

表面功能化

## 齿槽表面多级微织构构筑及其润湿机理

李旭航<sup>1</sup>, 王海斗<sup>1,2a</sup>, 朱丽娜<sup>1\*</sup>, 底月兰<sup>2b</sup>, 朱凯悦<sup>1</sup>

(1.中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083; 2.陆军装甲兵学院  
a.再制造国家工程研究中心 b.装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

**摘要:** **目的** 使外科手术器械表面具有超疏水功能, 有效防止感染, 解决医疗器械的清洁问题, 降低设备维护成本。**方法** 通过电火花线切割(WEDM)复合纳秒激光烧蚀在 3Cr13 不锈钢表面制备了亚毫米/微米多级复合织构表面, 随后在表面上制备了 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷溶液(PFDS)自组装超疏水涂层。利用台式扫描电镜和激光共聚焦显微镜观察复合织构表面形貌特征, 使用接触角测量仪对水滴与复合织构表面的接触状态进行观察, 并测量水滴的接触角与滚动角。利用表面张力仪对多级织构表面黏附力进行表征。**结果** 微米沟槽在亚毫米齿槽斜面上均布且不同高度的沟槽形状一致, 方向与齿槽平行。水滴与齿槽阵列表面为 Wenzel 模型接触, 水滴与多级结构表面为 Cassie-Baxter 模型接触。齿槽阵列试样最大黏附力为 164.1  $\mu\text{N}$ , 最小黏附力为 123.5  $\mu\text{N}$ , 多级织构试样的黏附力分别为 77.2、47、24.1  $\mu\text{N}$ 。**结论** 微米沟槽的存在改变了水滴接触状态, 在亚毫米尺度上水滴与表面的接触状态由 Wenzel 状态转为 Cassie-Baxter 状态, 有效改善了水滴的接触性能与滚动性能。多级织构试样齿槽顶角的减小, 有效减小了固液接触面积, 水滴接触角最大为 163.2°。

**关键词:** 多级复合织构; 激光; 超疏水; 齿槽; 接触状态; 黏附力

**中图分类号:** TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)10-0207-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.10.017

## Microstructure Construction and Wetting Mechanism of Tooth Groove Surfaces

LI Xuhang<sup>1</sup>, WANG Haidou<sup>1,2a</sup>, ZHU Lina<sup>1\*</sup>, DI Yuelan<sup>2b</sup>, ZHU Kaiyue<sup>1</sup>

(1. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;  
2. a. National Engineering Research Center for Remanufacturing, b. National Key Laboratory for Remanufacturing,  
Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

**ABSTRACT:** With the increasing number of surgeries and medical procedures, surgical instruments are frequently used and exposed to various environments probably leading to rustiness and wear. In addition, the blood and tissue residues in surgical instruments are difficult to be cleaned, which results in the aggregation of bacteria and microorganisms, causing infection at patients' wound. A secondary microstructure at the mouth of hemostatic forceps can change the forceps surface wettability, inhibit blood residue, reduce bacterial adhesion, and improve cleaning efficiency of the instrument. Therefore, constructing

收稿日期: 2023-05-04; 修订日期: 2023-11-07

Received: 2023-05-04; Revised: 2023-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(52175207, 52275218)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52175207, 52275218)

引文格式: 李旭航, 王海斗, 朱丽娜, 等. 齿槽表面多级微织构构筑及其润湿机理[J]. 表面技术, 2024, 53(10): 207-215.

LI Xuhang, WANG Haidou, ZHU Lina, et al. Microstructure Construction and Wetting Mechanism of Tooth Groove Surfaces[J]. Surface Technology, 2024, 53(10): 207-215.

\*通信作者 (Corresponding author)

super-hydrophobic surfaces on surgical instruments is of great significance for research and industry.

In this study, a submillimeter/micron-scale multilevel-structured surface was prepared on the surface of a 3Cr13 stainless steel using wire electrical discharge machining (WEDM) composite nanosecond laser ablation. A self-assembled 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFDS) coating was further applied to downgrade the surface energy. The surface morphology and wettability of the samples were characterized and tested with a scanning electron microscope and a contact angle meter. Micron grooves were uniformly distributed on the inclined surface of submillimeter grooves, and the shapes of grooves at different heights were consistent, with directions parallel to the grooves. The effect of the surface wettability of the structure was investigated at both submillimeter and micron scales. The microgrooves on the surfaces of the samples changed the contact state of the droplet from the Wenzel model to the Cassie-Baxter model, which effectively improved the rolling performance of the droplet. A surface tension meter was used to evaluate the adhesion force curve of the droplet on the surface of the sample. The maximum adhesion force of the tooth groove array sample was 164.1  $\mu\text{N}$ , whereas the minimum adhesion force was 123.5  $\mu\text{N}$ . The adhesion forces of the samples with multilevel structure were 77.2, 47, and 24.1  $\mu\text{N}$ . There was a strong positive correlation between the rolling angle of the specimens and adhesion force. The adhesion force and rolling angle of the multilevel-structured sample with a vertex angle of  $60^\circ$  were the largest, whereas the adhesion force and rolling angle of the multilevel-structured sample with a vertex angle of  $120^\circ$  were the smallest.

The results of this study revealed the solid-liquid adhesion mechanism on the tooth groove surface, which had important theoretical and practical value for the design and manufacture of new surgical medical devices. The effects of the sub-millimeter tooth groove apex angle and tooth groove depth on wettability were studied, and the influence of microgrooves on the contact state between the droplet and sample was studied, providing insight into complex planar hydrophobic mechanisms. The results showed that the contact area between the droplet and the surface changed from an integral contact area to multiple discontinuous areas of micro-grooves, which increased the three-phase contact line between the droplet and the surface. The Wenzel model contact between the droplet and sample changed to the Cassie-Baxter model contact and remained stable. The multilevel structure reduced the surface adhesion. Compared with the tooth groove array surface with a similar vertex angle, the adhesion of the  $120^\circ$  multilevel structured surface decreased from 164.1 to 24.1  $\mu\text{N}$ .

