

彩色超疏水不锈钢表面的制备

崔日俊, 秦静, 屈钧娥, 王海人, 曹志勇, 刘少波

(湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

摘要: **目的** 解决普通彩色不锈钢表面能高、易被污染的缺点, 制备既有装饰效果又具有超疏水自清洁性能的彩色超疏水不锈钢表面。**方法** 通过简单的化学蚀刻法在不锈钢表面建立微纳米尺度的二元微结构, 在此基础上进一步由铬酸化学氧化法 (INCO 法) 在不锈钢表面生成微纳米结构彩色膜, 经全氟硅烷分子修饰后, 最终获得低表面能类荷叶粗糙结构。通过着色曲线、扫描电镜、电子能谱分析仪以及接触角测试等手段研究了化学蚀刻前处理对不锈钢着色性能、微观结构、表面浸润性以及耐腐蚀性能的影响。**结果** 蚀刻处理后, 着色过程减缓, 所着终点颜色有轻微改变, 着色后表面保留了微纳米粗糙结构。由全氟硅烷分子修饰后, 获得超疏水彩色不锈钢表面, 水接触角为 152.6° , 其耐腐蚀性能较普通彩色不锈钢更为优异。**结论** 成功制备了耐蚀彩色超疏水不锈钢表面。

关键词: 不锈钢; 超疏水性; 着色膜; INCO 法

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0030-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.006

Preparation of Super-hydrophobic Colored Surface on a Stainless Steel Matrix

CUI Ri-jun, QIN Jing, QU Jun-e, WANG Hai-ren, CAO Zhi-yong, LIU Shao-bo

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

ABSTRACT: The work aims to overcome disadvantages of ordinary colored stainless steel surface, i.e., high surface energy and easily being contaminated by preparing super-hydrophobic colored surface on the stainless steel matrix. Micro/nano multi-scale dual microstructure was established on stainless steel surface in a simple method of chemical etching, on this basis, a micro/nano structured colored film was further established on the surface in the method of chromic acid oxidation (INCO method). Finally, after being modified with perfluorinated silane, a rough surface similar to lotus leaf surface of low surface energy was obtained. Effects of chemical etching pretreatment on coloring performance, microstructure, surface wettability and corrosion resistance of the stainless steel surface were studied with coloring potential-coloring time curves, scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and contact angle tester. The chemical etching treatment could slow down coloring rate, and made end color changed slightly. After being colored, the surface retained the micro/nano structure. After modification with perfluorinated silane molecules, a super hydrophobic colored stainless steel surface with water contact angle of 152.6° was obtained, which showed better corrosion resistance than the ordinary colored stainless steel surface. In conclusion, the super-hydrophobic colored stainless steel surface is successfully prepared.

收稿日期: 2017-07-27; 修订日期: 2017-08-30

Received: 2017-07-27; Revised: 2017-08-30

作者简介: 崔日俊 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为不锈钢表面处理技术。

Biography: CUI Ri-jun (1992—), Male, Master, Research focus: surface treatment for stainless steel.

通讯作者: 屈钧娥 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面处理。

Corresponding author: QU Jun-e (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface treatment.

KEY WORDS: stainless steel; super-hydrophobicity; colored film; INCO method

彩色不锈钢具有良好的机械强度和装饰性能,能满足设计、家电、五金和建筑等特殊行业的需求,因此得到了广泛应用。彩色不锈钢的颜色来源于光入射后,氧化膜/空气界面的反射光和不锈钢/氧化物膜界面的反射光的干涉加强效应^[1]。彩色不锈钢的氧化膜可以由化学氧化^[2,3]、电化学氧化^[1,4]和激光照射^[5]等途径实现。在这些制备方法中,采用硫酸和铬酐混合溶液进行化学氧化、制备光干涉氧化膜的 INCO 法,由于具有良好的颜色再现性而成为工业中最主要的应用方法。

近年来自然色不锈钢表面的超疏水改性受到了关注。通过超疏水改性可以获得耐腐蚀、自清洁、减阻、防结冰、减小植入材料细胞粘附等特殊表面功能^[6-9],但目前尚未有关于彩色超疏水不锈钢的研究见诸于报道。彩色不锈钢表面覆盖有致密的金属氧化物膜层,因而具有高表面能,容易吸附污染物,从而影响其美观效果和使用寿命,赋予彩色不锈钢表面超疏水性是克服这一缺点的有效途径。

