

超疏水仿生表面制造及其应用

马国佳, 刘 星, 张 伟, 孙 刚

(北京航空制造工程研究所 高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024)

摘 要: 采用等离子体反应气相沉积和飞秒激光技术分别对低表面能薄膜和方柱形微结构在钛合金上进行了制备。利用扫描电镜 (SEM) 对样品的表面形貌进行了表征。使用滴定角法对样品的疏水性能进行了评估。同时也对薄膜材料的力学性能进行了检测, 获得了最佳工艺, 并将上述 2 种技术复合, 在钛合金上制备了仿生超疏水表面。结果表明: 采用低表面能薄膜与微结构复合的方法, 可以获得超疏水性能优异的钛合金表面, 带有 Cu 薄膜的方柱形微结构水接触角可以达到 156° , 滚动角可达到 8° 。

关键词: 超疏水; 仿生表面; 飞秒激光; 低表面能薄膜

中图分类号: TG146.23; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1866-06

大自然是人类最好的老师, 自然界中生物表皮微结构是生物数百万年来进化的结果, 它们的设计包含许多独特的和不寻常的属性。动植物表皮的超疏水和自清洁现象给了人们重要启示。如荷叶, 德国生物学家通过对荷叶表面特征研究表明, 其超疏水自清洁功能, 是由表面疏水的蜡状物质材料和微纳复合结构的乳突共同引起的^[1]。在扫描电镜下, 可以看到荷叶表面是由许多间距为 $20\sim 50\ \mu\text{m}$, 平均直径为 $5\sim 9\ \mu\text{m}$ 的乳突构成, 而每个乳突表面又布满平均直径为 $124.3\ \text{nm}$ 左右的纳米结构, 并在乳突之间也同样布满纳米结构, 如图 1a, 这使得它具有超疏水功能, 其与水的接触角达到 162° 左右, 滚动角小于 2° , 灰尘等表面污染物可以被滚落的水滴带走而不留下任何痕迹。另一个典型代表是鲨鱼皮结构, 如图 1b, 其表面宏观上看是排列整齐的沟槽状结构, 进一步放大会发现其表面由许多整齐排列的“皮质鳞突”组成, 这些鳞突在长度方向有凹槽, 可以调整水在其表面的流动。这些凹槽同时可阻止漩涡或者是湍流旋涡的形成, 同时鲨鱼皮表面还会分泌一种低表面能的粘液, 从而使其游动时具有较小的阻力。

上述生物现象均表明湿润性与固体表面微结构之间有着密切的关系。科学家总结了对自然界生物表皮的研究, 认为生物表皮的超疏水性能主要是由表面微纳结构及低表面能表皮材料控制的, 并指出表面微纳结构的重要性, 相关理论认为单纯依靠表面化学组成是很难实现自清洁功能的^[2]。因此, 如果能够将表面

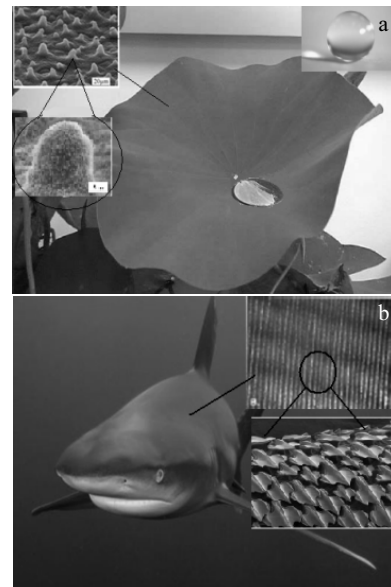


图 1 生物表皮微结构照片

Fig.1 SEM images of biological epidermal microstructure: (a) lotus leaf surface and (b) sharkskin surface

能和表面形貌控制技术相结合, 在材料表面制造出仿生表面, 那么就可以达到超疏水自清洁的目的, 进而可以起到防潮和防冰、抑制表面腐蚀和氧化、减阻等作用^[3-9], 具有重要的实际应用价值。

近年来, 超疏水仿生表面的研究开展较多, 主要集中在超疏水机理及其仿生表面制造方法上。基于

收稿日期: 2017-06-19

作者简介: 马国佳, 男, 1976 年生, 博士, 高级工程师, 中航工业北京航空制造工程研究所高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024, 电话: 010-85701486, E-mail: lemontree7678@163.com

