

# 时效温度对化学刻蚀 304 不锈钢超亲水稳定性的影响

王岩伟, 朱光明, 赵丕阳, 闵范磊, 曹晓琳, 丁明凯,  
殷继丽, 翟晓庆, 郭娜娜

(山东理工大学 机械工程学院, 山东 淄博 255000)

**摘 要:** **目的** 利用化学刻蚀、化学氧化方法在 304 不锈钢表面制备微纳米结构并实现超亲水性质, 改变时效处理温度, 研究亲水表面润湿性的稳定程度。**方法** 以 2 mol/L 的  $\text{FeCl}_3$  溶液、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  按照 15:1:1 的体积比混合得到刻蚀溶液, 氧化液采用  $\text{CrO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液。刻蚀完成后, 通过接触角测量仪 (OCA15EC)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 及自带的能谱仪 (EDS) 表征试样表面的接触角、微纳米级表面形貌及试样表面元素, 并分析不同处理条件下润湿性的变化规律。**结果** 在本征润湿角为  $45^\circ$  左右的 304 不锈钢基体上, 通过化学刻蚀、化学氧化的复合处理方法可以获得超亲水表面。常温条件下, 试样能够维持一定时间的超亲水性质。高温时效处理后, 超亲水表面的润湿性发生变化, 经  $400^\circ\text{C}$  时效处理后, 重新获得超亲水特性。**结论** 该方法较易在耐腐蚀基体不锈钢表面制备微纳米结构, 对基体表面润湿性产生影响。

**关键词:** 超亲水; 化学刻蚀; 化学氧化; 不锈钢; 时效温度

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)01-0027-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.005

## Effects of Aging Temperature on Super-hydrophilic Stability of Chemical Etching 304 Stainless Steel

WANG Yan-wei, ZHU Guang-ming, ZHAO Pi-yang, MIN Fan-lei, CAO Xiao-lin, DING Ming-kai,  
YIN Ji-li, ZHAI Xiao-qing, GUO Na-na

(School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study stability of hydrophilic surface wettability as a function of aging temperature by preparing micro-nano structures and realizing super-hydrophilicity on the surface of 304 stainless steel by chemical etching and chemical oxidation. An etching solution was obtained by mixing 2 mol/L  $\text{FeCl}_3$  solution,  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in a volume ratio of 15:1:1. Contact angle, micro-nano surface morphology and surface elements of the sample were characterized with contact angle measuring instrument, field emission scanning electron microscope and self-contained energy dispersive spectrometer, and change rule of wettability in different treatment conditions was analyzed. The super-hydrophilic surface could be obtained by chemical etching and chemical oxidation on the 304 stainless steel substrate with intrinsic wetting angle of  $45^\circ$ . Super-hydrophilicity of

收稿日期: 2017-07-18; 修订日期: 2017-08-31

Received: 2017-07-18; Revised: 2017-08-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51104096)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51104096)

作者简介: 王岩伟 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面润湿性。

Biography: WANG Yan-wei(1991—), Male, Master, Research focus: wettability of metal surfaces.

通讯作者: 朱光明 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属塑性成形及其过程仿真。

Corresponding author: ZHU Guang-min (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal forming process and process simulation.

the sample could be maintained for a certain period of time at normal temperature. Wettability of the super-hydrophilic surface changed after aging treatment at high temperature, and the super-hydrophilicity was recovered after aging treatment at 400 °C. The method facilitates preparation of micro-nanostructure on stainless steel surface of corrosion resistant substrate, and has effects on wettability of substrate surface.