对于高表面能材料,进行粗糙化表面处理后,进而采用低表面能分子进行修饰是制备超疏水表面的常用方法。本研究尝试用化学蚀刻法在不锈钢基材表面获得微纳米粗糙结构,在此基础上采用铬酸化学氧化法(即 INCO 法)制备获得彩色微纳米粗糙不锈钢表面,并进一步用全氟硅烷修饰,首次成功获得超疏水彩色不锈钢表面。

1 实验

1.1 试样前处理

基材为 0Cr18N9 型 304 不锈钢。样品置于丙酮溶液中超声清洗,并使用热碱溶液除油,再用去离子水进行清洗,在室温下垂直浸泡于含 0.96 mol/L HCl 和 1.11 mol/L FeCl₃ 的溶液中蚀刻 20 min。蚀刻处理后,样品再次用去离子水、乙醇清洗,吹干备用。

1.2 INCO 法着色

未经蚀刻处理和经蚀刻处理的不锈钢片置于含有 5 mol/L H₂SO₄ 与 2.5 mol/L CrO₃ 的水溶液中,于 80 ℃ 条件下进行化学氧化着色。在三电极体系中记录不锈钢着色时的电位变化曲线,辅助电极和参比电极均采用铂电极,被着色钢片为工作电极。达到终点颜色后,取出样品,冲洗后吹干。

1.3 氟化处理

氟化液由 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷

(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-triethoxysilane, PFOTS) 与无水乙醇以体积比 1:50 配成。未蚀刻以及蚀刻后的着色不锈钢试样于 25 ℃ 放入氟化改性溶液中浸泡 3 h,取出后放入烘箱中,在 120 ℃ 的条件下烘烤 30 min。

1.4 腐蚀实验

为了研究超疏水改性处理对试样表面耐腐蚀性能的影响,采用 1.1 小节中的化学蚀刻试剂(0.96 mol/L HCl 和 1.11 mol/L FeCl₃)对样品进行浸泡腐蚀实验。室温下于蚀刻液中浸泡 1 h,取出后用去离子水冲洗表面,吹干后置于干燥器中保存。

1.5 样品表征

彩色不锈钢表面亲疏水性用水的接触角进行表征,采用 PT-705A 型接触角测试仪在室温下进行测试。样品表面的微观结构和化学元素组成分别用扫描电子显微镜(JSM-7500F)和 X 射线光电子能谱(Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi)进行分析。

2 结果与讨论

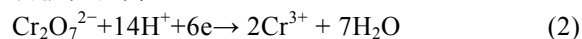
2.1 着色性能分析

不锈钢表面着色膜的形成是一个氧化过程。当样品浸泡于着色液中时,样品表面构成微电池^[10,11]。阳极反应为:



其中 M 表示基体合金中的成分,主要为 Fe、Cr、Ni。

阴极反应为:



阳极反应生成的金属离子和阴极反应形成的 Cr³⁺ 水解形成以氧化物为主要成分的膜层:



膜层厚度随着反应进行而增加,从而呈现出不同的颜色。

图 1 为在含有 5 mol/L H₂SO₄ 和 2.5 mol/L CrO₃ 的着色溶液中,在 80 ℃ 的条件下,蚀刻和未蚀刻不锈钢样品的着色电位随时间变化的曲线。点 A₁ 和点 A₂ 对应的电位为起色电位 E_A ^[13],这时试样表面开始出现颜色。点 B₁ 和点 B₂ 对应电位为着色终点电位 E_B ^[12],此后延长着色时间,着色膜也不再继续增厚,已达到终点颜色。

表 1 为化学蚀刻处理前后不锈钢试样的着色参数。由表 1 中数据可知, 蚀刻样品的起色时间 t_A 与达到终点颜色所需时间 Δt (t_A 与 t_B 的差值) 都增加了, 这是因为蚀刻处理使样品的比表面积增大。同时, 蚀刻样品的终点颜色发生了轻微变化, 未蚀刻样品的终点颜色为紫色, 蚀刻样品则为紫黄色, 这可能与氧化膜微观结构有关。微纳米粗糙结构着色膜起伏不平的表面形貌使得入射光在氧化膜/空气界面的反射光以及在不锈钢/氧化物膜界面的反射光路径发生变化, 从而使得氧化膜的干涉色发生了改变。氧化膜微观结构对其干涉色的影响规律和机制有待在后续工作中进一步深入探索和明晰。

