

纳秒激光制备的超疏水表面及其液滴冲击性能

周培阳¹, 彭耀政¹, 黄泽铭¹, 欧阳紫晴¹, 龙江游¹, 谢小柱^{1,2,3*}

¹广东工业大学机电工程学院激光微纳加工研究中心, 广东 广州 510006;

²广东工业大学机电工程学院省部共建精密电子制造技术与装备国家重点实验室, 广东 广州 510006;

³广东工业大学实验教学部, 广东 广州 510006

摘要 采用纳秒激光在金属表面低成本地制备微纳结构,再对其进行改性就可以获得水黏附力具有差异的超疏水表面,但目前对这些超疏水表面液滴冲击性能的研究还尚少,鉴于此,研究了不同脉宽纳秒激光制备的典型超疏水表面的液滴冲击性能。结果表明:采用不同脉宽纳秒激光制备的超疏水表面在液滴冲击时都具有极短的固液接触时间;在相同的参数下,窄脉宽激光制备的超疏水表面具有更高的微米结构,导致液滴冲击时的固液黏附力增大,从而具有相对较长的固液接触时间。

关键词 激光技术; 超疏水; 液滴冲击; 纳秒激光; 微纳结构

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0402012

Fabrication and Droplet Impact Performance of Superhydrophobic Surfaces Developed Using Nanosecond Lasers

Zhou Peiyang¹, Peng Yaozheng¹, Huang Zeming¹, Ouyang Ziqing¹,
Long Jiangyou¹, Xie Xiaozhu^{1,2,3*}

¹Laser Micro/Nano Processing Lab, School of Electromechanical Engineering,
Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China;

²State Key Laboratory of Precision Electronic Manufacturing Technology and Equipment, School of
Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China;

³Department of Experiment Teaching, Guangdong University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510006, China

Abstract Low cost nanosecond lasers can be used to fabricate various micro and nanostructures on metal surfaces. After chemical modification, superhydrophobic surfaces with different water adhesion are obtained. However, only few studies are reported on the droplet impact performance of these superhydrophobic surfaces. Therefore, we investigate the droplet impact performance of the typical superhydrophobic surfaces fabricated by nanosecond laser with different pulse duration. Results indicate that the superhydrophobic surfaces fabricated by different pulse duration nanosecond lasers exhibit extremely short solid-liquid contact time when droplets are impacted. Under the same parameters, superhydrophobic surface fabricated by shorter pulse duration laser has higher microstructures, which results in an increase in the solid-liquid adhesion force during droplet impact and a relatively long solid-liquid contact time.

Key words laser technique; superhydrophobic; drop impact; nanosecond laser; micro- and nanostructure

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 160.4236

1 引言

在自清洁^[1]、油水分离^[2]、减阻^[3]、抗结冰^[4-5]等

领域,受荷叶启发的超疏水表面受到了学术界的广泛关注。液滴冲击性能是超疏水表面的关键性能之一。在诸多应用领域,液滴冲击性能对超疏水表面

收稿日期: 2019-11-20; 修回日期: 2019-11-28; 录用日期: 2019-12-02

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1107700)、国家自然科学基金(51575114,51805093)

* E-mail: xiaozhuxie@gdut.edu.cn

的表现起决定性作用。过冷水在接触超疏水表面时的快速结冰会导致超疏水表面失效,因此,减少过冷水冲击时的接触时间,对超疏水的实际抗结冰能力具有重要影响^[6]。

近年来,人们对各种方法制备的超疏水表面的液滴冲击性能进行了广泛研究;Chen 等^[7]研究了荷叶表面在不同冲击速度(0.08~3 m/s)下的液滴冲击性能,结果发现荷叶表面不规则分布的微米结构有助于使中等速度的冲击液滴在接触荷叶表面后发生振荡回弹,从而获得较短的接触时间(约 14 ms);Liu 等^[8]在超疏水表面引入毫米级凸起结构,该结构可使冲击液滴在回弹时发生非对称收缩而提前弹离表面,从而获得了 11.2 ms 左右的接触时间;Bird 等^[9]通过在超疏水表面引入微米级大凸起来减少接触时间,液滴在接触表面后发生分裂而提前弹离表面,从而获得了 7.8 ms 的接触时间。此外,Bird 等引入了接触时间无量纲数 t/τ (t 为接触时间,惯性-毛细力平衡时间 $\tau \equiv \sqrt{\rho R^3/\gamma}$, ρ 为液滴的密度, R 为液滴半径, γ 为液滴的表面张力系数),用以对比超疏水表面在不同液滴下的冲击性能。受惯性-毛细力平衡时间的限制,目前理想的超疏水表面的 t/τ 也在 2.2 以上。

