

SLM-Ti 仿生微纳米复合结构超疏水表面的构建

刁桂林^{1,2}, 孙学通¹, 林怀抒³, 李 雪², 金 建¹, 邱 思¹

(1. 广州中国科学院先进技术研究所, 广东 广州 511458)

(2. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

(3. 广东水利电力职业技术学院, 广东 广州 510635)

摘 要: 以选区激光熔化技术制备的金属钛为基体, 采用阳极氧化法在 SLM-Ti 表面微米级球形“模板”上一步制备仿生微纳米复合结构。结果表明, 未经紫外光照或高温处理的 SLM-TiO₂ 纳米管在经全氟辛基三乙氧硅烷 (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane molecules, POTS) 修饰后即获得了超疏水表面, 其静态水接触角约 163.8°, 滚动角 < 1°。对比分析了阳极氧化后商用纯钛 CP-TiO₂ 和 SLM-TiO₂ 的表面形貌特征和 POTS 修饰后的静态/动态水接触角。测得 POTS 修饰后的 CP-TiO₂ 和 SLM-TiO₂ 表面静态水接触角分别约为 149.0°和 163.8°, 即二者均显现出静态超疏水特性。但在有自清洁、防水、防污特性要求时, 材料表面的动态接触角才是更为重要的参数, 在相同条件下获得的 CP-TiO₂ 表面在倾斜至 90°后水滴依然粘附在材料表面, 而 SLM-TiO₂ 表面水滴在倾斜不足 1°时即快速地 (155 ms 内) 从材料表面滚落。

关键词: 仿生; 微纳米复合结构; 超疏水性; 选区激光熔化技术; 阳极氧化; 钛

中图分类号: TG174.4; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2144-05

金属钛因其强度高在航天、船舶、医疗器械等领域具有广阔的应用。但医用钛金属表面易引起细菌感染、海洋船舶钛金属的油污染和海水侵蚀会大幅减少钛零件的使用寿命。超疏水表面能有效改善钛的抗菌性、防污及自清洁能力^[1]。

自然界存在着天然超疏水表面, 以荷叶为代表的植物叶表面为微米级凸起上存在纳米结构^[2,3], 这种复合结构和疏水性植物蜡的共同作用是其具有超疏水性的根本原因。基于仿生原理, 任永祝等^[4]利用微弧氧化法在 Ti-6Al-4V 合金表面首先制备了微米级结构, 随后经植酸浸泡和水热处理得到纳米级结构, 再经氟化处理基体表面静态接触角达 160°。可见, 为获得微纳复合结构, 通常需要多步骤处理和较严苛的工艺条件。Zhou^[5]和 Hu 等^[6]系统研究了钛网及钛箔表面制备不同形貌的 TiO₂ 纳米管并进行低表面能溶液修饰后的超疏水性。结果表明, 不同形貌的纳米管阵列的静态接触角均可高于 150°, 但其中只有分离式、低密度分布纳米管阵列 (需要超长时间的高电压处理) 的动态接触角满足接触角 < 10°。

仿生超疏水表面通常需要微纳米复合结构并配合低表面能的化学组成^[7]。选区激光熔化技术 (selective

laser melting, SLM) 因其成型过程中零件最外表面金属粉末的不完全熔化及熔融粉末不均匀凝固的工艺特性, 导致表面自带微米级凸起结构。基于仿生微纳米复合结构设计理念, 本研究在 SLM-Ti 表面原有的微米级球形凸起结构上采用阳极氧化技术制备 TiO₂ 纳米管阵列, 一步构建微纳米复合结构, 经低表面能溶液修饰后获得静态接触角约 163.8°, 且滚动角 < 1°的超疏水表面。

1 实 验

试验材料: 商用钛箔 CP-Ti (TA2, 20 mm×10 mm×0.2 mm, 贵泰金属材料有限公司)。SLM-Ti (20 mm×10 mm×1 mm), 利用 SLM^{125HL} 选区激光熔化设备 (SLM Solutions GmbH), 以高纯钛粉为原料 (纯度 99.7%, $D=39\ \mu\text{m}$ 的球形粉末) 制备。具体工艺参数: 激光功率 100 W、扫描速度 200 mm/s、光斑尺寸为 83 μm 、层厚为 30 μm 、扫描间距为 60 μm 。

