

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190319002

火焰喷涂制备纳米陶瓷超润滑涂层及其防污性能

张波涛^{1,2}, 所新坤^{1,2}, 陈秀勇^{1,2}, 周 平^{1,2}, 李 华^{1,2}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料与应用技术重点实验室, 宁波 315201; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 慈溪生物医学工程研究所, 宁波 315201)

摘要: 仿猪笼草结构的灌注液体型超润滑涂层(SLIPS)因具有优异的自清洁防污性能备受关注, 但目前存在制备工艺复杂、成本较高、不适宜大规模制备等问题, 影响了该技术的实际应用。针对这一问题, 利用火焰喷涂技术制备SLIPS表面的技术工艺, 成功在不锈钢表面制备了基于纳米二氧化钛的SLIPS涂层, 并研究了涂层结构及性能。利用SEM分析了涂层的表面形貌和微观结构; 利用接触角测量仪研究了涂层的浸润性能; 通过藻类贴附试验评价了涂层的防污性能。结果表明: 所制备涂层表面接触角达到118.01°, 滚动角达到4.54°, 呈超润滑性能, 对海洋小球藻附着率降低了98.56%。文中研究为制备低成本、大规模SLIPS涂层提供了一种可行的思路。

关键词: 火焰喷涂; 灌注液体型超润滑涂层(SLIPS); 纳米陶瓷; 微观组织; 防污性能

中图分类号: TG174.442; Q811.7

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0097-05

Flame Spray Fabrication and Antifouling Properties of an Nanoceramic Slippery Coating

ZHANG Botao^{1,2}, SUO Xinkun^{1,2}, CHEN Xiuyong^{1,2}, ZHOU Ping^{1,2}, LI Hua^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Cixi Institute of Biomedical Engineering, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Slippery liquid infused porous surfaces (SLIPS) have been extensively studied, which are a type of nepenthes pitcher-inspired materials with excellent self-cleaning and antifouling performance. However, their practical usage is limited by factors such as complicated preparation process, high cost and inconvenience for large-scale preparation. Here a facile manufacturing process was successively established to prepare nano-titanium dioxide-based SLIPS coating on the surface of stainless steel by flame spraying technology. The microstructure and antifouling properties of the prepared SLIPS coating was analyzed. The morphology and microstructure of the coating were examined by scanning electron microscope. The wettability of the coating was analyzed by contact angle instrument. The anti-biofouling performance was evaluated by the settlement of a typical marine biofouling organism *Chlorella vulgaris*. Results show that the surface contact angle and sliding angle of water droplets on the prepared SLIPS coating reach 118.01° and 4.54°, respectively. The adhesion rate of marine *Chlorella* is significantly reduced by 98.56%. It provides a feasible approach for the fabrication of low-cost and large-scale SLIPS coatings.

Keywords: flame spray; slippery liquid infused porous surface (SLIPS); nanoceramic; microstructure; antifouling performance

收稿日期: 2019-03-19; 修回日期: 2019-07-16

通信作者: 李华(1971—), 男(汉), 研究员, 博士; 研究方向: 热喷涂增材制造; E-mail: lihua@nimte.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(41706076)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41706076)

引用格式: 张波涛, 所新坤, 陈秀勇, 等. 火焰喷涂制备纳米陶瓷超润滑涂层及其防污性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 97-101.

ZHANG B T, SUO X K, CHEN X Y, et al. Flame spray fabrication and antifouling properties of an nanoceramic slippery coating[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 97-101.

0 引言

物体浸入海水后会很快在表面形成由聚合物组成的条件膜，随后细菌等生物会在表面附着并分泌胞外聚合物相互连接形成一个复杂的生态系统-生物膜^[1-2]。生物膜会诱导和加速大型污损生物的附着，最终形成海洋生物污损^[3-5]。各种海洋污损生物在船舶外壳、海洋建筑物等表面上大量附着，对人类开发海洋、利用海洋资源形成巨大挑战^[6-7]。

通过模仿荷叶表面的微纳复合结构研究人员获得了具有一定疏液和自清洁防污性能的超疏水材料^[8-10]。但是仿荷叶表面易吸附蛋白质和细菌^[11]，对低表面能液体的防润湿性能差^[12]等缺点。食虫性植物猪笼草利用口部多孔微纳结构锁定润滑液体使各种昆虫从口部滑落到笼内消化液中，受此启发，研究人员制备出仿猪笼草效应的灌注润滑液的光滑多孔表面(SLIPS)^[13-15]。与超疏水涂层相比，SLIPS 表面具有更为优异的抗生物污损效果^[16-19]。但现有文献报道制备 SLIPS 通常需要先通过刻蚀法、电化学沉积法、层层自组装等方法制备粗糙表面，技术要求高且周期较长，难以应用于大面积制备^[20-21]。

