

纯钛基体长效超疏水表面的低成本制备

Preparation of Durable Superhydrophobic Surface on Pure Titanium Substrate *via* Low-cost Route

王晨玥, 杨文秀, 张洪敏, 王 莼, 汪 涛

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

WANG Chen-yue, YANG Wen-xiu, ZHANG Hong-min,

WANG Chun, WANG Tao

(College of Material Science and Technology, Nanjing University
of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

摘要: 为降低钛基上超疏水表面的制备成本, 提高超疏水表面的耐久性能, 以喷砂-阳极氧化法在纯钛基体上构造微纳复合粗糙结构, 并使用商用氟碳罩光漆直接对其进行修饰获得超疏水性表面。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR), 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和接触角测试等技术对超疏水性表面的化学组成、表面形貌、润湿性和表面耐久性进行了研究。结果表明: 喷砂处理在钛基表面构筑微米级凹坑, 阳极氧化通过形成网状氧化膜在钛基表面构造纳米级结构, 氟碳罩光漆修饰该微纳复合粗糙表面后, 为表面引入大量含氟基团, 使其获得超疏水性能。超疏水性表面与纯水的静态接触角达 $162^\circ \pm 2.3^\circ$, 滚动角为 $2.1^\circ \pm 0.2^\circ$, 具有优异的环境耐久性。

关键词: 钛; 阳极氧化; 超疏水; 氟碳罩光漆

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.11.003

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)11-0013-06

Abstract: In order to reduce the preparation cost of the superhydrophobic surface on titanium substrate and improve its durability, sandblasting and anodic oxidization were used to construct a micro/nanometer scale rough surface on pure Ti substrate, and then the superhydrophobic surface was obtained *via* further modification by fluorine carbon varnish. The chemical composition, morphology, wettability and environment durability of the superhydrophobic surface were investigated by FTIR, FE-SEM and contact angle measurement respectively. The results show that the structure at micron level is fabricated by sandblasting while the nano-web structure is prepared by anodizing. After modified by fluorine carbon varnish, this micro/nanometer scale rough surface contained masses of fluoride groups and attains superhydrophobicity. The superhydrophobic surface has a static contact angle of $162^\circ \pm 2.3^\circ$ with the sliding angle of $2.1^\circ \pm 0.2^\circ$ and shows excellent air and seawater durability.

Key words: titanium; anodic oxidization; superhydrophobic; fluorine carbon varnish

超疏水表面一般是指与水的接触角大于 150° , 滚动角小于 10° 的表面^[1], 它在自清洁材料, 飞行器除冰、舰船减阻, 微流体装置以及生物材料方面有着广泛的应用前景^[2-3]。超疏水表面的制备由表面粗糙化处理和表面疏水化处理两步组成, 即通过粗糙化处理构建合适的二元微纳结构及通过低表面能物质修饰得到疏水效果^[4-6]。目前, 金属基体超疏水表面的常用制备方法有: 阳极氧化法^[7]、电化学沉积法^[8]、化学腐蚀法^[9]、一步浸泡法^[10]、模板法^[11]、水热法^[12]、分子自组装法^[13]、激光刻蚀法^[14]等。

钛合金表面超疏水处理对飞行器防冰、舰艇减阻具有重要的意义。已有许多国内外学者在钛基上成功

地制备了超疏水表面, 如 Steele 等^[15]用超快激光照射法, Guo 等^[16]用热氧化法, Barthwal 等^[17]用两次阳极氧化法, Fleming 等^[18]用喷砂加浸渍-涂布法, 均在钛表面构造了特殊的微观结构, 然后通过低表面能物质的修饰, 实现了对钛表面的超疏水处理。但是需要指出的是, 现有的在钛基上制备超疏水表面的方法多采用氟硅烷等昂贵的低表面修饰材料, 获得的超疏水表面耐久性差, 且制备工艺复杂, 不适于制造大型或复杂形貌的超疏水表面, 不利于工业化大规模生产。