控制材料表面能和表面形貌这两条基本原则,许多方法^[4,10-13]被用来构建超疏水仿生表面,如:溶胶凝胶、相分离、溶液浸泡法、电化学方法、颗粒填充法、模板法、等离子体沉积法、光刻、激光及电子束微纳加工、等离子体刻蚀等。为了能够获得性能优异的超疏水表面,科研人员基于低表面能材料合成和表面形貌制造2个基本目的,通常采用上述方法的2种或以上的复合方法来制备。目前在超疏水表面形貌控制方面,由于高能束刻蚀方法适用范围广、加工精度高、可控性好,而逐渐得到科研人员的重视。在低表面能材料制造方面,如应用化学法合成有机涂层,由于工艺相对简单、容易操作,因此研究较多,但是制备的涂层结合力和环境适应性差,这也是困扰仿生表面应用的主要原因。综合现有文献分析,仿生超疏水表面的广泛应用,还需从两方面入手进行推动,一方面继续提高仿生表面的超疏水性能,尤其是减小滚动角;另一方面,也是未来应用发展的重点,提高仿生表面的环境适应能力,也就是提高其使用寿命,增强抗冲蚀、抗划伤等力学耐久性,以及增强其耐候性能力等,同时一些产品还需要提高仿生表面的透光性。本研究针对上述问题,以航空领域超疏水仿生表面应用为主要目标,采用超快激光刻蚀方法和等离子辅助沉积技术制备了具有强环境适应能力的超疏水仿生表面,对样品的水接触角和滚动角等疏水性能进行了评估,并对低表面能薄膜的硬度等力学性能进行了表征。

1 实验

实验采用钛合金样件,整个加工工艺流程如图2。首先,对钛合金样品进行研磨和抛光,去掉表面氧化层和杂质,然后用乙醇进行超声波清洗,吹干后将样品固定在飞秒激光加工系统的三维运动载物台上,通过调节激光工艺参数进行不同尺寸微结构表面加工,试验中不需要变化的工艺参数被列到表1。在进行微结构加工之后,还要对样品进行超声波清洗,去除表面灰尘,最后将样品放入多功能微波 ECR 全方离子及沉积设备真空室内载物台上,首先进行离子束清洗,去除氧化物等杂质,然后通过调节基体偏压、气体流量等工艺参数进行低表面能薄膜的制备,试验中微波功率固定在 360 W, ECR 线圈电流固定在 64 A。在沉积金属修饰膜时,基体材料、偏压和靶电流对薄膜表面能影响较大,因此对在不同偏压和靶电流下3种常用金属(Ti, Cu, Al)薄膜的疏水性能进行研究,选出最佳的金属修饰膜。所采用的靶材均为99.99%以上的高纯靶,其不同金属薄膜制备的固定工艺参数为:Ar气流量6 cm³/min,工作气压0.1 Pa,工作时间20

min,变化的工艺参数见表2。

样件的疏水性能采用德国 KRUSS 公司的 DSA100 型光学接触角测量仪测试,主要测试样件的水接触角以及滚动角,同一样品测量3点后取平均值。样件的表面形貌采用 JEM2010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征,薄膜的力学性能主要考察硬度和结合力,分别采用美国 MTS 公司的 Nano indenter XP 型纳米压痕仪和兰化所 WS-2004 型显微划痕仪进行测试。

2 结果与分析

2.1 低表面能薄膜的测试结果分析

采用接触角测试仪,对3种金属薄膜的疏水性能进行评估,图3为靶电流为2 A时Al、Cu、Ti薄膜在不同偏压下的接触角变化曲线。从图中可以看到,Cu膜的接触角明显高于Al和Ti薄膜的水接触角,而且金属薄膜的水接触角是随偏压增加先增加后降低的,当基体偏压为-200 V时Cu薄膜水接触角最高达到117°,Ti薄膜水接触角最高达到109°。