预处理: 样品分别在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 15 min 后晾干, 在 HF:HNO₃:H₂O=1:4:5 的混合溶液中浸泡 20 s, 用去离子水冲洗, 晾干备用。

阳极氧化: 采用艾德克斯 (IT6723B) 恒压电源,

收稿日期: 2020-06-17

基金项目: 广东省产学研协同创新基金(2017B090901039); 广东省自然科学基金(2019A1515011272); 广东省科技计划项目(2019A050516001); 深圳市基础研究项目(JCYJ20170818154539480)

作者简介: 刁桂林, 女, 1996 年生, 硕士生, 广州中国科学院先进技术研究所, 广东 广州 511458, 电话: 020-22912611, E-mail: 916591719@qq.com

以 CP-Ti、SLM-Ti 为阳极,以铂片为阴极,电解液为 0.3% NH_4F (质量分数) 和 2% H_2O (体积分数) 的乙二醇溶液,控制反应温度在 25 $^{\circ}\text{C}$ 。输出恒电压分别为 40、60、80 V,氧化时间为 2 h,氧化结束后用去离子水冲洗试样,氮气环境下干燥备用。

POTS 修饰: 将 0.2 mL POTS ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Si}$, 全氟辛基三乙氧硅烷) 溶于 48.5 mL 乙醇和 1.5 mL 去离子水的混合溶液中,磁力搅拌,充分水解 2 h。分别将 CP- TiO_2 、SLM- TiO_2 试样浸于水解的 POTS 溶液脱水缩合 1 h,反应完全后取出用乙醇冲洗,在电热恒温鼓风干燥箱 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h。

使用 SEM 扫描电镜 HITACHI SU8220 和 Leica DVM6 数码视频三维显微镜进行材料表面结构和微观形貌的观测。采用接触角测量仪 (晟鼎 SDC-100) 测试样品表面的静态水接触角和滚动角,液滴大小为 6 μL ,每个样品测 5 次,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 SLM-Ti 表面形貌

图 1 是 CP-Ti 和 SLM-Ti 表面的三维形貌和 SEM 形貌。其中 CP-Ti 表面相对平整,表面起伏 $< 1 \mu\text{m}$ (图 1a、1c); SLM-Ti 表面分散排列着微米级球形凸起结构,直径为 20~50 μm ,平均间隔为 50~150 μm (图 1b、1d)。这些微米级球形金属粉末颗粒是在 SLM-Ti 成型过程中,因零件最外表面金属粉末的不完全熔化和熔融粉末的不均匀凝固而形成^[8],是 SLM 工艺固有的表

面粗糙结构,其直径和间距可通过金属粉末的筛选和 SLM 工艺参数进行调整。

2.2 阳极氧化处理后 SLM-Ti 表面微纳米复合形貌

图 2 是 CP-Ti 和 SLM-Ti 阳极氧化处理后的扫描电镜照片。图 2a~2c 分别是 CP-Ti 在 40、60、80 V,氧化 2 h 制备的 TNTs (TiO_2 纳米管阵列),管径分别约为 70、80、110 nm; 图 2d~2f 是 SLM-Ti 在相同条件下得到 TNTs,管径分别约为 45、75 和 100 nm (图 3)。可见,在相同氧化电压下,CP- TiO_2 比 SLM- TiO_2 的纳米管管径略大。从图 2f 中可见,随着电压增加至 80 V,在高电场条件下 TiO_2 氧化膜发生场致溶解的速度和范围不断扩大,由于介质击穿和化学溶解作用,CP-Ti 表面的 TNTs 管口开始沿着纳米管长度方向进行分离式生长^[9],生成团簇状的纳米线。对于 SLM-Ti 表面的 TNTs (图 2d、2e、2f),尤其是球形粉末上的 TNTs 在电压增大至 60 V 时纳米管管壁即发生明显介质击穿,纳米管呈分离式生长导致球形颗粒逐渐分裂为花瓣状结构。而非球形底部区域在电压增大至 80 V 时开始出现微米级蚀坑 (图 2f)。总之,SLM-Ti 凭借基材固有的微米级凸起,经阳极氧化一步处理即可获得纳米管、纳米线和微米级蚀坑、微米级花瓣状凸起复合的特有的微纳米形貌。