近年来,随着激光技术的快速发展,采用脉冲激光制备各种特殊浸润性表面的技术取得了大量研究成果。相对于其他制备方法,采用激光制备的表面微纳结构具有显著的微纳复合结构的特点,且表面纳米结构的形式主要为纳米颗粒。Moradi 等^[10]利用激光在不锈钢表面诱导产生了各种形貌的微纳复合结构,然后采用全氟辛基三乙氧基硅烷进行表面修饰,获得了接触角为 164° 且接触角滞后仅为 4° 的超疏水表面;Farshchian 等^[11]利用纳秒脉冲激光在

聚二甲硅氧烷(PDMS)基板表面制备了网格状图案,获得了接触角为 154° 、滚动角为 4° 的超疏水表面。但是,目前人们对于采用激光制备的表面微纳结构冲击性能的研究还相对较少,对典型结构表面冲击性能的认识还不够。

本课题组在前期的研究中发现^[12],纳秒光纤激光可以在金属表面诱导产生微纳复合结构,而且可以通过控制脉冲宽度来改变表面的形貌特征,并调节相应超疏水表面的水黏附力。本文进一步研究了纳秒激光制备的典型表面的液滴冲击性能,研究表明,冲击液滴在纳秒激光制备的超疏水表面具有较短的接触时间,且接触时间与微米结构的高度有关,微米结构高度更低的表面具有更短的固液接触时间。

2 实验方法

实验材料选用纯度为 99.9% 的工业纯铜,在进行激光处理前先将其机械抛光到表面粗糙度 $R_a=0.048 \mu\text{m}$ 。使用 IPG 公司的 YLPN 系列纳秒激光器在工业纯铜表面加工微结构,激光加工系统如图 1(a)所示,激光波长为 1064 nm,重复频率为 100 kHz,脉冲宽度调节范围为 20~200 ns,激光单脉冲能量为 160 μJ 。采用焦距为 100 mm 的平面场镜进行聚焦,采用扫描振镜控制激光在平面内的运动,聚焦后的光斑直径约为 32 μm 。激光处理过程在空气中进行,扫描路径为交叉线,激光分别沿横向和纵向逐行扫描,扫描间距都设定为 10 μm 。将激光处理后的样品放入乙醇溶液中进行超声清洗,之后放入十三氟辛基三乙氧基硅烷质量分数为 1% 的乙醇溶液中浸泡 4 h,然后放入 120 $^\circ\text{C}$ 的烘箱烘烤 2 h。

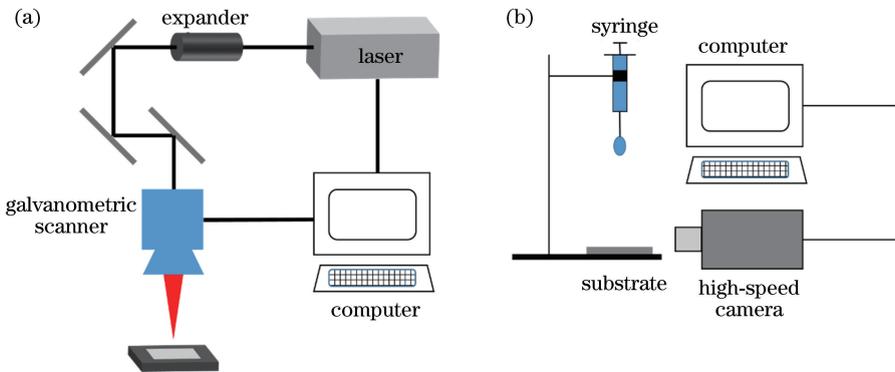


图 1 激光加工系统和液滴冲击实验示意图。(a)激光加工系统;(b)液滴冲击实验

Fig. 1 Schematics of laser processing system and drop impact experiment.

