

等离子喷涂制备超疏水镀层的研究

魏要丽, 杨亮

(海南大学材料与化工学院, 海南海口 570228)

摘要:研究了在金属基体上制备超疏水镀层的方法, 利用等离子喷涂仪在铁基体上喷涂氧化铝, 通过改变镀层厚度来控制基底表面粗糙度, 并将样品在熔融的十四酸中浸泡, 对表面进行低表面能物质的修饰。利用扫描电子显微镜和接触角测定仪对表面进行表征, 最后得到接触角为 140° 的疏水性表面。将疏水镀层放在紫外灯下照射, 测试了镀层的稳定性, 为制备新型的超疏水金属材料提供了实践依据。

关键词: 等离子喷涂; 超疏水镀层; 接触角

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0067-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.015

Preparation of super hydrophobic coating by plasma spraying

WEI Yao-li, YANG Liang

(Materials and Chemical Institute, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The aluminum oxide coating is prepared on iron substrate by using plasma spraying equipment, which is then immersed in the molten myristic acid and underwent surface modification with low energy material. The surface roughness is controlled by changing the coating thickness. Scanning electron microscopy and contact angle meter are used to characterize the obtained surface. The hydrophobic surface with contact angle of 140 degree is finally obtained. The surface stability is also conducted by being exposed under ultraviolet light. It provides the practice basis for the preparation of a new type of super hydrophobic metal materials.

Key words: plasma spraying; super hydrophobic coating; contact angle

金属超疏水表面因在表面自清洁^[1~4]、抗腐蚀、减阻及防结冰^[5~9]等领域表现出极大的应用价值而引起了人们的广泛关注, 因此研究金属基体超疏水镀层的制备方法极为重要。金属表面由亲水转向疏水可通过以下两条途径来实现: ①在金属表面构筑规则微-纳米结构, 使其表面由亲水转向疏水, 但需要使用激光精细加工、纳米模板等技术, 工艺复杂, 成本较高, 不适合大面积推广; ②在微-纳阶层结构的基础上, 修饰低表面能物质, 从而使金属表面实现超疏水, 但低表面能的氟化膜往往稳定性差, 寿命短, 可观赏性低, 一旦遭到破坏, 表面便失去了超疏水性^[10~13]。在超疏水镀层的制备中, 笔者利用等离子喷涂仪在铁基体上喷涂氧化铝, 构建具有特殊微观几何形状的粗糙结构, 通过改变镀层厚度来控制基底表面的粗糙度, 并将样品在熔融的十四酸中浸泡, 对表面进行低表面能物质的修饰, 利用扫描电子显微镜和接触角测定仪对表面进行表征, 最后得到接触角为 140° 的疏水性表面。将该疏水镀层放在紫外灯下照射, 测试了镀层的稳定性。

1 超疏水氧化铝镀层的制备

1.1 实验试剂和仪器

实验所用的主要试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂

试剂	纯度	产地
无水乙醇	分析纯	广东光华科技股份有限公司
十四酸	化学纯	上海凌峰化学试剂有限公司
甲酰胺	化学纯	
乙二醇	化学纯	
铁片	235 号钢	
氧化铝	高纯	

实验仪器: Sulzer Metco 等离子喷涂设备 Sulzer Metco 9MC 等离子体控制单元; Sulzer Metco 9MB 等离子枪; ABB 机械手; DT-156 涂镀层测厚仪 (深圳华盛昌机械实业有限公司生产); JTG01 数字照度计 (北京世纪建通科技发展有限公司生产); JY-82 接触角测量仪 (北京哈科实验仪器厂生产); DK-7730 型数控电火花线切割机床; 箱式喷砂机 (徐州创明喷砂机厂生产); HH-S24 电热恒温水浴锅; Canon 600D 型单透镜反光照相机; MDS 金相显微镜。