**KEY WORDS:** multilevel texture; laser; super-hydrophobicity; tooth groove; contact state; adhesive force

在外科手术器械使用过程中,经常接触血液和组织液等体液。由于止血钳和手术镊等外科手术器械钳口存在齿槽阵列结构,血液和细菌易残留在齿槽内。这些体液和药物残留不仅容易腐蚀器械,还会滋生细菌,给消毒清洁工作带来困难<sup>[1-3]</sup>。器械生锈和残留的凝固有机物容易吸附细菌,形成细菌生物膜附着在器械表面,使手术器械灭菌困难,在临床应用中容易引起感染,甚至危及生命。

避免生物膜在器械表面黏附是防止感染的关键手段,受自然界“荷叶效应”等<sup>[4-8]</sup>的启发,超疏水表面广泛应用于抗生物,这归功于材料表面的微/纳多级结构<sup>[9-10]</sup>。利用细菌与微/纳结构表面之间的滞留空气层,降低细菌与固体表面之间的黏附力,进而防止细菌在表面黏附<sup>[11-12]</sup>。金属因其表面能较大,所以一般制备思路是先在基底表面构建微纳米粗糙结构,然后通过修饰低表面能物质,从而达到超疏水状态<sup>[13-16]</sup>。激光刻蚀<sup>[17-20]</sup>是一种高精度、非接触的加工方法。不仅能够在金属材料表面制备各种微结构,还具有清洁无污染、加工范围广泛以及制备过程可控等优点<sup>[21]</sup>,是构筑微纳米粗糙结构的理想手段。线切割具有加工精度高、加工表面热影响小等优点。可用于对材料进

行微细加工,可以快速地在工件表面制备粗糙微结构,因此线切割加工非常适用于构造超疏水表面的粗糙微结构<sup>[22-23]</sup>。

本文采用线切割和紫外纳秒加工技术制备了性能稳定的超疏水齿槽表面,通过设计齿槽表面不同顶角的微/纳复合结构,研究了亚毫米级齿槽顶角、齿槽深度对试样润湿性能的影响,以及二级微沟槽结构对水滴与试样接触状态的影响,揭示了齿槽表面多级结构的固-液黏附机制,研究结果对新型手术医疗器械的设计和制造以及复杂平面疏水机理的拓展有重要的理论意义和实践价值。

## 1 实验

### 1.1 材料与预处理

试样基体材料为 3Cr13 马氏体不锈钢,组成成分如表 1 所示,线切割加工试样尺寸为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。化学试剂包括无水乙醇、丙酮、甲醇、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(化学式: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_{17}\text{O}_3\text{Si}$ )、去离子水(上海阿拉丁试剂有限公司)。

表 1 实验基体材料组成成分  
Tab.1 Chemical compositions of 3Cr13 substrate  
wt. %

C	Cr	Si	Mn	S	P
0.26-0.35	12.0-14.0	≤0.03	≤1.0	≤0.03	≤0.035

在激光刻蚀前, 将线切割后的 3Cr13 不锈钢齿槽阵列表面进行预处理, 采用热除油液 (30 g/L NaOH, 20 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 恒温 80 ℃ 条件下除油 20 min, 去除掉加工过程中残留的切削液; 再用无水乙醇、去离子水超声清洗 20 min, 吹干待用。

1.2 样品制备

观测外科手术器械的钳口表面, 提取表面结构特征, 利用线切割技术在钳口表面加工齿槽阵列, 通过激光刻蚀制备微米沟槽多级结构, 加工示意图见图 1。实验选取了三角形齿形的齿顶角作为设计参数, 齿形底宽 800 μm、齿间距 800 μm, 顶角分别为 60°、90° 和 120° 的等腰三角形齿槽阵列, 使用无水乙醇对线切割加工的样品进行超声清洗, 清除表面的污渍, 再利用去离子水清洗样品, 最后用吹风机吹干表面备用。

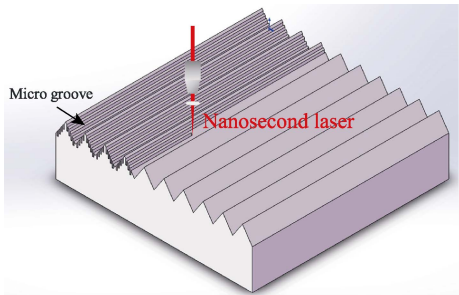


图 1 线切割复合激光加工示意图  
Fig.1 Schematic of wire electrical discharge machining (WEDM) compound laser machining

线切割后, 使用纳秒紫外脉冲激光器 (Lajamin laser, LM-UVF5-S) 对齿槽阵列表面进行刻蚀, 扫描轨迹为设计的微米沟槽阵列。激光器的主要参数包括

波长 355 nm、脉宽 1 ns、光斑直径 20 μm、单脉冲能量 0.15 mJ。选用的工艺参数为: 频率 50 kHz、扫描速度 500 mm/s、电流 1 A、刻蚀时间 0.3 ms、加工次数 15 次。激光加工后, 用无水乙醇进行超声振荡清洗 10 min 并吹干, 去除表面杂质和油渍。

将线切割复合激光加工试样吹干后, 浸入 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷溶液中浸泡 10 h, 取出晾干后在电热恒温鼓风干燥箱中 150 ℃ 下加热固化 1 h, 以增强其润湿性能。

1.3 表征

使用扫描电子显微镜观测样品表面的微观形貌, 观察试样表面的亚毫米齿槽和微米沟槽分布情况和尺寸参数, 探索多级织构表面上实际尺寸参数与静态接触角 (CA) 之间的关系。多级织构表面的 CA 和滚动角 (RA) 由光学表面接触角测量仪 (Harke, SPCA-X3, 中国) 测量。水滴的大小设置为 5 μL, 测量了样品表面上 3 个不同的测量点, 以 3 个测量点的测量结果的平均值作为最终数据。为量化表面对水滴的黏附行为, 采用表面张力仪 (Dataphysics DCAT21) 测量表面黏附性。

2 结果与讨论

2.1 齿槽阵列表面水滴接触铺展特性研究

图 2 为设计底宽 800 μm, 齿顶角 60°、90° 和 120° 的条件下机加工工件横截面形状的测量结果, 可以看出, 设计底宽和实际底宽的差值为 17~23 μm。设计齿高和实际齿高的差值为 26.9~82.8 μm。

如图 3 所示, 将 5 μL 水滴滴落在不同齿形的齿槽阵列表面, 观察不同时刻水滴与试样的接触状态。水滴滴落在 60° 顶角齿槽表面时 (图 3a), 水滴与表面的接触界面类似于 Cassie-Baxter<sup>[24]</sup> 模型。0~15 s 水滴不断向齿底浸润, 底部仍有部分空隙被空气填充, 在 30 s 时转为完全的 Wenzel<sup>[25]</sup> 接触; 水滴滴落在 90° 顶角齿槽表面时, 齿底仅有很小一部分空气, 然后在

