

# 基于皮秒激光的超疏水镍铝青铜合金表面的制备

章泽斌<sup>1</sup>, 花银群<sup>1,2\*</sup>, 叶云霞<sup>2</sup>, 陈瑞芳<sup>2</sup>, 李志宝<sup>1</sup>, 杨进<sup>1</sup>, 帅文文<sup>1</sup>

<sup>1</sup>江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013;

<sup>2</sup>江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

**摘要** 利用皮秒激光器在镍铝青铜合金表面制备了具有不同微观形貌的微纳米复合结构, 再通过硬脂酸进行表面修饰。采用扫描电镜和 X 射线衍射仪等表征了所得表面的形貌和化学成分。研究表明, 经皮秒激光加工和硬脂酸修饰后, 表面的接触角都达到 150° 以上。不同的脉冲能量密度下, 试样表面的微观形貌和润湿性不同。随着脉冲能量密度的增大, 修饰后的试样表面的滚动角逐渐减小, 当脉冲能量密度为 6.85 J/cm<sup>2</sup> 时, 滚动角减小到 7°, 随着脉冲能量密度的进一步增加, 滚动角又逐渐增大。耐蚀性测试结果表明: 超疏水镍铝青铜合金表面具有更好的耐腐蚀性能。采用优化的工艺参数可以在镍铝青铜合金上加工出超疏水表面, 有助于提高其耐腐蚀性能。

**关键词** 激光技术; 激光刻蚀; 镍铝青铜合金; 微纳米复合结构; 超疏水

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0302013

## Fabrication of Superhydrophobic Nickel-Aluminum Bronze Alloy Surfaces Based on Picosecond Laser Pulses

Zhang Zebin<sup>1</sup>, Hua Yinqun<sup>1,2\*</sup>, Ye Yunxia<sup>2</sup>, Chen Ruifang<sup>2</sup>,

Li Zhibao<sup>1</sup>, Yang Jin<sup>1</sup>, Shuai Wenen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013 China;

<sup>2</sup>School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

**Abstract** The micro-nano composite structures with different micromorphologies are prepared on the nickel-aluminum bronze alloy surfaces by a picosecond laser, and then surface-modified by stearic acid. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction and others have been performed to characterize the morphologies and chemical composition. The research results show that the contact angle of the surfaces obtained by picosecond laser processing and surface modification of stearic acid is more than 150°. The samples have different surface morphologies and wettability under different laser fluences. With the increase of laser fluence, the sliding angle of the modified sample surface gradually decreases. When laser fluence is 6.85 J/cm<sup>2</sup>, the sliding angle decreases to 7°. With the further increase of laser fluence, the sliding angle gradually increases again. The corrosion resistance test results show that the surface of superhydrophobic nickel-aluminium bronze alloy has better corrosion resistance. The superhydrophobic surface of nickel-aluminium bronze alloy can be machined with optimized process parameters, which is helpful to improve the corrosion resistance of nickel-aluminium bronze alloy.

**Key words** laser technique; laser etching; nickel-aluminum bronze alloy; micro-nano composite structure; superhydrophobicity

**OCIS codes** 140.3390; 320.7160; 140.7090

## 1 引 言

超疏水性是固体表面的重要特征之一, 也是日常生活中十分常见的一类界面现象, 它不但会影响

自然界中动植物的生命活动, 而且对日常生活和工农业生产也有着至关重要的影响<sup>[1-2]</sup>。通过制备超疏水表面可以获得许多优异的性能, 如自清洁性<sup>[3]</sup>、抗腐蚀性<sup>[4]</sup>、减阻性能<sup>[5]</sup>、可以禁止微生物黏附<sup>[6]</sup>及

收稿日期: 2018-11-01; 修回日期: 2018-12-03; 录用日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(51641102)

\* E-mail: huayq@ujs.edu.cn

很好的抗结冰性能<sup>[7]</sup>。

材料表面的超疏水特性由表面自由能和表面的微纳米结构共同决定。获得超疏水表面的方法是在原本为疏水性材料的表面制备微纳米结构,或是先在材料表面制备微纳米结构再用低表面能物质进行修饰。目前已有多种物理与化学的制备方法,如电化学沉积<sup>[8-9]</sup>,化学刻蚀<sup>[10]</sup>,等离子体辅助热气相沉积<sup>[11]</sup>及溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>等。

与传统方法相比,激光加工方法有许多优势。首先,激光加工可以应用于各种材料表面<sup>[13-16]</sup>;其次,激光加工不需要特殊的工作环境,如不需要在高真空或者洁净室中进行;此外,通过激光加工可以一步同时获得纳米级和微米级的微观结构<sup>[17-20]</sup>;并且激光加工所需时间短,可以通过控制参数得到不同的微纳米结构。因此,激光加工方法得到了广泛应用<sup>[21]</sup>。近年来,已有学者使用激光技术在材料表面制备出了超疏水结构。刘莹等<sup>[22]</sup>使用 KrF 准分子激光辐照技术在聚偏氟乙烯高分子材料表面实现了超疏水性。Farshchian 等<sup>[23]</sup>利用纳秒脉冲激光在疏水性聚二甲基硅氧烷(PDMS)基板表面制备出超疏水网格图案。Moradi 等<sup>[18]</sup>报道了飞秒激光辐照过程中不同参数对不锈钢表面的表面形貌和润湿性的影响。杨奇彪等<sup>[24-25]</sup>前后分别使用纳秒光纤激光器扫描与烘箱烘烤相结合的方法和飞秒激光加工与时效处理的方法在铝板上成功地制备出了超疏水表面。曹文深等<sup>[26]</sup>使用皮秒激光器加工的方法在聚四氟乙烯表面制备出了周期的柱状阵列从而获得超疏水性;丁杰等<sup>[27]</sup>使用皮秒激光加工的方法在钛酸锶(SrTiO<sub>3</sub>)单晶体表面制备出了周期性的沟槽结构,从而使其表面获得超亲水性能。这些研究都是利用皮秒激光器在非金属材料上制备微纳米结构,利用皮秒激光器在金属材料表面制备微结构的报道比较少见。