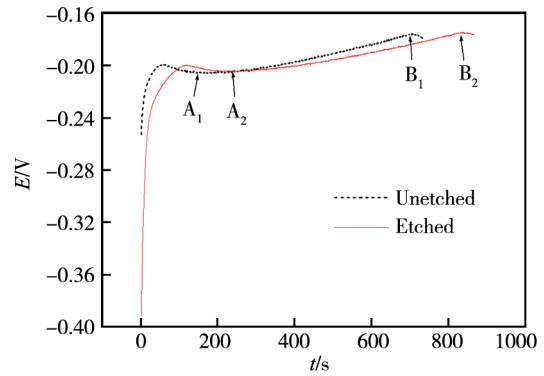


图 1 蚀刻和未蚀刻不锈钢样品的着色电位随时间变化曲线
Fig.1 Coloring potential-time curves of etched and original samples

表 1 化学蚀刻处理前后不锈钢试样的着色参数
Tab.1 Coloring parameters of original and etched samples

试样	点A		点B		$\Delta t/s$	$\Delta E/mV$	终点颜色
	t_A/s	E_A/mV	t_B/s	E_B/mV			
未蚀刻试样	181.80	-206.11	709.20	-175.90	527.40	30.21	紫色
蚀刻试样	245.00	-205.05	839.40	-174.82	594.40	30.23	紫黄色

2.2 表面形貌分析

图 2 为不锈钢片在着色前以及着色并氟硅烷修饰后的表面形貌图。图 2a 为未蚀刻样品着色前形貌, 在微米及纳米尺度上均显示为较平整的表面结构特征。而图 3a 中, 蚀刻后不锈钢表面显示出微米级凹槽状结构 (4000 \times), 在高放大倍数 (20 000 \times) 条件下还能观察到纳米微凸结构, 说明通过化学蚀刻成功制备得到了微纳米粗糙表面结构。由于着色液优先蚀

刻晶粒边界^[13], 图 2b 和图 3b 中着色膜上可见沿晶界扩展的裂纹。

未蚀刻样品着色并组装氟硅烷后, 虽然在纳米尺度上体现为纳米晶粒结构 (图 2b, 20 000 \times), 但在微米尺度上形貌较为平整 (图 2b, 4000 \times)。而蚀刻处理过的试样经着色并氟化组装处理后, 表面仍然保留了蚀刻制备的微米结构 (图 3b, 4000 \times), 在纳米尺度上和未蚀刻样相似 (图 3b, 20 000 \times), 说明纳米结构为着色膜本身具有的结构。

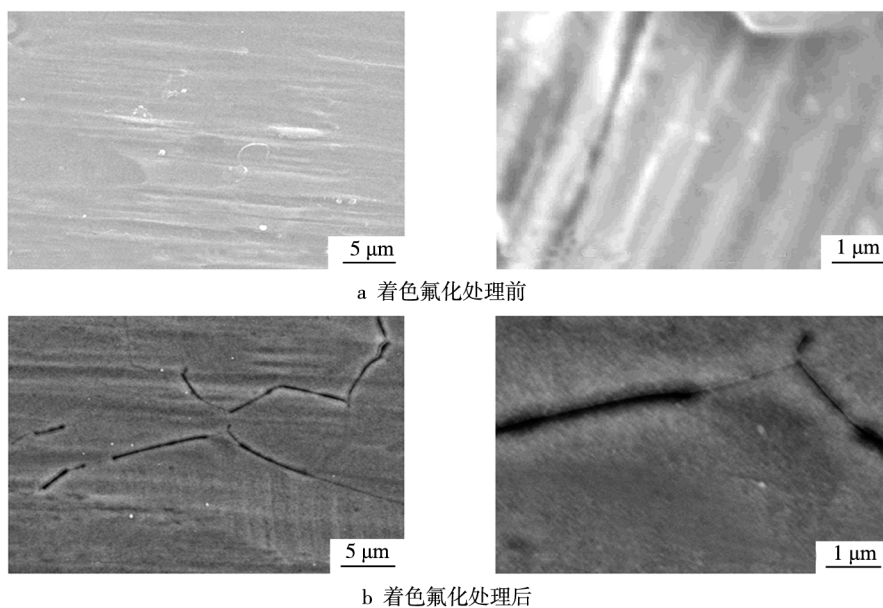


图 2 未蚀刻空白不锈钢试样表面形貌

Fig.2 SEM images of original blank sample (a) before and (b) after being colored and modified by PFOTS