2.3 POTS 修饰后 SLM- TiO_2 表面的润湿性能

POTS 是双官能团的化合物,一端是硅氧烷基团,水解后 ($\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$) 完全由硅醇基 (Si-OH) 取代,可以与 SLM- TiO_2 表面化学键合。同时,疏水长链间的

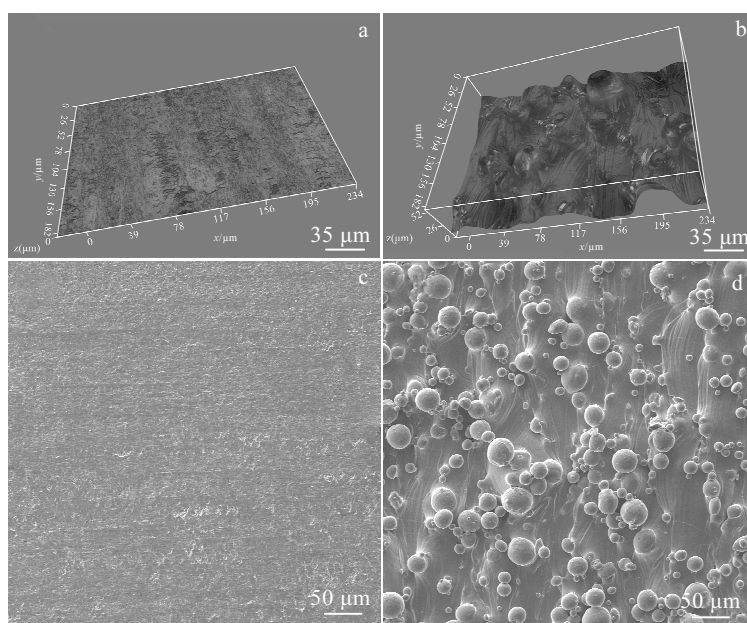


图 1 CP-Ti 和 SLM-Ti 表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of CP-Ti (a, c) and SLM-Ti (b, d)