文中通过火焰喷涂技术快速制备粗糙表面结合化学修饰的方法成功制备了 SLIPS 涂层，并通过场发射扫描电镜(SEM)等手段对涂层形貌结构进行表征，并对涂层的性能如接触角、滚动角、藻类贴附等进行了测试。

1 材料与方法

1.1 材料试剂

使用的粉末为纳米二氧化钛 P25 粉末(EVONIK-DEGUSSA，平均粒径 25 nm) 和纳米铝粉(平均粒径为 300 nm)。基体采用 316L 不锈钢，尺寸为 20 mm×25 mm×2.5 mm。喷涂前使用丙酮对基体表面进行祛除油污清洗，干燥后使用棕刚玉砂进行表面喷砂处理。

1.2 涂层制备

首先配置粉末悬浮液，在 100 mL 50% 酒精水溶液中加入 10 g 纳米二氧化钛 P25 粉末和 5 g 纳米铝粉，用磁力搅拌器剧烈搅拌均匀。使用

CastoDyn DS 8000 型火焰喷涂设备进行涂层制备，火焰喷涂工艺参数为：助燃气体 O₂ 压力为 0.5 MPa，流量为 2 Nm³/h；C₂H₂ 压力为 0.1 MPa，流量为 2 Nm³/h；辅助压缩空气压力为 0.8 MPa；喷涂距离为 200 mm。

使用十三氟辛基三乙氧基硅烷(分析纯 AR)作为氟化处理剂，以下简称 FAS-13。以酒精(分析纯 AR)为溶剂，配置 1%(体积分数)浓度的 FAS-13 修饰液，充分搅拌至液体澄清。将喷涂所得涂层试样放入修饰液中室温浸泡过夜，酒精洗涤 2 次后放入 120 ℃ 烘箱处理 10 min。冷却至室温后滴加全氟聚醚(NascentTM FX-5200, Switzerland)，试样以约 20°倾斜放置 1 h 去除过量全氟聚醚后即得 SLIPS 涂层。

1.3 形貌表征

采用扫描电子显微镜观察粉末和涂层表面形貌。涂层对水的静态接触角和滚动角采用接触角测量仪在室温下进行，使用 3 μL 去离子水，每个参数至少测试 5 次后取平均值。

1.4 海藻贴附实验

海水小球藻在由过滤灭菌的人工海水和营养盐 f/2 配置而成的生长培养基中培养(具体配方参考自中国科学院水生生物研究所淡水藻种库)。藻类在光照培养箱中培养，培养条件为 22 ℃，12 h : 12 h 光照/黑暗循环。将涂层样品放入 6 孔板中并加入 5 mL 海藻悬浮液，放入光照培养箱中培养 24 h。随后取出涂层样品用无菌海水洗涤 3 次，用 2.5% 戊二醛固定 2 h。通过共聚焦激光扫描显微镜拍照观察。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

基于金属铝的熔点较低，因此选用作为液料火焰喷涂方法制备纳米陶瓷涂层的粘结成分。所选用纳米铝粉的显微形貌如图 1 所示，纳米铝粉为比较规则的球形状态。

图 2 为火焰喷涂制备的纳米 Al-纳米 TiO₂ 涂层的表面形貌。在低倍视图下可以发现涂层表面比较平整，无明显孔隙。中低倍视图下可以看到涂层表面均匀散布低微米尺寸的颗粒，应为高温

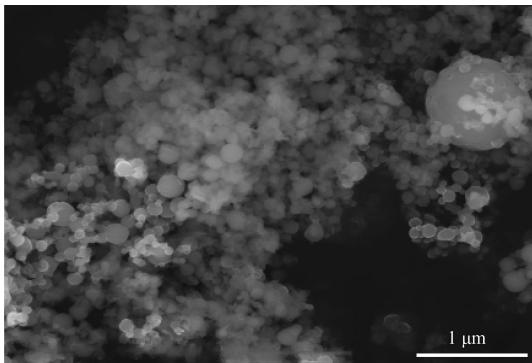
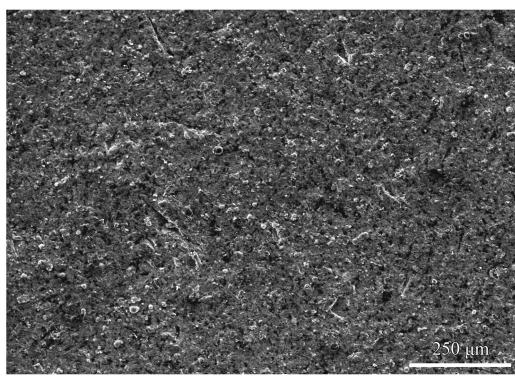
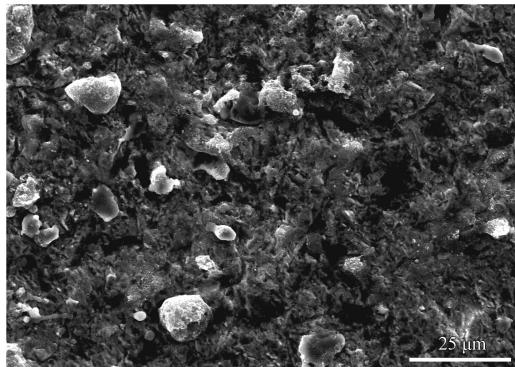