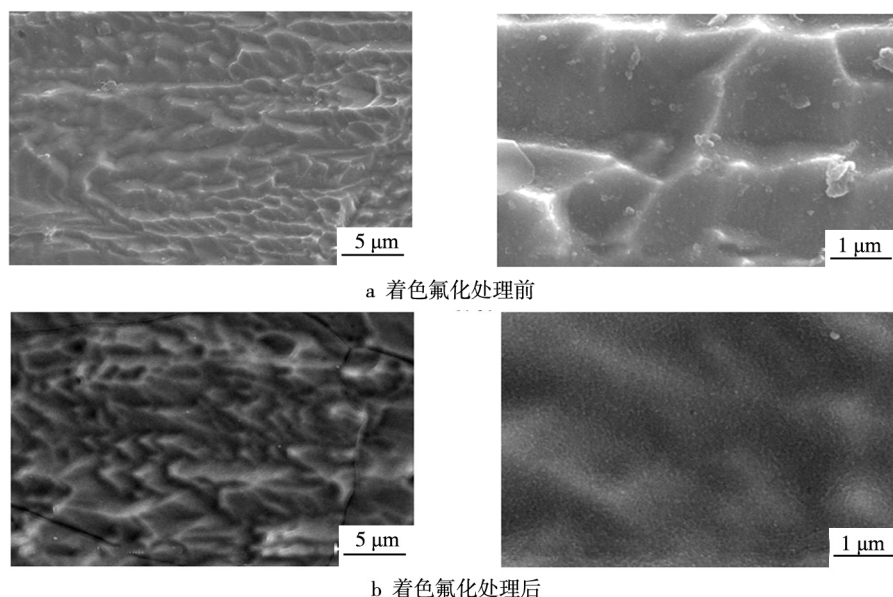


图 3 蚀刻不锈钢试样表面形貌

Fig.3 SEM images of etched blank sample (a) and etched sample after being colored and modified by PFOTS (b)

SEM 观察结果表明, 经 INCO 着色和氟化组装处理后, 化学蚀刻不锈钢样品依然保持了微纳米粗糙表面结构。这是彩色不锈钢表面获得超疏水性能的前提, 在此基础上进行氟硅烷修饰可望获得低表面能粗糙结构, 从而获得疏水/超疏水性能。

2.3 XPS 分析

图 4 为分别在空白不锈钢试样、蚀刻后试样、蚀刻后着色试样以及蚀刻后着色并氟硅烷修饰后试样表面测得的 XPS 谱图。对比曲线 a 和 b 发现, 蚀刻后金属元素 Cr、Fe、Ni 的含量下降, 说明表面蚀刻过程中金属元素发生了溶解。对比曲线 a、b 和 c 发现, 着色后 Cr、O、Fe 元素含量增加, 而 Cr 元素的增加尤为明显, 这与反应式 (3) 中描述的机理一致, 表明着色膜的主要成分为 Cr_2O_3 。而氟硅烷修饰处理后表面, C 与 F 元素的含量明显提高, Cr 与 Fe 元素

的含量下降, 证明全氟烷基三乙氧基硅烷成功吸附于彩色不锈钢表面。

2.4 水浸润性能分析

图 5 为水滴在彩色不锈钢表面的浸润性能分析结果, 可见, 氟硅烷吸附于表面并未影响着色膜呈现出来的颜色。氟硅烷修饰前, 蚀刻和未蚀刻着色样均表现为强亲水性, 但蚀刻增加了表面粗糙度, 因此亲水性进一步增强, 水接触角由 11.91° 降低至 5.35° 。氟硅烷修饰后, 未蚀刻样品的水接触角为 121.20° , 蚀刻样品的水接触角为 152.56° , 达到了超疏水的表面状态。实验结果表明, 类荷叶微纳米二元结构着色膜的获得以及氟硅烷的修饰是最终成功制得彩色超疏水不锈钢表面的两个重要因素。

2.5 耐腐蚀性能分析

图 6 为空白不锈钢试样、未蚀刻不锈钢着色试样以及超疏水彩色不锈钢试样分别在含有 0.96 mol/L HCl 和 1.11 mol/L FeCl_3 的腐蚀蚀刻液中室温下浸泡 1 h 后测得的 SEM 腐蚀形貌图。比较可见, 空白不锈钢试样表面发生了严重的溶解腐蚀, 表面氧化膜已经被完全破坏。彩色不锈钢表面的腐蚀主要体现为孔蚀, 较之于未着色试样, 腐蚀程度明显要轻, 这说明着色过程中生成的富 Cr 氧化膜对不锈钢起到了保护作用。超疏水彩色不锈钢表面也表现为孔蚀, 但相比于普通彩色不锈钢, 其表面的蚀孔数量进一步减少, 说明通过本研究中的制备方法制得的超疏水彩色不锈钢不仅具有超疏水自清洁性能, 并且耐腐蚀性能也较普通彩色不锈钢有一定程度的提高。这也说明粗糙