本工作采用喷砂-阳极氧化法对光滑钛基体进行粗糙化处理, 获得具有微纳复合网络结构的粗糙表面形貌, 然后直接使用氟碳罩光漆代替氟硅烷等传统疏

水表面修饰物质对其进行疏水处理,获得了具有良好耐久性的超疏水表面,不仅明显降低了制备成本,而且制备方法简单易行,适用于大规模的表面制备,有望在实际生活中得到广泛应用。

1 实验材料与方法

基材选用试样尺寸为 50mm × 50mm 的钛 (TA2),其化学成分(质量分数/%)为:Fe≤0.30,C≤0.10,N≤0.05,H≤0.015,O≤0.25,Ti 余量。依次使用 2#,3#,4#,5#,6# 金相砂纸对钛基体表面进行机械打磨,至表面无明显划痕。使用 60~80 目 TiO₂ 砂砾进行喷砂处理,至表面呈均匀一致的灰黑色,再使用 HF 和 HNO₃ 配制的混合酸液对试样进行酸洗,以去除表面残留的喷砂砂砾和杂质,最后使用去离子水超声清洗,晾干。25℃下,以 NaOH 溶液作为电解液,以钛基体作为阳极,以铂片作为阴极进行阳极氧化处理,10V 电压稳压处理约 10min。取出使用去离子水对试样进行清洗后,再将试样置于商用氟碳罩光漆(青岛润昊氟碳材料有限公司,ZF-S450B,其主要成分为三氟氯乙烯,烷乙烯基醚,正丁酸,甲基异丁基甲酮,聚酰胺-酰亚胺等,属于常温固化 FEVE 氟碳树脂)的乙醇溶液中进行自组装疏水化处理,处理温度为 50℃,处理时间为 70min。处理结束后使用乙醇进行清洗,将试样置于 120℃的恒温干燥箱中处理约 1.5h。获得超疏水表面。

使用 SL200B 接触角测量仪测量超疏水性表面与纯水的静态接触角和滚动角,并测试其表面黏滞性,所用液滴的体积为 4μL。使用 JEOL S-4800 场发射扫描电镜观察试样的表面形貌。使用 Bruker Optics Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪检测试样表面

物相。将超疏水性表面分别置于大气和模拟海水中,对试样表面进行为期 12 周的耐久性测试,每周对试样表面与纯水的接触角进行测量,绘制接触角随放置时间变化的曲线,以此表征试样表面超疏水性的耐久程度。

2 结果与讨论

2.1 接触角及表面黏滞性测量

制备各不同表面的流程图及各表面与纯水的静态接触角示意图和滚动角测量结果如图 1 所示。在钛基表面分别使用喷砂,阳极氧化及喷砂-阳极氧化复合方法构筑粗糙表面结构,然后使用氟碳罩光漆直接对其进行疏水处理。接触角测试显示,单独喷砂未阳极氧化的试样经氟碳罩光漆处理后,与纯水的静态接触角为 139°±1.9°,滚动角为 24°±1.8°,而未喷砂直接进行阳极氧化的试样经氟碳罩光漆处理后,所得表面与纯水的静态接触角为 109°±1.2°,滚动角为 69°±2.1°。以上结果表明,单纯使用喷砂或阳极氧化处理的表面,经低表面能物质修饰后均未获得超疏水性表面,水滴在试样表面无法自由滚动,表现出较严重的接触角滞后现象。将喷砂和阳极氧化两种方法复合对钛基表面进行处理,经氟碳罩光漆处理后,样品的疏水性和滚动性都得到了大幅度提高,与纯水的静态接触角增加至 162°±2.3°,滚动角减小为 2.1°±0.2°,水滴在试样表面可以自由滚动,且与纯水的黏滞性测试显示,4μL 的液滴可以在与表面任意接触程度时提起(图 2)。

