

高效纳秒激光多功能表面制备及抗腐蚀性研究

王青华^{1,2*}, 王慧鑫³, 王占栋^{1,2}, 孙桂芳^{1,2}¹东南大学机械工程学院, 江苏 南京 211189;²江苏省微纳生物医疗与器械设计与制造重点实验室, 江苏 南京 211189;³江苏省农业科学院农业设施与装备研究所, 江苏 南京 210014

摘要 近些年,激光加工方法被广泛用于功能性表面的制备。然而,现有的激光加工方法在处理速率、生产成本、制备表面的耐用性/可靠性方面仍有很大进步空间。本工作致力于研发一种高效激光多功能表面制备工艺。此工艺将激光表面加工与化学浸润处理相结合,先使用一定工艺窗口下的激光加工过程对表面进行预处理,再使用化学浸润过程进一步修饰微纳结构,同时改变表面能/表面化学。研究表明,激光加工与化学浸润共同作用下制备的微纳米化合物表面实现了超疏水性能和表面显微硬度的提升,同时该表面在海水和海洋大气环境中还展现出了优异的耐腐蚀性能。相对传统激光处理方法,所提方法在一定程度上提升了制备效率并降低了生产成本,在海洋工程领域有很好的应用前景。

关键词 激光技术; 化学修饰; 超疏水表面; 微纳结构; 耐腐蚀性

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1402018

1 引言

海洋覆盖着地球 70% 的表面,是一个丰富的资源宝库,因此合理开发和利用海洋资源对经济和社会发展具有重大而深远的意义^[1]。在人类对海洋开发的过程中,由于海洋中严苛的腐蚀环境,而且绝大部分海洋设施都暴露在海洋大气环境中,因此给各种工程金属材料的应用带来巨大挑战。据统计,每年全球金属腐蚀造成的经济损失高达 2.5 千万亿美元,占全球总 GDP 的 3.4%^[2]。在所有的易腐蚀环境中,海洋大气环境具有湿度高、含盐量高、温度变化复杂等特点,成为目前最严重的腐蚀环境之一。海洋大气腐蚀过程涉及水蒸气、氧气和其他腐蚀性物质(如雨水杂质、烟雾、盐粒、尘埃等)等各种物质协同作用,造成金属的化学或电化学反应。传统防腐方法主要使用涂刷层或金属镀层来提高材料的耐腐蚀性能。然而,在此状态下,介质中的电解质一旦进入金属和涂层的界面,涂层保护就会完全失效^[3-5],导致零件寿命终止。除了抗腐蚀性能,一些

关键的合金材料(如铝合金)因较差的机械性能,也严重制约了其在海洋工程领域的应用^[6]。因此,研发一种高效可靠的表面加工方法,提升金属材料表面的抗腐蚀性能和机械性能,对于人类的海洋事业具有重要意义。

近些年,超疏水表面因极佳的耐腐蚀性,在腐蚀防护领域展现出极大优势,受到了学者的广泛关注^[7]。Ishizaki 等^[8]利用等离子增强化学蒸汽沉积技术在 AZ31 镁合金表面制备了超疏水薄膜,证实了超疏水薄膜能显著提升镁合金的抗腐蚀性和在不同溶液(酸、碱、中性)中的化学稳定性。Su 等^[9]使用电化学沉积法在铜板上制备了超疏水表面,并通过电化学实验验证了制备的超疏水表面在酸/碱溶液中的高化学稳定性。Wang 等利用电解法在锌^[10-11]和铜^[12-14]表面上制备了超疏水薄膜,并通过电化学实验和潮解实验验证了制备的超疏水薄膜不仅能够抑制表面在海水中的溶液腐蚀,同时也可以用于抑制海洋大气环境下盐粒造成的潮解腐蚀。de Lara 等^[15]利用激光直写方法,在纯铝上制备了周期

收稿日期: 2021-01-19; 修回日期: 2021-02-02; 录用日期: 2021-02-25

基金项目: 东南大学新进教师人才引进启动经费(1102007140)

通信作者: *qinghua-wang@seu.edu.cn

性的微纳结构,制备的表面展现出了稳定的超疏水特性,同时表面的腐蚀速率显著下降,耐腐蚀性得到了明显提升。基于上述成果,超疏水表面能够有效地提升表面在不同环境下的抗腐蚀性,在防腐蚀领域具有广阔的发展前景。

当下,制备超疏水表面的方法有很多,主要包括化学刻蚀^[16-17]、阳极化处理^[18]、离子电镀^[19]、溶胶凝胶法^[20]、蚀刻^[21]、激光加工等^[22-24]。在众多超疏水表面制备方法中,激光加工方法因具有高精度、高过程灵活性、高自动化程度和低环境污染等优势,近年来获得了广泛关注^[25-30]。目前主流的激光加工超疏水表面方法通过使用超快激光(飞秒/皮秒激光)辐照材料表面来诱导烧蚀出多级微纳粗糙结构,之后对表面的化学成分进行修饰^[30]。本领域近些年已有诸多成果发表,Vorobyev 等^[25]使用飞秒激光处理铂、钛、铜三种金属表面,诱导出了微米级沟槽,其上方覆盖着密集分布且高低不平的纳米级结构,这一多级微纳结构从根本上改变了金属表面的润湿性质。实验结果表明,激光处理后的表面展现出了超疏水性(接触角大于 150°)和自清洁性(滚动角小于 5°)。清华大学钟敏霖教授课题组利用飞秒/皮秒激光在金属(铜、铝)^[27,29,31]和高聚物(PDMS)^[32]表面制备多种尺度的微纳结构,同时对表面进行化学修饰,加工后的表面接触角都大于 150° ,展现出了超疏水特性。同时,钟敏霖教授团队还致力于提升超快激光制备超疏水表面的可靠性和稳定性。通过对表面微纳结构的调控,激光制备的超疏水表面展现出了优异的机械耐久性^[32-33]和防结冰性能^[34]。在超疏水表面应用方面,钟敏霖教授团队开发的水制氢^[35]和定向集水^[36]等新应用为超快激光制备超疏水表面这一新技术的产业化进程做出了突出的贡献。Sarbadia 等^[37]使用飞秒激光在金属铜和 PDMS 材料上制备多种微纳结构,成功获得了接触角大于 150° 和滚动角小于 5° 的超疏水表面。这一方法展示出超快激光技术在医疗器械方面有极好的应用前景,制备的超疏水表面被用于制作微流控通道,有效地降低了流体阻力从而提升了流速。Jagdheesh 等^[38]使用皮秒激光在 AISI304 不锈钢和 Ti64 合金上诱导出纳米级波纹状 LIPSS 结构,再使用 FOTS 硅烷溶液进行化学蒸汽沉积处理,处理过后的 Ti64 表面接触角高达 152° ,同样也实现了超疏水性能。虽然众多学者利用超快激光加工方法成功制备了超疏水表面并获得了多种应用,但是仍然存在一定的局限性。目前超快激光加工方法的加工效率较

低^[25,38],同时激光器的维护难度大,整体加工成本偏高,严重制约了超快激光加工方法的产业化推广。

针对上述问题,本文致力于研发一种高效率、低成本的纳秒激光微纳化表面处理工艺,用于制备具有特殊润湿性的多功能表面。首先使用纳秒激光对合金表面进行预处理,随后对表面进行化学修饰,制备完成后,对表面的微纳结构、化学成分、润湿性、微观硬度和抗腐蚀性能进行表征。实验结果表明,所提工艺获得了兼具多级微纳结构和低表面能的激光微纳化超疏水表面。同时,激光加工与化学修饰共同作用下制备的超疏水表面有效地提升了金属的硬度和抗海洋大气腐蚀性能。本工作为抗腐蚀技术的发展提供了新的方向,可望为激光表面加工技术在海洋工程领域的产业化应用奠定基础。