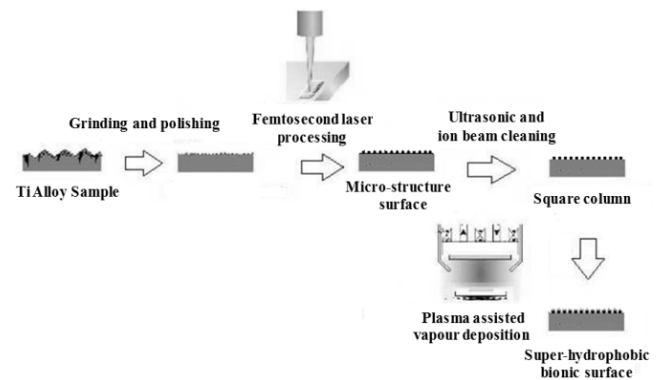


图2 仿生表面制造工艺流程图

Fig.2 Process chart of bionic surface fabrication

表1 飞秒激光加工参数

Scanning velocity/ mm·min ⁻¹	Frequency/ kHz	Pulse width/ fs	Power/W
200	1	240	1

表2 金属修饰膜制备参数

Sample No.	Target current/A	Substrate bias/V
M1	1.0	-200
M2	1.5	-200
M3	2.0	-200
M4	2.0	-80
M5	2.0	-140
M6	2.0	-260

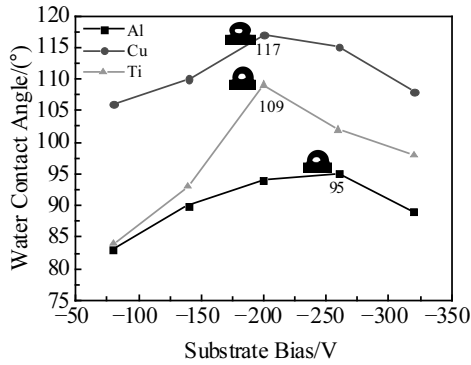


图 3 不同基体偏压下金属膜的水接触角变化

Fig.3 Changes of water contact angle of metal films prepared under different substrate bias

图 4 为金属薄膜在不同电流下的接触角变化。从图中可以看到，随着靶电流的增加，金属薄膜的水接触角总体是随之增加的，当电流为 2 A 时，Cu 和 Ti 的金属薄膜的接触角达到最高，而 Al 金属膜在 1.5 A 时接触角达到最高。从上面的分析可以看出，Cu 膜的接触角最高。另外在基体偏压为 -200 V，靶电流为 2 A 时薄膜 (M3) 的接触角最高，因此仿生表面加工中选用此样品的工艺参数。

对 Cu 膜(M3 样品)的力学性能，进行了显微划痕试验和纳米压痕测试，如图 5 和图 6。从图 5 中可以看到，薄膜划痕曲线随载荷的增加平滑上升，没有出现强烈波动，在 65 N 时出现了快速上升。这表明薄膜已经脱落，因此薄膜的临界载荷为 65 N。按照工业生产薄膜临界载荷 40 N 的标准，Cu 膜的结合力很强，适于应用。图 6 为 M3 样品的纳米压痕曲线。从图中可以看到，纳米硬度先随压入位移升高，在 12 GPa 左右保持一段距离后，逐渐降低而接近基体硬度。按照纳米压痕硬度测试原则，此样品的纳米硬度为 12 GPa。综上

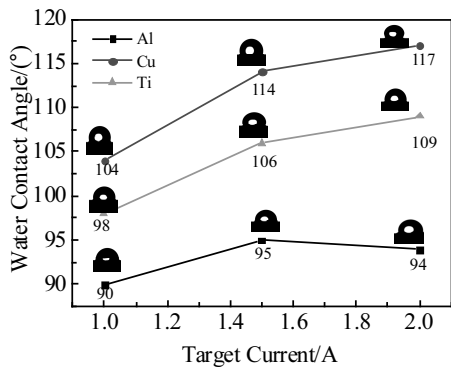


图 4 不同靶电流下金属膜的水接触角变化

Fig.4 Changes of water contact angle of metal films prepared under different target currents