图 1 纳米铝粉的显微形貌

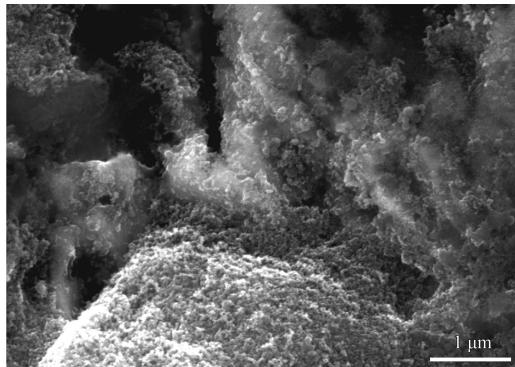
Fig.1 SEM image of nano-Al powders



(a) Low magnification



(b) Middle magnification



(c) High magnification

图 2 Al-TiO₂ 涂层的 SEM 表面形貌Fig.2 SEM images of the as-sprayed Al-TiO₂ coating

下融化的纳米 Al 粉聚合形成的颗粒。这也从侧面说明火焰喷涂时纳米 Al 粉的熔化情况较好, 可以很好地发挥粘结剂的作用与纳米 TiO₂ 粉末结合成复合涂层。在高倍视图下可见低纳米尺度的二氧化钛颗粒布满微米颗粒结构表面, 这种结构使试样表面形貌复杂化和粗糙化, 形成了制备 SLIPS 涂层所需要的致密的纳米-微米复合结构。这可能是由于火焰喷涂过程中温度较低且加热时间短, 金属 Al 和 TiO₂ 陶瓷相之间的溶解度较小, 主要形成三维界面连接。

2.2 SLIPS 涂层的润湿性能

利用光学接触角测量仪对基体材料和涂层试样进行静态接触角测量。结果发现: 不锈钢基体和未经修饰的喷涂涂层表面呈现超亲水状态, 其静态接触角分别为 $12.09 \pm 0.46^\circ$ 和 $14.76 \pm 0.89^\circ$ (图 3)。而经过氟化处理和添加润滑液后所得到的涂层表面的静态接触角上升到 $118.01 \pm 0.55^\circ$ (图 3), 这与通常处理制备的 SLIPS 表面的接触角相当^[15-19]。可见, 利用火焰喷涂纳米 Al 粉和纳米 TiO₂ 粉末混合物制备的复合涂层经过后续处理可以实现较好的疏液性能。

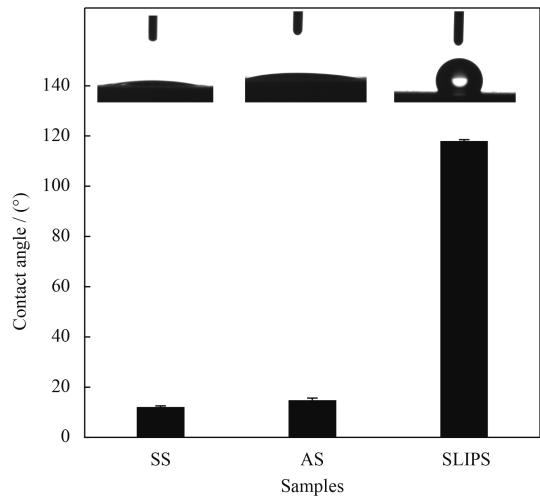


图 3 水滴在 SLIPS 涂层表面的接触角

Fig.3 Contact angles of water droplets on SLIPS surface

对于 SLIPS 而言水滴不与固体表面直接接触而是浮在液体氟化层上, 这导致其上的液滴在倾斜一个很小的角度时就能滑落, 也即液体在 SLIPS 表面上的滚动角很小, 导致液体无法在表面停留。图 4 显示水滴很容易在倾角小于 10° 的