**KEY WORDS:** super-hydrophilic; chemical etching; chemical oxidation; stainless steel; aging temperature

极端润湿性可分为超亲水（接触角 $<10^\circ$ ）与超疏水（ $>150^\circ$ ）。近年来，随着对极端润湿性的深入研究<sup>[1]</sup>，极端润湿性功能表面被广泛地应用于摩擦减阻<sup>[2]</sup>、自清洁<sup>[3]</sup>、油水分离<sup>[4]</sup>等领域。不锈钢作为一种金属材料，具有优越的机械性能及耐腐蚀性，广泛应用于工程领域。因此，将不锈钢优越的机械性能与极端润湿性功能表面的优越性相结合，制备的不锈钢基体极端润湿性表面具有广泛的应用前景。

描述润湿性理论模型主要是 Wenzel 模型<sup>[5]</sup>和 Cassie 模型<sup>[6]</sup>。前者主要描述粗糙度对润湿性的影响，发现粗糙度的增加可使亲水表面变得更亲水。目前制备金属基超亲水表面的方法主要包括激光加工<sup>[7]</sup>、电化学法<sup>[8]</sup>、阳极氧化<sup>[9]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>和控制氧化法<sup>[11]</sup>等，然而大部分方法都存在成本高、不易控制、过程复杂等不足。化学刻蚀与化学氧化具有成本低、可控性强等优点，被广泛应用于金属基极端润湿性表面的制备<sup>[12-13]</sup>。在化学刻蚀过程中，通过控制金属与溶液的反应，在金属表面制备微纳米级形貌，可使亲水材料表面更亲水。白苑<sup>[14]</sup>在研究极端润湿性表面时利用化学刻蚀法制备出了具有微纳结构的表面，并对不锈钢表面的形貌与化学成分做了分析，发现表面形貌与化学组分对润湿性均起重要作用。而化学氧化则改变基体表面元素组成，李旭晖等<sup>[15]</sup>对不锈钢进行氧化处理，进而研究了材料表面成分对润湿性的影响，发现经过强氧化剂氧化后，表面引进了更多的含氧极性基团，如—COOH、—OH 等，从而使不锈钢的表面亲水性随之增强，且最佳的工艺条件为：氧化温度 75 °C，氧化时间 8 min。

目前极端润湿性表面的研究主要集中于常温条件下，在常温润湿性研究的基础上，部分学者开始探讨金属-非金属及金属间的高温润湿规律<sup>[16]</sup>，但都未提到基体润湿性在高温下的变化规律。因此，本课题组在常温润湿性研究的基础上，探讨超亲水表面在不同温度下润湿性的变化规律，为金属基极端润湿性功能表面在高温工业生产领域的应用提供基础研究。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

包括：304 不锈钢板、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O（分析纯）、浓

盐酸（质量分数 36%）、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（分析纯）、无水乙醇（分析纯）、丙酮（分析纯）、CrO<sub>3</sub>（分析纯）、浓硫酸（质量分数 98%）。

### 1.2 试样制备

1) 预处理。利用线切割机将 304 不锈钢板切割成 10 mm×10 mm×1 mm 尺寸。将切割好的试样用 2000#与 4000#的砂纸进行打磨，去除表面氧化层，然后将试样放置在无水乙醇和丙酮（体积比为 1:1）的混合溶液中进行超声去油清洗，而后取出吹干。

2) 化学刻蚀。利用 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配制 2 mol/L 的 FeCl<sub>3</sub> 溶液，并与 HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 按照 15:1:1 的体积比混合得到刻蚀溶液。将清洗吹干的试样置于刻蚀液中进行刻蚀，刻蚀时间为 10、15、20、25 min，温度控制在 20~25 °C。刻蚀完成后，用去离子水超声清洗，最后放置在无水乙醇与丙酮的混合液中进行超声波清洗，去除表面的沉积物。

3) 化学氧化。对试样继续进行氧化处理，氧化液采用 CrO<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合溶液，CrO<sub>3</sub> 的质量浓度为 250 g/L，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量浓度为 500 g/L，氧化温度为 70~75 °C，氧化时间为 8 min，氧化完成后得到彩色试样。

4) 时效处理。化学氧化后，将一组试样常温放置，记录接触角随常温放置时间的变化情况；另一组置于高温电阻炉中，依次进行 100、200、300、400 °C 高温热处理，热处理时间均为 1 h。时效完成后，将试样置于无水乙醇与丙酮（体积比为 1:1）的混合溶液中超声清洗，而后取出吹干，记录不同温度处理后表面接触角的变化情况。