镍铝青铜(NAB)合金是一种重要的铜合金,由于其优异的机械性能和耐腐蚀性被广泛应用于海洋环境领域,例如用作轮船的螺旋桨、泵及阀门等<sup>[28-32]</sup>。目前还没有在镍铝青铜合金表面制备超疏

水结构的相关报道。本文利用皮秒激光器加工方法在镍铝青铜合金表面制备周期性的凹坑和柱状的凸起结构,从而使表面从亲水性转变成超疏水性。先利用皮秒激光辐照镍铝青铜合金表面,随后用硬脂酸对其表面进行修饰,试样表面的接触角都达到150°以上,滚动角在0°~90°范围内变化,制备出的超疏水表面具有不同黏附性。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 材 料

实验所用的镍铝青铜合金(ZQA19-4-4-2)是上海锳欣金属材料有限公司生产,按实验所需的样品尺寸(12 mm×12 mm×3 mm),利用线切割工艺对棒材进行切割。分别利用150#,220#,320#,600#,1000#和1500#的金相砂纸对试样表面进行抛光,然后用金相抛光机对合金样品表面进行机械抛光以得到光泽镜面。使用乙醇和去离子水超声清洗30 min,干燥备用。

### 2.2 超疏水镍铝青铜合金表面的制备

实验所用的皮秒激光器是德国的Edgewave公司生产 Edgewave PX100-1-GM 超短脉冲激光器。实验过程中激光束垂直聚焦在样品表面,图1为激光光路示意图。激光器参数如表1所示。试样表面的加工区域为10 mm×10 mm。实验在大气环境中进行,扫描间距设定为30 μm。激光路径为十字交叉型,分别沿横向和纵向进行扫描,如图2所示。

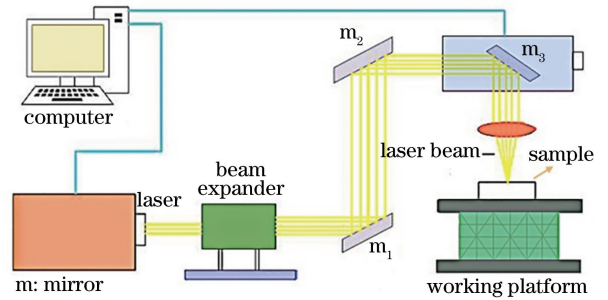


图1 皮秒激光加工系统

Fig. 1 Picosecond laser processing system

表1 激光加工工艺参数

Table 1 Laser processing parameters

| Parameter | Pulse duration /ps | Wavelength /nm | Repetition rate /kHz | Repeat time | Scanning interval /μm | Spot size /μm | Scanning speed /(mm·s <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--------------------|----------------|----------------------|-------------|-----------------------|---------------|---------------------------------------|
| Value     | 10                 | 1064           | 500                  | 5           | 30                    | 30            | 200                                   |

在实验中,改变激光加工脉冲能量密度且其他激光加工工艺参数保持不变,研究其对试样表面形

貌和润湿性的影响。实验中的激光加工脉冲能量密度分别选择1.39,4.95,6.85,10.21,12.42 J/cm<sup>2</sup>。

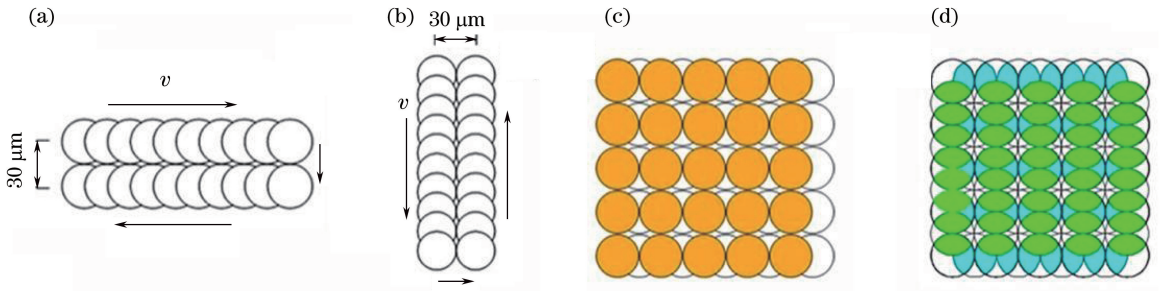


图 2 皮秒激光扫描路径示意图。(a)横向扫描;(b)纵向扫描;(c)横向扫描路径与纵向扫描路径重叠部分;(d)横向扫描路径与纵向扫描路径搭接部分

Fig. 2 Schematic of picosecond laser scanning path. (a) Horizontal scanning; (b) vertical scanning; (c) repeating region of horizontal scanning route and vertical scanning route; (d) overlap region of horizontal and vertical scanning route