2 实验方法

2.1 激光微纳化制备工艺

本研究使用 AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金作为实验材料,这两种合金材料被广泛应用于航空航天、海洋工程、能源等领域中。AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金的主要化学成分如表 1 所示。利用单模长脉冲 Nd:YAG 纳秒激光器对样品进行表面微纳结构处理。本工作中所使用的激光器性能指标和激光加工参数:激光器输出的脉冲波长为 1064 nm ,脉冲工作重复频率为 100 Hz ,激光脉宽为 10 ns ,最高激光功率为 20 W ,最大脉冲能量为 200 mJ ,激光扫描速率为 20 mm/s ,最高激光功率密度为 8.4 GW/cm^2 。配有 266 mm 焦距透镜的扫描振镜控制激光光束在样品表面运动,聚焦后的最优有效光斑的直径约为 0.5 mm 。激光处理过程在空气中进行,扫描路径为锯齿状路线。整套激光加工系统如图 1(a)所示,激光扫描路径如图 1(b)所示。激光器、扫描振镜和扫描路径均由一台微型控制器通过编程控制。整套系统还配有水冷装置,从而控制激光扫描过程中的设备温度。

首先将激光处理后的样品放入酒精溶液(质量分数为 95%)中进行超声清洗;之后放入到质量分数为 1.5% 的 1H,1H,2H,2H-四氢全氟辛烷基三氯硅烷(FOTS)的乙醇溶液中浸泡 3 h ,如图 1(c)所示;随后利用蒸馏水对处理过的样品进行清洗,并用压缩空气吹干;最后放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱烘烤 1 h 。化学浸润过程能够实现两种表面修饰过程:一是通过化学浸润过程修饰表面微纳结构;二是通过改变表面能/表面化学来改变激光处理表面的润湿性。

表 1 AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of AISI4130 low alloy steel and AA6061 aluminum alloy

Parameter	AISI4130 low alloy steel					AA6061 aluminum alloy				
	Fe	C	Cr	Mn	Mo	Al	Mg	Cr	Cu	Si
Mass fraction / %	97.3–98.2	0.28–0.33	0.8–1.1	0.4–0.6	0.15–0.25	95.8–98.6	0.8–1.2	0.04–0.35	0.15–0.4	0.4–0.8

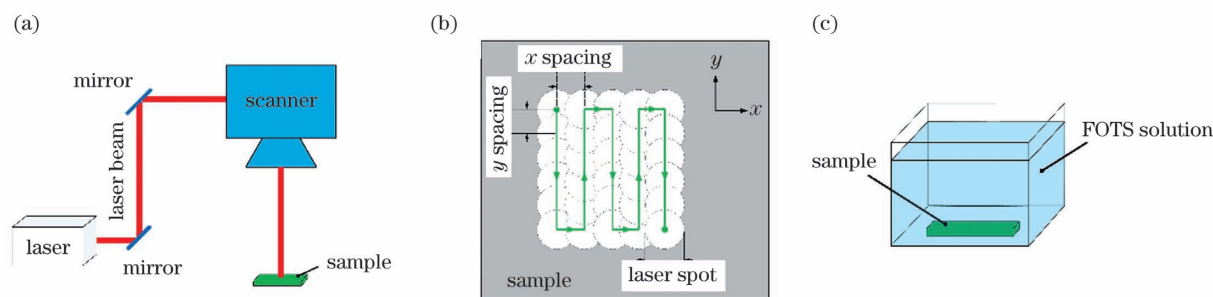


图 1 高效激光微纳化超疏水表面制备工艺过程。(a)激光表面处理;(b)扫描路径;(c)化学浸润处理

Fig. 1 Process schematic of the highly efficient laser-based micro/nanostructuring superhydrophobic surface. (a) Laser surface treatment; (b) scanning trajectory; (c) chemical immersion treatment

2.2 表面性能表征

本研究采用 3D 激光共聚焦扫描显微镜(VK-X250, Keyence 公司)测定样品表面的三维形貌。使用扫描电子显微镜(SEM; Quanta 3D FEG, FEI 公司)对样品上的微纳结构进行观察,设置扫描电镜加速电压为 1.8~2.0 kV。

在超高真空环境下利用 X 射线光电子能谱仪(XPS; XR 50, SPECS 公司)对样品表面的化学成分进行分析。此系统的工作原理如下:利用 X 射线照射样品表面,激发原子的内层电子和价电子,使其发射出光电子。通过测量不同能量的光电子的数目,以结合能或光电子的动能为横坐标,相对强度为纵坐标,可做出光电子能谱图,从而获得试样化学成分的有关信息。利用接触角测量仪(SDC-200, 盛鼎精密公司)测量样品表面的接触角。将 4 μL 的液滴滴落在样品表面上,液滴轮廓切线与水平面的夹角为样品的接触角。当液滴稳定后,转动水平面使样品表面的液滴滑落,此时水平面的转动角度为样品的滚动角。对于接触角和滚动角,每个样品分别测定 5 次,并取平均值作为最终结果。利用显微硬度计(HXD-1000TMC/LCD, 上海泰明光学仪器有限公司)测量表面的微观硬度,同样在表面 5 个不同的位置测定 5 次,并将平均测量值作为最终结果。

2.3 盐粒潮解实验

潮解过程为盐颗粒吸收空气中的水分,从固态变为液态的过程。潮解过程普遍发生在海洋大气环境中,能够导致海洋大气环境中的工作零件腐蚀失效。

根据 ASTM D5032-97 标准,本研究设计并搭建环境模拟装置来观察样品在海洋大气环境中的性能表现。本研究将样品放置在 20 cm \times 20 cm \times 20 cm 的密闭透明立方体容器中,样品下方放置质量分数为 25% 的甘油水溶液,控制环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 90%。将粒径为 200~300 μm 的氯化钠颗粒放置在样品表面,盐颗粒在此环境下会不停地吸收空气中的水蒸气并潮解(NaCl 潮解的临界相对湿度为 76%),直至固体颗粒完全溶解。使用感光耦合(CCD)相机观察盐粒潮解过程并拍照记录。

2.4 表面耐腐蚀性测试

本研究对样品进行电化学腐蚀实验,同时采用极化曲线方法对样品表面的抗腐蚀性能进行评价。实验中样品的暴露部分用硅胶封装,仅保留一个 1.33 cm 2 的窗口暴露在测试溶液中。极化曲线测试采取标准三电极体系,在室温环境中,使用电化学工作站(Reference 600, Gamry Instruments),以质量分数为 3.5% 的氯化钠(NaCl)溶液作为电解液对样品进行测试。主要测试过程参数:参比电极为 Ag/AgCl,对比电极为铂丝,扫描速率为 10 mV/s。通过 Tafel 外推法分析极化曲线,最终获得扫描电压、电流密度和腐蚀率等参数。对于极化曲线,本研究取样品的三个不同位置依次测量,并取平均值作为最终结果,同时在电化学实验前后分别测试了表面的微纳结构和接触角的变化,更加直观和具体地展示表面的抗腐蚀特性。