(a) Laser processing system; (b) drop impact experiment

用扫描电镜(SU8010)和3D共聚焦显微镜(OLS4000系列,激光波长为405 nm,物镜的数值孔径NA为0.95)观察样品的表面形貌;样品表面的接触角采用接触角测量仪(OSA200S-T)进行测量,样品表面的滚动角采用斜板法测量,测量接触角和滚动角时所使用的液滴体积都为5 μL 。样品的表面黏附力通过表面界面张力仪(DCAT 21)进行测量;一个约为5 μL 的液滴悬于与精密天平相连的金属环上,样品置于液滴与测试平台之间,平台以缓慢的速度带动样品上升,直到与液滴接触,然后再上升约0.01 mm,之后平台以相同的速度下降,直到样品与液滴分离;计算机所记录的最大受力值即为样品的水黏附力值。

样品的液滴冲击性能通过自制的装置进行测量。如图1(b)所示,样品被放置在一个平台上,通过精密微量注射器在一定高度(11~175 mm)处向样品表面注射6.2 μL 水滴,采用高速摄影仪(Fastcam SA-Z)以10000 frame/s的速度记录样品表面水滴的冲击情况,并记录液滴在表面上的接触时间。液滴的速度通过调节液滴下落的高度来控制,实验中选取了三种具有典型区别的冲击速度为代表,并以韦伯数 We 表示(韦伯数即液滴的惯性力与表面张力的比值, $We = \rho RV^2 / \sigma$,其中 $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ 和 $\sigma = 7.20 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 分别表示水的密度及其在25 $^\circ\text{C}$ 时的表面张力系数),分别为低韦伯数(≈ 3.7 ,对应的冲击速度为0.5 m/s)、中韦伯数(≈ 17.3 ,对应的冲击速度为1.0 m/s)、高韦伯数(≈ 56.5 ,对应的冲击速度为1.8 m/s)。整套装置放置在自然环境中,环境的相对湿度约为40%,温度约为25 $^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 纳秒激光制备表面结构

图2所示为相同参数下不同脉宽纳秒激光制备的样品的表面形貌。当激光脉宽为20 ns时,如图2(a1)、(a2)、(a3)所示,表面覆盖着直径为5~25 μm 的微米颗粒,这些微米颗粒周围存在一些深坑和呈柱状的小凸起结构,而且,在这些微米结构上还覆盖着一层粒径为100~900 nm的棉花状纳米颗粒团簇。这些微米柱结构的平均高度和平均间距分别约为40 μm 和20 μm ,如图2(a4)所示。当将激光脉宽增大到50 ns时,如图2(b1)、(b2)、(b3)所示,微米结构的平均高度约为40 μm ,表面主要由粗大的微米团聚物组成(直径大于25 μm),同时微米结构在表面上的分布变得更加不均匀,部分区域无明显

的微米结构生成,在微米结构上仍然可以发现覆盖有棉花状纳米颗粒团簇。进一步将激光脉宽增大到100 ns,如图2(c1)、(c3)所示,微米柱结构的高度表现出明显的下降,平均高度和平均间距均约为20 μm ;此外,在微米结构上无法观察到棉花状团簇,纳米颗粒直接覆盖在微米结构上,没有形成团簇,如图2(c2)所示。当将激光脉宽增大到200 ns时,表面开始变得光滑,如图2(d1)、(d2)所示,在表面上可以观察到大量的微米颗粒,微米结构上的纳米颗粒层变得更加稀疏。如图2(d4)所示,结构的平均高度降低到约10 μm 。

对于纳秒激光诱导微纳米复合结构的形成机制,本课题组研究后发现^[13],纳秒激光显著的热效应使得激光烧蚀产生材料喷射形成等离子体的同时,会在基底区域形成一定的熔化区域。等离子体喷射造成的反冲力导致了熔化区域的扰动,熔融物向激光辐射区域外流动,并快速冷却,从而堆积在激光辐照区域的外围,形成微米结构。而喷射等离子体由于受到空气的束缚,部分团聚后沉积到表面,形成表面上的纳米颗粒结构。