2.2 表面形貌 FE-SEM 观察

图 3(a)所示为试样喷砂及酸洗后的 SEM 形貌,从图中可以看出,喷砂处理后的试样表面较粗糙,存在许多深浅不一的凹坑状结构,尺寸为十几微米至几十

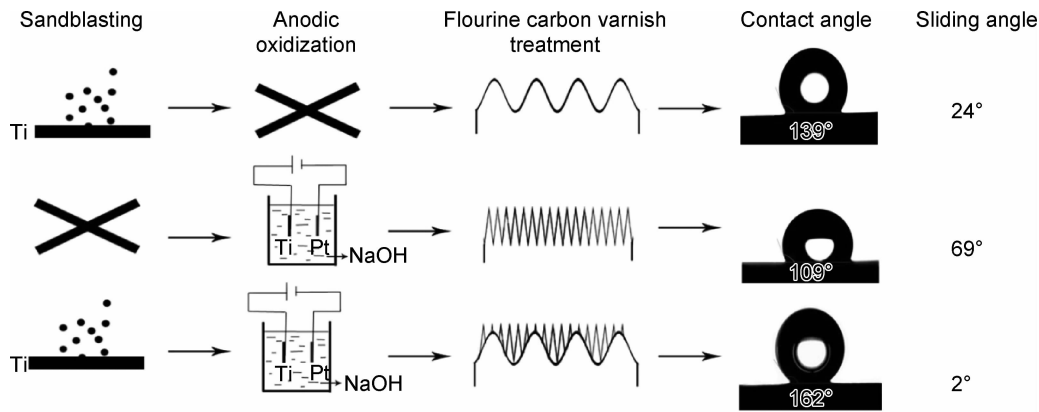


图 1 制备不同表面的流程图及各表面与纯水的静态接触角示意图和滚动角测量结果

Fig. 1 Schematic diagram of different processes to obtain different surfaces and related contact angle schematic diagram

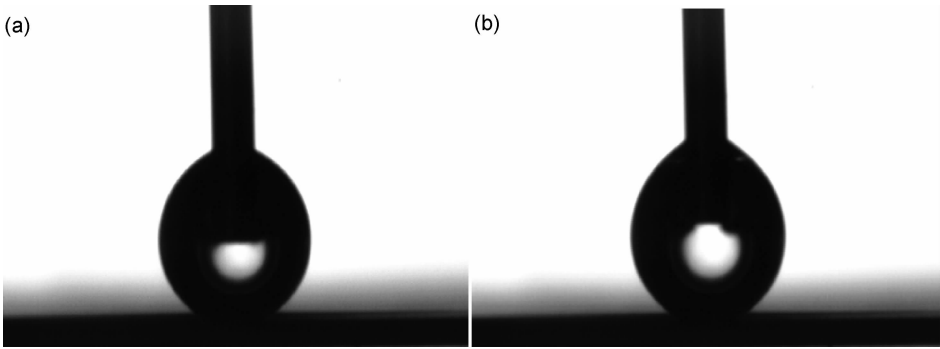


图 2 超疏水性表面与纯水的黏滯性测试示意图 (a)4 μ L 液滴与表面接触;(b)4 μ L 液滴被提起

Fig. 2 Viscosity schematic diagram of superhydrophobic surface with pure water

(a)4 μ L droplet contacted with the surface;(b)4 μ L droplet had been raised from the surface

