

电刷镀法制备钢基体超疏水表面的实验研究

徐文骥 赵涌 孙晶 胡克 宋金龙

大连理工大学, 大连, 116024

摘要:采用复合电刷镀技术,在 Q235 钢表面制备了具有超疏水性能的 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 纳米复合镀层,在优选的工艺参数下,获得了接触角为 169.8° 、滚动角为 2.3° 的超疏水表面。研究了刷镀电压和刷镀时间对镀层表面结构和疏水性的影响规律;分析了复合镀层表面和截面的结构形貌特点;研究了电刷移动速度对复合镀层中 $n\text{-SiO}_2$ 含量的影响规律。对镀层的接触角、表面粗糙度和显微硬度进行了表征。结果表明:刷镀电压和刷镀时间是影响复合镀层表面微观结构特征的重要因素;复合镀层表面的微米双重结构对表面的超疏水性起到了关键的作用。

关键词:电刷镀;超疏水;复合镀层; $n\text{-SiO}_2$

中图分类号: TG66

DOI:10.3969/j.issn.1004-132X.2013.01.001

Experimental Study of Super-hydrophobic Surfaces Obtained on Steel Matrix by Brush Plating Technique

Xu Wenji Zhao Yong Sun Jing Hu Ke Song Jinlong

Dalian University of Technology, Dalian, 116024

Abstract: Composite brush plating technique was used to prepare superhydrophobic $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ brush plating composite coating on Q235 steel surface. Under the better process parameters, the water contact angle of the obtained super-hydrophobic surface was approximately 169.8° , and the water tilting angle was approximately 2.3° . This paper gave the influences of plating voltage and plating time on the coating surface structure and hydrophobicity, and gave the effects of the moving velocity of brush on the content of $n\text{-SiO}_2$ of the composite coating. The structure and morphology of the composite coating surface and its section were also studied. The measurements of the contact angle, surface roughness and microhardness of the coating were carried out. Results show that the plating voltage and plating time are two important parameters for the composite coating surface microstructure characteristics. And the binary micro-nano structure on composite coating surface plays an important role in super-hydrophobic property.

Key words: brush plating; super-hydrophobic; brush plating composite coating; $n\text{-SiO}_2$

0 引言

超疏水表面具有自清洁^[1]、防结霜^[2]、减小与水流之间的摩擦阻力^[3-4]、抑制表面腐蚀^[5]等特点。由于钢铁材料是应用最广泛的工程材料,所以在钢基体上制备超疏水表面具有重要的意义。目前,已有一些在钢基体上制备超疏水表面的方法。张有法等^[6]用喷丸—氟化的方法在不锈钢上制备了超疏水表面,与水滴的接触角达到了 160° ;Song 等^[7]通过改变固化温度在 45 钢表面制备了具有超疏水性的 PEEK/PTFE 复合材料涂层,与水滴的接触角达到了 161° ;Sethi 等^[8]在钢表面制备了一层碳纳米管(CNT)网状结构,使钢表面具有了超疏水性,与水滴的接触角达到了 167° ;Satyaprasad 等^[9]使用等离子弧在不锈钢表面制备了纳米聚四氟乙烯超疏水涂层,与水滴的接触角达到了 165° ;Huang 等^[10]用纳米复合电沉

积的方法在 316L 不锈钢上制备了超疏水表面,与水滴的接触角达到了 174.9° 。

上述方法中,有些方法工艺过程比较复杂,需要特殊的加工设备,加工成本比较高,加工时间长,有些方法加工出来的超疏水表面硬度低、耐磨性差。本文采用纳米颗粒复合电刷镀技术,在 Q235 钢表面制备出具有超疏水性能的 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层,与水滴的接触角达到了 169.8° ,滚动角仅为 2.3° ,该方法不需要复杂的加工设备,制备过程简单,且加工出来的表面具有粗糙度小、硬度高等优点。

1 实验部分

1.1 实验试剂与实验装置

试件基体为 Q235 钢。快速镍镀液的成分为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (265g/L)、柠檬酸铵 (55g/L)、醋酸铵 (23g/L)、氨水 (105g/L)、 $n\text{-SiO}_2$ (适量)、有机添加剂 (少量)。其中, $n\text{-SiO}_2$ 颗粒的平均

收稿日期: 2011-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助重大项目 (90923022)