在激光诱导产生微纳结构过程中,激光的作用深度由光学作用深度(l_a)和热作用深度(l_{th})决定^[14]。对于纳秒激光, l_a 相对较小,可以忽略不计,所以激光的作用深度主要由 l_{th} 决定。 $l_{th} = \sqrt{st_0}$,其中 s 为材料的热扩散系数, t_0 为激光的脉宽, $t_0 > 10 \text{ ps}$ 。因此,短脉宽激光(20 ns)的峰值能量高,热作用深度相对较浅,激光的能量耗散也较少,加工区域的材料烧蚀以及等离子体喷射会更剧烈,熔融材料受到的等离子体喷射后的反冲压力更大,最终重凝形成了更高的微米柱,如图2(a1)所示,而等离子体则在空气中凝结团聚形成棉花状纳米颗粒沉积在微米柱上,如图2(a2)所示。相应地,长脉宽激光(100 ns)的峰值能量较低,热作用深度较大,材料的熔融区域减少,同时等离子体喷射现象减弱,熔融材料受到的反冲压力变小,重凝后形成了较为平坦的微米结构,如图2(d1)所示;同时,等离子体喷射现象减弱,导致等离子体沉积后只在微米结构表面沉积了一层分布稀疏的纳米颗粒层,如图2(d2)所示。因此,更短的脉宽会使激光辐照区域材料的等离子体喷射现象更剧烈,从而产生了更高的微米结构和更稠密的纳米结构。

