,更加亲水^[41]。超疏水铝与刻蚀铝表面结构并无明显变化,说明只有少量的硬脂酸涂覆在铝表面。根据热力学分析可得,相较于空气,疏水材料仍然具有较高的表面能,在微-纳米二元结构作用下,空气极易被捕获在结构表面,形成最小界面能的稳定状态^[42],此时的铝表面是由粗糙结构的固体表面和空气层组成的复合表面。测得其接触角为 167.9° ,滚动角为 6.3° ,液滴几乎悬停在固体表面。结合超疏水铝表面的粘附性能测试结果以及粗糙度结果,可说明所制备的超疏水铝表面与水接触时符合 Cassie-Baxter 模型。由该模型方程(式 1)计算液滴与超疏水铝表面的接触面积^[32]。

$$\cos \theta^* = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (1)$$

式中: θ^* 为超疏水表面的表观接触角; f_1 、 f_2 为固体表面和空气所占的单位表观面积分数,且 $f_1 + f_2 = 1$; θ_1 和 θ_2 分别为液滴在固体表面和空气中的本征接触角。因为空气对水的接触角为 180° ,所以该方程可简化为:

$$\cos \theta^* = -1 + (\cos \theta_1 + 1) \cdot f_1 \quad (2)$$

式中: θ_1 为纯铝表面涂覆硬脂酸后的角度,即硬脂酸的本征接触角为 105° 。根据超疏水铝表面的接触角,可计算出其固体表面占复合界面的面积分数约为 3.0%,即空气占比高达 97%。这说明当液滴静置在超疏水铝表面时,只有 3.0% 的铝表面与液滴接触,而约 97% 的面积则与空气接触。

化学刻蚀铝和超疏水铝的 EDS 和 ATR-FTIR 图

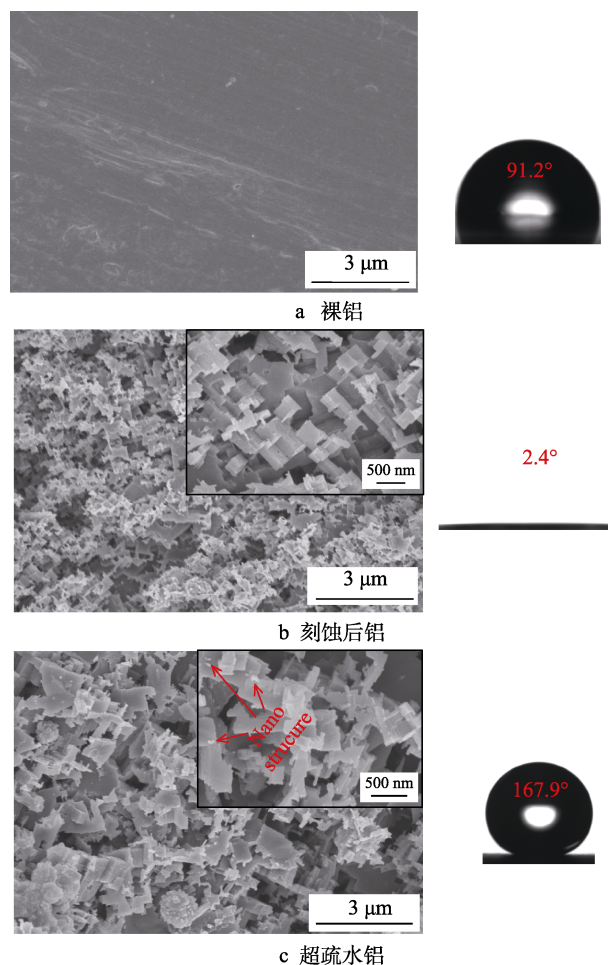


图 7 FESEM 照片和接触角照片

Fig.7 Images of FESEM and contact angle: a) untreated Al, b) etched Al, c) superhydrophobic Al