粒径约为 20nm, 比表面积 (BET) 为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。所用的化学试剂均为分析纯。

图 1 给出了电刷镀法制备超疏水表面的实验装置: 工件固定在工件台上, 电刷接直流电源的正极, 工件接直流电源的负极, 电刷上的脱脂棉与工件基体表面接触, 直线电机带动电刷在工件表面上做往复运动, 脱脂棉中的金属离子和纳米颗粒共同沉积到工件表面上, 形成纳米复合电刷镀的镀层。喷嘴喷出的镀液可及时补充脱脂棉中损失的镀液。

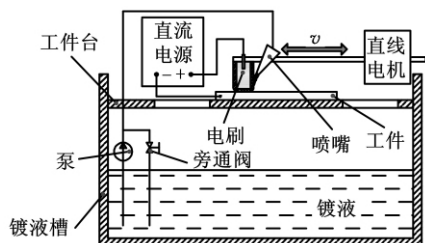


图 1 电刷镀法制备超疏水表面的实验装置

1.2 实验过程与镀层的表征方法

将适量的 $n\text{-SiO}_2$ 和表面活性剂加入快速镍电刷镀溶液中, 采用超声波振动和机械搅拌相结合的方法使 $n\text{-SiO}_2$ 均匀地悬浮在镀液中。镀液 pH 值控制在 7.5 左右 (25°C)。刷镀前, 先将基体用砂纸打磨, 然后放入超声波清洗机中清洗。电刷镀复合镀层的制备过程为: 电净—活化—镀底层—复合镀, 反应在室温 (25°C) 下进行。刷镀完成后, 先将试样放入超声波清洗机中清洗 20s, 再放入氟硅烷乙醇溶液中浸泡 1h, 最后放入 100°C 烘箱中烘干。

采用光学接触角测量仪 (krüss, DSA100, 德国) 检测去离子水在试样表面的静态接触角和滚动角 (测量时水滴体积为 $5\mu\text{L}$, 取样品表面 5 个不同位置测量的接触角的平均值为测量结果); 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV, 日本) 分析试样表面和截面的结构形貌; 采用能量色散 X

射线光谱仪 (EDS) 测量合镀层中 $n\text{-SiO}_2$ 的含量; 采用数字显微硬度计 (HXD-1000T/TM, 中国) 测量镀层表面的显微硬度 (载荷为 0.49N, 加载时间为 15s, 取样品表面 5 个不同点测量的显微硬度的平均值为测量结果); 采用 3D 表面轮廓仪 (Talysurf CLI2000, 英国) 测量镀层的表面粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌及形成超疏水性的原因

疏水性能主要由表面化学组成和表面微观结构两方面控制^[11]。目前主要有两种构建超疏水表面的方法: ①在低表面能材料表面上加工出微纳米双重粗糙结构; ②先构造出微纳米双重粗糙结构, 再修饰低表面能材料。由于金属材料的表面能较高, 因此本文先采用复合电刷镀技术, 在 Q235 钢表面制备具有微纳米双重粗糙结构的 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层, 然后再用氟硅烷修饰镀层表面, 从而获得超疏水性表面。

图 2 所示为刷镀电压为 20V、刷镀时间为 2min、电刷移动速度为 $8\text{m}/\text{min}$ 时, $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层的表面 SEM 形貌。从图 2a 可以看出, 镀层表面由多个乳突状结构构成, 乳突状结构的整体分布比较均匀, 乳突状结构的直径为 $10\mu\text{m}$ 左右。从图 2b 可以看出, 相邻的乳突状结构之间有微米级的间隙。从图 2c 可以看出, 每一个乳突状结构上均匀镶嵌了许多纳米级颗粒, 这些纳米级颗粒中有单个 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒, 也有发生团聚的 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒, 粒径分布在 10nm 到 100nm 之间。从图 2 还可以看出, $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层表面的乳突状结构和镶嵌在上面的纳米级颗粒共同构成了形成超疏水表面所需要的微纳米双重粗糙结构, 该超疏水表面微观结构的简化模型如图 3 所示。