总之,激光脉宽不但会影响表面微米结构的形貌,还会影响表面纳米结构的形貌。随着激光脉宽的增加,结构的平均高度逐渐下降,而纳米结构则会

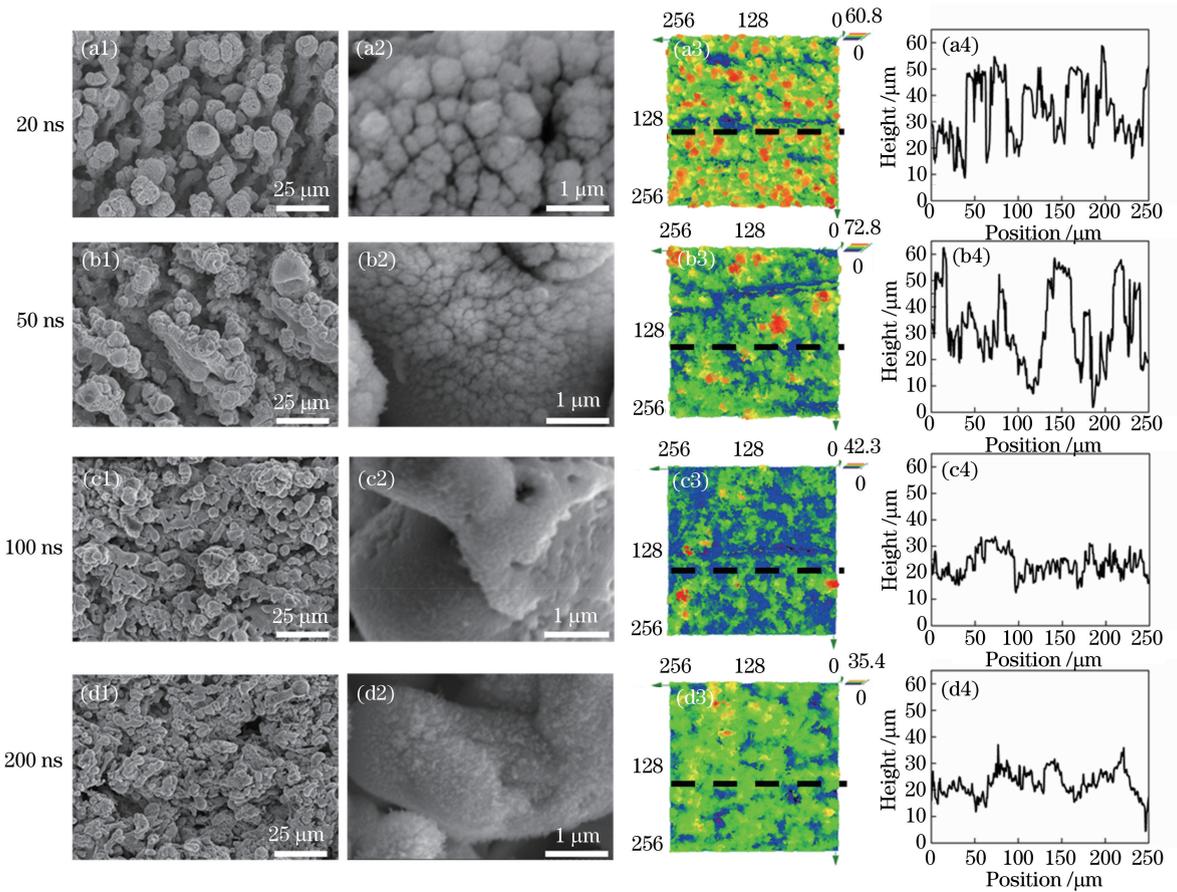


图 2 不同脉宽纳秒激光制备的典型结构的表面形貌(激光单脉冲能量、扫描速度以及扫描间距分别为 $160 \mu\text{J}$ 、 10 mm/s 和 $10 \mu\text{m}$)。(a1)~(d1)电镜照片;(a2)~(d2)高倍电镜照片;(a3)~(d3)结构表面的三维形貌;(a4)~(d4)黑色虚线处的截面轮廓图

Fig. 2 Surface morphology of typical structures prepared with laser with different pulse widths (the laser pulse energy, laser scanning speed and laser scanning interval are $160 \mu\text{J}$, 10 mm/s and $10 \mu\text{m}$, respectively). (a1)–(d1) SEM images; (a2)–(d2) high-magnification of SEM images; (a3)–(d3) surface 3D height map of the structure; (a4)–(d4) cross-section profiles along the black dotted lines in the 3D height map

从棉花状团簇转变为覆盖在表面的稀疏分布的纳米颗粒层。为了简化说明,将在 20, 50, 100, 200 ns 激光脉宽下制备的表面分别命名为 Str.20、Str.50、Str.100、Str.200。

3.2 固液接触时间

为了了解不同脉宽激光制备的超疏水表面的浸润性,采用接触角测量仪和表面界面张力仪分别测量了样品的接触角、滚动角和水黏附力。本文制备的所有表面都具有 150° 以上的接触角;由图 3 可知,Str.20、Str.50、Str.100、Str.200 的滚动角分别为 $(4.3 \pm 0.4)^\circ$ 、 $(3.5 \pm 1.0)^\circ$ 、 $(3.2 \pm 0.9)^\circ$ 、 $(3.7 \pm 0.5)^\circ$,水黏附力分别为 $(8.37 \pm 1.65) \mu\text{N}$ 、 $(4.91 \pm 0.88) \mu\text{N}$ 、 $(2.42 \pm 0.69) \mu\text{N}$ 、 $(3.19 \pm 0.54) \mu\text{N}$ 。这表明,超疏水表面的浸润性与表面微米结构的高度有关,微米结构高度较低的表面具有较小的表面黏附力和滚动角。

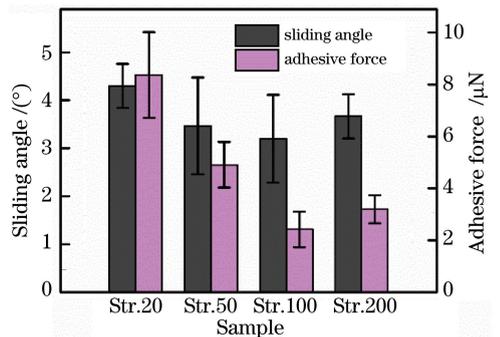


图 3 不同样品表面的滚动角与表面黏附力
Fig. 3 Sliding angle and adhesive force of different samples

采用高速摄影仪记录不同韦伯数的液滴在超疏水表面的回弹过程,以液滴在表面上的接触时间来表征表面的液滴冲击性能。图 4 所示为 Str.20 和 Str.200 表面上典型的液滴冲击过程。在中低韦伯

数($We \approx 3.7$ 和 $We \approx 17.3$)的液滴冲击过程中,液滴在表面上先扩散再收缩回弹,由于表面黏附力的作用,如图 4(a1)、(a2)所示,液滴在回弹过程中被拉长,且韦伯数越大,液滴被拉得越长;在高韦伯数($We \approx$