如图 8 所示。从图 8a 中可以看出,刻蚀后的铝表面由 O、Al、C 三种元素组成,其中 C、O 元素均来源于刻蚀液中有有机酸 TSA,但含量相对较少。经硬脂酸修饰后,C、O 元素的比例明显增加(见图 8b),红外谱图进一步证明硬脂酸成功涂覆在铝表面上。由纯硬脂酸与超疏水表面的全反射红外光谱图(图 8c)可得,纯硬脂酸在 1458 cm^{-1} 出现了甲基的非对称弯曲振动峰, 1695 cm^{-1} 处出现了羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 2847 cm^{-1} 和 2912 cm^{-1} 处分别出现了甲基和亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,这些都是硬脂酸的特征峰^[43-45]。对比纯硬脂酸红外光谱发现,超疏水表面谱图包括了硬脂酸所有的特征峰。因此经过硬脂酸涂覆后,甲基和亚甲基均已成功嫁接到试样的表面。由于 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 均属于疏水性官能团,对于降低试样的表面自由能,实现超疏水表面具有重要的作用。

2.4 耐腐蚀性能

裸铝与超疏水铝在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 9 所示。腐蚀电位越大,腐蚀电流密度越小,极化电阻值越大,对应涂层的耐腐蚀性能越好^[46]。从表 1 和图 9 中可以看出,裸铝的腐蚀电位为 $E_{\text{corr}} =$

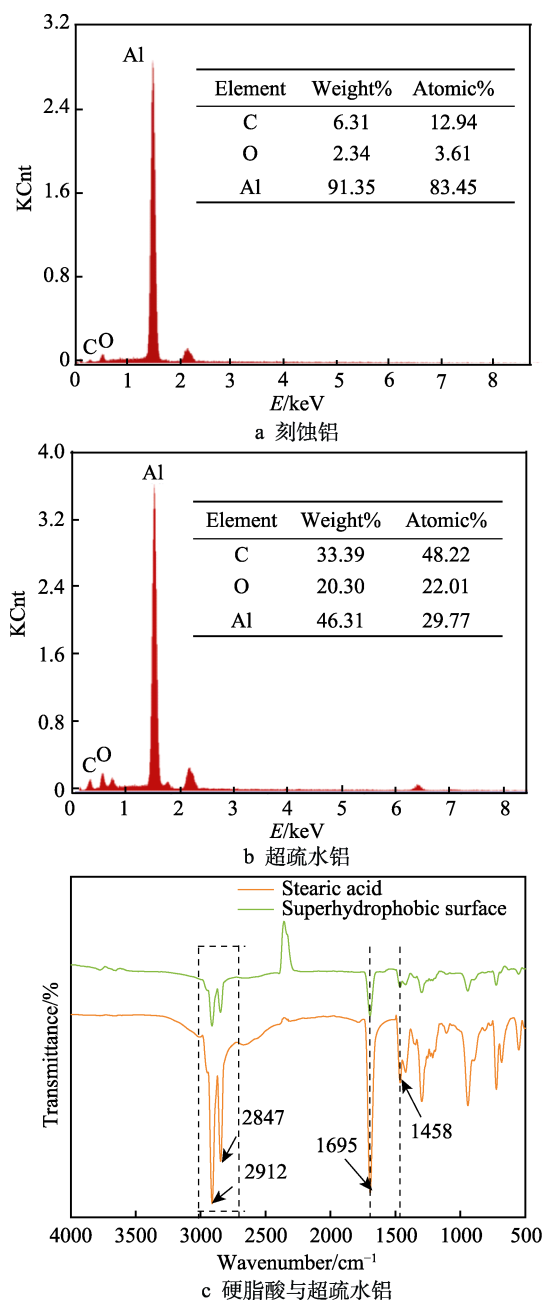


图8 EDS图谱和红外光谱图
Fig.8 EDS spectra and ATR-FTIR spectra: a) etched Al, b) superhydrophobic Al, c) stearic acid and superhydrophobic Al