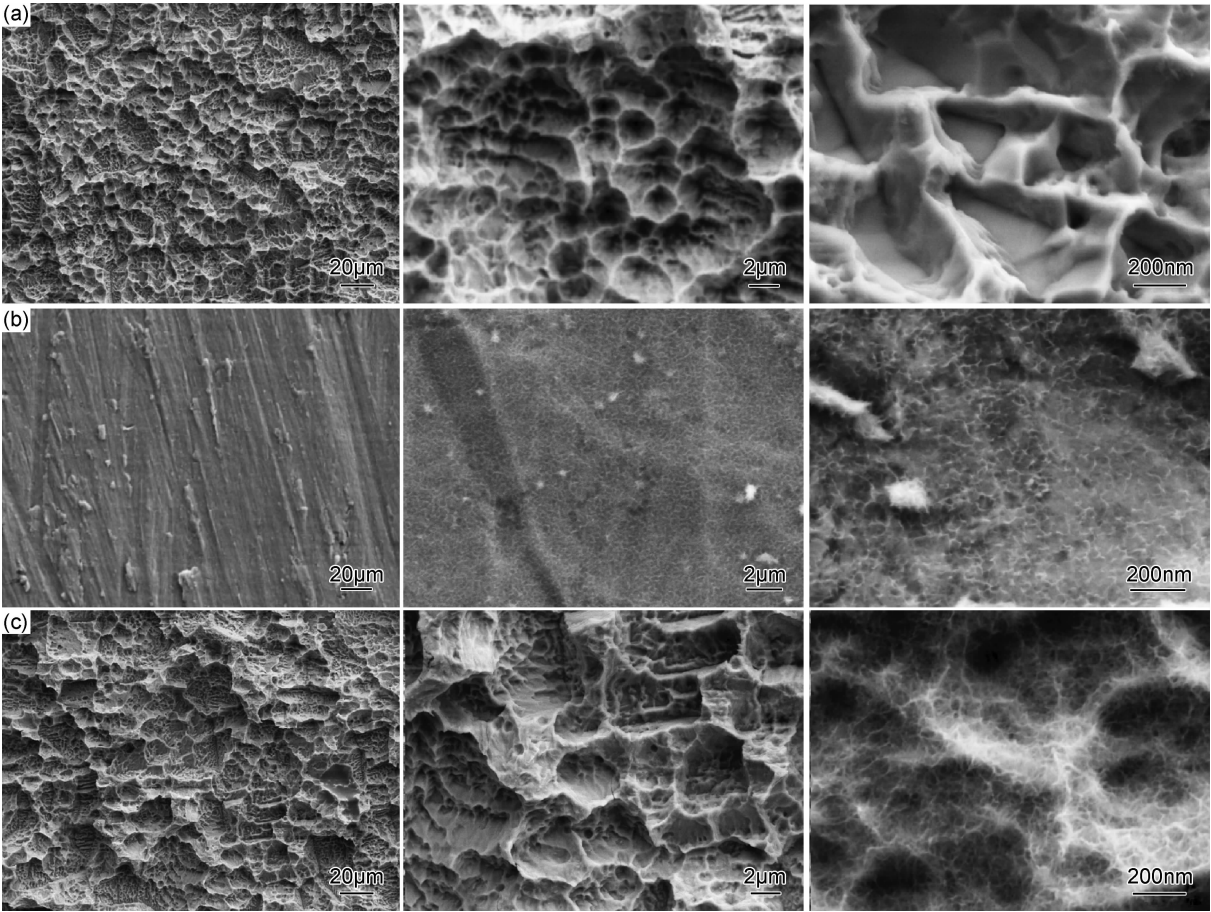


图 3 钛基表面 SEM 形貌 (a)喷砂后表面;(b)阳极氧化后表面;(c)喷砂-阳极氧化及氟化处理表面

Fig. 3 SEM micrographs of the titanium substrate surface (a)sandblasting surface;(b) anodizing surface;(c) superhydrophobic surface

微米不等,均匀地分布于试样表面,它们彼此间存在明显的界限,因此在视野中出现较多的棱条状结构,称为一级粗糙结构。进一步放大可以看到,在一级粗化结构凹坑中嵌套着较小的凹坑状结构,尺寸为几微米,称为二级粗化结构。试样单纯阳极氧化后的 SEM 形貌示于图 3(b)中,小倍数放大的 SEM 图片中只能看到打磨过程中产生的划痕,放大后观察可知,在以 NaOH 为电解液进行阳极氧化后,试样表面形成了均