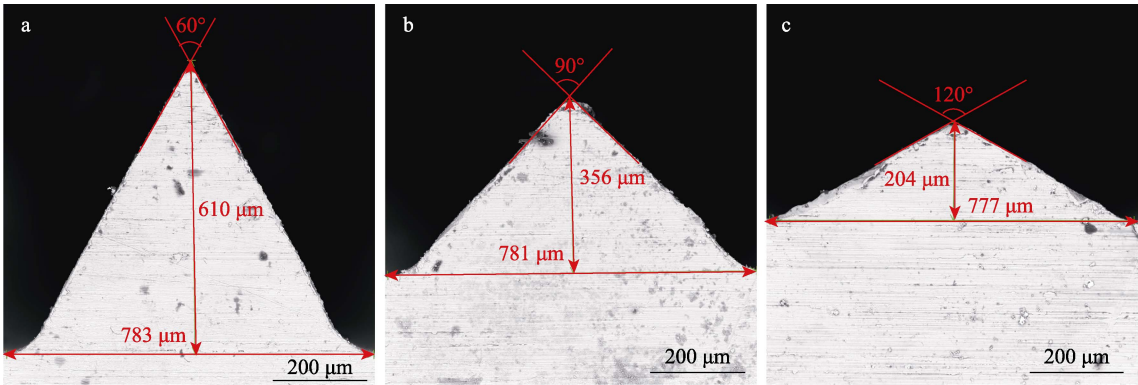


图 2 不同顶角齿槽阵列截面形状测量结果  
Fig.2 Cross-sectional geometry of tooth grooves with different vertex angles

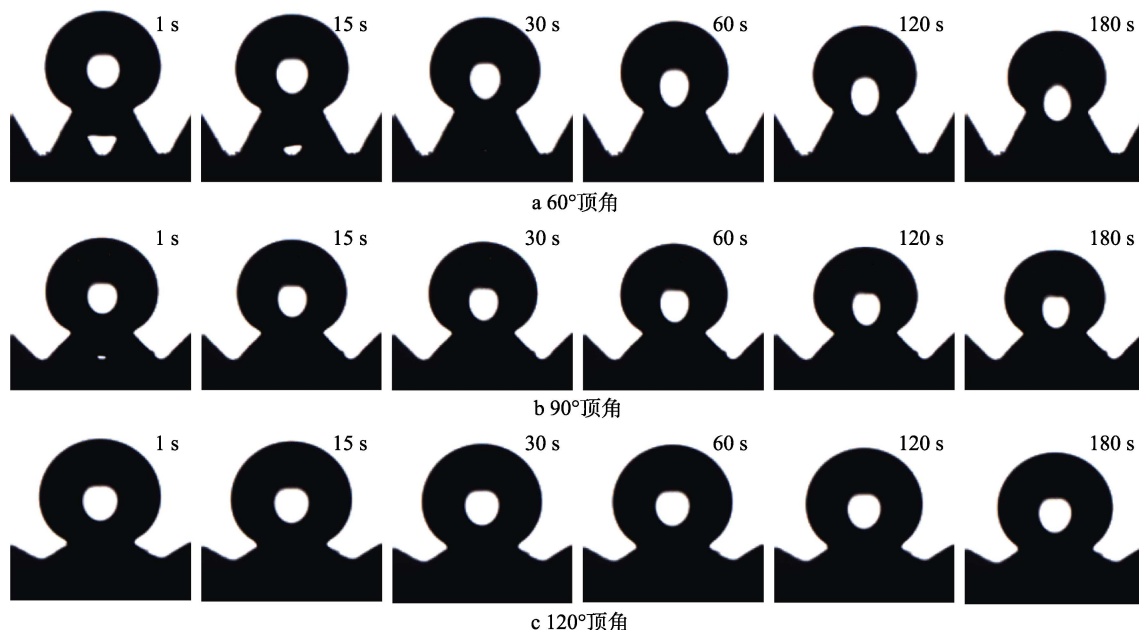


图3 水滴与不同顶角齿槽阵列接触状态随时间的变化

Fig.3 Contact states of water droplets on tooth grooves with different vertex angles: a) 60°; b) 90°; c) 120°

很短的时间内便转为完全的 Wenzel 接触 (图 3b); 水滴滴落在 120°顶角齿槽表面时 (图 3c), 水滴瞬间浸润整个齿槽, 达到完全的 Wenzel 状态。

随着齿槽深度的增大, 初始接触时水滴与齿底间的空隙不断增大, 水滴与试样表面接触的瞬間处于 Cassie-Baxter 接触。但这种接触状态非常不稳定, 水滴很快就浸润齿底转换为 Wenzel 接触, 并且在 60 s 之后水滴的形状趋于稳定。齿槽深度比较小时, 水滴与试样接触瞬间便会浸满整个齿槽, 但水滴形状也会发生变化, 在 60 s 之后趋于稳定。

由图 4 可知, 水滴与不锈钢多级织构表面之间的接触界面与 Wenzel 模型相似。 $l$  为水滴在垂直方向上固液界面的投影长度,  $h$  为水滴在试样“基底”以上高度。60°顶角齿槽阵列与水滴稳定接触的界面如图 4a 所示, 水滴浸润在两齿之间且浸满整个齿槽。90°、120°顶角齿槽阵列的稳定接触情况如图 4b 所示, 水滴同样浸满整个齿槽, 与 60°顶角试样不同的是, 水滴三相界面跨过齿顶向两侧扩散。

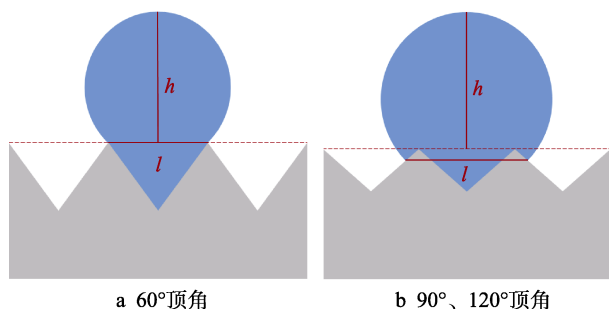


图4 水滴与齿槽阵列接触界面模型示意图

Fig.4 Schematics of contact interfaces between water droplets and surfaces of tooth grooves with different vertex angles: a) 60°; b) 90°, 120°