-0.851 V, 腐蚀电流密度为 $J_{\text{corr}}=1.059 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。超疏水铝的腐蚀电位变为 $E_{\text{corr}}=-0.109 \text{ V}$, 相较于裸铝的腐蚀电位正向移动了 742 mV, 腐蚀电流密度为 $J_{\text{corr}}=5.483 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 比裸铝下降了 1 个数量级。通过上述 Cassie-Baxter 方程计算得出 f_1 约为 3%, 同样说明截获在粗糙表面间隙中的空气层能够有效地抑制腐蚀性溶液与粗糙表面的接触, 从而有效地起到了防腐作用^[47]。此外, 与其他报道的防腐超疏水铝及其合金表面进行了比较。FENG L.^[48]在铝合金上制备的超疏水表面 ($5.01 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) 与裸铝 ($7.26 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) 相比, 腐蚀电流密度下降了 1 个数量级。

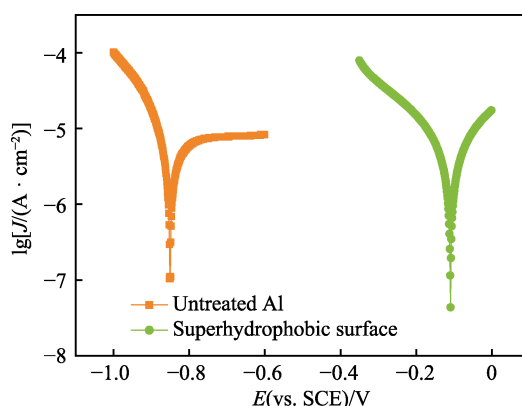


图9 裸铝和超疏水铝在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic curves of untreated Al and superhydrophobic Al in 3.5 wt% NaCl solution

表1 裸铝及超疏水铝的动电位极化曲线参数

Tab.1 Electrochemical curve parameters of potentiodynamic polarization curves for untreated Al and superhydrophobic Al

Sample	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V
Untreated Al	1.059×10^{-5}	-0.851
Superhydrophobic Al	5.483×10^{-6}	-0.109

Saleema 等^[49]通过一步法制得超疏水铝合金表面, 但亲水表面和超疏水表面的腐蚀电流密度和极化电阻均未显示出显著差异, 这表明耐腐蚀性没有实质性改善。Forooshani^[50]采用喷丸、化学刻蚀两步法构筑微-纳表面, 涂覆硬脂酸后得到超疏水铝表面, 其腐蚀电流密度最优达到 $1.85 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 但是腐蚀电位 (-0.692 V) 仅正向移动了 74.44 mV。结果显示, 所制备的超疏水铝较先前报道的超疏水铝及其合金具有更好的耐腐蚀性。

2.5 机械稳定性

目前, 超疏水表面的机械稳定性差仍是超疏水涂层在实际应用中面临的挑战之一。本文采用线性耐磨实验考察超疏水铝的机械稳定性能。经过线性耐磨实验后, 超疏水铝接触角与滚动角的变化如图 10 所示。可以看出, 经过 70 cm 的磨损实验后, 超疏水表面接触角仍高达 155.9° , 下降率仅为 7%。这说明此时超疏水表面仍然具有良好的机械稳定性能, 这可能归因于独特的“阶梯状”微-纳二元结构。一些报道^[51-52]曾指出, 微米结构在磨损过程中有可能被破坏, 而纳米结构却有可能避免磨损。因此, 超疏水表面仍然保持着非浸润状态。而经过 90 cm 磨损后, 接触角下降至 147.3° , 滚动角增加至 21.3° 。这可能是由于超疏水铝表面的硬脂酸脱离基底, 粗糙结构开始弱化的结果。随着磨损距离不断增加至 120 cm 时, 接触角下降至 141.7° , 滚动角上升至 44.0° 。继续磨损至 130 cm 后, 该铝表面接触角不断下降至 134.8° , 且液滴在表