3 分析与讨论

3.1 激光微纳米化表面结构

图 2 为未处理表面和激光微纳米化表面的三维轮廓表征结果。如图 2(a) 所示, 未处理表面较为平整且粗糙度很低, 表面仅能看见磨削预处理后留下

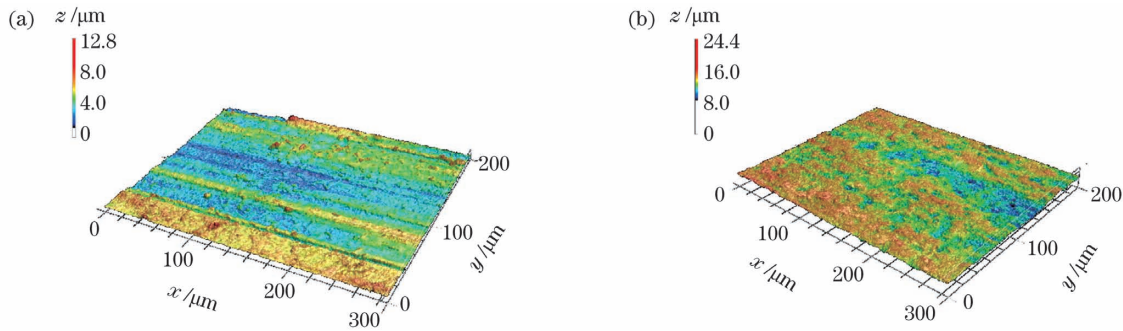


图 2 3D 表面轮廓。(a) 未处理表面; (b) 激光微纳米化表面

Fig. 2 3D surface profiles. (a) Untreated surface; (b) laser micro/nanostructured surface

利用 SEM 对激光微纳米化表面的多级结构进行细致分析。在较低放大倍数下(100 倍), 从未处理表面中未观察到任何明显的表面结构, 如图 3(c) 所示。而激光微纳米化表面则展现出了较为明显的激光诱导表面结构, 如图 3(e) 和 (g) 所示。在较高放大倍数下(20000 倍), 可以更清楚地观察到未处理表面上的横向条纹[如图 3(d) 所示]和激光化学处理表面上诱

的横向条纹。而激光微纳米化表面则展现出了明显不同的表面结构, 如图 2(b) 所示, 表面上的微纳结构密度显著增加, 同时横向磨削条纹彻底消失。对比结果表明, 激光微纳米化处理可以有效地改变未处理表面的结构。

导出的多级微纳结构[如图 3(f) 和 (h) 所示]。从图 3(f) 和 (h) 可以看出, 激光微纳米化表面上布满凸起、板块、柱状和孔洞结构, 这些结构的尺寸在几百纳米到几十微米之间, 并离散地分布在整个激光微纳米化处理区域。这些结构的产生是因为激光材料相互作用过程中的前后激光脉冲作用区域会部分重合, 造成单位区域内材料反复的加热和冷却, 导致了表面强

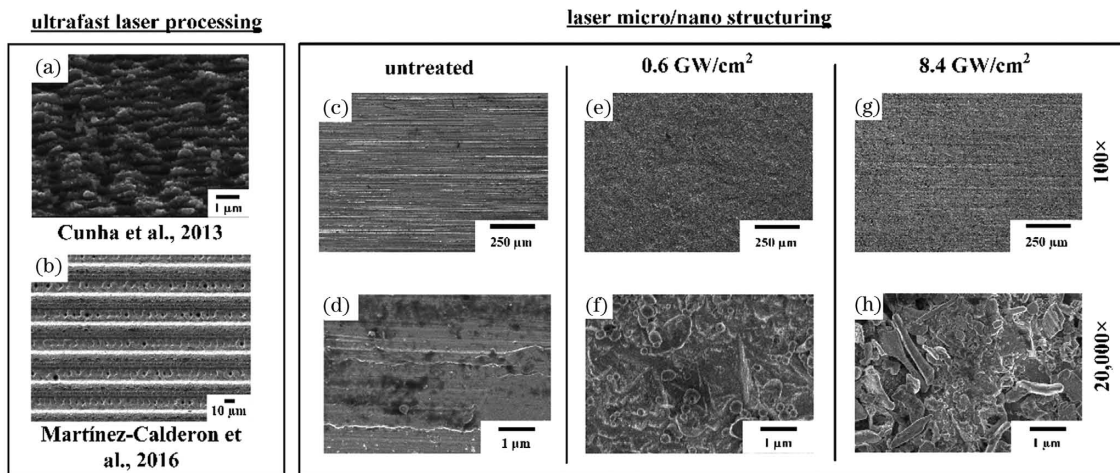


图 3 现有超快激光表面织构工艺制备的表面形貌扫描电镜图。(a) Cunha et al. [39] 制备的 LIPSS 结构; (b) Martínez-Calderon et al. [40] 制备的多级结构; (c)(d) 未处理表面; (e)(f) 0.6 GW/cm² 功率密度下, 所提方法制备的激光微纳米化表面; (g)(h) 8.4 GW/cm² 功率密度下, 所提方法制备的激光微纳米化表面

Fig. 3 SEM micrographs of surface structures fabricated by the existing ultra-fast laser-based surface texturing methods. (a) LIPSS structure fabricated by Cunha et al. [39]; (b) hierarchical structures fabricated by Martínez-Calderon et al. [40]; (c)(d) untreated surface; (e)(f) laser micro/nanostructured surface fabricated by the proposed method using the power intensity of 0.6 GW/cm²; (g)(h) laser micro/nanostructured surface fabricated by the proposed method using the power intensity of 8.4 GW/cm²

烈的材料汽化和烧蚀效应,最终增大了表面微纳结构的密度和表面粗糙度。同时,通过对比使用不同激光功率密度制备的表面,发现所提方法具有很宽的工艺窗口。也就是说,不管是使用较低的功率密度 $[0.6 \text{ GW}/\text{cm}^2]$,如图 3(e)和(f)所示]还是较高的功率密度 $[8.4 \text{ GW}/\text{cm}^2]$,如图 3(g)和(h)所示],均可获得非常致密的微纳结构。传统激光加工方法制备的表面也具备致密的微纳结构,但是传统激光方法一般使用小激光光斑($30 \sim 50 \mu\text{m}$)和极小的扫描间距来制备周期性的表面结构[激光诱导周期性表面结构 LIPSS,如图 3(a)所示]^[39]和微尺度织构[如图 3(b)所示]^[40],制备效率相对较低。本研究中使用大光斑高速表面扫描技术制备微纳结构,制备效率相对传统激光处理方法有一定幅度的提升。

3.2 表面化学成分分析

图 4 为利用 XPS 测定的样品表面化学成分结果。如图 4(a)所示,在未处理表面上能够检测到碳元素、氧元素和铁元素,其中铁元素来源于基底材料,氧元素源自材料表面层的氧化,而碳元素则由材料表面层的轻微污染所致。然而,激光微纳化表面上的化学成分组成与未处理表面相比存在较大差异,如图 4(b)所示,除了碳元素、氧元素和铁元素之外,XPS 谱图上还检测到了氟元素和硅元素。氟元素和硅元素均源自于化学处理中的 FOTS 硅烷溶液 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3]$ 。同时发现,尽管 FOTS 的化学结构上包含三个氯原子,但在处理后的样品 XPS 谱图上没有检测到氯元素,说明化学处

理过程并不是单一的附着过程,而是与基体发生了一定的反应。在处理后的溶液中发现了氯离子和铁离子,说明在化学修饰的过程中,氯原子与金属基底之间发生了氧化还原反应,使得氯原子最终以金属氯化物的形式溶解在溶液中;氧化还原反应使得 FOTS 基团与表面之间形成化学键,保证了低表面能的疏水基团能够稳定地存在基体表面上。