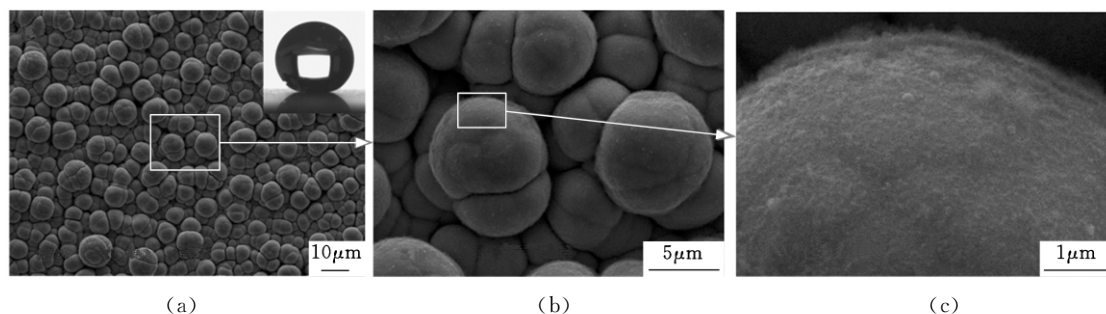


图 2 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层的表面 SEM 形貌

制备的表面具有较好超疏水性的主要原因是, 水滴与镀层表面相接触时, 镀层表面的微纳米

结构中可储存大量空气, 水滴只能一部分与粗糙结构的突起部分接触, 一部分与粗糙结构上的空

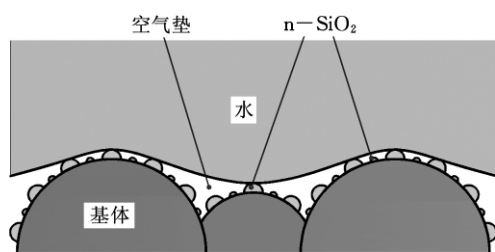


图3 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层表面结构简化模型
气垫接触。

根据 Cassie 方程^[12]

$$\cos\theta_c = f(\cos\theta_e + 1) - 1 \quad (1)$$

式中, θ_c 为粗糙表面的表观接触角; θ_e 为本征接触角; f 为固液接触面上水滴与固体的实际接触面所占的面积分数。

可计算出水滴与固体实际接触的部分占固液界面的面积分数。光滑的镍表面氟化后与水滴的接触角约为 115.1° 。由 $\theta_e = 115.1^\circ$ 和 $\theta_c = 169.8^\circ$ 可得, $f = 0.027$ 。

因此,当水滴静置在氟化后的 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层上面时,水滴与固体的实际接触面占固液接触面的面积分数约为 2.7% ,水滴表面约有 97.3% 的面积是和粗糙结构上的空气垫接触的。由此可得, $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层表面的微纳米双重粗糙结构对表面的超疏水性起着关键作用。

2.2 刷镀电压对镀层质量的影响

图4给出了氟化后的 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层的接触角和刷镀电压之间的关系。当电压在 $0\sim 20\text{V}$ 的范围内变化时,水滴在镀层上的接触角随着刷镀电压的增大而逐渐增大,在刷镀电压为 0 (点 a) 时接触角为 114.2° ,在刷镀电压为 20V (点 c) 时接触角达到 169.8° ,滚动角为 2.3° ;当电压超过 20V 时,水滴在镀层上的接触角变化不大,为 $168^\circ \pm 2^\circ$ 。

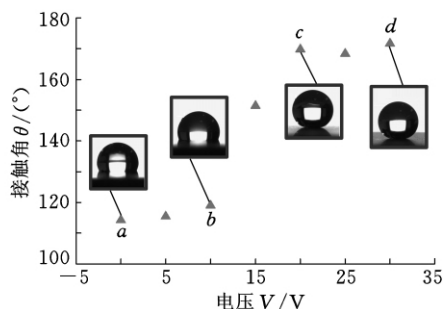
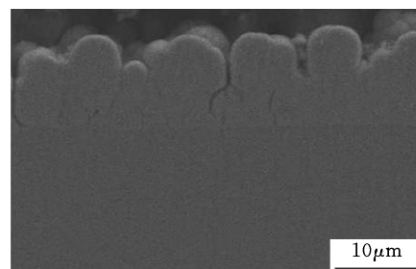