匀的纳米级纤维网络状结构。由接触角测试结果可知,试样单纯喷砂并经氟碳罩光漆处理后,表面表现出一定的疏水效果,这是由于喷砂处理在样品表面产生了微米级的粗糙结构,在水滴与表面接触时,会产生部分大气截留,阻止水滴在表面的润湿行为,但是由于凹坑尺寸较大,疏水性和滚动性均较差,不能达到超疏水表面的要求。而试样经单纯阳极氧化处理及氟碳罩光漆修饰后,由于表面仅产生了纳米级的粗糙结构,孔隙

尺寸太小,当水滴与表面接触时不能产生足够的大气截留,所以形成的接触角最小,且滚动角最大。

图 3(c)为用喷砂-阳极氧化法疏水处理后获得的超疏水表面 SEM 形貌。如图所示,喷砂-阳极氧化法处理后的试样表面形成了微纳复合的粗糙结构,喷砂后形成的微米级凹坑结构上复合了阳极氧化处理形成的纳米级纤维网络状结构,两种处理方法形成的表面形貌复合叠加,构成了三个级别的粗化结构。与单纯喷砂后的表面形貌相比,阳极氧化处理不仅在表面形成纳米级纤维状结构,还将喷砂过程形成的微米级凹坑轮廓边缘的尖锐结构消除。这种纳米级纤维结构不但增加了表面的粗糙化程度而且增加了表面的孔隙数量,有利于氟碳罩光漆与表面结合,并进一步固化形成超疏水膜层。与单纯阳极氧化后的表面形貌相比,喷砂过程在钛基表面形成许多较深凹坑,存在很多棱角,阳极氧化时这些区域的电场强度高于平滑表面,所以纤维网络结构更加明显,且由于黏附在区域内的氟碳罩光漆固化形成漆膜,导致凹坑状结构的边缘处的纤维状结构显著加粗。喷砂-阳极氧化法获得的试样表面具有微纳米结合的粗糙化网状结构,大量的纳米级微结构为氟碳罩光漆在试样表面提供了足够的附着位置,其表面存在的大量孔隙也使得表面黏附的液滴具有更多的大气截留,明显提高了表面的疏水性能,达到超疏水效果。

2.3 表面红外分析

图 4 为超疏水性表面 FT-IR 图谱。在 1161cm^{-1} 附近为 C—F 的特征吸收峰, 1243cm^{-1} 附近为 $-\text{CF}_2-$ 键的特征吸收峰, 1380cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动区,在 1748cm^{-1} 处为 C=O 键的特征峰, $2876\sim 2962\text{cm}^{-1}$ 为 C—H 键的特征吸收峰, 3400cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 键的伸缩振动。由图可知,疏水处理后,氟碳罩光漆在试样表面的连接为试样表面引入了低表面能的含氟基团,降低了试样的表面能,提高了试样表面的超疏水性。

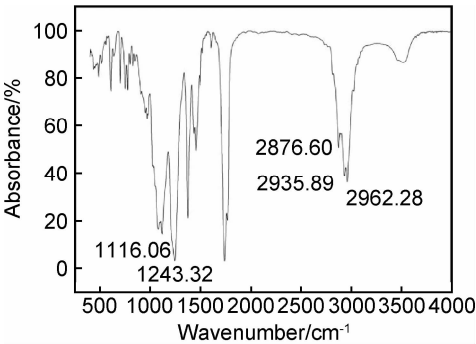


图 4 超疏水性表面 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of the superhydrophobic surface

2.4 表面耐久性测试

将超疏水性表面分别放置于空气中和人工配制的模拟海水中 12 周,配制的模拟海水化学成分见表 1。每周对试样表面与纯水的接触角进行测量,绘制接触角随放置时间变化的曲线,以此表征试样表面超疏水性的耐久程度,结果如图 5 所示。

表 1 模拟海水化学成分 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Chemical composition of simulate seawater ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr
24.53	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101