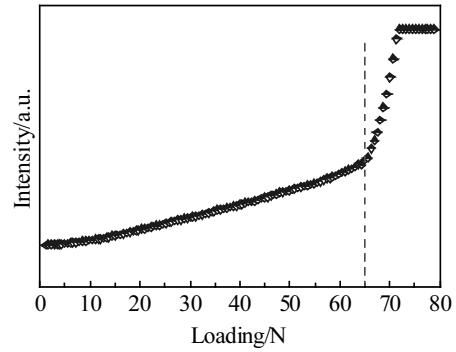


图 5 Cu 膜(M3)的显微划痕曲线

Fig.5 Micro-scratch curve of Cu film (M3)

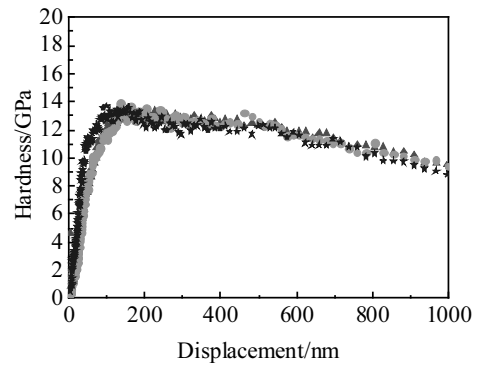


图 6 Cu 膜(M3)的纳米压痕曲线

Fig.6 Nano indentation of Cu film (M3)

所述，在基体偏压为 -200 V，靶电流为 2 A 时薄膜 (M3) 的疏水性能和力学性能都较为优异，因此该参数下制备的薄膜适于在航空领域仿生表面中应用。

2.2 微结构的试验设计及仿生表面测试结果分析

2.2.1 微结构的形状尺寸及试验设计

利用 Wenzel 和 Cassie 理论对超疏水表面进行微结构设计。为加工及计算方便以及水滴在表面能够形成较小滚动角，采用一级方柱阵列，方柱的宽度、间距以及高度分别为 a 、 b 和 H ，如图 7。Wenzel 模型是描述液体与粗糙表面形成浸润接触（即液体浸入到粗糙表面）时的方程 (1)：

$$\cos \theta_w^* = r \cos \theta^* \quad (1)$$

其中， θ_w^* 是表观接触角， r 为真实固液接触面积与表观几何接触面积的比值， θ^* 为材料的本征接触角（光滑表面）。Cassie 模型是描述液体与粗糙表面未形成浸润接触（即液体未浸入粗糙表面，悬浮于材料表面之上）的方程 (2)：

$$\cos \theta_{CB}^* = f_s (1 + \cos \theta^*) - 1 \quad (2)$$

式中， θ_{CB}^* 为表面表观（实际）接触角， f_s 表示复合接

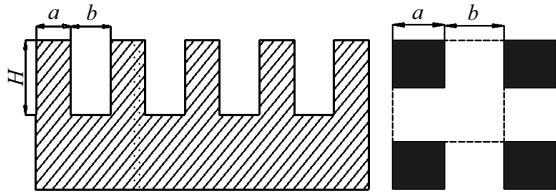


图 7 方柱阵列微结构示意图

Fig.7 Schematic diagram of micro structure of square cylinder array

触中固体所占的面积分数。

本研究采用的钛合金 TC4 经 Cu 膜修饰后水接触角可达 117°，根据文献[3]适于采用 Cassie 方程。在计算时以方柱周期结构的一个单元为计算单位，当液滴悬浮于粗糙表面上时，液滴与粗糙表面形成固、液、气复合接触，表观投影面积为 $S_p=(a+b)^2$ ，固体表面所占的面积分数 $f_s=a^2/(a+b)^2$ ，将 f_s 代入 Cassie 方程可得方程 (3)：

$$\cos\theta_{CB}^* = a^2/(a+b)^2(1 + \cos\theta^*) - 1 \quad (3)$$

这里，钛合金本征角为已知量 71°， a 、 b 为未知量，要获得超疏水表面，表观接触角的值必须超过 150°，因此本研究中的材料表观接触角假设为 160°，这样就可以得到 a 和 b 之间的关系 ($a \approx 0.35b$)。另外由于方柱高度 H 与表观接触角无关，因此模仿荷叶突起高度，确定为 30 μm 。