1.2 基体预处理

将铁片用线切割机分割为 10 mm × 10 mm × 2 mm 的方形片, 用喷砂机清除掉表面的铁锈等杂物, 再用高压气枪去除表面细沙。

1.3 等离子喷涂仪在铁基体上喷涂氧化铝膜

用等离子喷涂仪在铁基体上喷涂氧化铝膜, 喷

涂参数如表 2 所示。

表 2 等离子喷涂仪喷涂参数

喷枪 距离/cm	喷涂 电压/V	喷涂 角度/°	氩气压力/ kPa	送粉气流 压力/kPa
15	65	90	241.3	310.3

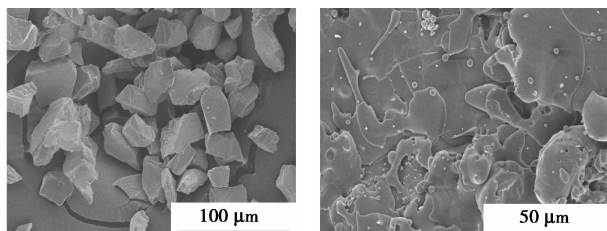
1.4 正十四酸修饰

将样品放入熔融状态的十四酸中浸泡 30 min, 再用热的无水乙醇清洗, 空气中干燥后待测试。

2 超疏水氧化铝表面的表征

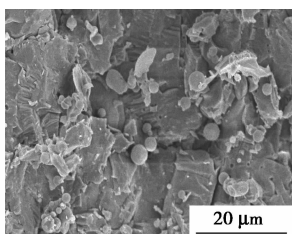
2.1 用扫描电子显微镜分析氧化铝表面形貌结构

氧化铝粉末及氧化铝镀层在扫描电子显微镜下的形貌如图 1 所示。



(a) 氧化铝粉末

(b) 氧化铝镀层正面图



(c) 氧化铝镀层断面图

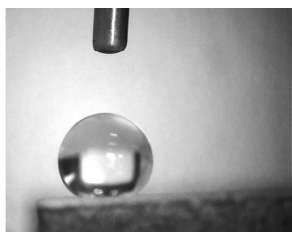
图 1 氧化铝粉末及氧化铝镀层扫描电镜图

2.2 接触角的测定



(a) 水滴在未经十四酸处理的氧化铝镀层的接触角

(b) 水滴在十四酸固体表面接触角



(c) 水滴在制备样品表面的接触角

图 2 接触角的测定

利用接触角测量仪测定接触角, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 水滴在未经十四酸处理的氧化铝镀层的接触角为 61° ; 水滴在十四酸固体表面接触角为 112° ; 水滴在经十四酸处理过的氧化铝镀层的接触角为 140° 。

3 实验测试

将样品置于紫外灯下照射(照度为 348 勒克斯), 通过实验测试了接触角随紫外灯照射时间的变化, 如图 3 所示。

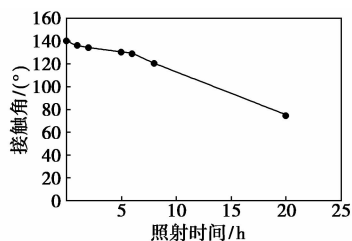
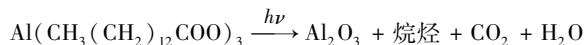


图 3 接触角随紫外灯照射时间的变化

由图 3 可以看出, 所制备的疏水镀层在紫外灯下照射 6 h 内性能较稳定, 但照射 20 h 后, 样品表面的低表面能物质十四酸铝在紫外灯照射下逐渐分解, 疏水性能丧失, 此时其接触角接近未经超疏水处理的氧化铝镀层的接触角。反应方程式如下:



4 结论

(1) 利用扫描电子显微镜观测了氧化铝粉末以及氧化铝镀层的微观形貌。

(2) 利用等离子喷涂法, 通过改变镀层的厚度以及十四酸的温度等实验参数, 成功的在金属基体上制备了接触角为 140° 的疏水镀层。

(3) 通过紫外灯的照射, 实验发现所制备的样品在 6 h 内性能稳定, 随着照射时间的增加, 疏水性能有所下降, 分析了实验所制备的疏水镀层的稳定性。

(4) 实验所用制备方法简单, 技术成熟, 无毒环保, 成本低。

参考文献

- [1] Guo Z G, Liu W M. Progress in biomimicing of super-hydrophobic surface[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(6): 721 - 726.
- [2] Zhang X, Shi F, Niu J, et al. Superhydrophobic surface: From structural control to functional application [J]. Chem, 2008, 18(6): 621 - 633.