通过以上表面微纳结构和化学元素分析结果,本研究得出了此制备过程中的激光-材料相互作用机理。传统激光制备方法直接在表面上制备微纳结构,然后使用化学修饰、低温热处理或者放置于空气中的方法来改变表面的润湿性^[28,41-42]。然而在所提方法中,通过激光处理过程中激光与材料的相互作用,材料表面局部升温、汽化、离化,产生高压力的等离子体膨胀,对材料表面造成冲击波;此过程结合激光热致相变和激光冲击强化晶粒细化双重效应,造成材料表面的高密度位错、相位转变及材料结构改变,诱导出亚晶结构。随即本研究使用一定工艺窗口下的化学修饰处理表面,此过程实现两个目的:一是将亚表面微纳结构暴露出来;二是改变表面能/表面化学。传统润湿性修饰机理普遍认为,激光加工过程负责产生表面微纳结构和表面粗糙度,而化学修饰过程负责降低表面能,两过程相互独立并实现各自功能^[41,43]。而本研究证明,表面微纳结构的产生源于激光处理和化学修饰的共同作用。化学修饰的作用不仅仅在于改变表面化学,同时关键作用在于将激光表面处理中产生的亚表面结构更好地暴露出来。

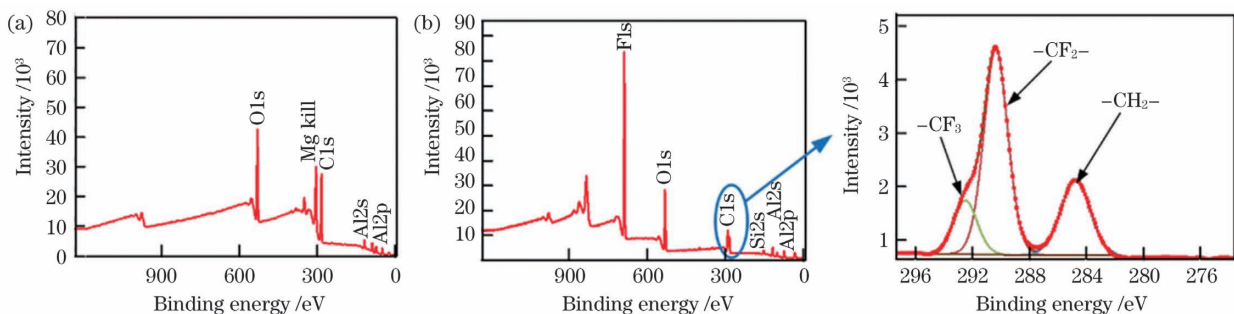


图 4 XPS 谱图分析。(a)未处理表面;(b)激光微纳化表面,放大图展示激光微纳化表面上的核心碳元素谱图

Fig. 4 XPS survey spectra analysis. (a) Untreated surface; (b) laser micro/nanostructured surface, the inset shows the core elemental spectrum of C element on laser micro/nanostructured surface

3.3 表面润湿性分析

图 5 是样品的表面接触角测试结果。对于 AISI4130 低合金钢,如图 5(a)所示,仅进行化学处理的表面(激光功率密度为 $0 \text{ GW}/\text{cm}^2$)的接触角约为 96.9° 。当对表面进行激光-化学处理,且激光功

率密度为 $0.1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 时,表面接触角增至 111.1° 。当功率密度提升至 $0.2 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 以上时,通过激光表面处理和化学修饰的结合,所有激光化学处理表面的接触角均高于 150.0° ,滚动角均小于 10.0° ,说明此时制备的表面全部实现了超疏水特性。

图 5(b)是制备的 AA6061 铝合金样品表面接触角的测试结果。仅进行化学处理的表面(激光功率密度为 0 GW/cm^2)的接触角约为 92.3° 。当对表面进行激光-化学处理,且激光功率密度为 0.2 GW/cm^2 时,样品表面接触角增至 98.7° 。当功率密度提升至 0.4 GW/cm^2 以上时,所有激光微纳米化工艺处理表面的接触角均高于 150.0° ,且滚动角均小于 10.0° ,表明这些表面全部实现了超疏水特性。

以上结果表明,只有在一定的工艺窗口下,激光-化学处理制备的表面才能获得超疏水性能。从

图 5 可知,对于 AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金,实现超疏水性能的功率密度阈值分别为 0.2 GW/cm^2 和 0.4 GW/cm^2 。这主要是由于当功率密度低于这一阈值时,激光表面处理诱导出的表面微纳结构的密度较低,无法同时满足致密的微纳结构和低表面能这两个实现超疏水特性的必要条件。而当功率密度高于这一阈值时,激光诱导出的微纳结构的密度较高,辅以合适的表面化学,可以实现超疏水特性。与此同时,工艺窗口的确定也与材料密切相关,对于不同材料,要精心控制工艺参数,从而实现理想的表面功能。

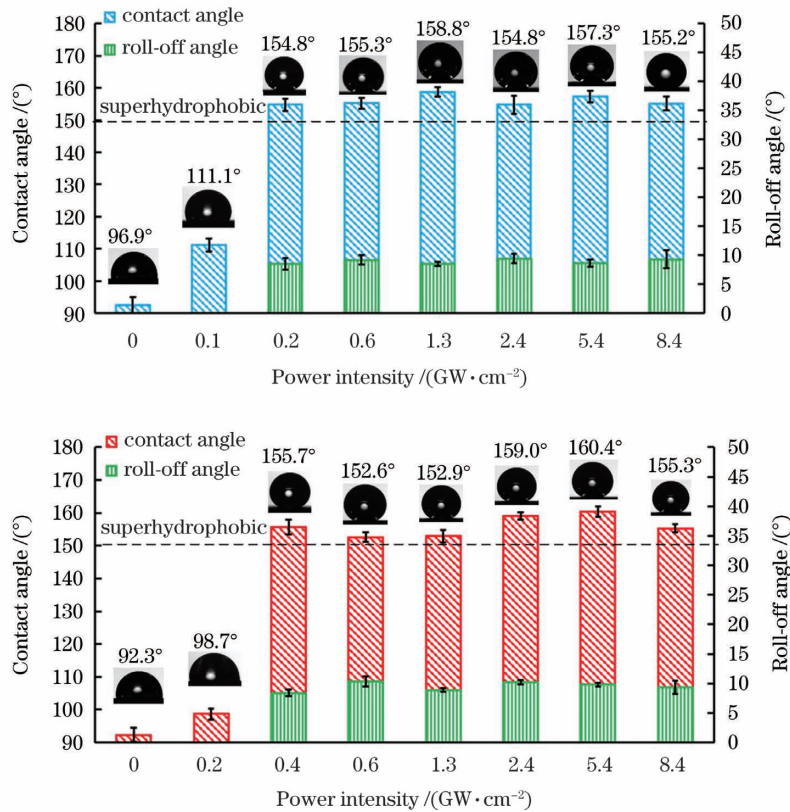


图 5 不同激光功率密度作用下,激光微纳米化工艺处理过的材料的接触角和滚动角测量结果。(a) AISI4130 低合金钢;
(b) AA6061 铝合金

Fig. 5 Contact angle and roll-off angle measurement results for laser micro/nanostructured material with different laser power intensities. (a) AISI4130 low alloy steel; (b) AA6061 aluminium alloy

3.4 表面微观硬度分析

为了探究激光微纳米化方法对合金表面机械性能的影响,对未处理表面和激光微纳米化表面的微观硬度进行了测量,结果如图 6 所示。未处理的 AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金表面的微观硬度分别为 $(159.1 \pm 7.7) \text{ HV}$ 和 $(105.6 \pm 3.4) \text{ HV}$ 。经过激光微纳米化处理后,合金表面的微观硬度有明显提升。当激光功率密度为 0.6 GW/cm^2 时, AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金的激光微纳