2.2.2 超疏水仿生表面测试结果分析

图 8 为样品 1 (带有铜膜的微结构) 的扫描电镜照片。从图中可以看到，10 μm 左右的方柱整齐排列、均匀分布在样件表面，形成了周期性阵列结构。图右上方为放大 10 000 倍的 SEM 照片，从图中可以看到形状较为规则的方柱，方柱表面也比较平滑，而飞秒激光加工的沟槽底部，由于激光诱导形成了许多颗粒状

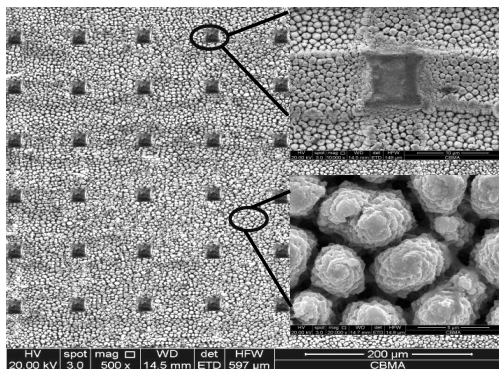


图 8 带有铜膜的微结构 SEM 照片 (样品 1#)

Fig.8 SEM image of microstructure with copper film (sample 1)

突起，这些突起类似荷叶表面的微结构。对沟槽进一步放大至 20 000 倍，如图右下方，可以看到沟槽底部微结构为“钟乳石”柱状结构，同时柱状结构表面并不光滑，表面呈现层状并伴有许多小颗粒突起，这种粗糙结构主要是铜膜沉积的结果，而这种结构对表面的疏水性能也是十分有利的。

图 9 为方柱微结构、附有 Cu 膜的微结构水接触角变化曲线。从图中可以看到，当方柱为 10 μm 时 2 种不同类样品的接触角最高。随着方柱尺寸的增加，不同种类样品的水接触角都是先下降，在 50 μm 处接触角值达到最低，然后再上升，整体呈现下降趋势。这可能是由于水滴尺寸固定 (采用 20 μL 针头，水滴半径约为 1 mm)，当方柱尺寸增加后，方柱间距随之增大 (见表 3)，相同尺寸下水滴支撑点减少，水滴部分浸入方柱间沟槽内部，并与柱壁接触，致使水滴与气体接触面积变小，从而样品表面疏水性能下降，但是由于水滴与柱壁接触面积较小，因此下降幅度并不大。对于先下降再上升这一趋势，结合形貌检测结果，分析可能是由于当方柱超过 50 μm 时，液滴与沟槽底部接触面积扩大，这时由于沟槽底部的“钟乳石”柱状结构的作用，使得液滴产生一定收缩，水接触角值又有所回升。从图中还可以看出，沉积 Cu 膜后，仿生表面微结构的接触角明显增加，最高可达 156°，达到了超疏水状态。图 10 为仿生表面的滚动角。滚动

表 3 微结构的尺寸

Table 3 Size of microstructure (μm)