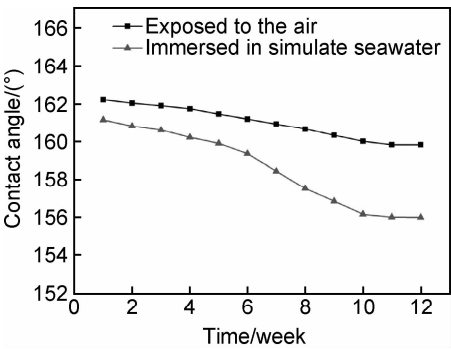


图 5 超疏水性表面纯水静态接触角与在环境中放置时间的关系
(a)在大气中;(b)在模拟海水中

Fig. 5 Relationship between the time and the contact angle of the superhydrophobic surface (a)exposed to the air; (b)immersed in simulate seawater

试样表面静态接触角在环境耐久性测试中出现了不同幅度的下降,置于模拟海水中的试样在测试过程中静态接触角的减小幅度显著大于放置在大气中的试样。对于在大气中放置的试样,如图 5(a)所示,表面静态接触角在测试过程中变化量约为 1%,并且在整个测试中变化较为缓慢,测试结束时试样表面仍具有超疏水性。对于在模拟海水中放置的试样,其静态接触角的变化量约为 3%,试样表面 12 周后仍具有超疏水性,如图 5(b)所示。在测试的前 5 周,试样表面静态接触角减小比较缓慢;模拟海水中由于富含 Cl^- 等物质对试样的超疏水涂层有腐蚀作用,随着放置时间的延长,其腐蚀作用开始显现,试样表面静态接触角减小速率加快,试样表面疏水性的下降主要发生在该阶段;此后,试样表面静态接触角逐渐趋于稳定。试样表面疏水性在模拟海水中的下降可以解释为:由于表面具有较多的纳米级网状结构,氟碳罩光漆在这类结构的上可能出现黏附不均匀的现象,黏附较少的区域易被腐蚀,从而加快了整个表面腐蚀作用的进行,造成了表面疏水性减小。上述测试结果表明,通过该方法获

得的超疏水性试样表面具有良好的环境耐久性。

3 结论

(1)在钛基体上使用商用氟碳罩光漆直接对经喷砂-阳极氧化法处理获得的具有微纳复合结构的表面进行修饰,获得了性能稳定的超疏水表面。制备方法简单,成本低廉,且环境友好,适于大规模工业化生产。

(2)喷砂-阳极氧化后的表面具有微纳复合的粗糙网络状结构,进行氟碳疏水化修饰后制得超疏水表面,固化后的氟碳材料引入大量含氟基团,使表面具有超疏水能力,其与纯水的静态接触角达到 $162^\circ \pm 2.3^\circ$,滚动角为 $2.1^\circ \pm 0.2^\circ$,水滴在超疏水表面可自由滚动。单独喷砂处理的表面具有微米级粗糙结构,氟碳漆疏水化处理后表面与纯水的静态接触角为 $139^\circ \pm 1.9^\circ$,滚动角为 $24^\circ \pm 1.8^\circ$;单独阳极氧化处理的表面具有纳米级网络状结构,氟碳漆疏水化处理后表面与纯水的静态接触角为 $109^\circ \pm 1.2^\circ$,滚动角为 $69^\circ \pm 2.1^\circ$,均不具有超疏水性能。

