

飞秒激光制备不锈钢微纳结构表面的润湿机制研究

张明池, 刘子源, 潘宁, 陶海岩*, 林景全**

长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

摘要 具有润湿功能的微纳结构表面因在生物工程、防覆冰等领域的潜在应用价值, 近年来吸引了大量的关注, 但亲水微纳结构表面的润湿不稳定性成为了其应用中的一大阻碍。本文通过飞秒激光直写的方式在不锈钢表面制备了具有亲水性质的微纳结构表面并研究其经一定时间跨度后润湿性变化规律及机制。研究表明, 在表面化学成分方面, 不锈钢微纳结构表面通过浸泡氢氧化钠溶液处理后可有效抑制其润湿变化。通过 X 射线光电子能谱分析表明, 这是由于处理前后润湿机制发生转变导致的。从微纳形貌方面, 当不锈钢表面粗糙度增加时, 可以通过保持长效毛细效应实现较长时间范围内的稳定超亲水状态。本文的研究结果为润湿性微纳结构表面的应用提供了一定的性能改善策略新思路, 特别在亲水特性微纳结构表面的应用上具有重要的研究意义。

关键词 光学设计; 微观结构制造; 飞秒激光; 润湿性; 微纳结构; 润湿转变

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1802001

1 引言

自然界的润湿性功能表面因其潜在的应用价值引起了人们的广泛关注^[1]。受荷叶表面性质的启发, 人们对超疏水微纳结构表面展开了大量研究, 并发现其具有自清洁^[2]、防结冰^[3]等特性。同时受藓类等植物多孔表面^[4]的启发, 人们对超亲水微纳结构表面也开展了许多研究, 发现其具有防雾^[5]、增强传热性能^[6]等特性。然而随着人们对超亲水表面研究的深入, 发现其表面润湿性是不稳定的, 在黑暗环境中会随着存储时间的推移而发生变化^[7-9], 这就给亲水性微纳结构表面的应用带来了一个巨大的挑战。

近些年, 开展了许多关于超亲水微纳结构表面润湿性变化的研究, 人们发现, 表面润湿性主要与其微观形貌^[10]和表面能^[11-13]这两个因素有关。在存储过程中润湿性发生变化而表面形貌未发生变化, 所以可判定是由表面能变化引起了润湿性的变化, 而表面能的变化与表面化学物质密切相关。由于亲

水性表面独特的功能其在工业/生活中有了越来越多的应用, 所以维持亲水表面润湿稳定性显得尤为重要。研究者认为经过物理或化学手段制备的亲水表面在加工过程中会出现缺陷位点, 而缺陷位点的出现会使表面吸附外界化学物质降低自身表面能, 导致表面由亲水性向疏水性转变。对于吸附化学物质种类有两种主要的观点, 部分研究工作者认为缺陷位点以吸附有机物来降低表面能^[12-14], 另一部分认为缺陷位点主要吸附氧来降低表面能^[15-17]。以上机制的研究都是在不同材料表面和不同存储环境下得到的实验结果, 而对于单一材料不同润湿转变机制对润湿转变程度的影响尚未研究。另外表面润湿性和表面形貌也密切相关, 而对于同一转换机制, 不同表面形貌对整体宏观润湿性的影响也没有被系统研究。因此从表面形貌和表面能两方面综合系统研究表面润湿性转变及抑制非常必要。这对于具有亲水性能的功能特性表面应用具有重要意义。

此外, 目前制备亲水性微纳结构表面的方法有很多, 如: 电化学沉积法^[18]、溶胶-凝胶法^[19]、化学气

收稿日期: 2021-03-09; 修回日期: 2021-04-22; 录用日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51976015)、科技部国家重点研发计划项目(2018YFB107402)、吉林省科技厅自然科学基金项目(20200201250JC)

通信作者: *hytao@cust.edu.cn; **linjingquan@cust.edu.cn

相沉积^[20-21]、化学蚀刻^[22]、纳米压印光刻^[23]等,但这些方法普遍存在着成本高、工艺复杂、力学性能差等不足,在工业中大规模应用潜力有限。而激光加工作为先进智能制造的主要方式之一,利用其实现的功能微纳结构制备技术极具工业应用潜力。利用纳秒激光制备的亲水微纳结构表面已经被研究^[14],证明其表面润湿转变是由于吸附有机物导致的。而飞秒激光制备金属微纳结构表面随后也有报道,但其机制分析是目前尚有争议的氧替换机制。众所周知,飞秒激光由于其独特的超强、超快物理特性,独具的冷加工和高加工精度等特点在制备润湿性微纳结构表面有很大的应用潜力。然而其也与长脉冲激光(纳秒激光)在与物质相互作用过程中的热加工具有很大不同,这使得其制造的微纳结构表面与长脉冲相比,极可能会存在物理(形貌)及化学(表面熔融引起的氧化及结晶态等)的很大不同。因此飞秒激光制备的微纳结构表面润湿性转变机制研究尚不完善,亟待进一步的研究。

在本文工作中,从表面能和表面形貌两个方面,对飞秒激光制备不锈钢微纳结构表面的润湿性转变进行了研究。通过实验结果分析确定了其转变机制为有机物吸附。同时在表面亲水稳定性优化方面,利用氢氧化钠溶液浸泡处理可以改变润湿转变机制,而且有效抑制了润湿转变速率。在表面物理形貌方面,利用制备粗糙程度更大的微纳结构表面形成的表面毛细浸润可以实现表面超亲水特性的长时间保持。这些研究结果对于微纳结构表面润湿机制及工业应用都有重要的理论及应用意义。