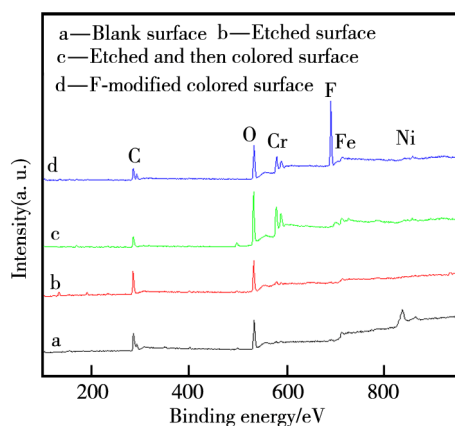


图 4 试样表面测得的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of stainless steel

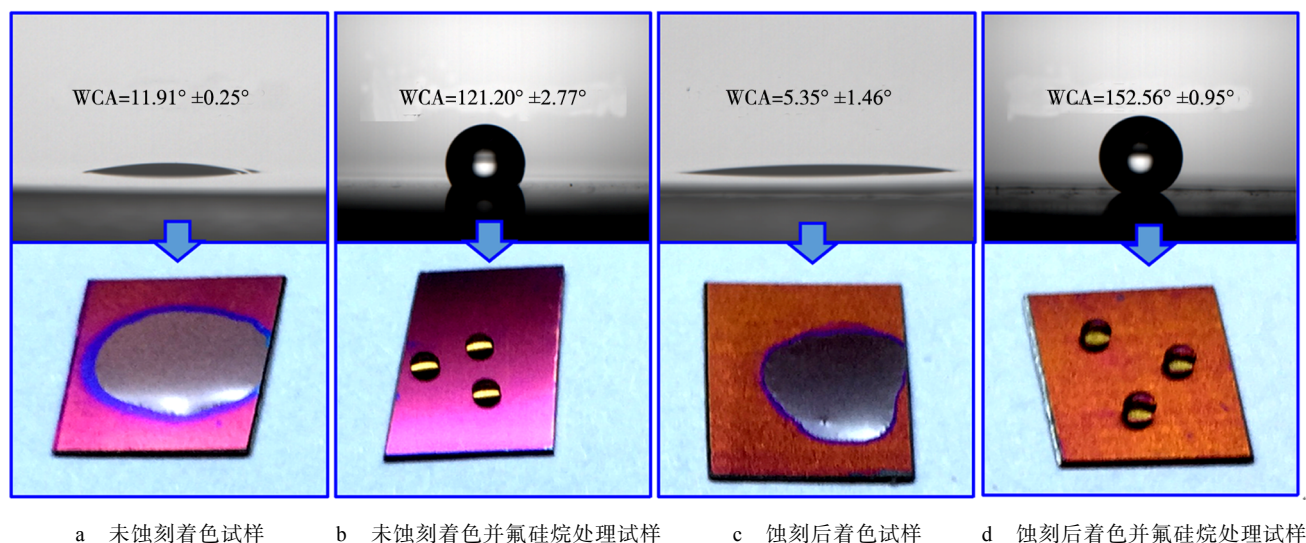


图5 水在彩色不锈钢表面的接触角测试

Fig.5 Contact angle test of water on colored stainless steel surfaces: a) colored original sample; b) Colored and PFOTS-modified original sample; c) colored etched sample; d) colored and PFOTS-modified etched sample