面的接触状态已从 Cassie-Baxter 状态过渡到 Wenzel 状态, 呈现出高粘附性, 无法滚落, 故滚动角无法测出。经过 150 cm 磨损后, 铝片表面接触角降至 128.0°, 超疏水表面转变为疏水表面。磨损长度为 90 cm 时, 铝片表面微观结构如图 10b 所示, 此时表面上层“阶

梯状”结构遭到了破坏, 但是处于凹谷的纳米级结构却受到了很好的保护(红框处)。尽管如此, 铝表面液滴仍然呈现出饱满的球形状态(图 10a 插图), 具有良好的疏水性。与已有报道比较(见表 2)^[24,33-34], 该超疏水铝具有更优异的机械稳定性。

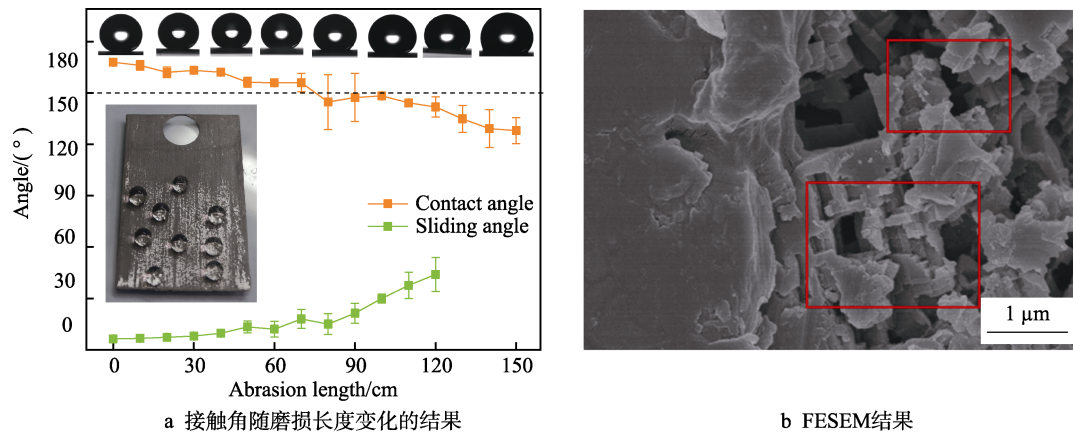


图 10 磨损实验后铝表面浸润性与微观形貌结果 (a 中插图为经过 90 cm 磨损实验后液滴在铝表面停留状态的照片)
Fig.10 Superhydrophobic surface wettability and micromorphology image after abrasion resistance test:
a) the wettability as functions of the abrasion length (the illustration is the picture of droplets on the Al surface after 90 cm abrasion length); b) result of FESEM

表 2 不同金属基材上超疏水-疏水结构的机械磨损的对比

Tab.2 Comparison of mechanical abrasion for superhydrophobic-hydrophobic structure on different metal substrate

Material & fabrication method	Test pressure/kPa	Sandpaper (SiC/mesh)	Test load/g	Abrasion length/cm	CA/(°)	SA/(°)	Ref
Chemical etching with TSA/HCl on Al substrate	4.5	800	200	70	155.9	18.0	This work
Electrodeposited structure on Al substrate	2.67	240	40	40	~150.0	—	[34]
Chemical etching with H ₂ SO ₄ and H ₂ O ₂ on steel substrate	—	1000	100	60	~151.0	~10.0	[24]
Electrodeposited structure on AZ91D magnesium alloy	1.2	800	—	70	~150.0	52.7	[33]
Electrodeposited structure on AZ31 magnesium alloy	1.5	800	—	90	~150.0	32.0	[53]
Chemical etching with HCl and HNO ₃ on copper	—	—	20	240	110±8	—	[54]
Combination of HCl/H ₂ O ₂ etching and electrophoretic deposition on Al substrate	8.0	400	500	60	~154.0	25.0	[29]
Combination of H ₂ O ₂ /(HCl and HNO ₃) etching on steel substrate	16.0	400	500	110	152.0	8.0	[28]