米化表面的微观硬度分别达 $(180.2 \pm 9.9) \text{ HV}$ 和 $(116.1 \pm 5.2) \text{ HV}$ 。当激光功率密度进一步提升至 8.4 GW/cm^2 时, AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金的激光微纳米化表面的微观硬度被进一步提升至 $(211.1 \pm 11.0) \text{ HV}$ 和 $(126.6 \pm 6.1) \text{ HV}$ 。因此,激光微纳米化处理可以有效地提升材料的机械强度。从图 3 中的 SEM 分析可知,激光微纳米化处理在合金表面制备出了多种不同形式的微米级和纳米级结构,从而在表面上产生了更多的细化晶粒。

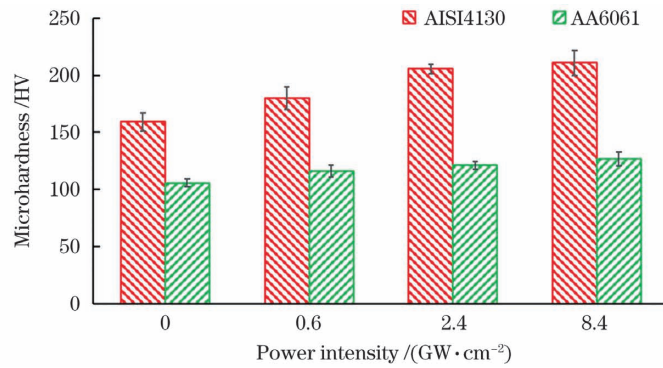


图 6 不同激光功率密度作用下,激光微纳米化工艺处理过的 AISI4130 低合金钢和 AA6061 铝合金的微观硬度测量结果

Fig. 6 Microhardness measurement results of laser micro/nanostructured AISI4130 low alloy steel and AA6061 aluminium alloy treated by different laser power intensities

如前所述,在激光与表面作用的过程中,材料表面局部升温、汽化、离化,进而产生高压等离子体膨胀,对材料表面造成冲击波;此过程结合激光热致相变和激光冲击强化晶粒细化双重效应,造成材料表面结构改变,诱导出了亚晶结构,因而产生了晶粒细化现象。根据 Hall-Petch 效应可知,晶粒细化的同时会产生更多的晶界,从而增加材料位错移动的阻力,因此能够提升表面的硬度^[44]。同时,高密度的微纳结构使得表面硬度进一步得到提升^[45]。

表 2 未处理表面和激光微纳米化表面的 E_{corr} 、 I_{corr} 和腐蚀率

Table 2 E_{corr} , I_{corr} and corrosion rate of the untreated surface and laser micro/nanostructured surface

Surface type	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Corrosion rate / ($\text{mm} \cdot \text{year}^{-1}$)
Untreated	-0.813	7.33×10^{-9}	2.54×10^{-5}
Laser micro / nanostructured	-0.648	6.67×10^{-11}	7.34×10^{-7}

从图 7(a)极化曲线的实验结果可以看出,激光微纳米化表面的扫描电压明显升高,意味着激光微纳米化表面相比未处理表面更难以被腐蚀。对比表 2 中的腐蚀率计算结果,可以发现相比未处理表面,激光微纳米化表面的腐蚀率大幅度降低。同时本研究对电化学实验前后激光微纳米化表面的结构和润湿性进行了测试,如图 7(b)所示。结果表明:电化学实验前,激光微纳米化表面具有非常致密的多级微纳结构,同时接触角高达 159.4° ;电化学实验后,激光微纳米化表面的结构有一定程度的变化,但仍然可以清楚地观察到具有很高密度的微纳结构,说明激光-化学作用诱导产生的表面结构在腐蚀过程中没有遭到严重破坏;电化学实验后制备的表面的接触角仍高达 150.9° ,也就是说,其在电解质溶液的腐蚀作用下依旧保持了超疏水特性,说明激光微纳米化表面具有优异的电化学稳定性。

3.5 表面海水腐蚀防护性能

图 7 是激光微纳米化工艺制备的超疏水表面的电化学腐蚀实验的测试结果。其中,扫描电压(E_{corr})的数值越高,表明表面越难被腐蚀。同时,腐蚀率(R_c)与电流密度(I_{corr})有直接关系,计算方程为

$$R_c = 1.3 \times 10^5 \times I_{\text{corr}} \times (W_E/d), \quad (1)$$

式中: W_E 为等效质量; d 为材料密度,单位是 g/cm^3 。相关测试结果数据和腐蚀率计算结果如表 2 所示。

对于激光微纳米化表面具备优异的抗腐蚀性能的原因可归结为以下几点。1)激光微纳米化表面上存在大量微纳孔洞结构,这些孔洞结构可以有效地捕捉水中的气泡,使得腐蚀实验过程中腐蚀溶液与激光微纳米化表面的接触模式从液-固接触转变为液-气-固接触,能够有效防止腐蚀性液体与表面的直接接触^[46]。因此在电化学实验中,只有极少数的腐蚀性氯离子能够接触到激光微纳米化表面,表面的抗腐蚀性能显著得到提升^[47]。2)在化学浸润过程中,表面上覆盖了一层自组装的单层硅烷薄膜,其中含有大量的氟原子。氟原子具备很强的极性和吸电子效应,使得硅烷溶液中的 C—F 键展现出化学惰性。因此,激光微纳米化表面的表面能在化学浸润处理后大幅减低,使得表面可以有效地抑制水和腐蚀介质的侵蚀^[48]。3)单层硅烷薄膜中的 C—H 基团具有很强的抗羟基性能,也增强了对腐蚀介质的抑制性能^[49]。

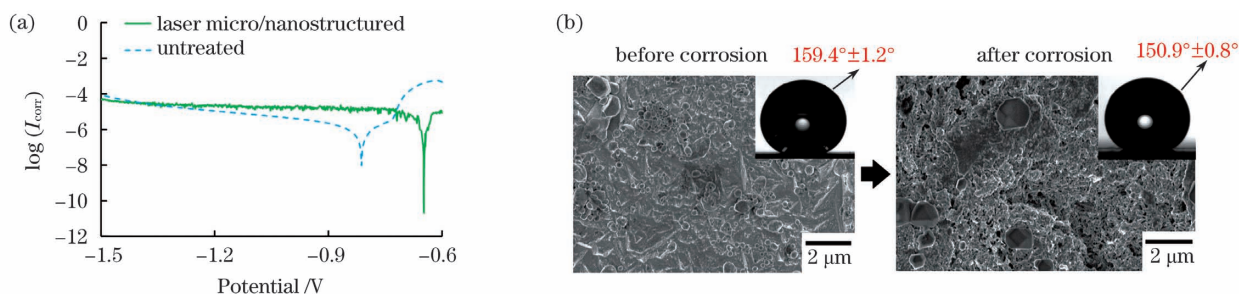


图 7 激光微纳米化表面的抗腐蚀性能。(a) 未处理表面与激光微纳米化表面的极化曲线结果比较；(b) 激光微纳米化表面在电化学实验前后的表面结构和接触角

Fig. 7 Corrosion resistance of the laser micro/nanostructured surface. (a) Comparison of the polarization curves for the untreated surface and laser micro/nanostructured surface; (b) surface structures and contact angles for the laser micro/nanostructured surface before and after the electrochemical test