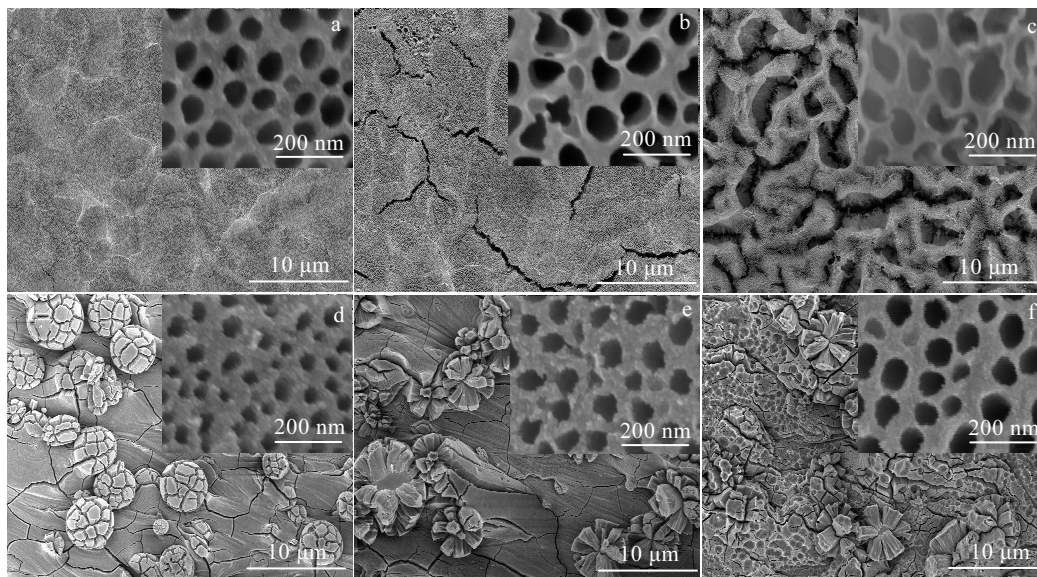


图 2 不同电压氧化 2 h CP-TiO₂ 和 SLM-TiO₂ 表面形貌

Fig.2 SEM morphologies of CP-TiO₂ (a~c) and SLM-TiO₂ (d~f) oxidized at different voltages for 2 h: (a, d) 40 V; (b, e) 60 V; (c, f) 80 V

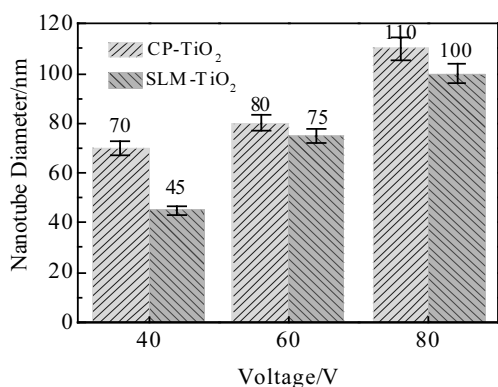


图 3 氧化 2 h CP-TiO₂ 和 SLM-TiO₂ 纳米管管径柱状图

Fig.3 Column diagrams of TNTS diameter of CP-TiO₂ and SLM-TiO₂ after oxidation for 2 h at different voltages

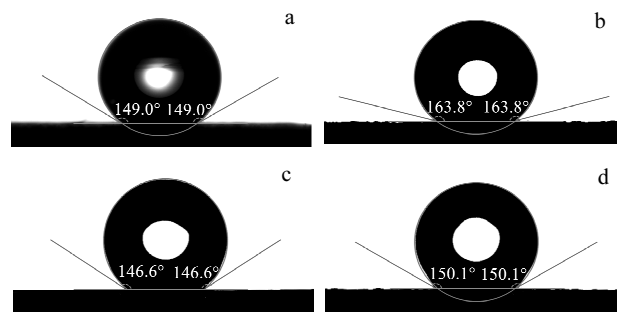


图 4 POTS 修饰及暴露空气后的样品表面静态水接触角

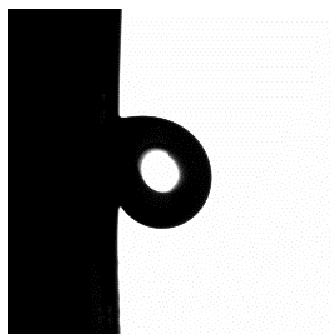
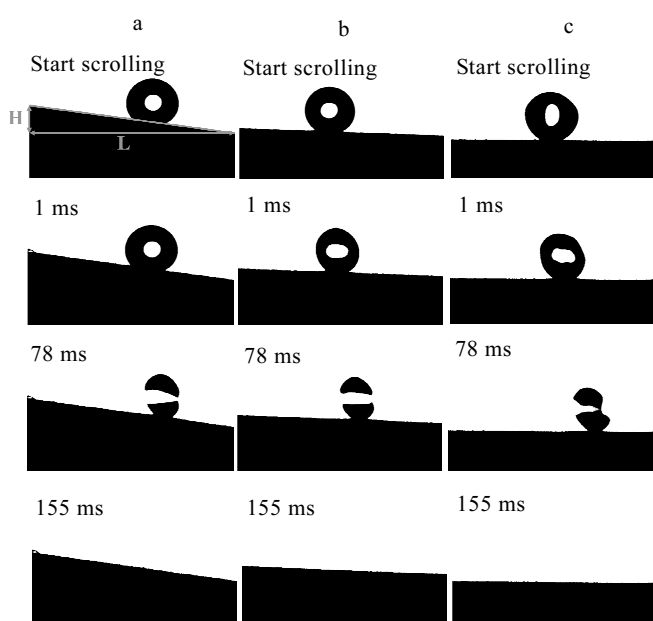
Fig.4 Water contact angle of samples: (a) CP-TiO₂ modified by POTS; (b) SLM-TiO₂ modified by POTS; (c) CP-TiO₂ after exposure to air for six months; (d) SLM-TiO₂ after exposure to air for six months