### 1.3 性能表征

#### 1.3.1 超亲水性

采用 OCA15EC 视频光学接触角测量仪（德国 dataphysics）测量试样表面接触角的大小，每块试样选取 5 个不同点作为测量点，对测量结果求平均值作为试样的接触角，液滴体积选取 5 μL。

#### 1.3.2 形貌和成分

采用场发射环境扫描电子显微镜（Quanta 250 FEG）观察试样表面的微观形貌，并用其自带的能谱仪（EDS）测量时效处理前后表面元素的变化情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 超亲水性

图 1 为 304 不锈钢表面经化学刻蚀和化学氧化前后接触角的变化情况。未经刻蚀的试样表面的接触角为  $45^\circ$  左右, 仅经过  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  混合溶液刻蚀的试样的接触角达到  $35^\circ$  左右, 与未处理试样接触角相比有所减小, 但刻蚀时间对于接触角的影响不明显。在  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  混合溶液处理的基础上继续进行 8 min 的  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  氧化刻蚀, 发现试样接触角均变为  $0^\circ$ , 达到超亲水的性质, 属于超亲水表面。实验充分证明, 经两步化学刻蚀, 可使亲水性不锈钢表面达到超亲水状态。

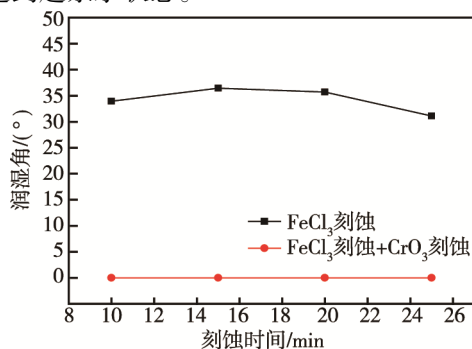


图 1 不同方法刻蚀后的润湿角变化情况

Fig.1 Variation of wetting angle for different etching methods

图 2 为一组不锈钢试样经化学刻蚀、化学氧化达到超亲水质性后, 在室温条件下随放置时间的延长润湿角的变化曲线。从图 2 可以看出, 经室温时效处理后, 试样的润湿角均呈上升趋势。其中, 经化学刻蚀 10 min 的试样, 20 h 内的润湿角虽然上升, 但仍保持超亲水质性, 时效 20 h 后润湿角的上升程度增加。刻蚀 15 min 的试样, 30 h 内的润湿角呈线性上升, 达到  $30^\circ$  左右, 30 h 以后润湿角呈平稳状态, 直至 96 h, 刻蚀 20 min 以及 25 min 的试样均表现相同的规律。影响表面润湿性的因素主要有微观表面形貌及表面元素组成。室温条件下, 试样的微观形貌不变, 但空气中存在的含碳有机物等杂质随放置时间的增加沉积在超亲水试样表面, 导致接触角逐渐增加<sup>[17]</sup>。

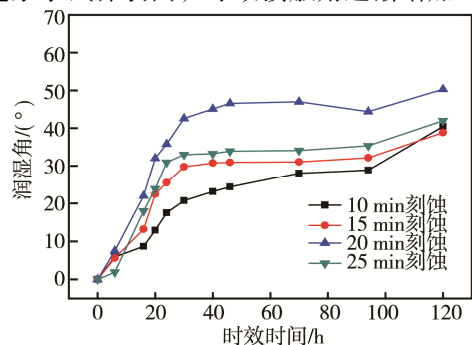


图 2 304 不锈钢润湿角变化规律

Fig.2 Variation of wetting angle of 304 stainless steel

图 3 为另一组试样经化学刻蚀、化学氧化后立即进行高温时效处理的润湿角的变化曲线。结果发现, 高温时效后, 试样润湿角均呈先增大后减小的趋势。经  $100^\circ\text{C}$  时效处理 1 h 后, 除刻蚀 25 min 的试样的润湿角升高至  $35^\circ$  左右外, 其余试样均能保持超亲水状态。当时效温度达到  $200^\circ\text{C}$  时, 各个试样的润湿角均急剧增加, 但仍呈现亲水状态 ( $\theta < 90^\circ$ ), 不同刻蚀时间的试样的润湿角的增加程度也不相同。主要原因有两点: 一是由于在进行  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  氧化处理时, 试样对于温度过于敏感, 导致不同试样的氧化程度不同; 二是试样经过  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  混合溶液刻蚀的时间不同, 导致不同试样的形貌存在差异。