将齿槽阵列的齿形顶角与接触角绘制点线图。如图 5 所示, 在不同试样表面上, 静态接触角都随着时间增大而减小。可以看到 60°顶角试样的接触角在前 15 s 下降得最快, 这是因为在前 15 s 水滴浸入齿槽内, 导致观察到的“基底”上的水滴体积减小得快, 水滴形态变化大, 接触角变化大。60 s 后, 水滴在不同试样表面都达成一种比较稳定的 Wenzel 接触状态, 所以在 60 s 之后不同试样上的接触角下降都比较慢。

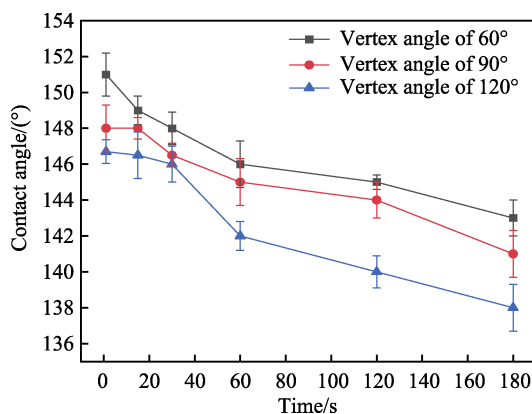
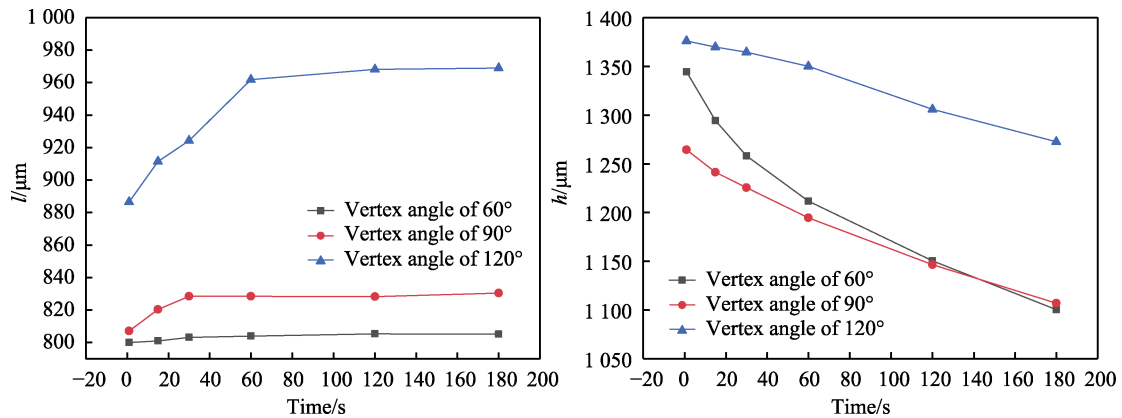


图5 齿槽阵列试样的接触角随时间变化

Fig.5 Variation of contact angle on tooth grooves over time

图 6 为不同试样的水滴在垂直方向上固液界面的投影长度  $l$  (以下简称  $l$ ) 和水滴在试样“基底”以上高度  $h$  (以下简称  $h$ )。由图 6 可得, 60°顶角齿槽阵列试样上的水滴在垂直方向上固液界面的投影长度  $l$  几乎没有变化; 90°试样投影长度  $l$  在 0~30 s 缓慢增大, 30 s 后稳定; 120°试样投影长度  $l$  在 0~60 s 都保持增长, 60 s 后趋于稳定。60°试样水滴在试样“基底”以上高度  $h$  下降最多, 前 15 s 下降速度快,



图 6 不同顶角齿槽阵列表面的  $l$  和  $h$ Fig. 6  $l$  and  $h$  on surfaces of tooth grooves with different vertex angles

60 s 后下降速度较慢; 90°和 120°试样  $h$  下降得比较缓。

60°试样的接触界面如图 4a 所示, 水滴在两齿间并未向两侧扩散。0~180 s 过程中  $l$  变化很小,  $h$  在前 60 s 下降较快, 此时水滴的接触角 CA 下降速度快, 60 s 后  $h$  和 CA 下降速度都比较缓慢。当  $l$  不变,  $h$  下降时, 水滴在试样“基底”以上的体积减小, 接触角减小。接触角与水滴在试样“基底”以上高度  $h$  呈现明显的负相关关系。90°试样接触界面如图 4b 所示, 水滴跨过齿顶向两侧扩散, 水滴  $l$  变化小,  $h$  下降缓慢, 所以 90°试样的接触角值下降得小, 下降速度缓慢; 120°试样接触界面同样如图 4b 所示, 水滴  $h$  下降缓慢, 在 30~60 s 时, 投影长度  $l$  增加较快, 此刻水滴接触角下降速度较快, 水滴接触角与水滴在垂直方向上固液界面的投影长度  $l$  呈负相关关系。

## 2.2 多级织构表面水滴接触特性研究

亚毫米沟槽的设计参数为槽间距 40 μm、深 60 μm、宽 20 μm, 图 7a~c 为设计条件下激光烧蚀工件的横截面形状。单道微米沟槽并不是一个完美的矩形, 微米沟槽的形状呈 Y 型。采用相同的加工参数, 齿顶角越大的加工质量越规整, 并且微米沟槽深度越大。这主要是由于小顶角工件与激光光路夹角大造成的, 加工表面越陡单束激光接触的面积越大, 能量越分散。同时, 大齿顶角工件上微米沟槽的一致性更好,

这主要是因为大齿顶角工件加工高度变化小, 焦深变化量较小, 所以加工质量更稳定。

图 8 展示了不同时刻水滴与不同多级微织构试样的接触状态。与齿槽阵列表面不同的是, 水滴与多级微织构表面的接触界面类似于 Cassie-Baxter 模型, 且接触状态稳定。0~180 s 内, 水滴与样品的接触状态和水滴的形状基本保持不变。

激光加工的微米沟槽使水滴与不同顶角试样都变成稳定的 Cassie-Baxter 模型接触, 这主要是因为沟槽的存在改变了水滴的受力情况。水滴与多级微结构接触时, 如图 9a 所示水滴主要受到毛细力  $F_c$  [26]、拉普拉斯压力  $F_L$  和重力  $G$  作用。毛细力  $F_c$  是在三相界面上液面弯曲产生的力, 作用方向始终指向弯曲液面的凹面 (凹凸弯液面是指相对于液相一侧)。浸润液体在微米沟槽中的液面是凹形的, 毛细力  $F_c$  的竖直分量  $F_{cy}$  对液体施加向上的拉力, 使液体沿着织构上升。当向上的总的拉力  $F_c$  跟水滴重力  $G$  相等时, 液体停止向下浸润, 达到平衡。