2.6 化学稳定性

如图 11 所示, 采用 3.5% NaCl 模拟海水环境测试超疏水铝的化学稳定性。由测试结果可知, 随着浸泡时间的增加, 超疏水铝表面接触角逐渐减小, 滚动角逐渐增大。当浸泡时间增至 6 天时, 接触角仍保持在较高值 160.9°, 滚动角为 13.2°, 下降幅度不大, 此时铝表面从低粘附超疏水表面转变成粘附性超疏水表面。继续增加浸泡时间发现, 接触角大幅度降低至 154.5°, 滚动角上升至 22.3°。当浸泡时间为 20 天时, 接触角降至 153.3°, 滚动角增至 30.3°。这归因于超疏水表面形成的“空气层”阻碍了盐溶液与铝表面之间的接触。然而, 外力作用下(如水下), 接触层很容易从 Cassie 状态转变到 Wenzel 状态^[41]。因此, 随着浸泡时间增加, “空气层”逐渐减少, 滚动角明

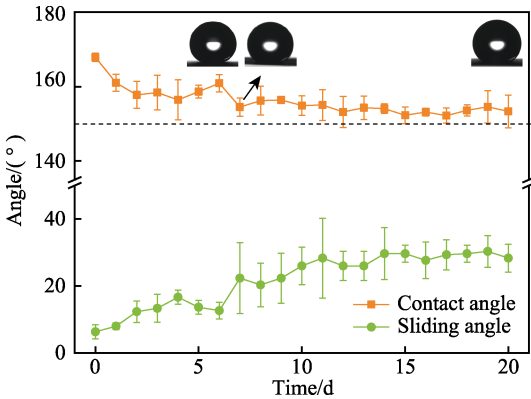


图 11 超疏水铝在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间表面的润湿性

Fig.11 Results of surface wettability of superhydrophobic aluminum immersed in 3.5% NaCl solution for different immersion time

显上升,接触角有所降低,但仍然维持着粘附超疏水特性。即使超疏水铝在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 20 天,仍然能够抵挡 Cl^- 的侵蚀,有效地阻挡了铝片发生腐蚀,与已有报道比较^[24],该超疏水铝具有更优异的化学稳定性。

3 结论

1) 采用 TSA/HCl 混合酸作为刻蚀液制备了出“阶梯状”微-纳米复合结构表面,经环保无毒的硬脂酸修饰后,成功制备出超疏水铝基表面。通过碳粉模拟污染物实验表明,所制备的超疏水铝表面表现出优异的低粘附性能以及自清洁性能。

2) 腐蚀测试结果表明,具有微-纳米结构的超疏水膜有效地阻挡了腐蚀介质与基体的接触,表现出优异的耐腐蚀性能。经过 70 cm 线性耐磨实验后,该表面接触角仍处于超疏水水平;经过 90 cm 磨损实验后,在磨损最严重的区域,液滴仍然呈球形。所制备的铝基超疏水表面具有良好的机械稳定性,因此该表面在轻微的摩擦环境中具有潜在的应用前景。此外,该超疏水铝在高盐环境下浸泡 20 天后仍具有粘附超疏水性,表现出优异的化学稳定性。总之,通过简单的化学刻蚀和涂覆硬脂酸后改善了铝表面的润湿性,利用其优异的自清洁、防腐性能有望在输电电缆和船体部件中得到应用。

参考文献:

- [1] 汪骥,陈昌毅,李瑞,等. 纳米复合电沉积制备钢基超疏水表面工艺探究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016, 37(5):660-665.
WANG J, CHEN C, LI R, et al. Preparation of a superhydrophobic surface on steel substrate by nanocomposite electrodeposition[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2016, 37(5): 660-665.
- [2] WANG H, LEUNG D, LEUNG M, et al. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2009, 13(4): 845-853.
- [3] 钱鸿昌,李海扬,张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 15-24.
QIAN Hong-chang, LI Hai-yang, ZHANG Da-wei. Research progress of superhydrophobic surface technologies in the field of corrosion protection[J]. Surface technology, 2015, 44(3): 15-24.
- [4] CUI Z, YIN L, WANG Q, et al. A facile dip-coating process for preparing highly durable superhydrophobic surface with multi-scale structures on paint films[J]. Journal of colloid and interface science, 2009, 337(2): 531-537.
- [5] KIM J Y, KIM E K, KIM S S. Micro-nano hierarchical superhydrophobic electrospray-synthesized silica layers[J].

- Journal of colloid and interface science, 2013, 392: 376-381.
- [6] 陈晓彤,王鹏,张盾. 仿生超疏水表面在海洋腐蚀防护中的应用[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 1-7.
CHEN Xiao-tong, WANG Peng, ZHANG Dun. Applications of bioinspired super-hydrophobic surfaces on marine corrosion and protection[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 1-7.
- [7] SINGH A V, RAHMAN A, KUMAR N V G S, et al. Bio-inspired approaches to design smart fabrics[J]. Materials & design, 2012, 36: 829-839.
- [8] WANG Z, LI Q, SHE Z, et al. Low-cost and large-scale fabrication method for an environmentally-friendly superhydrophobic coating on magnesium alloy[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(9): 4097-4105.
- [9] KUMAR D, WU X H, FU Q, et al. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications[J]. Materials & design, 2015, 86: 855-862.
- [10] HUANG J Y, LI S H, GE M Z, et al. Robust superhydrophobic TiO_2 @fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation[J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3(6): 2825-2832.
- [11] FU Q, WU X H, KUMAR D, et al. Development of sol-gel icephobic coatings: effect of surface roughness and surface energy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 23(6): 20685-20692.
- [12] ZHENG S, LI C, FU Q, et al. Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on aluminum alloys with excellent corrosion resistance[J]. Surface and coatings technology, 2015, 276: 341-348.
- [13] JEONG C Y, CHOI C H. Single-step direct fabrication of pillar-on-pore hybrid nanostructures in anodizing aluminum for superior superhydrophobic efficiency[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 4(2): 842-848.
- [14] GU C, TU J. One-step fabrication of nanostructured Ni film with lotus effect from deep eutectic solvent[J]. Langmuir, 2011, 27(16): 10132-10140.
- [15] HOZUMI A, CHENG D F, YAGIHASHI M. Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis[J]. Journal of colloid and interface science, 2011, 353(2): 582-587.
- [16] WANG H, DAI D, WU X D. Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum[J]. Applied surface science, 2008, 254(17): 5599-5601.
- [17] LIU W, SUN L, LUO Y, et al. Facile transition from hydrophilicity to superhydrophilicity and superhydrophobicity on aluminum alloy surface by simple acid etching and polymer coating[J]. Applied surface science, 2013, 280: 193-200.
- [18] CHOI H J, SHIN J H, CHOO S, et al. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic Al surfaces by chemical etching and surface fluorination[J]. Thin solid films, 2015, 585(1): 76-80.
- [19] QI Y, CUI Z, LIANG B, et al. A fast method to fabricate