时效温度继续增加至  $300^\circ\text{C}$  时, 润湿角开始降低, 达到  $10^\circ$  左右。当时效温度达到  $400^\circ\text{C}$  时, 所有试样的润湿角均变为  $0^\circ$ , 说明不锈钢试样经  $300^\circ\text{C}$  以上高温时效后, 在表面元素变化的前提下可重新获得超亲水性。

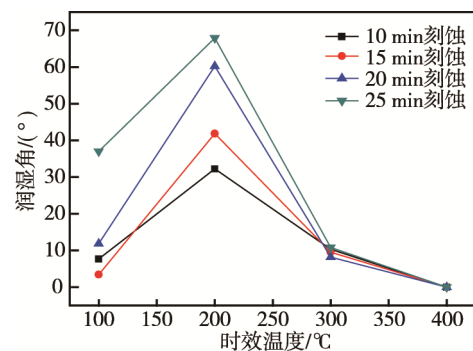


图 3 高温时效后的润湿角变化曲线

Fig.3 Variation curve of wetting angle after high temperature aging

### 2.2 形貌和成分

图 4 对比了化学氧化前后试样的表面微观形貌, 发现经化学刻蚀后, 不锈钢表面只产生断石状微米级形貌, 再经化学氧化后, 产生清晰晶界并产生微纳米级蚀坑。

试样产生微纳米结构的原因在于: 化学刻蚀采用的金属盐溶液为  $\text{FeCl}_3$  混合溶液, 304 不锈钢的主要元素为 Fe、Cr、Ni 和 Mn, 试样中的 Fe 与  $\text{FeCl}_3$ 、HCl 发生如(1)、(2)的反应。混合溶液中加入 HCl, 保证反应能够稳定进行, 使溶液中的  $\text{H}^+$  与  $\text{Cl}^-$  浓度维持在一个稳定的范围内。在化学反应的作用下, 试样表面产生断石状结构。化学氧化时, 试样在  $\text{CrO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  氧化液中发生如(3)—(6)式的化学反应。在化学反应的推动下, 微观上表面氧化为纳米孔洞, 宏观上产生彩色试样表面。



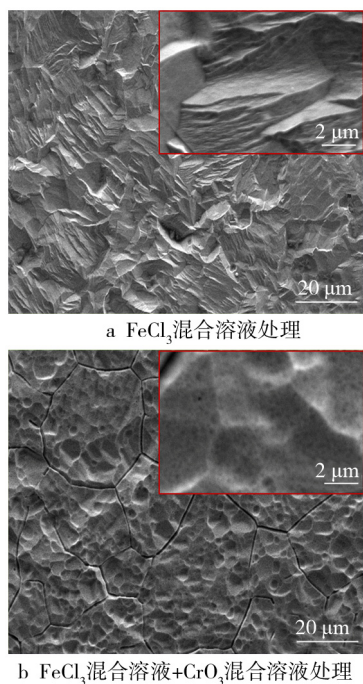


图4 不同混合液处理的样品形貌

Fig.4 Morphology of stainless steel by different mixed solution treatment: (a)  $\text{FeCl}_3$  mixed solution treatment (b)  $\text{FeCl}_3$  mixed solution +  $\text{CrO}_3$  mixed solution treatment

氧化反应:



还原反应:



图5对比了化学刻蚀不同时间后,试样经相同时间化学氧化处理得到的微观表面形貌。可看出:随着化学刻蚀时间的增加,试样再经过  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液刻蚀后,晶界析出越来越明显,表明经过化学刻蚀后,晶界处积攒了高能量,当发生氧化时,晶界能量高导致优先腐蚀,而后晶粒表面进行氧化腐蚀,得到微纳米级孔洞,即图中黑色麻点部位。通过对比两次刻蚀前后试样的表面微观形貌,结合刻蚀前后接触角的变化规律,可发现:在试样表面由光滑转变为断石状,最后转变为微纳结构共存状态的过程中,微观粗糙度变大,试样润湿角逐渐减小,符合 Wenzel 模型理论,即具有亲水性质的金属,如果增加表面微观粗糙度,可使表面的亲水性增强<sup>[5]</sup>。

图6为200℃和300℃高温时效处理后试样的表面形貌。经过高温时效处理后,试样表面形貌的变化不明显,仍呈现明显的单个晶粒及晶粒上的微小孔,但通过测量接触角大小可发现,200℃和300℃条件下的润湿性变化明显,因此对该试样进行EDS分析,如图7和表1,可明显看出:相比于200℃时效处理,300℃时效处理后的试样的表面氧含量明显增加,而碳含量减小,说明元素含量的变化对试样表面的亲水性产生了影响。这与 Long Jiangyou<sup>[17]</sup>的研究结果一致,即元素对润湿性的影响主要通过组成化合物的不同,相同元素不同价态对润湿性的影响也不相同。

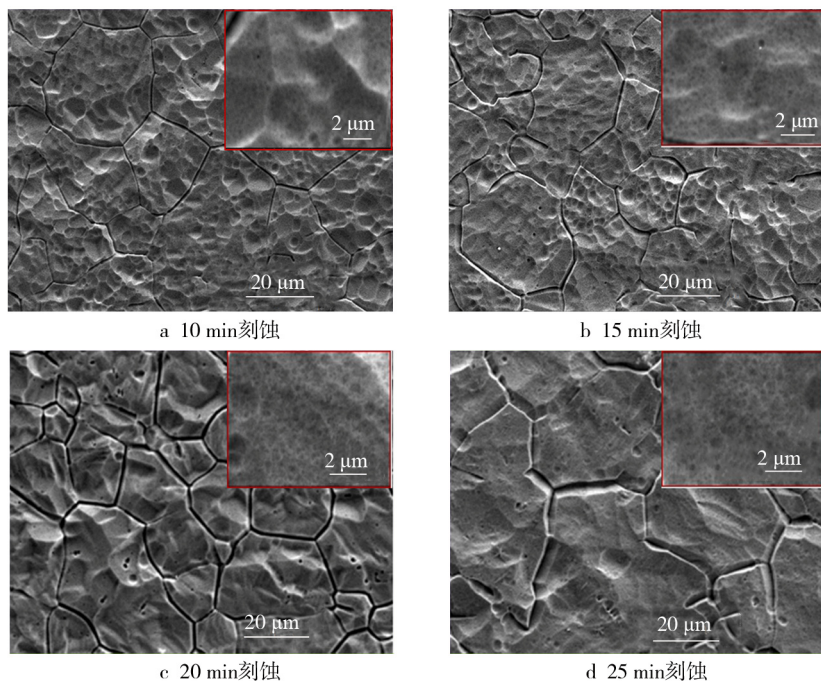


图5 304 不锈钢试样的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of 304 stainless steel sample: (a) 10 min etching, (b) 15 min etching, (c) 20 min etching, (d) 25 min etching