水滴与多级织构试样表面接触的作用线如图 9b 所示, 水滴与试样的接触从与齿槽侧面连续接触变成了与多个微米沟槽的非连续接触, 水滴浸润相同深度时与试样表面的三相接触线 (毛细力作用线) 成倍增加, 所受拉力增加。相较于与齿槽阵列试样接触, 水

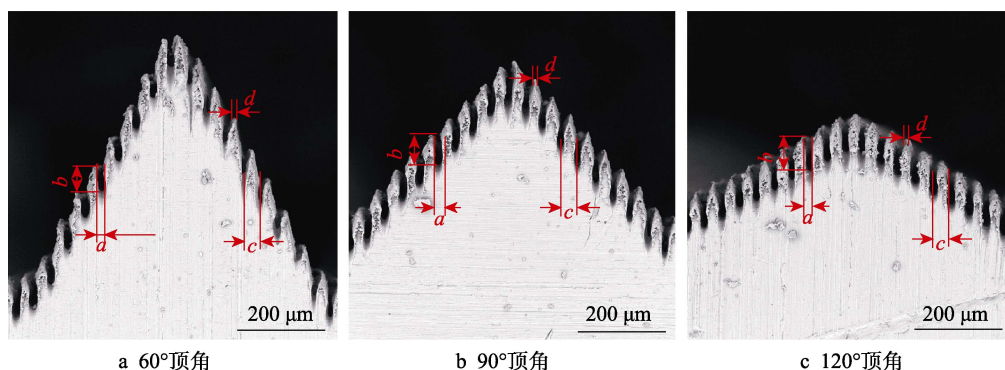


图 7 不同顶角齿槽阵列上的微米沟槽横截面形状

Fig. 7 Cross-sectional geometry of micro-grooves on tooth grooves with different vertex angles: a) 60°; b) 90°; c) 120°

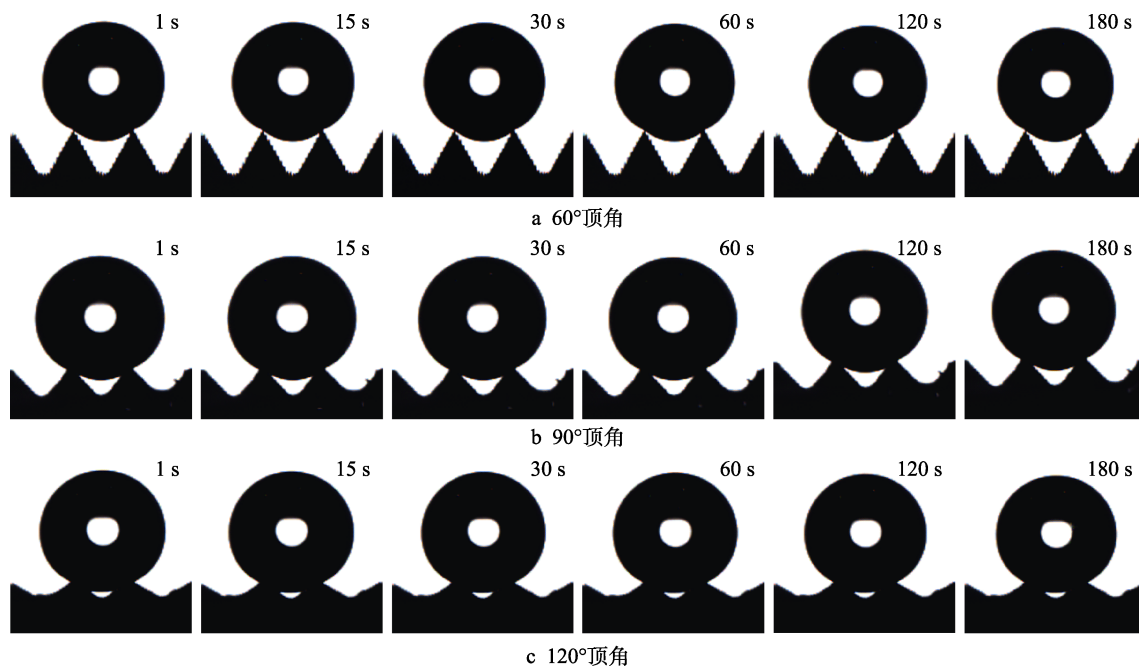


图8 水滴与不同多级织构表面接触状态随时间的变化  
Fig.8 Water droplet contact on multilevel texture with different vertex angle: a) 60°; b) 90°; c) 120°

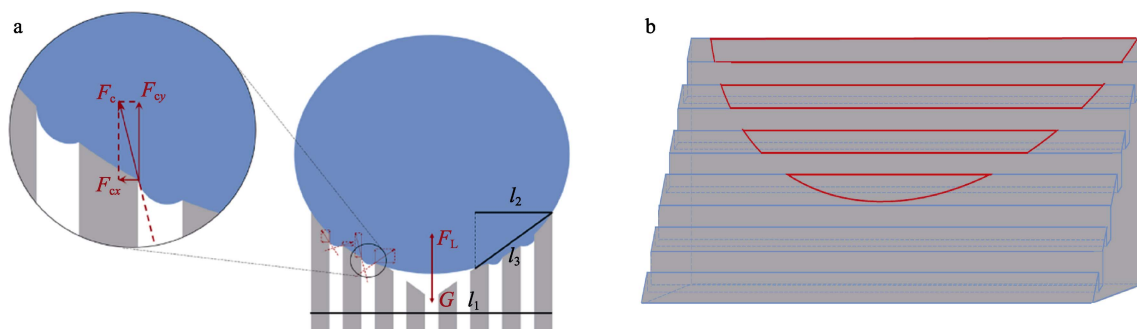


图9 水滴与多级织构接触界面模型示意图  
Fig.9 Schematics of contact model between water droplet and multilevel texture

滴更早达到平衡,使水滴与齿槽的 Wenzel 接触状态转化为水滴与多级复合织构间的 Cassie-Baxter 接触状态。

测量了水滴在亚毫米齿槽/微米沟槽多级织构上的静态接触角。如图 10 示,前 30 s 水滴在不同试样表面的接触角有较小的下降。30 s 之后接触角基本保持不变。齿槽阵列齿顶角大的试样水滴的静态接触角小。