SLIPS 表面滚动，这表明火焰喷涂获得的纳米 Al- 纳米 TiO₂ 涂层与氟化试剂和润滑液通过渗透吸附作用可以在涂层表面形成一层连续的润滑液膜层。测量发现，水滴在 SLIPS 涂层表面的滚动角为 $4.54^\circ \pm 0.36^\circ$ 。较低的滚动角可以帮助涂层保持低粘附性和自清洁性，移除表面细菌等生物从而抑制生物膜的生长。

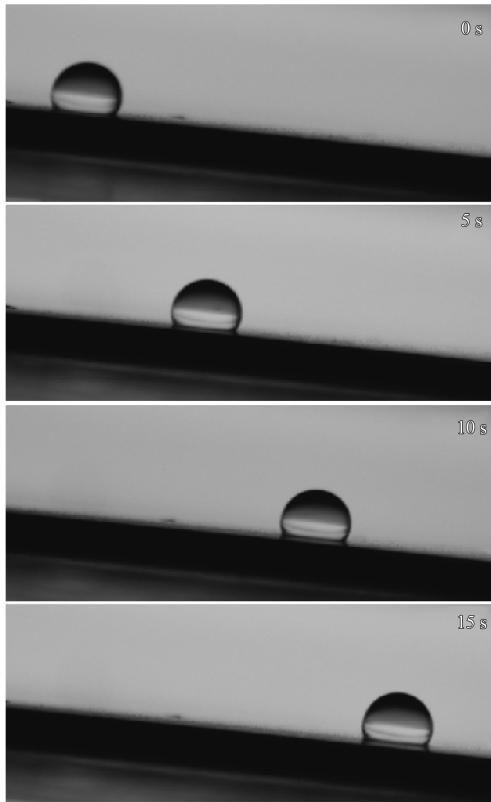
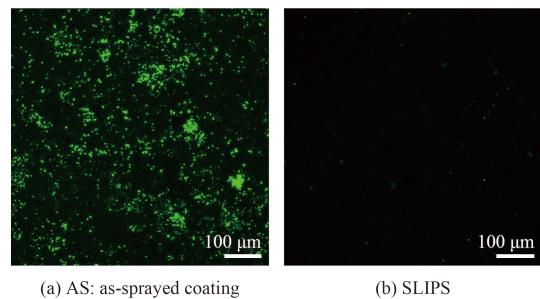


图 4 水滴在小于 10° 倾角的 SLIPS 涂层表面的滑动

Fig.4 Dynamic mobility of a water droplet on as-fabricated SLIPS with a titled angle ($<10^\circ$)

2.3 SLIPS 涂层的防污性能

涂层在海洋小球藻藻液中共培养 1 d 后，利用激光共聚焦显微镜对涂层表面小球藻的附着情况进行观察分析。小球藻在涂层表面的附着量越低，说明该涂层的防污性能越好。涂层表面附着海藻的荧光图如图 5 所示，图中绿色荧光的部分是附着在涂层上的小球藻细胞。通过涂层表面荧光的分布可知，对照样品表面检测到高亮度的荧光信号，说明表面有大量小球藻附着生长（图 5(a)），而 SLIPS 涂层表面几乎检测不到荧光信号（图 5(b)），说明在 SLIPS 涂层表面小球藻附着量显著少于对照样品。



(a) AS: as-sprayed coating (b) SLIPS

图 5 小球藻在 SLIPS 表面上的激光共聚焦附着情况
Fig.5 Confocal laser scanning microscope images of *Chlorella* attached on SLIPS surface

图 6 是利用 ImageJ 软件根据 SLIPS 表面附着的海洋小球藻的激光共聚焦荧光图片进行的附着量定量统计。如图 6 所示，不锈钢基体表面的海洋小球藻的附着量达到 16.07%，而 SLIPS 表面小球藻的附着量仅为 0.23%，基于荧光强度计算的贴附量降低了 98.56%，说明火焰喷涂制备的该纳米陶瓷基 SLIPS 涂层表现出优异的抗海藻贴附的效果。