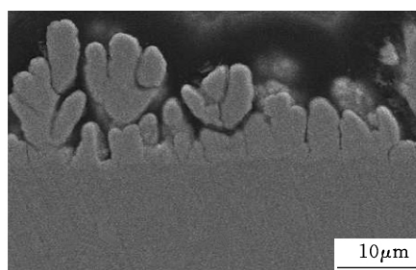
图4 表面接触角和刷镀电压之间的关系
(刷镀时间 2min , 电刷移动速度 8m/min)

图5为 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层的截面 SEM 图。从图5a可以看出,刷镀电压为 20V 时,镀层的平均厚度约为 $10\mu\text{m}$,镀层表面呈现出明

显的乳突状结构,镀层和基体结合比较紧密,镀层本身也比较致密。从图5b可以看出,刷镀电压为 30V 时,镀层的平均厚度约为 $10\mu\text{m}$,镀层表面呈现出树枝状结构,镀层和基体结合比较紧密,但树枝状结构的镀层容易折断,镀层比较疏松,镀层生长不均匀。分析认为,刷镀电压选 20V 时,电流密度比较适中,电流在镀层表面分布比较均匀,镀层表面各部分沉积速度大致相同,镀层比较均匀;当刷镀电压为 30V 时,电流密度比较大,电流在镀层表面分布不均匀,镀层表面部分生长点的电沉积速度大于其他生长点,镀层呈现出树枝状结构,镀层不均匀。



(a) 刷镀电压为 20V



(b) 刷镀电压为 30V

图5 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电刷镀复合镀层的截面 SEM 形貌

采用 3D 表面轮廓仪 (Talysurf CLI2000, 英国) 对镀层表面粗糙度进行了测量。结果表明:当刷镀电压为 20V 时,镀层表面粗糙度 $Ra = 0.89\mu\text{m}$;当刷镀电压为 30V 时,镀层表面粗糙度 $Ra = 1.34\mu\text{m}$ 。这进一步说明刷镀电压为 20V 时镀层表面比刷镀电压为 30V 时均匀,粗糙度值也要小一些。

以上分析说明,刷镀电压对接触角和镀层表面形貌有重要影响,刷镀电压的较佳值为 20V 。

2.3 刷镀时间对镀层质量的影响

图6给出了刷镀时间对接触角的影响规律。从图6可以看出,当刷镀时间在 $0\sim 2\text{min}$ 之间变化时,水滴在镀层上的接触角随刷镀时间的增加而迅速增大,在刷镀时间为 2min 时接触角达到 169.8° ,滚动角为 2.3° ;刷镀时间大于 2min 后,接触角几乎不再变化。

图7所示为不同刷镀时间下 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 电

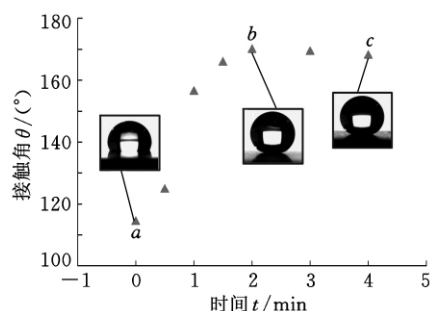
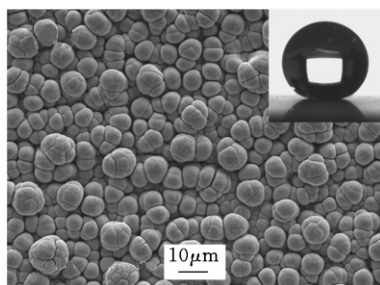
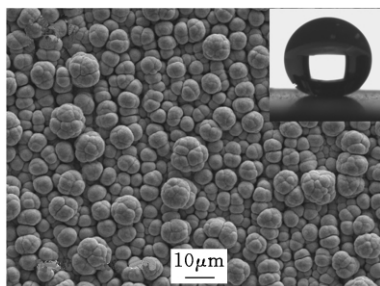


图 6 刷镀时间和接触角之间的关系(氟化后的检测结果,刷镀电压为 20V,电刷移动速度为 8m/min)

刷镀复合镀层的表面 SEM 形貌。当刷镀时间为 2min 时,镀层表面出现许多直径为微米级的乳突状结构,水滴在镀层上的接触角达到 169.8°;当刷镀时间为 4min 时,镀层表面仍然为许多微米级的乳突状结构,水滴在镀层上的接触角为 167.9°。这说明当刷镀时间大于 2min 后,镀层表面的乳突状结构变化不大,镀层的疏水性能也比较稳定。