3.6 表面海洋大气腐蚀防护性能

通过盐粒潮解实验,分析和观察盐粒在未处理表面和激光微纳米化表面的潮解过程。未处理表面上的潮解过程如图 8(a)~(c)所示。在起始阶段,未处理表面上的盐粒轮廓逐渐模糊。潮解一段时间后,盐粒轮廓出现了明显的液膜,由于在光线照射下

亮度提升,原本粗糙的盐粒轮廓变得十分光亮。盐粒的溶解导致附近水的饱和蒸气压持续下降,水蒸气更易吸附到液膜表面,由此降低了液膜的浓度,提升了盐粒与周围溶液的浓度差,推动了盐粒进一步溶解。最终,盐粒完全潮解,在重力和表面张力的作用下形成一个半球状液滴。

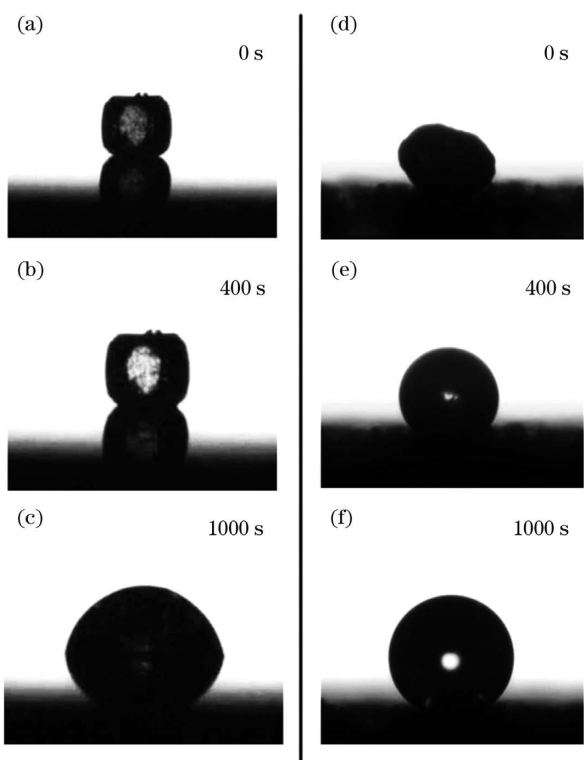


图 8 90%相对湿度环境中,盐颗粒在水平未处理表面和激光微纳米化表面上的潮解过程。(a)~(c)未处理表面；(d)~(f)激光微纳米化表面

Fig. 8 Deliquescence of NaCl on horizontal untreated surface and laser micro/nanostructured surface with relative humidity of 90%. (a)~(c) Untreated surface; (d)~(f) laser micro/nanostructured surface

然而,相比未加工表面,激光微纳米化表面上的盐粒潮解过程则有显著不同。如图 8(d)~(f)所示,在潮解进行一段时间后,盐粒周围轮廓出现液膜,使得整个盐粒变得光亮。同时,盐粒周围液膜逐渐趋于球面,因此液膜与超疏水表面的接触面积急剧减小。随着潮解过程的进行,盐粒周围液膜逐渐增厚,最终包裹着盐粒的球状液滴稳定地停留在激光微纳米化工艺制备的超疏水表面上,且液滴的接触角始终大于 150.0° 。

与此同时,在相同的相对湿度环境下,对倾斜角为 20° 的激光微纳米化表面上的潮解过程进行了观察。观察结果如图 9 所示。当潮解过程进行到 200 s 时,盐颗粒表现出明显的液膜;随着时间的推移,400 s 时观测到盐颗粒表面的液膜逐渐扩大,并逐渐将盐粒完全包裹;最终,在 (438 ± 0.1) s 时,被液滴包围的盐颗粒在重力作用下从超疏水表面上滑落。值得注意的是,受到 CCD 相机拍照频率的制约,每秒只能拍摄 10 张照片,也就是说拍照间隔约为 0.1 s。因此,“ ± 0.1 s”并非真实的记录时间,而是拍摄的时间间隔。

倾斜表面上盐颗粒的滑落可以归结为几个原因:1)由于盐颗粒大量吸收水分子,潮解盐粒的整体质量增加,导致重力向下的分力增大;2)潮解过程中液膜厚度逐渐增加,因此原先盐颗粒下表面与激光微纳米化表面的固-固接触方式转变为固-液-固接触方式;3)由于激光微纳米化表面的超疏水特性,液滴

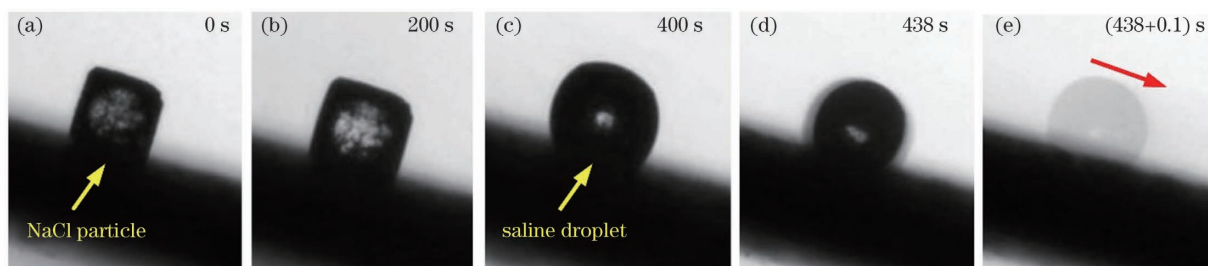


图 9 90%相对湿度环境中,盐颗粒在倾斜 20°激光微纳米化表面上的潮解过程

Fig. 9 Deliquescence of NaCl on laser micro/nanostructured surface inclined at an angle of $\sim 20^\circ$ with relative humidity of 90%

与表面的接触面积很小,且液滴在表面上的运动阻力也很小。因此,综合以上原因,在潮解的过程中表面上盐颗粒向下的分力逐渐增加,同时运动阻力逐渐减小。因此,当含盐液滴的下滑推动力大于运动阻力时,盐颗粒便从倾斜的激光微纳米化表面滑落,杜绝了盐粒在潮解过程中对激光微纳米化表面的腐蚀。由此可以证实,激光微纳米化表面在抑制海洋大气腐蚀方面具有优异性能。

3.7 制备效率与生产成本分析

图 10 是本研究中激光微纳米化工艺与一些传

统激光加工方法制备效率的对比分析结果。飞秒或皮秒激光加工方法的表面扫描速率均低于 $0.1 \text{ cm}^2/\text{min}$ ^[25,50];纳秒激光加工方法的表面扫描速率可达 $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{min}$ ^[51];本研究的激光微纳米化工艺的扫描速率最高可达 $2.58 \text{ cm}^2/\text{min}$,相比其他方法,扫描速率提升了一个数量级,证明所提方法相对传统激光处理方法在制备效率方面有很大提升。同时,飞秒与皮秒激光、纳秒激光价格较高,维护难度大,维护成本高,因此所提方法在生产成本方面也具有一定的优势。