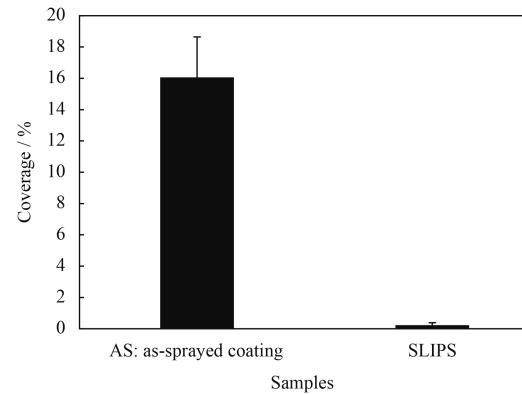


图 6 培养 1 d 后小球藻在 SLIPS 涂层表面的附着情况

Fig.6 Coverage of *Chlorella* on SLIPS surface after 1 d incubation

3 结 论

(1) 利用火焰喷涂方法可以简单方便地制备出构筑 SLIPS 表面所需的具有微-纳复合结构的纳米陶瓷基底涂层。

(2) 基于纳米 TiO₂ 陶瓷涂层可以成功制备具有超润滑效果的 SLIPS 表面，可有效抑制海洋藻类细胞在表面的附着。

(3) 火焰喷涂方法为大规模、低成本制备具有优异防污效果的 SLIPS 表面提供了基础。

参考文献

- [1] LITTLE B J, LEE J S, RAY R I. The influence of marine

- biofilms on borrosion: A concise review[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54: 2-7.
- [2] CAO S, WANG J, CHEN H, et al. Progress of marine biofouling and antifouling technologies[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(7): 598-612.
- [3] MIESZKIN S, CALLOW M E, CALLOW J A. Interactions between microbial biofilms and marine fouling algae: A mini review[J]. *Biofouling*, 2013, 29(9): 1097-1113.
- [4] ZARDUS J D, NEDVED B T, HUANG Y, et al. Microbial biofilms facilitate adhesion in biofouling invertebrates[J]. *The Biological Bulletin*, 2008, 214(1): 91-98.
- [5] SALTA M, WHARTON J A, BLACHE Y, et al. Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics[J]. *Environmental Microbiology*, 2013, 15(11): 2879-2893.
- [6] NIR S and RECHES M. Bio-inspired antifouling approaches: the quest towards non-toxic and non-biocidal materials[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 48-55.
- [7] FITRIDGE I, DEMPSTER T, GUENTHER J, et al. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: A review[J]. *Biofouling*, 2012, 28(7): 649-669.
- [8] KOTA A K, LI Y, MABRY J M, et al. Hierarchically structured superoleophobic surfaces with ultralow contact angle hysteresis[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5838-5843.
- [9] DENG X, MAMMEN L, BUTT H J, et al. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating[J]. *Science*, 2012, 335(6064): 67-70.
- [10] ZHOU Y N, LI J J, ZHANG Q, et al. A novel fluorinated polymeric product for photoreversibly switchable hydrophobic surface[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(12): 4211-4221.
- [11] TUTEJA A, CHOI W, MABRY J M, et al. Robust omniphobic surfaces[J]. *Proceedings of the National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 2008, 105(47): 18200-18205.
- [12] MAZUMDER S, FALKINHAM J O, DIETRICH A M, et al. Role of hydrophobicity in bacterial adherence to carbon nanostructures and biofilm formation[J]. *Biofouling*, 2010, 26(3): 333-339.
- [13] WONG T S, KANG S H, TANG S K, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-7.
- [14] TOGASAWA R, TENJIMBAYASHI M, MATSUBAYASHI T, et al. A fluorine-free slippery surface with hot water repellency and improved stability against boiling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 4198-4205.
- [15] LI J S, UEDA E, PAULSEN D, et al. Slippery lubricant-infused surfaces: properties and emerging applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(4): 1802317.
- [16] WARE C S, SMITH-PALMER T, PEPOU-CHAPMAN S, et al. Marine antifouling behavior of lubricant-infused nanowrinkled polymeric surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 4173-4182.
- [17] GRINTHAL A , AIZENBERG J. Mobile interfaces: Liquids as a perfect structural material for multifunctional, antifouling surfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1): 698.
- [18] YONG J L, HUO J L, YANG Q, et al. Femtosecond laser direct writing of porous network microstructures for fabricating super-slippery surfaces with excellent liquid repellence and anti-cell proliferation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(7): 1701479.
- [19] WANG P, ZHANG D, SUN S M, et al. Fabrication of slippery lubricant-infused porous surface with high underwater transparency for the control of marine biofouling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(1): 972-982.
- [20] 王立新, 吴树静, 李山山. 工程仿生领域猪笼草叶笼研究现状及发展趋势[J]. *河北科技大学学报*, 2018, 39(3): 221-231.
WANG L X, WU S J, LI S S. Research progress and development prospect of Nepenthes pitcher in engineering bionics field[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2018, 39(3): 221-231 (in Chinese).
- [21] HOWELL C, GRINTHAL A, SUNNY S, et al. Designing liquid-infused surfaces for medical applications: A review[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50): 1802724.