28%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;晶粒调整剂:十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,国药化学试剂有限公司生产;十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,天津永大化学试剂开发公司生产;A₁₂、A₁₇,均为实验室自制;硬脂酸锌(ZS),分析纯,国药化学试剂有限公司生产;恒温高精度 SHB-III 型水浴,巩义市英峪仪器厂生产;BS224S 型精密电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;TG-16 型离心机,江苏金坛亿通电子有限公司生产;DZF-O 型真空干燥箱,上海跃进医疗器械厂生产。

1.2 纳米腐植酸的制备

纳米腐植酸制备参考文献[11]。

1.3 纳米腐植酸产率的计算

将风化煤提取的腐植酸沉淀物转移到干燥恒重的中速定量滤纸上,然后移至蒸发皿中,在 85~90℃干燥箱中干燥 2.0 h 后取出,在空气中冷却 3 min,再放入干燥器内冷却至室温后称重,计算腐植酸的质量 G₁;于(300±20)℃下灼烧 1.0 h,取出冷却 5 min 后称重记 G₂,产率计算式为:

$$Y_{\text{Nano-HA}} = (G_1 - G_2) / [G(100 - M_{\text{ad}})] \times 100\% \quad (1)$$

其中,G 为风化煤质量,g;G₁ 为腐植酸质量,g;G₂ 为腐植酸灼烧残渣质量,g;M_{ad} 为风化煤水分,%。

2 结果与分析

2.1 响应面优化设计

根据前期实验结果,在碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸的反应过程中,对以风化煤为原料制备纳米腐植酸产率影响因素中,剪切速率在 2 500~3 000 r/min,反应时间为 3.0 h 范围内

时,转速的变化对反应转化率的影响作用较小。故选择剪切速率为 2 800 r/min,反应时间为 3.0 h,以反应温度、晶粒调整剂质量浓度、固液摩尔比及氨水质量分数 4 个因素为自变量,分别以 x₁、x₂、x₃ 和 x₄ 表示。在制备纳米腐植酸粉体的实验中,以反应产率(Y)作为目标函数,采用 Design Expert 8.0.5b 软件进行响应面设计,研究以上 4 个因素对反应产率的影响,以确定较佳的工艺条件。3 水平 4 因素响应面设计如表 1 所示。

表 1 3 水平 4 因素响应面设计

影响因素 ^①	水平		
	低(-1)	中(0)	高(1)
反应温度 x ₁ /℃	35	45	55
固液摩尔比 x ₂	3:1	7:1	11:1
氨水质量分数 x ₃ /%	4.93	9.87	14.80
晶粒调整剂质量分数 x ₄ /(mg·L ⁻¹)	100	200	300

注:①影响因素中固液比为风化煤与水的摩尔比。

2.2 响应面优化模型建立及方差分析

按照 3 水平 4 因素响应面设计,根据 1.3 节所述纳米腐植酸产率公式进行计算,其计算结果如表 2 所示。

按照 3 水平 4 因素响应面设计,共 29 个实验点,其中 24 组析因点,5 组零点。每组实验做 3 次平行实验,取其平均值,得到 29 组实验数据。按照二次多项式(2),采用统计分析软件“Design Expert”(Version 8.0.5b, Stat-Ease Inc., USA)对实验结果进行回归拟合分析。

$$Y = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^4 \beta_{ki}x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{kii}x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{kij}x_i x_j \quad (2)$$

式中,Y 表示响应值反应转化率,β_{k0}、β_{ki}、β_{kii}和 β_{kij} 为二阶多项式系数,x_i、x_j 表示未编码的独立变量。

(上接第 68 页)

- [3] Gao L C, McCarthy T J, Zhang X. Wetting and superhydrophobicity [J]. Langmuir, 2009, 25(24): 14100 - 14104.
- [4] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in superhydrophobic surface development [J]. Soft Matter, 2008, 4(2): 224 - 240.
- [5] 王国刚,孙诚,陈良水,等.基于分级结构超疏水表面的防冰冻性能初探[A].中国科学技术协会 2008 防灾减灾论坛论文集[C]. 2008.
- [6] Cao L L, Jones A K, Sikka V K, et al. Anti-icing super-hydrophobic coatings [J]. Langmuir, 2009, 25(21): 12444 - 12448.
- [7] Kulinich S A, Farzaneh M. How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2009, 25(16): 8854 - 8856.
- [8] Kulinich S A, Farzaneh M. Ice adhesion on super-hydrophobic sur-

faces [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(18): 8153 - 8157.

- [9] Wang J T, Liu Z L, Gou Y J. Deformation of freezing water droplets on a cold copper surface [J]. Science China, 2006, 49(5): 590 - 600.
- [10] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent studies on superhydrophobic films [J]. Monatsh Chem, 2001, 132(1): 31 - 34.
- [11] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface [J]. Science, 2003, 299(5611): 1377 - 1380.
- [12] Li H, Wang X, Song Y, et al. Discovery of super-amphiphobic properties of aligned carbon nanotube films [J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 1743 - 1746.
- [13] Sun T, Wang G, Liu H, et al. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(49): 14996 - 14997. ■