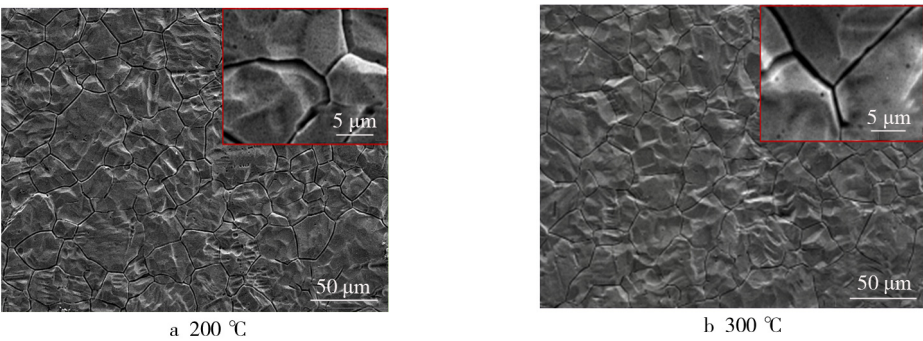


图 6 高温时效后的试样表面形貌  
Fig.6 Morphology of sample after high temperature aging

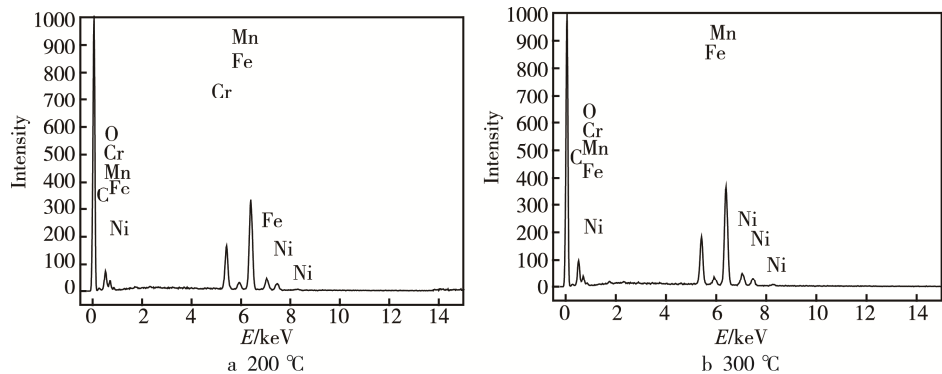


图 7 高温失效试样的 EDS 图谱  
Fig.7 EDS spectra of sample after high temperature aging

表 1 高温时效后的元素含量  
Tab.1 Element content after high temperature aging

Element	200 °C		300 °C	
	Weight percent	Atom percent	Weight percent	Atom percent
C K	4.60	15.71	3.13	10.69
O K	7.31	18.75	9.52	24.42
Cr K	18.53	14.63	18.42	14.54
Mn K	1.30	0.97	1.01	0.75
Fe K	61.36	45.11	60.10	44.15
Ni K	6.91	4.83	7.82	5.46
Total	100.00		100.00	

3 结论

1) 经化学刻蚀和化学氧化可使耐腐蚀性材料 304 不锈钢获得超亲水表面，在室温条件下放置，亲水表面具有一定的稳定性。

2) 通过对比化学氧化前后表面形貌及接触角的差异可知，增加微观表面粗糙度可使亲水材料转变为超亲水，获得极端润湿性，符合 Wenzel 理论。

3) 高温时效处理后，所有试样润湿性的变化规律相同，说明两步刻蚀获得的亲水性表面，经高温时

效处理后均保持相同特性，且经 400 °C 时效处理后，重新获得超亲水质。

4) 根据表面元素组成及接触角的变化可知，氧元素有利于表面获得超亲水性，碳元素沉积导致表面的亲水性减弱。

5) 通过对比化学刻蚀与化学氧化前后、高温时效处理前后试样表面接触角、形貌以及表面元素组成，可发现试样表面元素及表面形貌对润湿性均产生影响，但表面元素对润湿性的影响更明显。

参考文献：

[1] 斯芳芳, 张靓, 赵宁, 等. 超亲水表面制备方法及其应用[J]. 化学进展, 2011, 23(9): 1831-1840.  
SI Fang-fang, ZHANG Liang, ZHAO Ning, et al. Superhydrophobic Surfaces Preparation Method and Application[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(9): 1831-1840.