Si-OH 也会发生脱水反应形成聚硅氧烷网状结构, 最终在 SLM-TiO₂ 得到高度有序的自组装超疏水复合膜。图 4 是 POTS 修饰后的 CP-TiO₂、SLM-TiO₂ 以及暴露在空气中 6 个月后的静态水接触角测量结果。POTS 修饰后 CP-TiO₂ 和 SLM-TiO₂ 的静态水接触角分别为 149°、163.8° (图 4a、4b), 可见相同条件下 POTS 修饰后 CP-TiO₂、SLM-TiO₂ 表面静态水接触角均达到或接近超疏水标准(WCA 达到 150°), 6 个月后 CP-TiO₂、SLM-TiO₂ 的静态水接触角分别为 146.6°、150.1° (图 4c、4d), 可见, POTS 修饰后的 SLM-TiO₂ 表面超疏水特性具有较好的耐久性。

在有自清洁、防水特性要求时, 材料表面的动态接触角是更为重要的参数。图 5 是 POTS 修饰后的 CP-TiO₂ 滚动角测试结果。可见, 样品旋转至 90°液滴仍粘附在材料表面。图 6 为 POTS 修饰后的 SLM-TiO₂ 滚动角测试结果。低粘附材料表面滚动角 α 可表示为:

$$\alpha = \arctan(H/L) \quad (1)$$

式中, H 为开始滚动时斜面高度, L 为斜面水平长度。由图 6 可知, 在 40、60、80 V, 2 h 阳极氧化和 POTS 修饰后的 SLM-TiO₂ 滚动角 α 分别为 7.6°、2.7°、<1°。在重力作用下, 从开始滚动计时, 样品表面液滴均在 155 ms 内滚落。显然, 经 POTS 修饰后 SLM-TiO₂ 比 CP-TiO₂

图5 POTS 修饰后的 CP-TiO₂ 表面滚动角Fig.5 Scrolling angle of CP-TiO₂ modified by POTS图6 POTS 修饰后的 SLM-TiO₂ 表面滚动角Fig.6 Scrolling angle of SLM-TiO₂ modified by POTS: (a) 40 V, (b) 60 V, and (c) 80 V

表现出更低的粘附性。二者表面的化学组成相同,但表面微结构不同。根据复合表面 Cassie-Baxter 润湿模型^[10]:

$$\cos\theta_c = \phi \cos\theta_0 + \phi - 1 \quad (2)$$

式中, θ_c 指复合表面的表观接触角, ϕ 为固-液接触面占复合界面的面积分数, θ_0 表示固体表面本征接触角。基于此式可知 ϕ 值越小,处于平衡状态下材料的接触角越高,疏水性越好。

图7为 CP-TiO₂ 和 SLM-TiO₂ 表面基于不同表面微结构的润湿模型示意图。CP-TiO₂ 表面只存在 TNTs 内的纳米级气穴, SLM-TiO₂ 表面既存在 TNTs 内纳米级气穴,还有微米凸起和微米蚀坑组成的微米级气穴,从而大幅减小了材料表面固液接触面积占比,因此 ϕ

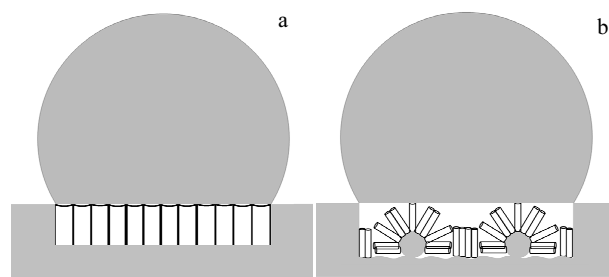


图7 表面润湿模型示意图

Fig.7 Schematics of the surface wettability model: (a) CP-TiO₂ modified by POTS and (b) SLM-TiO₂ modified by POTS