为了降低试样的表面能,将激光加工后的试样浸入 0.02 mol/L硬脂酸溶液中浸泡 2 h后取出,然后放在 120 °C 的干燥烘箱中干燥 0.5 h。

### 2.3 性能表征

使用场发射扫描电子显微镜 (JSM-7001F, JEOL, Japan) 观察激光加工后的镍铝青铜合金表面形貌。运用激光共聚焦显微镜 (OLS4100, OLYMPUS, Japan) 观察试样表面的三维 (3D) 形貌和横截面轮廓。使用能量色散谱 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样表面的化学组成及相组成。使用动态接触角测量装置测量接触角和滚动角, 实验中将约 5 μL 去离子水滴在试样表面, 在试样表面选取 5 个不同的位置进行测量并选其平均值作为实验结果。使用电化学工作站测试试样表面的极化曲线进而对表面的耐腐蚀性能进行分析。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 皮秒激光脉冲能量密度对试样表面形貌的影响

使用扫描电子显微镜和激光共聚焦显微镜观察激光加工对试样表面微观形貌的影响。图 3(a) 是抛光后的试样表面形貌图, 可以观察到经过抛光的试样表面是光滑平整的。激光加工过程中, 随着脉冲能量密度的增加, 试样表面有微纳米结构出现。当脉冲能量密度为 1.39 J/cm<sup>2</sup> 时, 试样表面形成了周期为 30 μm 的较浅凹坑, 在凹坑周围出现周期性金字塔凸起结构。这是因为在激光的横向扫描路径和纵向扫描路径 [图 2(c)] 交点处进行了二次加工。在多个激光脉冲重复作用下, 激光诱导的材料表面会形成由波峰和波谷交替组成的周期性纳米结构<sup>[14, 33]</sup>, 如图 3(b) 插图所示。

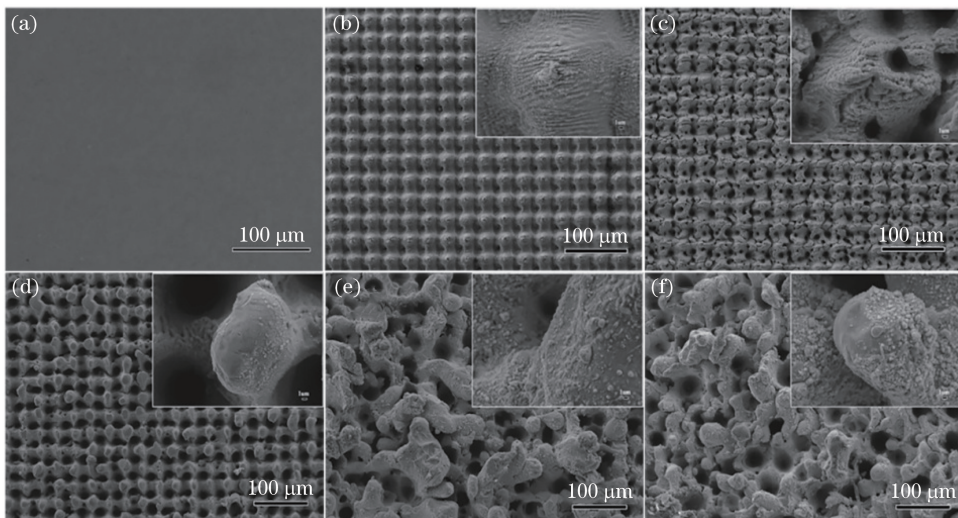


图 3 不同脉冲能量密度下样品的表面形貌。(a) 0 J/cm<sup>2</sup>; (b) 1.39 J/cm<sup>2</sup>; (c) 4.95 J/cm<sup>2</sup>; (d) 6.85 J/cm<sup>2</sup>; (e) 10.21 J/cm<sup>2</sup>; (f) 12.42 J/cm<sup>2</sup>

Fig. 3 Surface morphologies of samples under different laser fluences. (a) 0 J/cm<sup>2</sup>; (b) 1.39 J/cm<sup>2</sup>; (c) 4.95 J/cm<sup>2</sup>; (d) 6.85 J/cm<sup>2</sup>; (e) 10.21 J/cm<sup>2</sup>; (f) 12.42 J/cm<sup>2</sup>



如图 3(c)所示,当激光能量密度为  $4.95 \text{ J/cm}^2$  时,试样表面出现两种类型的凹坑,一种凹坑的深度更深且直径较大,另外一种凹坑深度较浅且直径较小。形成这两种凹坑的原因是激光扫描时,横向和纵向扫描路径有重叠部分[图 2(c)]并且横向和纵向扫描路径有搭接[图 2(d)],激光会在材料表面的两个路径搭接的交叉处烧蚀出较浅且直径较小的凹坑,在材料表面的两个路径的重叠处烧蚀出较深且

直径较大的凹坑。当激光能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时,形成的两种微纳结构如图 3(d)所示,一种是周期为  $30 \mu\text{m}$  的凹坑,另一种是周期为  $30 \mu\text{m}$  的柱状凸起结构。图 4 为图 3(d)的放大图,可以观察到凹坑和柱状凸起表面被复杂的纳米结构覆盖。随着激光脉冲能量密度的增加,激光加工的热影响区宽度超过  $30 \mu\text{m}$ ,从而形成不规则的表面形貌,如图 3(e)和 3(f)所示。