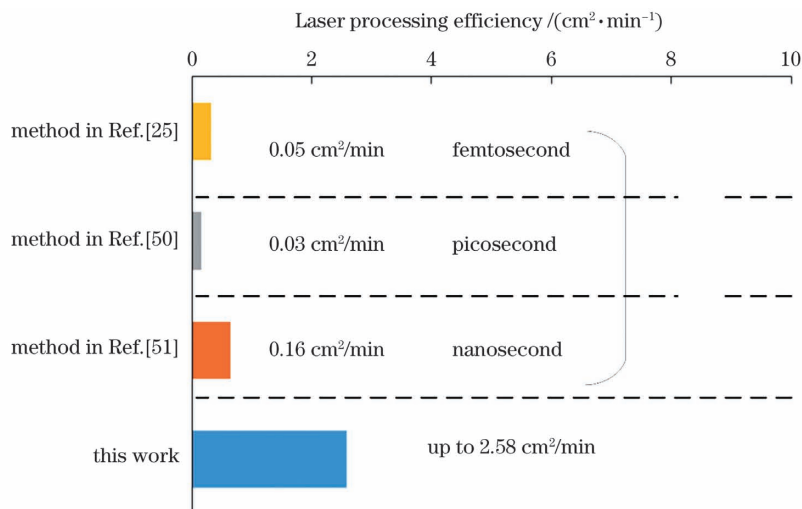


图 10 所提方法与传统激光加工方法的制备效率对比分析

Fig. 10 Comparison of the processing efficiency between proposed method and traditional laser processing methods

4 结 论

研发了一种高效激光表面微纳米化超疏水表面制备工艺。此工艺将激光表面加工与化学修饰相结合。首先,利用纳秒激光加工方法对表面进行预处理,再使用化学浸润过程改变表面化学,同时进一步优化微纳结构。相对传统激光处理方法,所提方法不但有效提升了加工效率,也大幅度降低了生产成本。同时,对制备表面的各种理化性质进行了测试分析,所提方法实现了表面疏水性的提升,纳秒激光

结合化学处理后的合金表面的接触角均大于 150.0° ,滚动角小于 10.0° 。其次,在纳秒激光与化学处理共同作用下诱导出的亚晶结构显著提升了表面的显微硬度。最后,制备的超疏水表面有效地改善了金属表面在海水环境中的抗腐蚀性能,同时也可以很好地抑制海洋大气环境中盐粒潮解诱发的腐蚀。这一新方法的成功研发为多功能表面制备技术的发展提供了新思路,对海洋工程领域的应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Taylor D A. Introduction to marine engineering[M]. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.
- [2] Nace International. NACE study estimates global cost of corrosion at \$ 2.5 trillion annually[EB/OL]. (2016-03-08)[2021-01-15]. <https://inspectioneering.com/news/2016-03-08/5202/nace-study-estimates-global-cost-of-corrosion-at-25-trillion-ann>.
- [3] Szczygieł B, Winiarski J, Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3): 1126-1131.
- [4] Wen N T, Lin C S, Bai C Y, et al. Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(3/4): 317-323.
- [5] Teixeira C H S B, Alvarenga E A, Vasconcelos W L, et al. Effect of porosity of phosphate coating on corrosion resistance of galvanized and phosphated steels part II: evaluation of corrosion resistance[J]. *Materials and Corrosion*, 2011, 62(9): 853-860.
- [6] Zhang B B, Zhao X, Li Y T, et al. Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35455-35465.
- [7] Trdan U, Hočevar M, Gregorčič P. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance [J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 21-26.
- [8] Ishizaki T, Hieda J, Saito N, et al. Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(23): 7094-7101.
- [9] Su F H, Yao K. Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8762-8770.
- [10] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Super-hydrophobic film prepared on zinc and its effect on corrosion in simulated marine atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 23-30.
- [11] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2080-2086.
- [12] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance [J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 366-373.
- [13] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium [J]. *Corrosion Science*, 2014, 83: 317-326.
- [14] Wang P, Qiu R, Zhang D, et al. Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(1): 517-522.
- [15] de Lara L R, Jagdheesh R, Ocaña J L. Corrosion resistance of laser patterned ultrahydrophobic aluminium surface[J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 100-103.
- [16] Ji S, Ramadhanti P A, Nguyen T B, et al. Simple fabrication approach for superhydrophobic and superoleophobic Al surface [J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 111: 404-408.
- [17] Song J L, Huang S, Hu K, et al. Fabrication of superoleophobic surfaces on Al substrates [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(46): 14783-14789.
- [18] Paulose M, Prakasam H E, Varghese O K, et al. TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(41): 14992-14997.
- [19] Dramé A, Darmanin T, Dieng S Y, et al. Superhydrophobic and oleophobic surfaces containing wrinkles and nanoparticles of PEDOT with two short fluorinated chains[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(21): 10935-10943.
- [20] Li Y, Zhu X T, Zhou X Y, et al. A facile way to fabricate a superamphiphobic surface [J]. *Applied Physics A*, 2014, 115(3): 765-770.
- [21] Cai Y, Lin L, Xue Z X, et al. Filefish-inspired surface design for anisotropic underwater oleophobicity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(6): 809-816.
- [22] Dong S Y, Ji L F, Gang X. Picosecond laser etched super-hydrophobic micro/nano-structures on polymer surfaces [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111411.
董世运, 季凌飞, 刚肖. 皮秒激光制备超疏水聚合物微纳结构 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111411.
- [23] Zhou P Y, Peng Y Z, Huang Z M, et al. Fabrication and droplet impact performance of superhydrophobic surfaces developed using nanosecond lasers [J].

- Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0402012.
周培阳, 彭耀政, 黄泽铭, 等. 纳秒激光制备的超疏水表面及其液滴冲击性能[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0402012.
- [24] Zhang Z B, Hua Y Q, Ye Y X, et al. Fabrication of superhydrophobic nickel-aluminum bronze alloy surfaces based on picosecond laser pulses[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302013.
章泽斌, 花银群, 叶云霞, 等. 基于皮秒激光的超疏水镍铝青铜合金表面的制备[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302013.
- [25] Vorobyev A Y, Guo C L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(3): 033103.
- [26] Liu B, Jiang G D, Wang W J, et al. Porous microstructures induced by picosecond laser scanning irradiation on stainless steel surface[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2016, 78: 55-63.
- [27] Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(18): 9858-9865.
- [28] Long J Y, Zhong M L, Zhang H J, et al. Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 441: 1-9.
- [29] Long J Y, Fan P X, Zhong M L, et al. Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 461-467.
- [30] Chen F, Zhang D S, Yang Q, et al. Bioinspired wetting surface via laser microfabrication [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(15): 6777-6792.
- [31] Long J Y, Pan L, Fan P X, et al. Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser [J]. Langmuir, 2016, 32(4): 1065-1072.
- [32] Gong D W, Long J Y, Jiang D F, et al. Robust and stable transparent superhydrophobic polydimethylsiloxane films by duplicating via a femtosecond laser-ablated template[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(27): 17511-17518.
- [33] Lin Y, Han J P, Cai M Y, et al. Durable and robust transparent superhydrophobic glass surfaces fabricated by a femtosecond laser with exceptional water repellency and thermostability [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(19): 9049-9056.
- [34] Pan R, Zhang H J, Zhong M L. Ultrafast laser hybrid fabrication and ice-resistance performance of a triple-scale micro/nano superhydrophobic surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202009.
潘瑞, 张红军, 钟敏霖. 三级微纳超疏水表面的超快激光复合制备及防除冰性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202009.
- [35] Cai M Y, Liu W J, Luo X, et al. Three-dimensional and *in situ*-activated spinel oxide nanoporous clusters derived from stainless steel for efficient and durable water oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12): 13971-13981.
- [36] Liu W J, Fan P X, Cai M Y, et al. An integrative bioinspired venation network with ultra-contrasting wettability for large-scale strongly self-driven and efficient water collection [J]. Nanoscale, 2019, 11(18): 8940-8949.
- [37] Sarbada S, Shin Y C. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser [J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 465-475.
- [38] Jagdheesh R, Pathiraj B, Karatay E, et al. Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces[J]. Langmuir, 2011, 27(13): 8464-8469.
- [39] Cunha A, Serro A P, Oliveira V, et al. Wetting behaviour of femtosecond laser textured Ti-6Al-4V surfaces[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 688-696.
- [40] Martínez-Calderon M, Rodríguez A, Dias-Ponte A, et al. Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS [J]. Applied Surface Science, 2016, 374: 81-89.
- [41] Li B J, Li H, Huang L J, et al. Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity [J]. Applied Surface Science, 2016, 389: 585-593.
- [42] Chun D M, Ngo C V, Lee K M. Fast fabrication of superhydrophobic metallic surface using nanosecond laser texturing and low-temperature annealing [J]. CIRP Annals, 2016, 65(1): 519-522.
- [43] 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.
- [44] Akbarpour M R, Salahi E, Hesari F A, et al. Microstructural development and mechanical properties of nanostructured copper reinforced with