- superhydrophobic surfaces on zinc substrate with ion assisted chemical etching[J]. *Applied surface science*, 2014, 305: 716-724.
- [20] QIAN B, SHEN Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2005, 21(20): 9007-9009.
- [21] CAO M W, SONG X Y, ZHAI J, et al. Fabrication of highly antireflective silicon surfaces with superhydrophobicity[J]. *Journal of physical chemistry B*, 2006, 110(26): 13072-13075.
- [22] 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, 30(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, 30(7): 1371-1374.
- [23] LIAO R, ZUO Z, GUO C, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property[J]. *Applied surface science*, 2014, 317: 701-709.
- [24] GAO X, GUO Z. Mechanical stability, corrosion resistance of superhydrophobic steel and repairable durability of its slippery surface[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2018, 512: 239-248.
- [25] ASTHANA A, MAITRA T, ROBERT B, et al. Multifunctional superhydrophobic polymer/carbon nanocomposites: Graphene, carbon nanotubes, or carbon black[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(11): 8859-8867.
- [26] LAU C, BUTENHOFF J L, ROGERS J M. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives[J]. *Toxicology and applied pharmacology*, 2004, 198(2): 231-241.
- [27] XIAO S, HAO X, YANG Y, et al. Feasible fabrication of a wear-resistant hydrophobic surface[J]. *Applied surface science*, 2019, 463: 923-930.
- [28] WANG N, XIONG D, DENG Y, et al. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(11): 6260-6272.
- [29] WEI Z, JIANG D, CHEN J, et al. Combination of chemical etching and electrophoretic deposition for the fabrication of multi-scale superhydrophobic Al films[J]. *Materials letters*, 2017, 196: 115-118.
- [30] TANG M K, HUANG X J, GUO Z, et al. Fabrication of robust and stable superhydrophobic surface by a convenient, low-cost and efficient laser marking approach[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2015, 484: 449-456.
- [31] WANG G, LIU S, WEI S, et al. Robust superhydrophobic surface on Al substrate with durability, corrosion resistance and ice-phobicity[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 20933-20943.
- [32] GROTEN J, RUHE, JURGEN. Surfaces with combined microscale and nanoscale structures: A route to mechanically stable superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2013, 29(11): 3765-3772.
- [33] SHE Z, LI Q, WANG Z, et al. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability[J]. *Chemical engineering journal*, 2013, 228: 415-424.
- [34] ZHANG D G, LIA L H, WU Y L, et al. One-step method for fabrication of bioinspired hierarchical superhydrophobic surface with robust stability[J]. *Applied surface science*, 2019, 473: 493-499.
- [35] PARDO A, MERINO M C, COY A E, et al. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(3): 834.
- [36] ZHANG F, CHEN S, DONG L, et al. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(7): 2587-2591.
- [37] ISIMJAN T T, WANG T, ROHANI S. A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface[J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 210(6): 182-187.
- [38] NING T, XU W, LU S. Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates and their application as effective corrosion barriers[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(11): 4801-4806.
- [39] 王凤平, 康万利, 敬和民, 等. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- WANG Feng-ping, KANG Wan-li, JING He-min, et al. *Corrosion electrochemical principle, method and application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [40] SU F, YAO K. Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(11): 8762-8770.
- [41] WENZE R N. Surface roughness and contact angle[J]. *The journal of physical chemistry*, 1949, 53(9): 1466-1467.
- [42] WHYMAN G, BORMASHENKO E. How to make the cassie wetting state stable[J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8171-8176.
- [43] 孙小东, 刘刚, 李龙阳, 等. 热喷涂锌铝合金超疏水涂层的制备及性能[J]. *材料研究学报*, 2015, 29(7): 523-528.
- SUN Xiao-dong, LIU Gang, LI Long-yang, et al. Preparation and properties of superhydrophobized sprayed Zn-Al coating[J]. *Chinese journal of materials research*, 2015, 29(7): 523-528.
- [44] NG W F, WONG M H, CHENG F T. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 204(11): 1823-1830.
- [45] XIAO X, XIE W, YE Z. Preparation of corrosion-resisting superhydrophobic surface on aluminium substrate[J]. *Surface engineering*, 2019, 35(5): 411-417.