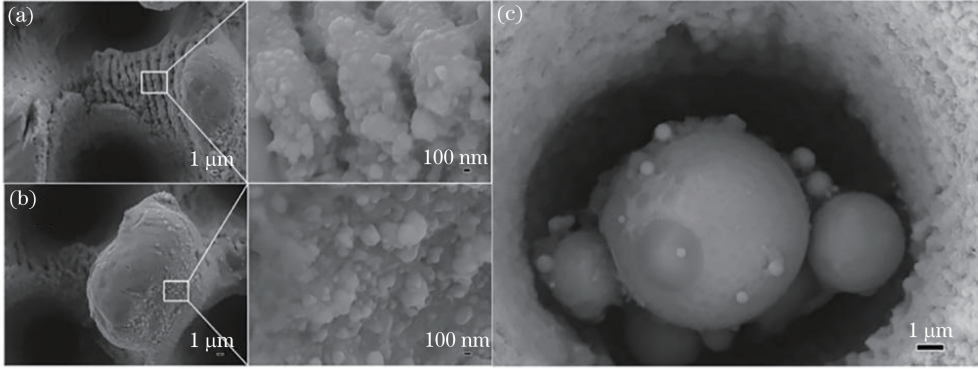


图 4 脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时不同区域的扫描电镜图(SEM)。(a)凹坑的边缘部分;(b)柱状凸起部分;(c)洞底凸起  
Fig. 4 SEM images of different regions at laser fluence of  $6.85 \text{ J/cm}^2$ . (a) Edge portion of pit;  
(b) columnar protrusion; (c) bump at bottom of pit

脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时,利用激光共聚焦显微镜观察皮秒激光加工后试样表面的柱状凸起和凹坑的 3D 形貌和横截面轮廓图,结果如图 5 所示。图 5(a)和 5(b)是从不同角度观察的整体的 3D 形貌图,观察结果显示试样表面的柱状凸起和凹坑是周期性且均匀的。图 5(c)和(d)是从不同角度观

察到的局部的 3D 形貌。图 5(e)是图 5(c)的横截面轮廓图,其中柱状凸起的平均高度约为  $20 \mu\text{m}$ 。图 5(f)是图 5(d)的横截面轮廓图,其中凹坑的平均深度约为  $27 \mu\text{m}$ ,并且在凹坑的底部存在高度约为  $12 \mu\text{m}$  的凸起。形成该形貌的原因是在激光加工过程中,基底材料的一部分以气体形式被去除,会有一

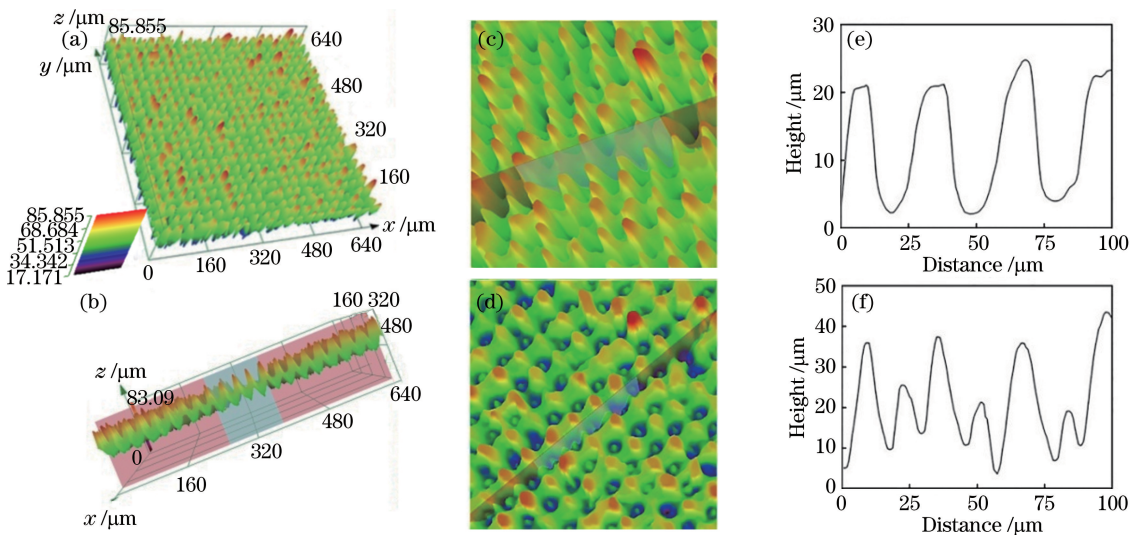


图 5 激光能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  的激光加工后试样表面的 3D 形貌和横截面轮廓图。  
(a)(b)整体 3D 形貌;(c)(d)局部 3D 形貌;(e)(f)横截面轮廓图

Fig. 5 3D morphologies and cross-sectional profiles of as-prepared sample surfaces at laser fluence of  $6.85 \text{ J/cm}^2$ .  
(a)(b) Overall 3D morphologies; (c)(d) local 3D morphologies; (e)(f) cross-sectional profiles



部分重新堆积在样品表面,如图 4(c)所示<sup>[34]</sup>。

### 3.2 接触角测量

使用接触角和滚动角的变化来表征镍铝青铜合金表面的润湿性,使用硬脂酸(低表面能物质)对激光加工后的试样表面进行改性<sup>[35]</sup>。图 6 所示为接触角和滑动角与激光脉冲能量密度的关系曲线。当激光的脉冲能量密度发生改变时,加工后试样表面