值减小, SLM-TiO₂ 表观接触角 θ_c 变大。其中在 80 V 电压下获得的 SLM-TiO₂ 表面因同时存在微米级花瓣状凸起、微米级蚀坑及较大的纳米管管径,使其表现出最高的静态接触角,和最低的动态接触角。

3 结论

1) 基于仿生微纳米复合结构的设计思想,采用阳极氧化法在 SLM-Ti 表面固有的微米级凸起结构上一步构建微纳米复合形貌,经低表面能溶液 POTS 修饰后,获得静态接触角达 163.8°,滚动接触角 < 1° 的超疏水表面,具有很高稳定性。

2) 表面化学成分一定时,材料的润湿性可由表面微结构进行调控。POTS 修饰后的 SLM-TiO₂ 因表面微米级凸起、蚀坑构成的气穴和 TNTs 内纳米级气穴的同时存在,明显降低了液滴与材料表面的接触面积,使得 SLM-TiO₂ 表面超疏水特性明显优于相同条件下制备的 CP-TiO₂。

3) SLM-Ti 表面的微纳米复合结构可以通过激光加工参数和阳极氧化参数进行调控,进而调整材料表面的润湿性能。

参考文献 References

- [1] Liu X Y, Chu P K, Ding C X. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2004, 47(3-4): 49
- [2] Darmanin T, Guittard F. *Materials Today*[J], 2015, 18(5): 273
- [3] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta*[J], 1997, 202(1): 1
- [4] Ren Yongzhu(任永祝), Ye Wei(叶 玮), Liu Aihui(刘爱辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 3748
- [5] Zhou Xue, Yu Sirong, Wang Jun *et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2019, 105: 124
- [6] Hu Ziyang, Zhang Xuming, Liu Zhaoyue *et al. Advanced*

- Functional Materials*[J], 2014, 24(40): 6381
- [7] Liu Kesong, Jiang Lei. *Nanotoday*[J], 2011, 6(2): 155
- [8] Strano G, Hao L, Everson R M *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(4): 589
- [9] Lim J H, Choi J. *Small*[J], 2007, 3(9): 1504
- [10] Cassie A B D, Baxter S. *Transactions of the Faraday Society*[J], 1944, 40: 546

Preparation of Biomimetic Superhydrophobic Micro- and Nanotopography on Selective Laser Melted Titanium

Diao Guilin^{1,2}, Sun Xuotong¹, Lin Huaishu³, Li Xue², Jin Jian¹, Di Si¹

(1. Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

(2. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(3. Guangdong Technical College of Water Resources and Electric Engineering, Guangzhou 510635, China)

Abstract: The biomimetic micro- and nanotopography was fabricated in one step on the micron scale spherical “template” of SLM-Ti substrate by anodic oxidation technology. The results show that the TiO₂ nanotubes arrays on SLM-Ti substrate without UV irradiation or high-temperature treatment exhibit superhydrophilic property after being modified with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane molecules (POTS). The morphology and static/dynamic water contact angle of POTS modified CP-TiO₂ and SLM-TiO₂ were compared and analyzed. The measured static contact angles of CP-TiO₂ and SLM-TiO₂ are about 149° and 163.8°, respectively, indicating that both of them are close to the superhydrophobic standard. However, the dynamic contact angle is the more important factor when self-cleaning, waterproof and anti-fouling characteristics are required. The results show that the water droplet is pinned on the CP-TiO₂ surface when the surface is tilted vertically, while the droplet on SLM-TiO₂ surface rolls off quickly within 155 ms when the surface is tilted less than 1°.

Key words: bionic; micro/nano hierarchical structures; superhydrophobic; selective laser melting; anodization; titanium

Corresponding author: Sun Xuotong, Ph. D., Professor, Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, P. R. China, Tel: 0086-20-22912611, E-mail: xt.sun@giat.ac.cn