56.5)的液滴冲击过程中,由于极大的动能,液滴在表面上扩散的范围相比中低韦伯数时更大,如图 4(a3)、(b3)所示,同时 Str.200 表面上的液滴在扩散过程中发生了分裂,进一步减少了固液接触时间。

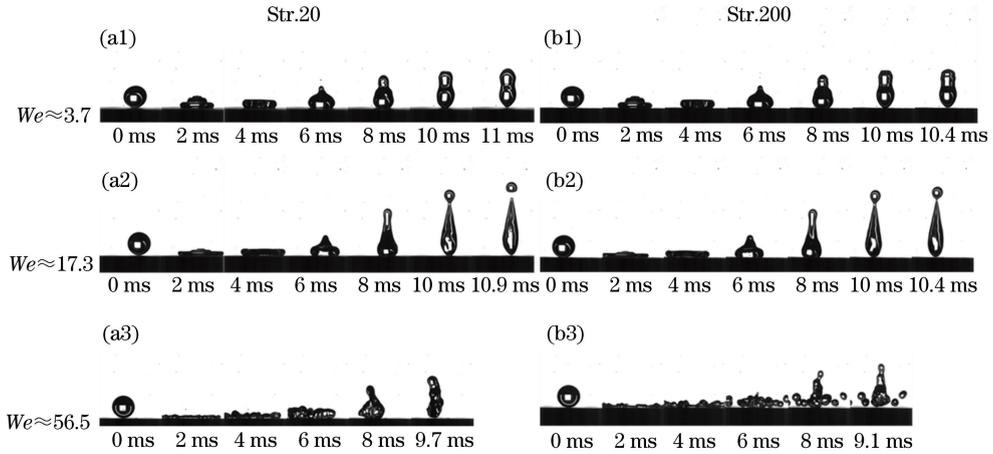


图 4 典型样品表面的液滴冲击过程

Fig. 4 Snapshots of impacting droplets on typical samples surface

图 5 进一步总结了在不同韦伯数液滴冲击下的固液接触时间:在低韦伯数($We \approx 3.7$)液滴的冲击下,Str.20、Str.50、Str.100、Str.200 的固液接触时间分别为 (11.0 ± 0.2) , (10.4 ± 0.1) , (10.5 ± 0.1) , (10.4 ± 0.1) ms;在中韦伯数($We \approx 17.3$)液滴的冲击下,相应的固液接触时间分别为 (10.9 ± 0.1) , (10.4 ± 0.1) , (10.2 ± 0.1) , (10.5 ± 0.1) ms;在高韦伯数($We \approx 56.5$)液滴的冲击下,相应的固液接触时间分别为 (9.7 ± 0.6) , (9.3 ± 0.7) , (9.5 ± 0.6) , (9.2 ± 0.9) ms。

三种典型韦伯数液滴冲击时的固液接触时间也相应逐渐变长。在使用表面界面张力仪测量表面黏附力时,液滴在样品表面先被挤压再被拉伸,最后离开样品表面,液滴对微米级结构表面的部分渗入将导致液滴与表面有更大的接触面积,因此微米结构高度较大的表面的黏附力往往较大。对于采用激光制备的超疏水表面,由于表面微纳结构的存在,液滴接触表面时处于 Cassie 状态,但在冲击过程中,液滴由于极大的动能而在接触表面的瞬间与黏附力测量过程是相似的,会受到挤压作用而可能部分渗入表面的微米结构中,此时液滴将会损失部分能量以克服黏附力的作用,因此,过大的微米结构高度将增加超疏水表面在冲击过程中的固液接触时间。总的来说,微米结构的高度越大,表面的水黏附力越大,液滴在冲击过程中耗散的能量就越多,冲击过程的固液接触时间就越长。

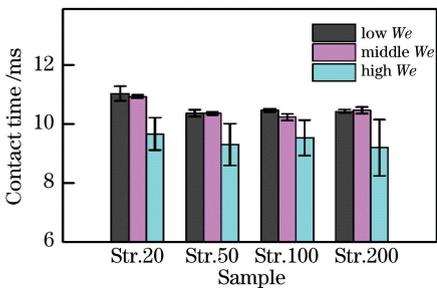


图 5 各样品在三种不同韦伯数液滴冲击下的固液接触时间
Fig. 5 Solid-liquid contact times of each sample at droplet impact with three different Weber numbers