的接触角和滚动角也会随之改变。当激光脉冲能量密度分别为 1.39, 4.95, 6.85, 10.21, 12.42 J/cm<sup>2</sup>, 且试样表面没有经过硬脂酸改性时,试样表面的接触角分别为 130°, 129°, 134°, 127°和 126°, 试样表面的滚动角都是 90°。经过硬脂酸改性后,试样表面的接触角分别为 155°, 155°, 157°, 152°和 151°, 试样表面的滚动角分别为 90°, 22°, 7°, 21°和 23°。

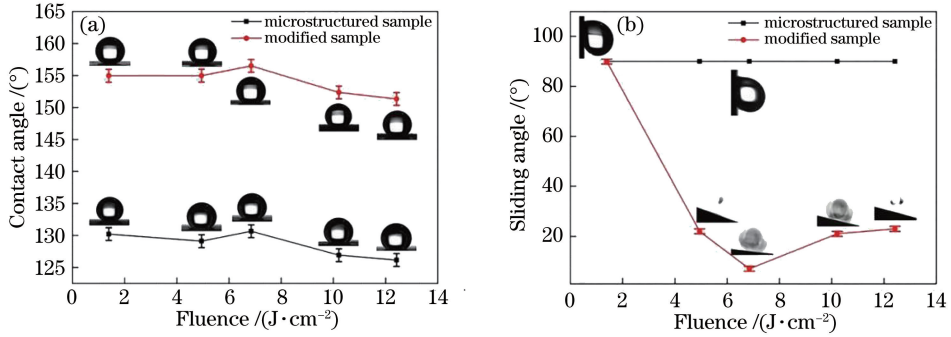


图 6 接触角和滚动角与激光能量密度关系曲线。(a)接触角;(b)滚动角

Fig. 6 Contact angle and sliding angle versus laser fluence. (a) Contact angle; (b) sliding angle

当脉冲能量密度为 6.85J/cm<sup>2</sup>时,改性样品表面的接触角和滚动角分别为 157°和 7°,即表面达到超疏水状态。图 7 所示为镍铝青铜合金表面水滴的示意图。图 7(a)左侧是抛光后的镍铝青铜合金表面的水滴形状,右侧为超疏水状态下的水滴形状。可以很明显地观察到抛光后表面的水滴是半球形的,超疏水表面上的液滴是球形的。图 7(b)为滚动角为 90°的试样表面水滴的示意图。

图 7(c), 7(d)和 7(e)所示为水滴与超疏水试样表面接触的动态分解图。从图 6(b)可以看出,当激光脉冲能量密度从 1.39 J/cm<sup>2</sup>变为 6.85 J/cm<sup>2</sup>时,试样表面的滚动角由 90°降为 7°。这是因为在皮秒激光加工的作用下,试样表面的周期性凹坑深度增加到 27 μm,试样表面微纳米结构和硬脂酸的共同作用,使得试样表面从高黏附状态向低黏附超疏水状态转变。

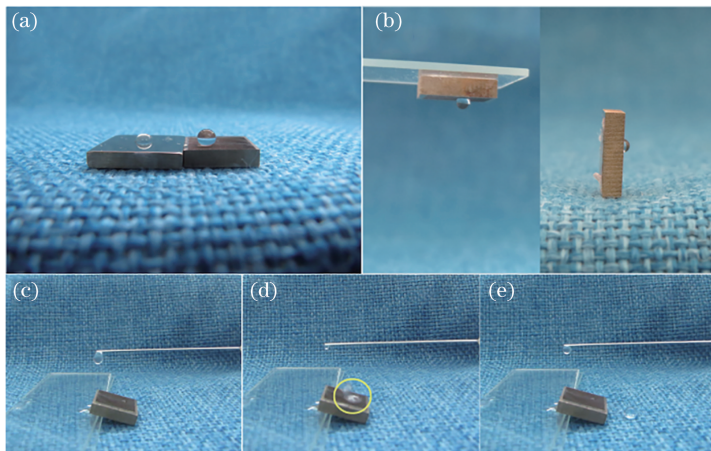


图 7 镍铝青铜合金表面的水滴。(a)抛光的镍铝青铜合金表面(左)和超疏水镍铝青铜合金表面(右)上的水滴;(b)滚动角为 90°的镍铝青铜合金表面上的水滴;(c)~(e)水滴与超疏水镍铝青铜合金表面接触的动态分解图

Fig. 7 Water droplets on nickel-aluminum bronze alloy surface. (a) Water droplet on polished nickel-aluminum bronze alloy surface (left) and superhydrophobic nickel-aluminum bronze alloy surface (right); (b) water droplets on nickel-aluminum bronze alloy surface with a sliding angle of 90°; (c)-(e) dynamic decomposition diagram of water droplet contacting with superhydrophobic nickel-aluminum bronze alloy surface

图 8 是不同处理阶段下的样品表面的 SEM,插图是其表面水滴接触角的示意图。图 8(a)是抛光试样表面的 SEM,其接触角为  $80^\circ$ ,表示试样表面未经处理时是亲水性的。图 8(b)是硬脂酸改性后的抛光试样表面的 SEM,其接触角为  $97^\circ$ 。图 8(c)和 8(d)是硬脂酸改性前后激光脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时

经过加工的试样表面的 SEM,接触角分别为  $134^\circ$ 和  $157^\circ$ 。通过图 8(a)和 8(b)对比及图 8(c)和 8(d)对比发现,硬脂酸改性前后表面的形貌没有变化,但改性后接触角分别增加了  $17^\circ$ 和  $23^\circ$ 。通过图 8(a)和 8(c)对比及图 8(b)和 8(d)对比发现,激光加工后试样表面形貌发生巨大变化,接触角也分别增加了  $54^\circ$ 和  $60^\circ$ 。