[2] 高帅, 曹磊, 张泉, 等. 金属铝表面超疏水薄膜的构筑及减摩特性[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 75-79.  
GAO Shuai, CAO Lei, ZHANG Quan, et al. Fabrication and Friction-reducing Performance of Super-hydrophobic Film on Aluminum[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 75-79.

[3] ZHANG Xia, GUO Yong-gang, ZHANG Zhi-jun, et al. Self-cleaning Super-hydrophobic Surface Based on Ti-

- tanium Dioxide Nanowires Combined with Poly-dimethylsiloxane[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 319-323.
- [4] 张靓, 赵宁, 徐坚. 特殊浸润性表面在油水分离中的应用[J]. *科学通报*, 2013, 58(33): 3372-3380.  
ZHANG Liang, ZHAO Ning, XU Jian. Surfaces with Special Wettability: Applications in Oil/Water Separation[J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58(33): 3372-3380.
- [5] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936, 28: 988-994.
- [6] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surface[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 545-551.
- [7] GONG Ding-wei, LONG Jiang-you, FAN Pei-xun, et al. Thermal Stability of Micro-nano Structures and Super-hydrophobic of Polytetrafluoroethylene Films Formed by Hot Embossing via a Picosecond Laser Ablated Template[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 437-443.
- [8] XIANG Teng-fei, DING Shi-bing, LI Cheng, et al. Effect of Current Density on Wettability and Corrosion Resistance of Super-hydrophobic Nickel Coating Deposited on Low Carbon Steel[J]. *Materials and Design*, 2016, 44: 56-62.
- [9] 秦立光, 侯华, 赵文杰, 等. 化学刻蚀法调控铝合金阳极氧化膜的表面结构及防腐性能[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(3): 82-89.  
QIN Li-guang, HOU Hua, ZHAO Wen-jie, et al. Designing Surface Morphologies and Anti-corrosion Properties of Anodized Aluminum Alloys via a Chemical Etching Method[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(3): 82-89.
- [10] LINA B, REZA F, AREZKI T H, et al. Wetting Analysis and Surface Characterization of Flax Fibers Modified with Zirconia by Sol-Gel Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313: 407-416.
- [11] KANG Zhi-xin, GUO Ming-jie. Fabrication of Super-hydrophobic Ti Surface by Thermal Oxidation and Its Anti-corrosion Property[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2013, 49(5): 629-634.
- [12] 李艳峰, 于志家, 于跃飞, 等. 铝合金基体上超疏水表面的制备[J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22(1): 6-10.  
LI Yan-feng, YU Zhi-jia, YU Yue-fei, et al. Fabrication of Super-hydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2008, 22(1): 6-10.
- [13] YIN Liang, ZHANG Hai-feng, LI Yu-yang, et al. Fabrication of Biomimetic Super-hydrophobic Steel Surface under an Oxygen Rich Environment[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 69: 58-63.
- [14] 白苑. 不锈钢表面仿生结构的构建及疏水性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.  
BAI Yuan. Research on Fabrication and Super-hydrophobic of Biomimetic Structure on Stainless Steel Substrate[D]. Changchun: Jinlin University, 2016.
- [15] 李旭晖, 司海娟, 柏海燕, 等. 化学氧化处理对不锈钢表面性质的影响[J]. *表面技术*, 2009, 38(5): 9-11.  
LI Xu-hui, SI Hai-juan, BO Hai-yan, et al. Effects of Chemical Oxidation Treatment on Stainless Steel Surface Properties[J]. *Surface Technology*, 2009, 38(5): 9-11.
- [16] 吴茂, 常玲玲, 何新波, 等. 粗糙度对金属/金属非反应性润湿体系润湿性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(5): 1431-1436.  
WU Mao, CHANG Ling-ling, HE Xin-bo, et al. Effect of Roughness on Wettability of Metal/Metal Non-reactive Wetting System[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(5): 1431-1436.
- [17] LONG Jiang-you, ZHONG Min-lin, ZHANG Hong-jun, et al. Superhydrophilicity to Superhydrophobicity Transition of Picosecondlaser Microstructured Aluminum in Ambient Air[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 441: 1-9.