对比图 3 和图 5 可以发现黏附力测量结果与液滴冲击实验的结果是一致的,黏附力较低的表面 Str.200 在液滴冲击时有较短的固液接触时间(低速 10.4 ms、中速 10.4 ms、高速 9.1 ms),而黏附力较高的表面 Str.20 往往在液滴冲击时有着较长的固液接触时间,并且随着表面黏附力的增大,各表面受到

4 结 论

采用不同脉宽的纳秒激光在金属铜表面制备微纳米复合结构,同时采用表面化学修饰的方法获得了具有不同微米结构高度的超疏水表面。调节激光的脉宽可以调控表面微米结构的高度以及纳米结构的疏密程度。对于短脉宽(20 ns)制备的超疏水表面 Str.20,由于等离子体喷射现象更剧烈,故其微米结构的平均高度约为 40 μm ,且覆盖着棉花状纳米结构;当脉宽增大至 200 ns 时,激光辐照区域主要以材料的熔融为主,等离子体喷射现象减弱,所制备

的超疏水表面 Str.200 的微米结构的平均高度降低为 $10\ \mu\text{m}$,且表面只覆盖着一层稀疏的纳米颗粒层。结构高度会影响表面的水黏附力,随着微米结构高度由 $40\ \mu\text{m}$ 降低至 $10\ \mu\text{m}$,表面的水黏附力也由 $8.4\ \mu\text{N}$ 减小至 $2.4\ \mu\text{N}$ 。黏附力在冲击过程中会影响固液接触时间,表面的水黏附力越大,冲击过程中液滴所需消耗的能量就越多,具体表现为固液接触时间增加。在三种典型韦伯数液滴的冲击下,Str.20都表现出相对较长的固液接触时间(低速 $11\ \text{ms}$ 、中速 $10.9\ \text{ms}$ 、高速 $9.7\ \text{ms}$),而 Str.200 的固液接触时间则相对较短(低速 $10.4\ \text{ms}$ 、中速 $10.5\ \text{ms}$ 、高速 $9.2\ \text{ms}$)。因此,表面的冲击性能对水黏附力的变化极其敏感,微米结构的高度将同时影响表面对水的黏附力与冲击性能,微米结构高度越小、对水黏附力越小的超疏水表面的冲击性能更优异。

参 考 文 献

- [1] Bhushan B, Jung Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction [J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(1): 1-108.
- [2] Kota A K, Kwon G, Choi W, et al. Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation[J]. *Nature Communications*, 2012, 3(8): 1025.
- [3] Ou J, Perot B, Rothstein J P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2004, 16(12): 4635-4643.
- [4] Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7699-7707.
- [5] 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.
- [6] Maitra T, Antonini C, Tiwari M K, et al. Supercooled water drops impacting superhydrophobic textures [J]. *Langmuir*, 2014, 30(36): 10855-10861.
- [7] Chen L Q, Xiao Z Y, Chan P C H, et al. A comparative study of droplet impact dynamics on a dual-scaled superhydrophobic surface and lotus leaf [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(21): 8857-8863.
- [8] Liu Y H, Andrew M, Li J, et al. Symmetry breaking in drop bouncing on curved surfaces [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 10034.
- [9] Bird J C, Dhiman R, Kwon H M, et al. Reducing the contact time of a bouncing drop [J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 385-388.
- [10] 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.
- [11] Farshchian 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.
- [12] Long J Y, He Z J, Zhou C X, et al. Hierarchical micro- and nanostructures induced by nanosecond laser on copper for superhydrophobicity, ultralow water adhesion and frost resistance[J]. *Materials & Design*, 2018, 155: 185-193.
- [13] Long J Y, Cao Z, Lin C H, et al. Formation mechanism of hierarchical micro- and nanostructures on copper induced by low-cost nanosecond lasers[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 464: 412-421.
- [14] Dausinger F, Helmut H, Konov V I. Micromachining with ultrashort laser pulses: from basic understanding to technical applications [J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5147: 106-115.