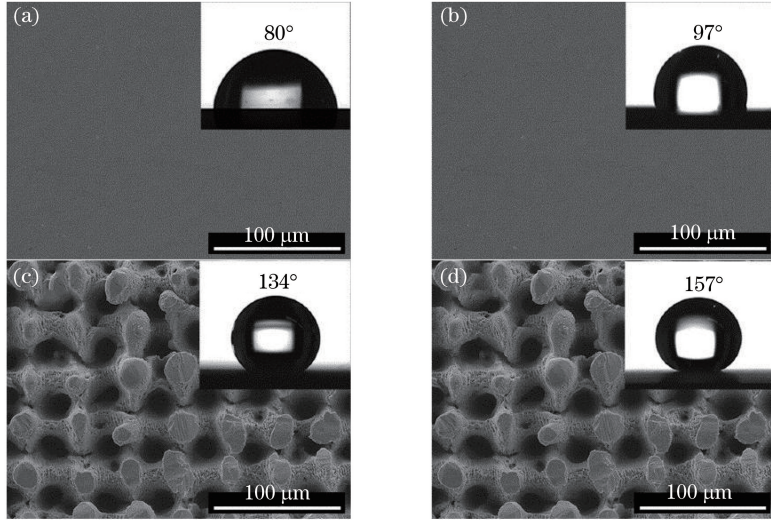


图 8 不同加工条件下试样表面的 SEM。(a)抛光试样表面;(b)抛光后用硬脂酸改性的样品表面;(c)脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时的皮秒激光加工表面;(d)硬脂酸改性并经过脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  的皮秒激光加工的样品表面

Fig. 8 SEM images of sample surfaces under different processing conditions. (a) Polished sample surface; (b) sample surface modified with stearic acid after polishing; (c) picosecond-laser-processed surface at laser fluence of  $6.85 \text{ J/cm}^2$ ; (d) stearic acid modified sample surface processed by picosecond laser at laser fluence of  $6.85 \text{ J/cm}^2$

### 3.3 表面化学成分分析

图 9 和表 2 所示为试样表面的 XRD 图谱和 EDS 成分变化。 $2\theta$  表示衍射角的变化,由图 9 可知,在任何处理阶段都没有新相出现。在表 2 中,镍铝青铜合金的主要成分是 Al、Mn、Fe、Ni 和 Cu,空白样中没有 C、O。在未经过激光加工处理,仅使用硬脂酸改性的样品表面上出现了 C、O,C、O 的质量分数分别达到  $16.98\%$ 和  $1.17\%$ ,其余元素质量分数变化不大,但是 Cu 的含量由空白样中的  $78.36\%$ 降至  $65.66\%$ 。因为激光加工有一定的热影响区,会使试样表面发生一定的氧化,并且空气中的一些 C 会吸附在试样表面,与空白试样相比,激光加工后试样表面的 C 和 O 含量增加<sup>[36-37]</sup>。激光加工后用硬脂酸改性的试样表面的 C、O 的含量比未经过修饰只经过激光加工的试样表面的 C、O 的含量增加,尤其是 C 的含量从  $1.98\%$ 增至  $11.04\%$ ,其余元素含量变化不大,Cu 的含量从  $75.97\%$ 降低到  $68.33\%$ ,结果表明硬脂酸成功地修饰到试样表面上。

### 3.4 表面耐腐蚀性能分析

试样表面的耐腐蚀性能对其将来的应用有很重

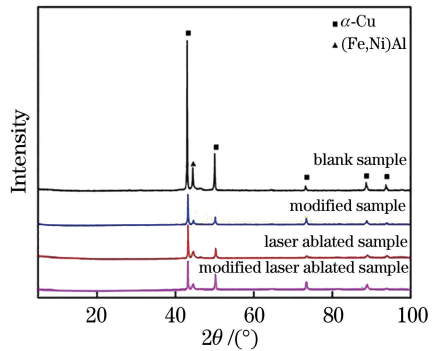


图 9 超疏水镍铝青铜合金表面的 XRD 图

Fig. 9 XRD plots of superhydrophobic nickel-aluminum bronze alloy surfaces

要的影响,为了分析经过皮秒激光加工和硬脂酸修饰后镍铝青铜合金表面的耐腐蚀性能是否受到影响,使用电化学工作站对试样表面的耐腐蚀性能进行测试,选用氯化钠溶液(质量分数为  $3.0\%$ ),设置扫描速度为  $0.01 \text{ V/s}$ 。图 10 为试样表面的极化曲线,其中  $E$  表示腐蚀电位, $i$  表示腐蚀电流密度,纵坐标表示腐蚀电流密度的对数函数,其中黑线为原始试样的极化曲线,红线为制备的超疏水表面的极

表 2 镍铝青铜合金表面在不同处理阶段的 EDS

Table 2 EDS of nickel-aluminum bronze alloy surfaces at different treatment stages

| Treatment stage               | Mass fraction /% |      |      |      |      |      |       |
|-------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|-------|
|                               | C                | O    | Al   | Mn   | Fe   | Ni   | Cu    |
| Blank sample                  | —                | —    | 7.97 | 3.18 | 5.15 | 5.34 | 78.36 |
| Modified blank sample         | 16.98            | 1.17 | 6.17 | 2.02 | 4.39 | 3.61 | 65.66 |
| Laser ablated sample          | 1.98             | 2.50 | 5.87 | 3.03 | 5.69 | 4.96 | 75.97 |
| Modified laser ablated sample | 11.04            | 2.64 | 4.46 | 2.99 | 5.39 | 5.15 | 68.33 |