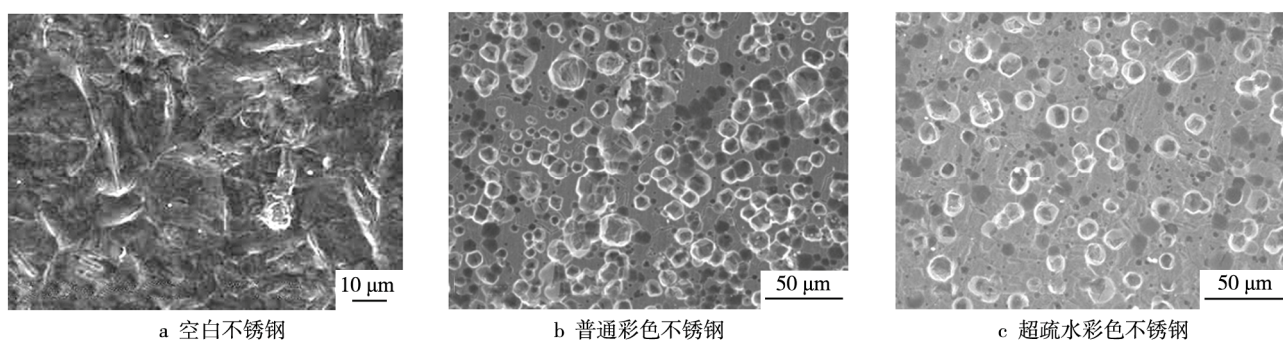


图6 不锈钢表面腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphology of stainless steel surfaces: a) blank sample; b) common colored sample; c) super-hydrophobic colored sample

化表面蚀刻前处理虽然会破坏不锈钢表面的钝化膜,但是后续的着色反应可以实现保护性氧化膜的再生,再加上所修饰的氟硅烷一方面可提供空间物理保护屏障,另一方面赋予表面超疏水性以抵御腐蚀介质的浸润铺展,从而最终取得了较普通彩色不锈钢更优异的腐蚀防护效果。

3 结论

通过化学蚀刻法可在不锈钢表面制备出微纳米二元结构的粗糙表面,进一步进行着色与氟硅烷修饰处理仍可保留表面的微纳米类荷叶粗糙结构,最终可获得显色均匀、水滴静态接触角达 152.56°的超疏水彩色不锈钢表面。腐蚀实验结果表明,该方法制备的超疏水彩色不锈钢表面的耐腐蚀性能较之普通彩色不锈钢更为优异。

参考文献:

[1] CORREDOR J, BERGMANN C P, PEREIRA M, et al.

Coloring Ferritic Stainless Steel by an Electrochemical-Photochemical Process under Visible Light Illumination[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 245: 125-132.

[2] EVANS T E, HART A C, SKEDGELL A E. Nature of the Film on Coloured Stainless Steel[J]. Transactions of the Imf, 1973, 51: 108-112.

[3] EVANS T E. Film Formation on Stainless Steel in a Solution Containing Chromic and Sulphuric Acids[J]. Corrosion Science, 1977, 17: 105-124.

[4] CONRRADO R, BOCCHI N, ROCHA-FILHO R C, et al. Corrosion Resistance of Colored Films Grown on Stainless Steel by the Alternating Potential Pulse Method[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 4102-4106.

[5] LUO F F, ONG W L, GUAN Y C, et al. Study of Micro/Nanostructures Formed by a Nanosecond Laser in Gaseous Environments for Stainless Steel Surface Coloring[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 405-409.

[6] LIU Y, BAI Y, JIN J F, et al, Facile Fabrication of

- Biomimetic Superhydrophobic Surface with Anti-frosting on Stainless Steel Substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 1238-1244.
- [7] ESCOBAR A M, LLORCA-ISERN N, RIUS-AYRA O. Identification of the Mechanism that Confers Superhydrophobicity on 316L Stainless Steel[J]. *Materials Characterization*, 2016, 111: 162-169.
- [8] PARK B, HWANG W. A Facile Fabrication Method for Corrosion-resistant Micro/Nanostructures on Stainless Steel Surfaces with Tunable Wettability[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 113: 118-121.
- [9] MOHAMED A M A, ABDULLAH A M, YOUNAN N A. Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces: A Review[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 8: 749-765.
- [10] XU J, BAI X, HE F, et al. The Growth Mechanism of the Colored Film on the Stainless Steel Studied by ^{18}O Tracing and Nuclear Reaction Analysis[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 1999, 149: 147-152.
- [11] 张询, 王首宇. 奥氏体不锈钢化学着色法的工艺[J]. *辽宁科技大学学报*, 2008, 31(6): 582-588.
ZHANG X, WANG S Y. Study on Chemical Coloring Technology for Austenite Stainless Steel[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2008, 31(6): 582-588.
- [12] CHENG Z H, XUE Y Q, TANG Z P, et al. A One-step Process for Chemical Coloring on Stainless Steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 4102-4106.
- [13] LIN C J, DUH J G. Fretting and Scratch Wear Characteristics of Coloured Films on Stainless Steel Obtained by the Current Pulse Method[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995, 73: 52-59.