由图 8 可知,水滴与不锈钢多级织构表面之间的接触界面与 Cassie-Baxter 模型相似,而不是 Wenzel 模型。根据 Cassie-Baxter 模型润湿理论,固体表面上水滴的接触角与固液接触面积密切相关。具体的关系可以被描述为:

$$\cos \theta_{CB} = \beta(\cos \theta_i + 1) - 1 \quad (1)$$

式中:  $\theta_{CB}$  为理论表观接触角;  $\theta_i$  为固体表面的固有接触角;  $\beta$  为固体表面与水滴接触的区域面积占水滴总投影表面积的比例。

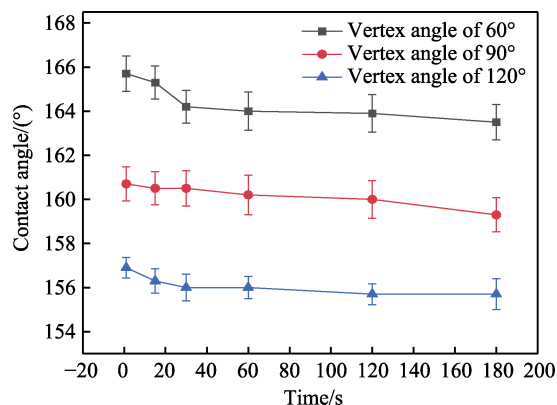


图10 多级织构试样的接触角随时间的变化  
Fig.10 Variations in contact angle of multilevel texture over time

亚毫米齿槽阵列的存在导致实际固液界面接触面积与表观固液界面接触面积不同。为了消除这种影响,引入粗糙度因子  $r_{sl}$ , 即实际固液界面接触面积与

表观固液界面接触面积之比<sup>[27]</sup>。则公式 (1) 可变换为:

$$\cos \theta_{CB} = \beta(r_{sl} \cos \theta_i + 1) - 1$$

(2)

由于  $\beta$  的范围是 0~1, 很明显  $\theta_{CB}$  应该有 2 个限值, 分别是下限和上限。当  $\beta$  为 0 时,  $\theta_{CB}$  达到上限 ( $180^\circ$ )。当  $\beta$  为 1 时, 表示固体表面是一个理想的光滑表面。然后取  $r_{sl}$  为 1,  $\theta_{CB}$  为固体表面的固有接触角。

图 9 为水滴与多级织构接触模型示意图,  $l_1$  为水滴在垂直齿槽方向上的总投影长度。因为沟槽宽度为槽间距的 1/2, 测量沟槽的槽顶宽约为  $6\text{ }\mu\text{m}$ 、槽宽约为  $20\text{ }\mu\text{m}$  (表 2 为不同顶角齿槽阵列上的微米沟槽形状测量结果)。  $3l_2/20$  为水滴在垂直方向上固液界面的实际投影长度,  $3l_3/20$  为水滴在垂直方向上固液界面的实际长度,  $b$  为沿平行方向浸润宽度。

则  $\beta$  和  $r_{sl}$  与  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  的具体关系可以被描述为:

$$\beta = 2b(3l_2/20)/bl_1$$

(3)

$$r_{sl} = 2b(3l_3/20)/bl_1$$

(4)

固体表面与水滴接触的区域面积占水滴总投影

表 2 不同顶角齿槽阵列上的微米沟槽形状测量结果  
Tab.2 Measurements of micro-structure on tooth grooves with different vertex angles

Tooth vertex angle	Width <i>a</i> /μm	Depth <i>b</i> /μm	Center distance <i>c</i> /μm	Width <i>d</i> /μm
60°	19±2.1	60.5±2.8	40±0.5	6±1.9
90°	19.3±1.6	63.8±1.2	40±0.5	6±1.3
120°	20±0.6	65.7±0.7	40±0.3	6±0.8

表面积的比例  $\beta$ 、粗糙因子  $r_{sl}$  和理论表观接触角  $\theta_{CB}$  的结算结果, 以及试样接触角测量结果  $\theta_{CA}$  如表 3 所示。

图 11 为接触角与齿槽顶角之间关系的趋势图, 理论表观接触角  $\theta_{CB}$  的值随齿槽顶角的变化趋势与接触角测量结果  $\theta_{CA}$  值的变化趋势相似。  $\theta_{CA}$  随齿槽顶角的增加而减小。  $\theta_{CA}$  的计算值与实际值之间的相对差值范围为-2.73%~0.36%。这些偏差来自于计算模型的误差和  $\theta_{CA}$  的测量误差。

表 3 不同顶角多级织构表面理论接触角  $\theta_{CB}$  与实际接触角  $\theta_{CA}$

Tab.3 Theoretical contact angle  $\theta_{CB}$  and actual contact angle  $\theta_{CA}$  of multi-level textured surfaces with different vertex angles

	<i>l</i> <sub>1</sub> /μm	<i>l</i> <sub>2</sub> /μm	<i>l</i> <sub>3</sub> /μm	$\beta$	<i>r</i> <sub>sl</sub>	$\theta_{CB}/(^{\circ})$	$\theta_{CA}/(^{\circ})$
Vertex angle of 60°	783	61.97	123.94	0.078 75	0.158 3	167.66	164.2
Vertex angle of 90°	781	135.47	191.58	0.173 45	0.245 3	161.78	160.1
Vertex angle of 120°	777	231.75	267.6	0.298 28	0.344 4	156.23	156

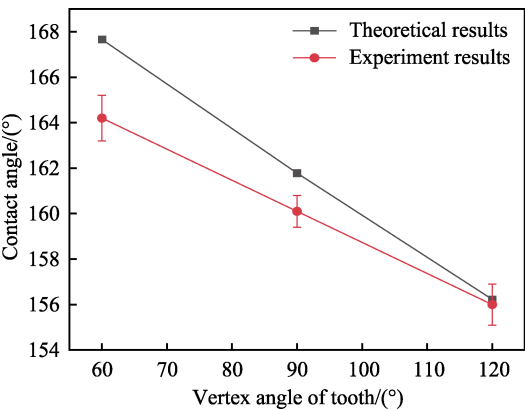


图 11 接触角与齿槽顶角之间关系的趋势图  
Fig.11 Trend chart of relationship between contact angle and tooth groove vertex angles

当水滴与多级织构试样 Cassie-Baxter 接触时,由 Gromov 球定理<sup>[28]</sup>和 Zisman 法则<sup>[29-30]</sup>可知,对于水此类高能液体,与固体表面能差异越大,在固体表面上自由能最低,即稳态时的固液接触面积往往更小,形成的气液界面也更接近标准的球状。齿槽顶角不同,齿侧面的斜率不同,当水滴接近标准球状时,