- Science of advanced materials, 2014, 6(4): 751-759.
- [52] ROUHANI M, HONG F C N, JENG Y R. In-situ thermal stability analysis of amorphous carbon films with different sp^3 content[J]. Carbon, 2018, 130: 401-409.
- [53] MANGOLINI F, ROSE F, HILBERT J, et al. Thermally induced evolution of hydrogenated amorphous carbon[J]. Applied physics letters, 2013, 103(16): 161605.
- [54] WANG Y, XU J, ZHANG J, et al. Tribochemical reactions and graphitization of diamond-like carbon against alumina give volcano-type temperature dependence of friction coefficients: A tight-binding quantum chemical molecular dynamics simulation[J]. Carbon, 2018, 133: 350-357.
- [55] CUI L, LU Z, WANG L. Toward low friction in high vacuum for hydrogenated diamondlike carbon by tailoring sliding interface[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 13(5): 5889-5893.
- [56] DENG X, KOUSAKA H, TOKOROYAMA T, et al. Thermal stability and high-temperature tribological properties of a-C:H and Si-DLC deposited by microwave sheath voltage combination plasma[J]. Tribology online, 2013, 8(4): 257-264.
- [57] DICKRELL P L, ARGIBAY N, ERYILMAZ O L, et al. Temperature and water vapor pressure effects on the friction coefficient of hydrogenated diamondlike carbon films[J]. Journal of tribology, 2009, 131(3): 032102.
- [58] CUI L, ZHOU H, ZHANG K, et al. Bias voltage dependence of superlubricity lifetime of hydrogenated amorphous carbon films in high vacuum[J]. Tribology international, 2018, 117: 107-111.
- [59] ADELHELM C, BALDEN M, RINKE M, et al. Influence of doping (Ti,V,Zr,W) and annealing on the sp^2 carbon structure of amorphous carbon films[J]. Journal of applied physics, 2009, 105: 033522.
- [60] NEUVILLE S, MATTHEWS A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications[J]. Thin solid films, 2007, 515(17): 6619-6653.
- [61] LI X J, HE L L, LI Y S, et al. Direct coating adherent diamond films on Fe-based alloy substrate: the roles of Al, Cr in enhancing interfacial adhesion and promoting diamond growth[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 15(5): 7370-7378.
- [62] CHAMPI A, LACERDA R G, VIANA G A, et al. Thermal expansion dependence on the sp^2 concentration of amorphous carbon and carbon nitride[J]. Journal of non-crystalline solids, 2004, 338: 499-502.
- [63] 王如转, 罗春希, 李定玉, 等. 可计及温度与层状结构影响的超高温陶瓷基复合材料涂层残余热应力理论表征模型[J]. 表面技术, 2019,48(1): 43-48.
- WANG Ru-zhuan, LUO Chun-xi, LI Ding-yu, et al. Theoretical characterization model for the residual thermal stress in ultra-high temperature ceramic matrix composite coatings under effects of temperature and laminated structures[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 43-48.

(上接第 149 页)

- [46] XU W, SONG J, SUN J, et al. Rapid fabrication of large-Area, corrosion-resistant superhydrophobic Mg alloy surfaces[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(11): 4404-4414.
- [47] LIU Q, CHEN D X, KANG Z X. One-step electrodeposition process to fabricate corrosion resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(3): 1859-1867.
- [48] FENG L, ZHANG H, WANG H, et al. Superhydrophobic aluminum alloy surface: fabrication, structure, and corrosion superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance[J]. Colloids surf, 2014, 441: 319-325.
- [49] SALEEMA N, SARKAR D K, GALLANT D, et al. Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkylsilane in a base medium[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(12): 4775-4781.
- [50] FOROOSHANI H M, ALIOFKHAZRAELI M, ROUH-AGHDAM A S. Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 72: 220-235.
- [51] JUNG Y C, BHUSHAN B. Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag[J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 4155.
- [52] ZIMMERMANN J, REIFLER F A, FORTUNATO G, et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles[J]. Advanced functional materials, 2008, 18(22): 3662-3669.
- [53] LI W, KANG Z. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability[J]. Surface and coatings technology, 2014, 253: 205-213.
- [54] VARSHNEY P, MOHAPRTOA S S. Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique[J]. Tribology international, 2018, 123: 17-25.