(a) 刷镀时间为 2min



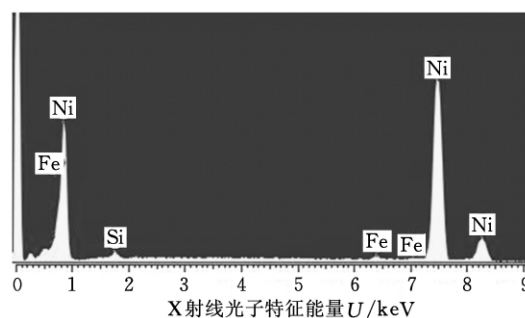
(b) 刷镀时间为 4min

图 7 电刷镀复合镀层的表面 SEM 形貌
(刷镀电压为 20V,电刷移动速度为 8m/min)

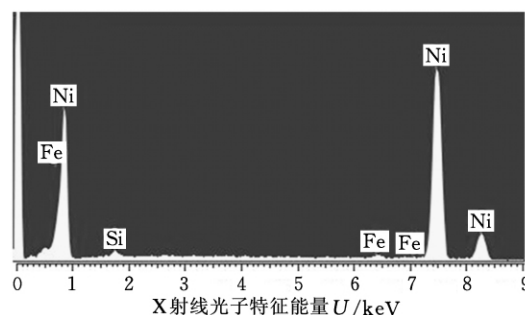
2.4 电刷移动速度对镀层表面 n-SiO₂ 含量的影响

图 8 为 n-SiO₂/Ni 电刷镀复合镀层表面能谱分析图,其分析方法是先由能谱图获得 Si 元素的含量,然后再换算出 n-SiO₂ 的含量。成分测试结果为:当电刷移动速度为 8m/min 时,n-SiO₂/Ni 电刷镀复合镀层中 n-SiO₂ 的含量(质量分数)约为 0.84%;当电刷移动速度为 12m/min 时,n-SiO₂/Ni 电刷镀复合镀层中 n-SiO₂ 的含量(质量分数)约为 0.76%。而 n-

SiO₂ 颗粒在复合镀层中含量越多,复合镀层组织越均匀、细密^[13]。



(a) 电刷移动速度为 8m/min



(b) 电刷移动速度为 12m/min

图 8 n-SiO₂/Ni 电刷镀复合镀层表面能谱分析图

上述结果表明,镀层中纳米颗粒的含量与电刷移动速度有关。随着电刷运动速度的增加,镀层中 n-SiO₂ 的含量有所减小。这主要是因为电刷运动速度增加后,电刷上面的镀液和基体之间相对运动速度也会增加,镀液中 n-SiO₂ 颗粒在基体表面停留时间缩短,Ni 在基体上沉积时更难把 n-SiO₂ 颗粒镶嵌在镀层中。但因为电刷移动速度太慢不利于散热,进而影响镀层质量,因此,电刷移动速度较佳值为 8m/min。

2.5 镀层的显微硬度

采用数字显微硬度计分别测量了 Q235 基体、纯 Ni 镀层和 n-SiO₂/Ni 电刷镀复合镀层的显微硬度。Q235 基体的显微硬度较低,为 HV157.6;刷镀纯 Ni 镀层的显微硬度比 Q235 基体硬度有较大提高,为 HV415.3;刷镀 n-SiO₂/Ni 复合镀层表面的显微硬度最高,达到 HV562.2。n-SiO₂/Ni 电刷镀复合镀层的显微硬度较高的主要原因是纳米颗粒的加入会降低晶核生长的自由能,有利于晶核生长,提高晶核密度、细化晶粒,使复合镀层组织越均匀、细密。

3 结论

(1) 刷镀电压是影响镀层表面形貌特征的主要因素。当刷镀电压在 0~20V 的范围内时,水滴在镀层上的接触角随着刷镀电压的增大而逐渐

增大,当电压在 20~30V 的范围内时,水滴在镀层上的接触角随着刷镀电压的变化不大,但是电压的增大会使电流密度比较大,镀层生长不均匀,粗糙度增加,镀层质量有所下降。