试样齿槽顶角越小,实际固液接触面积越小(图 8)。由公式 (4) 可得固液接触面积小的粗糙因子  $r_{sl}$  小,表观接触角  $\theta_{CB}$  就越小(公式 (2))。在其他条件相同的情况下,齿槽顶角越小的多级织构的接触角越小。

2.3 织构表面水滴的滚动性能研究

为了比较齿槽阵列与多级织构表面的滚动性能,采用表面张力仪测量水滴在试样表面的黏附力曲线,图 12 为不同织构表面经 PFDS 修饰后的测试结果。可以看到齿槽阵列试样最大黏附力为  $164.1\text{ }\mu\text{N}$ ,最小黏附力为  $123.5\text{ }\mu\text{N}$ ,远高于多级织构。同时,该黏附力曲线出现较大的宽峰,说明水滴与试样表面分离过程较为缓慢。而多级织构试样的黏附力分别为  $77.2$ 、 $47$  和  $24.1\text{ }\mu\text{N}$ ,且曲线尖峰较窄,表明水滴分离过程很快,对水滴的黏附性弱。

齿槽阵列结构表面即使经过低表面能修饰后仍呈现出较强的黏附性,水滴难以滚动,即使将试件翻转  $90^\circ$ ,水滴也不会脱离试样。低表面能修饰后多级织构表面的滚动性能得到改善。图 13 为多级织构试

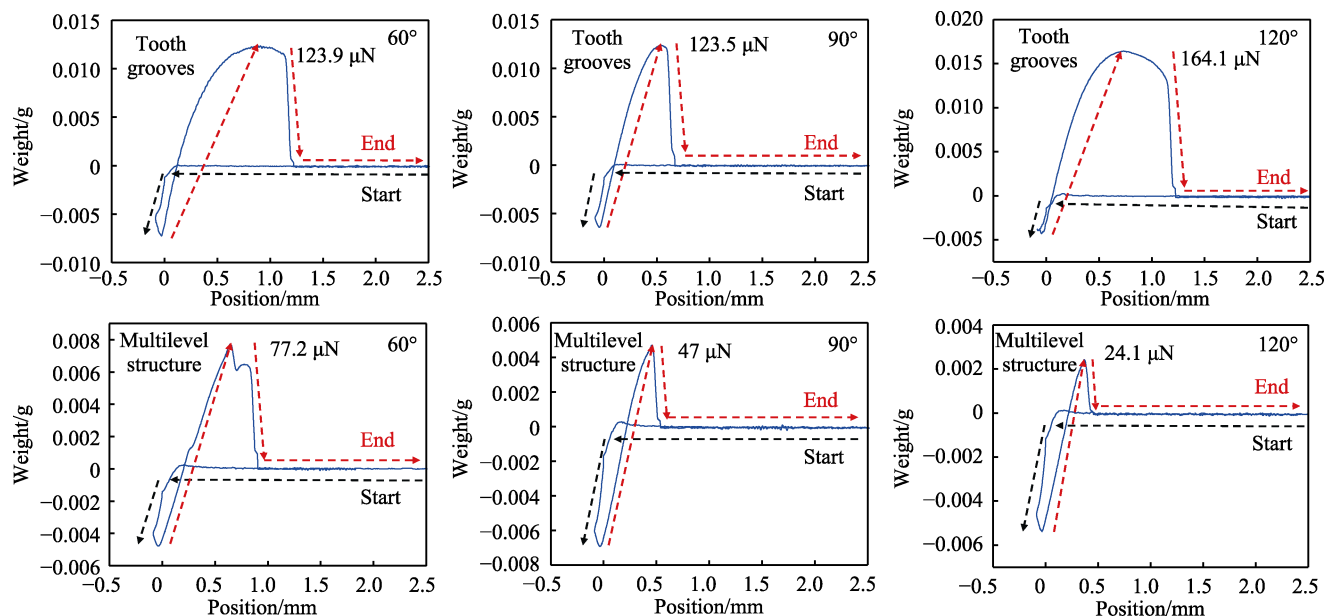


图 12 不同织构表面黏附力测量结果  
Fig.12 Adhesion forces of different textured surfaces

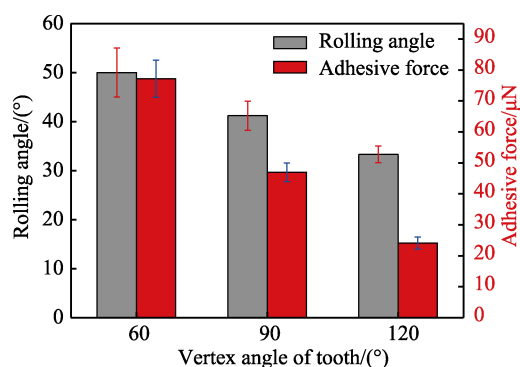


图 13 多级织构表面的滚动角及黏附力关系  
Fig.13 Relationship between rolling angle and adhesion force of multilevel textured surface

样水滴沿垂直齿槽方向滚动角（垂齿滚动角）与黏附力的对比。可以明显看到，试样垂齿滚动角与黏附力呈现明显的正相关关系。60°多级织构试样黏附力最大，垂齿滚动角最大；而 120°多级织构试样的黏附力与垂齿滚动角则最小。

多级织构表面对黏附性能的影响机理，是由水滴与微结构的接触状态来决定的。如图 14 所示，齿槽顶角越小，水滴与试样接触部分的曲率越大，水滴浸润微米沟槽深度越大。水滴浸润微织构的深度影响水滴脱离试样时克服的黏附力大小。浸润深度越大，需克服的黏附力越大，表面垂齿滚动角也随之增大。