Sample No.	a	b	H
1	10	35	30
2	30	105	30
3	50	175	30
4	70	245	30
5	90	315	30

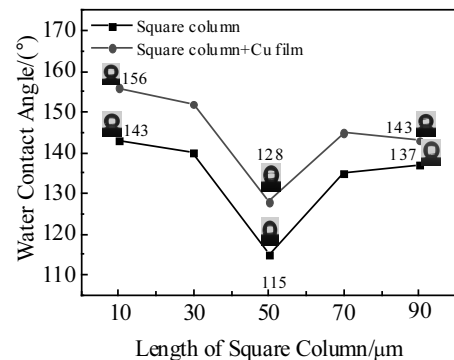


图 9 仿生表面的水接触角

Fig.9 Water contact angle of the bionic surface

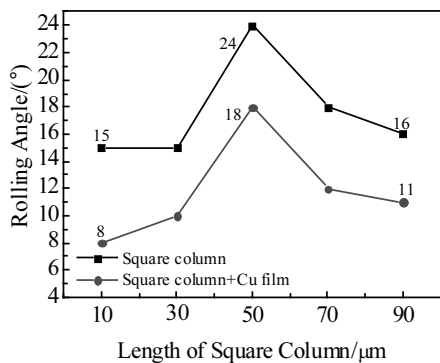


图 10 仿生表面的滚动角

Fig.10 Rolling angle of bionic surface



图 11 在仿生表面上的水滴

Fig.11 Water droplets on the bionic surface

角变化趋势与水接触角正好相反，当方柱为 $10\ \mu\text{m}$ 时不同类样品的滚动角都最低，然后随方柱尺寸的增加，先上升，在 $50\ \mu\text{m}$ 处达到最大，之后再下降，整体呈现上升趋势，沉积 Cu 膜的微结构的滚动角最低可达 8° 。滚动角与表面能及表面形貌都密切相关，表面能越低，其滚动角也就越小，而表面形貌对滚动角的影响更为复杂，纳米结构、分级微结构有利于滚动角的减小，同时对于同种微结构，固、液、气三相线的形式也影响滚动角大小，非连续三相线比连续三相线接触滚动角要小得多^[14]，由此可见，带有适当微结构的表面，其超疏水和自清洁功能会更加优异，而将表面能与表面形貌进行同时控制，所制备的超疏水表面，就会具备大水接触角和小滚动角两个优异性能，满足应用需求。

图 11 为水滴在带有 Cu 膜的微结构 ($10\ \mu\text{m}$) 上的状态照片。从图中可以看到，水滴在表面上呈圆球

状，说明采用本研究中最优工艺制备的仿生表面具有优异的超疏水性能，这为未来该技术在航空等领域应用奠定了基础。

3 结论

1) Cu 薄膜接触角最高可达 117° ，制备简单，实用性强且力学性能较好，可与微结构复合，应用于航空等领域。

2) 通过控制 Ti 合金表面能和表面形貌，可以达到获得超疏水仿生表面的目的。将 Cu 薄膜与方柱形微结构复合，水接触角可以达到 156° ，滚动角可达到 8° 。

参考文献 References

[1] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*[J], 1997, 202: 1

[2] Nishino T, Meguro M, Nakamae K *et al. Langmuir*[J], 1999, 15: 4321

[3] Nosonovsky M, Bhushan B. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*[J], 2009, 14: 270

[4] Boinovich L B, Emelyanenko A M. *Russian Chemical Reviews* [J], 2008, 77: 583

[5] Schwartzman M, Wind S J. *Nanotechnology*[J], 2009, 20: 145

[6] Ma Guojia(马国佳), Lin Guoqiang(林国强), Sun Gang(孙刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S4): 199

[7] Lian Feng(连峰), Tan Jiazheng(谭家政), Zhang Huichen(张会臣). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2267

[8] Gao N, Yan Y. *Journal of Bionic Engineering*[J], 2009, 6: 335

[9] Zhang X, Shi F, Niu J *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18: 621

[10] Hu Yawei(胡亚微), Liu Shan(刘珊), Huang Siya(黄思雅). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 469

[11] Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M. *Chemical Society Reviews*[J], 2007, 36: 1350

[12] Paul Roach, Neil J. *Shirtcliffe and Michael I. Soft Matter*[J], 2008, 4: 224

[13] Xue C H, Jia S T, Zhang J *et al. Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2010, 11: 33 002

[14] Kuckling D, Harmon M E, Frank C W. *Macromolecules*[J], 2002, 35: 6377

Fabrication and Application of Super-hydrophobic Bionic Surface

Ma Guojia, Liu Xing, Zhang Wei, Sun Gang

(Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, Beijing Aeronautical

Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Low surface energy films and cylindrical microstructures were prepared on titanium alloys by plasma vapor deposition and a femtosecond laser technique, respectively. The surface morphology of samples was characterized by scanning electron microscope. The hydrophobicity of the sample was evaluated by titration angle method. At the same time, the mechanical properties of the film were also tested and the best process was obtained. Finally, a bionic super-hydrophobic surface was prepared on the titanium alloy by composting the above two techniques. The results show that the titanium alloy surface with excellent super-hydrophobic properties can be obtained by the composite method of films and microstructures. The water contact angle of the column microstructure with the Cu film can reach 156° and the rolling angle can reach 8° .

Key words: super-hydrophobic; bionic surface; femtosecond laser; low surface energy film

Corresponding author: Ma Guojia, Ph. D., Senior Engineer, Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-85701486, E-mail: lemintree7678@163.com