(3)超疏水性表面具有优异的环境耐久性,在大气中和腐蚀性环境中放置12周后仍具有超疏水性能。

参考文献

- [1] RAHMAWAN Y, XU L, YANG S. Self-assembly of nanostructures towards transparent, superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 2955–2969.
- [2] 蔡锡松, 肖新颜. 超疏水表面涂层研究进展[J]. *现代化工*, 2013, 33(1): 22–25, 27.
CAI Xi-song, XIAO Xin-yan. Progress in superhydrophobic surfaces coatings[J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 33(1): 22–25, 27.
- [3] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 徐文骥, 宋金龙, 孙晶, 等. 金属基体超疏水表面制备及应用的研究进展[J]. *材料工程*, 2011, (5): 93–98.
XU Wen-ji, SONG Jin-long, SUN Jing, et al. Progress in fabrication and application of superhydrophobic surfaces on metal substrates[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (5): 93–98.
- [5] ZHENG Y M, BAI H, JIANG L, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. *Nature*, 2010, 463(8729): 640–643.
- [6] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(1): 1–108.
- [7] 刘圣, 耿兴国, 周晓峰, 等. 铝及铝合金表面超疏水协和涂层的制备与性能研究[J]. *中国表面工程*, 2008, 21(3): 30–34.
LIU Sheng, GENG Xing-guo, ZHOU Xiao-feng, et al. Preparation and properties of super-hydrophobic synergistic coating on a-

- luminum and its alloys[J]. *China Surface Engineering*, 2008, 21(3): 30–34.
- [8] ZHANG X, LIANG J, LIU B, et al. Preparation of superhydrophobic zinc coating for corrosion protection[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 454: 113–118.
- [9] 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.
- [10] WANG S, FENG L, JIANG L. One-step solution-immersion process for the fabrication of stable bionic superhydrophobic surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 767–770.
- [11] WANG T, CHANG L, ZHUANG L, et al. A hierarchical and superhydrophobic ZnO/C surface derived from a rice-leaf template[J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2014, 145(1): 65–69.
- [12] 周思斯, 管自生, 李强, 等. Zn片经水热反应和氟硅烷修饰构建超疏水ZnO表面[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(8): 1593–1598.
ZHOU Si-si, GUAN Zi-sheng, LI Qiang, et al. Fabrication of superhydrophobic ZnO surfaces via Zn foil hydrothermal reactions and fluoroalkylsilane modified process[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(8): 1593–1598.
- [13] SONG X, ZHAI J, WANG Y, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces by self-assembly and their water-adhesion properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2005, 109(9): 4048–4052.
- [14] NAYAK B K, CAFFREY P O, SPECK C R, et al. Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 27–32.
- [15] STEELE A, NAYAK B K, DAVIS A, et al. Linear abrasion of a titanium superhydrophobic surface prepared by ultrafast laser microtexturing[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2013, 23(11): 115012.
- [16] GUO M, KANG Z, LI W, et al. A facile approach to fabricate a stable superhydrophobic film with switchable water adhesion on titanium surface[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 239: 227–232.
- [17] BARTH WAL S, KIM Y S, LIM S H. Fabrication of amphiphobic surface by using titanium anodization for large-area three-dimensional substrates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 400: 123–129.
- [18] FLEMING R A, ZOU M. Silica nanoparticle-based films on titanium substrates with long-term superhydrophilic and superhydrophobic stability[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 820–827.
- [19] SALEEMA N, SARKAR D K, GALLANT D, et al. Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-silane in a base medium[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, 3(12): 4775–4781.
- [20] ISHIZAKI T, MASUDA Y, SAKAMOTO M. Corrosion resist-

ance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2011, 27(8): 4780—4788.

[21] SARKAR D K, FARZANEH M, PAYNTER R W. Superhydrophobic properties of ultrathin rf-sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(8—9): 1226—1229.

[22] MARMUR A. Solid-surface characterization by wetting [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2009, 39: 473—489.

[23] QUÉRÉ. Wetting and roughness[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38: 71—99.

[24] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1936, 28(8): 988—994.

[25] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1944, 40: 546—551.

收稿日期:2014-05-07;**修订日期:**2015-04-15

通讯作者:汪涛(1976—),男,教授,博士,研究方向:生物仿生材料、金属表面功能涂层,联系地址:江苏省南京市将军路 29 号南京航空航天大学材料科学与技术学院(211106),E-mail:taowang@nuaa.edu.cn