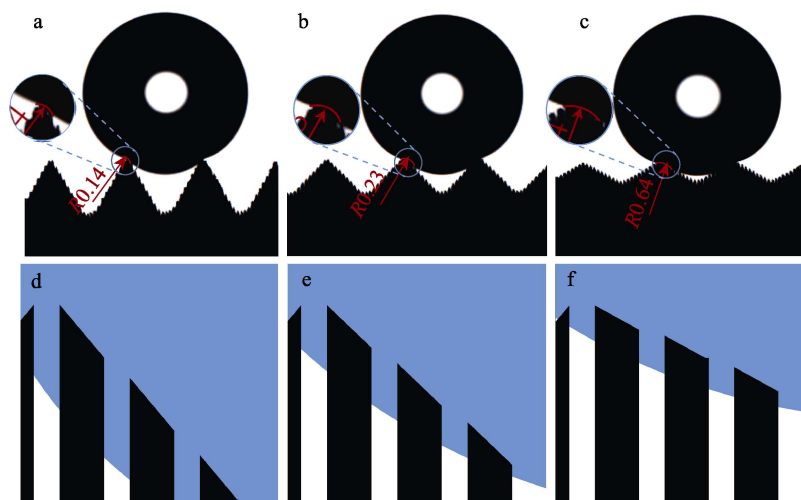


图 14 水滴与试样接触部分曲率和接触状态示意图：a~c) 60°、90°和 120°顶角试样与水滴接触部分曲率；d~f) 60°、90°和 120°顶角试样与水滴接触部分水滴浸润状态

Fig.14 Schematics for curvature of water droplet-sample contact line and contact state: a-c) curvature of water droplet-sample contact line with vertex angles of 60°, 90°, and 120°; d-f) wetting state of water droplet in water droplet-sample contact with vertex angles of 60°, 90°, and 120°



### 3 结论

本文通过线切割和激光烧蚀工艺混合加工工艺在 3Cr13 不锈钢表面制备了齿槽多级结构。利用线切割在 3Cr13 不锈钢表面制备了齿顶角不同的齿槽阵列结构, 在此基础上, 利用紫外纳秒激光在齿槽阵列结构上形成了周期性微米沟槽多级结构。经 PFDS 低表面能修饰, 获得了形状规整、低黏附性的超疏水表面, 最大 CA 可达到 164.2°。主要结论如下:

1) 当水滴与齿槽阵列表面之间的接触界面与 Wenzel 模型相似时, 水滴的接触角与水滴在垂直方向上固液界面的投影长度  $l$  呈明显的负相关关系, 同水滴在试样“基底”以上高度  $h$  呈正相关关系。

2) 水滴与表面的接触界面类似于 Cassie-Baxter 模型时, 水滴在多级织构表面的接触角与表面的润湿面积相关, 齿顶角小的多级织构表面的润湿面积小, 接触角大, 最大接触角达 164.2°。

3) 微米沟槽的存在使水滴与表面的接触区域由一个整体接触区域变成了多个非连续区域, 增加了水滴与表面的三相接触线。使水滴与齿槽的 Wenzel 接触状态转化为水滴与多级复合织构间的 Cassie-Baxter 接触状态, 且接触状态稳定。

4) 多级织构的构筑对表面黏附性有较大的影响, 与 120°顶角的齿槽阵列表面相比, 120°多级织构表面黏附性由原来的 164.1  $\mu\text{N}$  降至 24.1  $\mu\text{N}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 底月兰, 王海斗, 顾颖, 等. 外科医疗器械损伤及表面处理研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 231-238, 246.  
DI Y L, WANG H D, GU Y, et al. Research Progress on Injury of Surgical Instruments and Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2019, 48(8): 231-238, 246.
- [2] 郭会平, 郭春菊, 申竹萍. 手术医疗器械表面腐蚀形成原因及除锈处理[J]. 基层医学论坛, 2017, 21(30): 4254-4255.  
GUO H P, GUO C J, SHEN Z P. Causes of Surface Corrosion of Surgical Medical Instruments and Its Rust Removal Treatment[J]. The Medical Forum, 2017, 21(30): 4254-4255.
- [3] LAN L, DI Y L, WANG H D, et al. One-Step Modification Method of a Superhydrophobic Surface for Excellent Antibacterial Capability[J]. Friction, 2023, 11(4): 524-537.
- [4] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [5] 刘兵, 徐万飞, 李红, 等. 芋叶超疏水超亲油性能及应用[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(9): 2191-2195.  
LIU B, XU W F, LI H, et al. Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Properties of Taro Leaves and Their

- Application[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(9): 2191-2195.
- [6] FENG L, ZHANG Y N, CAO Y Z, et al. The Effect of Surface Microstructures and Surface Compositions on the Wettabilities of Flower Petals[J]. Soft Matter, 2011, 7(6): 2977-2980.
- [7] FENG L, YANG Z L, ZHAI J, et al. Superhydrophobicity of Nanostructured Carbon Films in a Wide Range of pH Values[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2003, 42(35): 4217-4220.
- [8] DI Y L, QIU J H, WANG G, et al. Exploring Contact Angle Hysteresis Behavior of Droplets on the Surface Microstructure[J]. Langmuir, 2021, 37(23): 7078-7086.
- [9] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, et al. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces[J]. Nature, 2020, 582(7810): 55-59.
- [10] ZHU K, ZHANG J W, ZHANG H, et al. Fabrication of Durable Superhydrophobic Coatings Based on a Novel Branched Fluorinated Epoxy[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 569-578.
- [11] HANCOCK J N, PLUMLEY M J, SCHILLING K, et al. Comment on “Aerosol Filtration Efficiency of Common Fabrics Used in Respiratory Cloth Masks”[J]. ACS Nano, 2020, 14(9): 10758-10763.
- [12] ZHONG H, ZHU Z R, LIN J, et al. Reusable and Recyclable Graphene Masks with Outstanding Superhydrophobic and Photothermal Performances[J]. ACS Nano, 2020, 14(5): 6213-6221.
- [13] NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces[J]. Annals of Botany, 1997, 79: 667-677.
- [14] QIU J H, CHEN S, DI Y L, et al. Prediction of Droplet Sliding on the Continuity of the Three-Phase Contact Line[J]. Langmuir, 2021, 37(44): 13038-13045.
- [15] LAN L, WANG H D, ZHU L N, et al. Preparation and Wetting Mechanism of Laser-Etched Composite Self-Assembled 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane Superhydrophobic Surface Coating[J]. Physica Status Solidi Applied Research, 2022, 219(3): 2100568.
- [16] ZHENG B Y, KANG J J, DI Y L, et al. Study of the Wettability of Laser-Built 3Cr13 Stainless Steel[J]. Surface Engineering, 2021, 37(12): 1484-1495.
- [17] QIAN B T, SHEN Z Q. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates[J]. Langmuir, 2005, 21(20): 9007-9009.
- [18] LATTHE S S, SUDHAGAR P, DEVADOSS A, et al. A Mechanically Bendable Superhydrophobic Steel Surface with Self-Cleaning and Corrosion-Resistant Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(27): 14263-14271.

(下转第 229 页)