(2)刷镀时间是影响镀层厚度的主要因素,刷镀时间对接触角也有一定影响。随着时间的增加,镀层的厚度逐渐增大,镀层的接触角先增大,然后基本保持不变。

(3)电刷移动速度是影响镀层中 $n-SiO_2$ 颗粒含量的主要因素。当电刷移动速度较大时, $n-SiO_2$ 颗粒在复合镀层中的含量将减少,电刷移动速度较小时,电刷与基体之间散热较差,电刷移动速度较佳值为 8m/min。

(4)电刷镀方法制备超疏水表面的较佳工艺参数为:刷镀电压 20V,刷镀时间 2min,电刷和基体之间的速度为 6~10m/min。此时镀层有较好的综合性能,镀层的厚度约为 $10\mu m$,镀层表面形貌由乳突状结构和镶嵌在上面的纳米级颗粒共同构成,出现了比较优异的超疏水性,镀层表面与 $5\mu L$ 去离子水水滴的接触角能达到 169.8° ,滚动角仅为 2.3° ,镀层比较均匀,与基体结合比较紧密,且镀层具有较高的显微硬度。

参考文献:

- [1] Bharat B, Yong C J, Kerstin K. Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 3240-3248.
- [2] Huang Lingyan, Liu Zhongliang, Liu Yaomin, et al. Preparation and Anti-frosting Performance of Super-hydrophobic Surface Based on Copper Foil[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2011, 50: 432-439.
- [3] Choi C H, Ulmanella U, Kim J, et al. Effective Slip and Friction Reduction in Nanograted Superhydrophobic Microchannels[J]. *Physics of Fluids*, 2006, 18: 087105.
- [4] 叶霞,周明,菜兰,等. 超疏水光栅微结构表面减阻试验研究[J]. *中国机械工程*, 2007,18(23): 2779-2885.
Ye Xia, Zhou Ming, Cai Lan, et al. Experimental Study on the Drag Reduction of the Superhydrophobic Surface with Granting Microstructures[J]. *China Mechanical Engineering*, 2007, 18(23): 2779-2885.
- [5] Liu Tao, Yin Yansheng, Chen Shougang, et al. Super-hydrophobic Surfaces Improve Corrosion

Resistance of Copper in Seawater[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3709-3713.

- [6] 张有法,余新泉,周荃卉,等. 超疏水钢表面的制备及其抗结霜性能[J]. *东南大学学报*, 2010, 40(6): 1318-1322.
Zhang Youfa, Yu Xinquan, Zhou Quanhui, et al. Fabrication of Superhydrophobic Steel Surface and Its Anti-frosting Performance[J]. *Journal of Southeast University*, 2010, 40(6): 1318-1322.
- [7] Song Haojie, Zhang Zhaozhu, Men Xuehu. Superhydrophobic PEEK/PTFE Composite Coating[J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2008, 91: 73-76.
- [8] Sethi S, Dhinojwala A. Superhydrophobic Conductive Carbon Nanotube Coatings for Steel[J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4311-4313.
- [9] Satyaprasad A, Jain V, Nema S K. Deposition of Superhydrophobic Nanostructured Teflon-like Coating Using Expanding Plasma Arc[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 5462-5466.
- [10] Huang Siya, Hu Yawei, Pan Wei. Relationship between the Structure and Hydrophobic Performance of Ni-TiO₂ Nanocomposite Coatings by Electrodeposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205: 3872-3876.
- [11] Cassie A B. Contact Angles[J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1948, 3(2): 11-16.
- [12] Cassie A B, Baxter S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transaction of Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [13] 涂伟毅,徐滨士,董世运,等. 纳米二氧化硅对镍电沉积影响及在复合镀层中的化学键合状态[J]. *化学学报*, 2004, 62(20): 2010-2014.
Tu Weiyi, Xu Binshi, Dong Shiyun, et al. Effect of $n-SiO_2$ on Electrodeposition of Nickel and Chemical Bonding Interaction between Nanoparticles and Matrix Metal in the Composite Coating[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(20): 2010-2014.

(编辑 郭 伟)

作者简介:徐文骥,男,1964年生。大连理工大学机械工程学院教授、博士研究生导师。主要研究方向为非传统加工技术与装备。赵 涌,男,1986年生。大连理工大学机械工程学院硕士研究生。孙 晶,女,1974年生。大连理工大学机械工程学院副教授、博士。胡 克,男,1987年生。大连理工大学机械工程学院硕士研究生。宋金龙,男,1987年生。大连理工大学机械工程学院博士研究生。