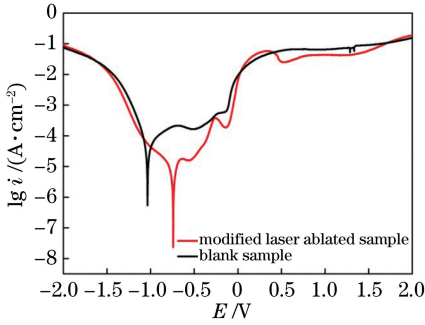


图 10 不同试样的极化曲线

Fig. 10 Polarization curves of different samples

化曲线。总体来看,超疏水镍铝青铜合金表面的腐蚀电位(-0.741 V)较未经处理的原始试样表面(-1.036 V)提高了,腐蚀电流密度( $1.724 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ )较原始试样的( $4.894 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ )下降了。结果说明超疏水镍铝青铜合金表面具有更好的耐腐蚀性。

### 3.5 超疏水镍铝青铜合金表面时效性分析

将制备的超疏水镍铝青铜合金放在空气中,在不同天数测得的其表面的接触角与滚动角如图 11 所示。前 10 天接触角和滚动角几乎没有发生变化,表面一直保持很好的超疏水性。随着天数的增加,每隔 10 天测其表面的接触角与滚动角可以发现,接触角有一定的下降趋势且滚动角稍微增加。到第 60 天时,接触角和滚动角分别为  $152^\circ$  和  $10^\circ$ 。分析图 11 可知,随着时间的变化,制备的超疏水镍铝青

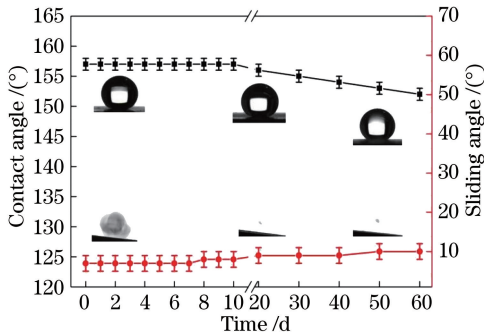


图 11 接触角和滚动角与时间的关系

Fig. 11 Contact angle and sliding angle versus time

铜表面依旧保持很好的超疏水性。

## 4 结 论

实验使用皮秒激光器在镍铝青铜合金表面制备微纳米结构,使用硬脂酸修饰的方法使得原本为亲水性的合金表面变成了超疏水性。本实验研究了激光脉冲能量密度对接触角、滚动角和试样表面微观形貌的影响。结果表明,当激光脉冲能量密度从  $1.39 \text{ J/cm}^2$  变为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时,试样表面的滚动角由  $90^\circ$  降为  $7^\circ$ 。这是因为在皮秒激光加工的作用下,试样表面周期的凹坑结构深度增加到  $27 \mu\text{m}$ ,试样表面微纳米结构和硬脂酸的共同作用使得试样表面从高黏附状态向低黏附超疏水状态转变。当脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$  时,使用硬脂酸对其表面进行修饰后,试样表面的接触角和滚动角分别为  $157^\circ$  和  $7^\circ$ ,达到超疏水状态。本实验使用 SEM、激光共聚焦显微镜、XRD、EDS 和电化学工作站表征了试样表面的微观形貌、化学成分的变化及耐腐蚀性能。实验结果表明,表面微纳米结构的制备和硬脂酸的修饰对于制备超疏水镍铝青铜合金表面很有效,最佳的脉冲能量密度为  $6.85 \text{ J/cm}^2$ 。

## 参 考 文 献

- [1] Liu K S, Jiang L. Bio-inspired self-cleaning surfaces [J]. Annual Review of Materials Research, 2012, 42 (1): 231-263.
- [2] Gao X F, Jiang L. Water-repellent legs of water striders [J]. Nature, 2004, 432(7013): 36.
- [3] Li X Y, Du X, He J H. Self-cleaning antireflective coatings assembled from peculiar mesoporous silica nanoparticles [J]. Langmuir, 2010, 26(16): 13528-13534.
- [4] Yang Z Q, Wang L D, Sun W, et al. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning [J]. Applied Surface Science, 2017, 401: 146-155.
- [5] Huang Q G, Pan G, Wu H, et al. Investigation about drag reduction water tunnel experiment and