- SiC nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 568: 33-39.
- [45] Wu L J, Luo K Y, Liu Y, et al. Effects of laser shock peening on the micro-hardness, tensile properties, and fracture morphologies of CP-Ti alloy at different temperatures [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 431: 122-134.
- [46] Wang N, Xiong D S. Superhydrophobic membranes on metal substrate and their corrosion protection in different corrosive media [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 603-608.
- [47] She Z X, Li Q, Wang Z W, et al. Novel method for controllable fabrication of a superhydrophobic CuO surface on AZ91D magnesium alloy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(8): 4348-4356.
- [48] Li X W, Zhang Q X, Guo Z, et al. Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(38): 29639-29646.
- [49] Ruan M, Li W, Wang B S, et al. Optimal conditions for the preparation of superhydrophobic surfaces on Al substrates using a simple etching approach [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 7031-7035.
- [50] Liu B, Wang W J, Jiang G D, et al. Study on hierarchical structured PDMS for surface superhydrophobicity using imprinting with ultrafast laser structured models [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 528-538.
- [51] Chen T C, Liu H T, Yang H F, et al. Biomimetic fabrication of robust self-assembly superhydrophobic surfaces with corrosion resistance properties on stainless steel substrate[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(50): 43937-43949.

Highly Efficient Nanosecond Laser-Based Multifunctional Surface Fabrication and Corrosion Resistance Performance

Wang Qinghua^{1,2*}, Wang Huixin³, Wang Zhandong^{1,2}, Sun Guifang^{1,2}

¹ *School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China;*

² *Jiangsu Key Laboratory of Micro-Nano Biomedical and Instrument Design and Manufacture, Nanjing, Jiangsu 211189, China;*

³ *Institute of Agricultural Facilities and Equipment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing, Jiangsu 210014, China*

Abstract

Objective Corrosion is considered as the most critical problem in marine engineering, which results in severe life safety issues and tremendous economic loss. The conventional surface treatment laser texturing applies compact coating onto a metal surface to inhibit the aggression of corrosive medium but can be ineffective when electrolyte solution reaches the metal/coating interface. Recently, it has been proven that superhydrophobic surface exhibits impressive anti-corrosion properties. Among different fabrication techniques for superhydrophobic surfaces, ultrafast laser-based surface-texturing methods have been widely used, but still possess deficiencies, such as low processing efficiency and high maintenance costs. In this study, a novel highly efficient laser-based surface micro/nanostructuring technique was developed for the fabrication of multifunctional surfaces. The laser micro/nanostructured surface exhibits combined functionalities of superhydrophobicity, enhanced microhardness, and improved corrosion resistance in underwater and marine atmospheric environments. This technique shows distinct advantages in terms of processing rate and production cost compared with the conventional laser texturing techniques, which can have strong potential to render a series of applications in the area of marine engineering.

Methods Two important engineering alloys—AISI4130 steel and AA6061 alloy—have been employed in this work as the testing materials. During the laser micro/nanostructuring process, the surface was first textured using a laser scanning system equipped with a single-mode high-energy pulsed nanosecond laser and a galvanometer laser scanner. Subsequently, the laser textured surface was immersed in an ethanol solution consisting of 1.5% mass fraction chlorosilane reagent for 3 h. After chemical immersion treatment, the specimens were cleaned and dried using compressed air. For surface characterizations, the surface topography and chemical compositions of the laser micro/nanostructured surface were first examined using laser scanning confocal microscopy/scanning electron microscopy

and X-ray photoelectron spectroscopy. Afterward, the contact and roll-off angles of the laser micro/nanostructured surface were determined using a contact angle goniometer equipped with a high-resolution CMOS camera. In the next step, the Vickers microhardness of the laser micro/nanostructured surface was measured using a digital microindentation tester. Finally, the corrosion resistance of the laser micro/nanostructured surface in both underwater and marine atmospheric environments was studied by electrochemical experiments and monitoring of the deliquescence process.

Results and Discussions There are several key findings for this study. 1) The laser micro/nanostructured surface exhibits a unique dual-scale surface pattern comprising various types of random micro/nanoscale structures including protrusions, platelets, pillars and cavities (Fig. 3). All micro/nanostructures have a feature size ranging from a few tens of nm to several μm and are randomly and closely packed in the whole laser-treated area. The surface structure generated in this work is significantly different from the conventional laser-induced periodically arrayed surface structure. 2) The surface chemistry analysis shows that functional groups, including $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$, and $-\text{CF}_3$, have been attached to the laser-treated surface, which endows low surface energy (Fig. 4). 3) The contact angle measurements show that the laser micro/nanostructuring process renders both AISI4130 steel and AA6061 alloy consistent superhydrophobicity within a wide laser processing window provided the laser power intensity is above a certain threshold value (Fig. 5). 4) Through the laser micro/nanostructuring process, the microhardness of all surfaces processed by different laser power intensities has been increased (Fig. 6). By using a laser power intensity of $8.4 \text{ GW}/\text{cm}^2$, the microhardness is enhanced to $(211.1 \pm 11.0) \text{ HV}$ with a 32.7% increase for AISI4130 steel and $(126.6 \pm 6.1) \text{ HV}$ with a 19.9% increase for AA6061 alloy. The increase in microhardness is mainly attributed to the generation of finer grains and the higher density of micro/nanostructures. 5) Through electrochemical tests, it is found that the corrosion resistance of the laser micro/nanostructured superhydrophobic surface in an underwater environment has been significantly improved, which is mainly due to the strong capability of the superhydrophobic surface to repel corrosive medium (Fig. 7). 6) By monitoring the deliquescence process of salt particles on the surface, it has been discovered that the untreated surface can be easily corroded by salt particles, while the laser micro/nanostructured superhydrophobic surface shows its effectiveness as a barrier to inhibit the marine atmospheric corrosion induced by deliquesced NaCl particle (Fig. 8 and 9).

Conclusions In this work, we develop a novel highly efficient laser-based surface micro/nanostructuring technique for the fabrication of multifunctional surfaces. This technique combines laser surface texturing and chemical etching. First, a nanosecond pulsed laser is used to pre-condition the surface within a specific laser processing window. Second, the laser textured surface is further chemically treated to reveal the micro/nanostructure generated on the surface, and the surface chemistry is also finely tuned to control the surface wettability. The experimental results indicate that the laser-chemical induced micro/nanostructured surface becomes superhydrophobic, and the surface microhardness has also been enhanced. More importantly, the laser-chemical treated surface exhibits significantly improved corrosion resistance in both underwater and marine atmospheric environments. This technique increases the processing rate compared with conventional laser texturing techniques as well as reduces the production and maintenance costs. It is expected that this novel laser surface micro/nanostructuring process will render more practical applications in the area of marine engineering.

Key words laser technique; chemical modification; superhydrophobic surface; micro/nanostructure; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 160.4236