- mechanism of superhydrophobic surface [J]. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2011, 25(5): 21-25.
- 黄桥高, 潘光, 武昊, 等. 超疏水表面减阻水洞实验及减阻机理研究[J]. *实验流体力学*, 2011, 25(5): 21-25.
- [6] Zhang H, Lamb R, Lewis J. Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface: Preliminary assessment of fouling behaviour [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(3/4): 236-239.
- [7] Long J Y, Wu Y C, Gong D W, *et al.* Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(7): 0706002.
- 龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0706002.
- [8] Wang L, Guo S J, Hu X G, *et al.* Facile electrochemical approach to fabricate hierarchical flowerlike gold microstructures: Electrodeposited superhydrophobic surface [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(1): 95-99.
- [9] Zhou S G, Zhu X B, Yan Q Q. One-step electrochemical deposition to achieve superhydrophobic cobalt incorporated amorphous carbon-based film with self-cleaning and anti-corrosion[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(3): 290-296.
- [10] Shen P, Uesawa N, Inasawa S, *et al.* Characterization of flowerlike silicon particles obtained from chemical etching: Visible fluorescence and superhydrophobicity [J]. *Langmuir*, 2010, 26(16): 13522-13527.
- [11] Tsougeni K, Papageorgiou D, Tserepi A, *et al.* "Smart" polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: Controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving [J]. *Lab on a Chip*, 2010, 10(4): 462-469.
- [12] Li Q Q, Yan Y H, Yu M, *et al.* Synthesis of polymeric fluorinated sol-gel precursor for fabrication of superhydrophobic coating [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 101-108.
- [13] Jin M H, Feng X J, Xi J M, *et al.* Superhydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(22): 1805-1809.
- [14] Cardoso M R, Tribuzi V, Balogh D T, *et al.* Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(8): 3281-3284.
- [15] Fadeeva E, Truong V K, Stiesch M, *et al.* Bacterial retention on superhydrophobic titanium surfaces fabricated by femtosecond laser ablation [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 3012-3019.
- [16] Jagdheesh R, Pathiraj B, Karatay E, *et al.* Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces [J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8464-8469.
- [17] Wu B, Zhou M, Li J, *et al.* Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 61-66.
- [18] Moradi S, Kamal S, Englezos P, *et al.* Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(41): 415302.
- [19] Li G Q, Li J W, Zhang C C, *et al.* Large-area one-step assembly of three-dimensional porous metal micro/nanocages by ethanol-assisted femtosecond laser irradiation for enhanced antireflection and hydrophobicity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 383-390.
- [20] Li B J, Zhou M, Yuan R, *et al.* Fabrication of titanium-based microstructured surfaces and study on their superhydrophobic stability [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(9): 2491-2499.
- [21] Cheng J, Liu C S, Shang S, *et al.* A review of ultrafast laser materials micromachining [J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 46: 88-102.
- [22] Liu Y, Jiang Y J. Super-hydrophobic surface of poly(vinylidene fluoride) film fast fabricated by KrF excimer laser irradiation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(1): 0106002.
- 刘莹, 蒋毅坚. 准分子激光快速制备超疏水性聚偏氟乙烯材料[J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0106002.
- [23] Farschchian B, Gatabi J R, Bernick S M, *et al.* Scaling and mechanism of droplet array formation on a laser-ablated superhydrophobic grid [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 547: 49-55.
- [24] Yang Q B, Liu S J, Wang Y T, *et al.* Superhydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 091406.
- 杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 等. 纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 091406.
- [25] Yang Q B, Deng B, Wang Y T, *et al.* Superhydrophobic surface of aluminium base induced by femtosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(10): 101408.

- 杨奇彪, 邓波, 汪于涛, 等. 飞秒激光诱导铝基的超疏水表面[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(10): 101408.
- [26] Cao W S, Zhao Y, Wu Y, *et al.* Super-hydrophobic surface of polytetrafluoroethylene fabricated by picosecond laser and phenomenon of total internal reflection underwater[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(9): 0903008.  
曹文深, 赵艳, 吴燕, 等. 皮秒激光制备超疏水聚四氟乙烯表面及其水下全反射研究[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0903008.
- [27] Ding J, Zhao Y, Jiang Y J. Fabrication of super-hydrophilic surface of strontium titanate single crystal by using picosecond laser processing[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2014, 25(9): 1736-1741.  
丁杰, 赵艳, 蒋毅坚. 皮秒激光加工制备钛酸锶单晶超亲水表面[J]. 光电子 • 激光, 2014, 25(9): 1736-1741.
- [28] Culpan E A, Rose G. Corrosion behaviour of cast nickel aluminiumbronze in sea water [J]. British Corrosion Journal, 1979, 14(3): 160-166.
- [29] Zhang H L. The application of Ni-Al bronze propeller material to naval vessel at home and abroad [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1996, 20(1): 33-35, 47.  
张化龙. 国内外镍铝青铜螺旋桨材料在舰船上的应用[J]. 机械工程材料, 1996, 20(1): 33-35, 47.
- [30] Sabbaghzadeh B, Parvizi R, Davoodi A, *et al.* Corrosion evaluation of multi-pass welded nickel-aluminum bronze alloy in 3.5% sodium chloride solution: A restorative application of gas tungsten arc welding process[J]. Materials & Design, 2014, 58(6): 346-356.
- [31] Wu Z, Cheng Y F, Liu L, *et al.* Effect of heat treatment on microstructure evolution and erosion-corrosion behavior of a nickel-aluminum bronze alloy in chloride solution[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 260-270.
- [32] Schüssler A, Exner H E. The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater: I. Protective layer formation and the passivation mechanism [J]. Corrosion Science, 1993, 34(11): 1793-1802.
- [33] Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces [J]. Langmuir, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [34] Lehr J, Kietzig A M. Production of homogenous micro-structures by femtosecond laser micro-machining[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2014, 57: 121-129.
- [35] Feng L B, Che Y H, Liu Y H, *et al.* One-step immersion method for fabricating superhydrophobic aluminum alloy with excellent corrosion resistance [J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(12): 1320-1327.
- [36] Bizi-Bandoki P, Valette S, Audouard E, *et al.* Time dependency of the hydrophilicity and hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations[J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 399-407.
- [37] Long J Y, Zhong M L, Fan P X, *et al.* Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface [J]. Journal of Laser Applications, 2015, 27(S2): S29107.