2 实验装置与方法

实验采用304不锈钢作为基底研究,其中Fe占不锈钢材料的70%左右,其余为Ni、Cr等各种微量元素,具体含量如表1所示。在实验之前,使用超声波分别在无水乙醇和去离子水中对不锈钢表面进行清洗,以除表面污渍。光源为Ti:蓝宝石飞秒激光器(Libra, Coherent, 美国),垂直方向上的线性偏振光,中心波长为800 nm、脉宽为50 fs、重复频率为1 kHz,激光能量使用激光能量衰减器控制,激光最后通过聚焦透镜($f=200$ mm)会聚到样品表面进行形貌加工,其中激光扫描速度为1 mm/s,扫描间距为0.04 mm。用低激光能量密度($F=0.4$ J/cm²)制备两块样品记为 S_L ,高激光能量密度($F=1.2$ J/cm²)制备两块样品记为 S_H ,不同能量密度制备的两块样品其中一块直接在空气中存放,分别记为 S_{L-Air}

和 S_{H-Air} ,另一块在氢氧化钠溶液(质量浓度 $\rho=0.07$ g/mL)中浸泡3 h后与第一组样品一起存放,记为 S_{L-NaOH} 和 S_{H-NaOH} ,保证存放环境的一致性,然后每隔7天测量一次接触角,存放时间为60天。

表1 不锈钢各元素含量(质量分数,%)

Table 1 Content of elements in stainless steel (mass fraction, %)

Element	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	C	P
Content	70.00	9.80	18.90	1.20	0.30	0.06	0.03

用扫描电子显微镜(SEM, JSMIT300LV, JEOL, 日本)和X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250, Thermo, 美国)分别表征样品表面形貌和元素含量。微纳结构表面的润湿性由接触角和浸润时间进行表征,样品的接触角和浸润时间都通过接触角测量仪(OCA 25, Dataphysics, 德国)测量。利用阴影成像法拍摄表面液滴的轮廓,然后通过软件测量三相接触线的夹角作为接触角。而对于亲水性样品的浸润时间,则是借助接触角测量仪配备的高速CCD,每隔0.1 ms拍摄一张照片以观察水滴的浸润状态从而测量出表面液滴的浸润时间。测量时周围环境温度为20 ℃、相对湿度为40%,每次测量接触角的液滴体积为3 μ L。在接触角和浸润时间的测量过程中,每个样品在不同位置测量3次,取平均值。

3 分析与讨论

不同能量密度的飞秒激光诱导表面产生表面微纳形貌如图1所示。低激光能量密度仅仅在不锈钢表面制备出很少的凸起,且尺寸较小。当激光能量密度增大时,表面出现了明显的柱状结构,其直径大约为10 μ m,且柱与柱之间有明显的间隙,柱和柱上

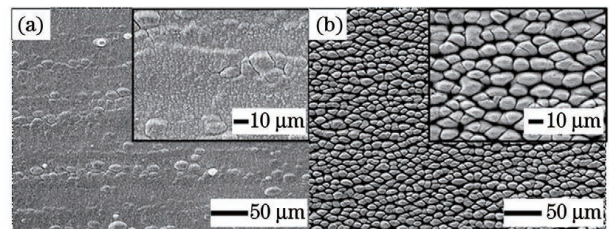


图1 飞秒激光制备不锈钢微纳结构表面。(a)激光能量密度为0.4 J/cm²; (b)激光能量密度为1.2 J/cm²

Fig. 1 Stainless steel micro-nano structure surface via femtosecond laser. (a) Laser energy density is 0.4 J/cm²; (b) laser energy density is 1.2 J/cm²

下距离约为 $2\ \mu\text{m}$, 左右距离约为 $1\ \mu\text{m}$, 表明粗糙程度增大了。

首先通过在结构表面和原表面的不锈钢表面上放置水滴进行接触角测量, 接触角的增大表示表面润湿性的降低。如图 2 所示, 未经激光处理不锈钢表面的接触角为 69.3° , 经飞秒激光 ($F = 0.4\ \text{J}/\text{cm}^2$) 加工后表面的接触角为 12.6° , 此时表面润湿性可以应用 Wenzel 模型^[24], 其公式为

$$\cos \theta_w = r(\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SG}}) / \gamma_{\text{LG}}, \quad (1)$$

式中: θ_w 为液滴在粗糙表面为 Wenzel 状态时的表现接触角; r 为粗糙度因子; γ_{SL} 、 γ_{SG} 和 γ_{LG} 分别表示固-液、固-气和液-气界面的表面张力。

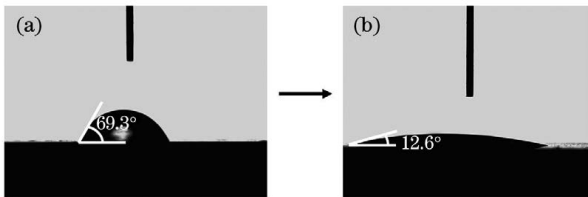


图 2 接触角。(a) 不锈钢原表面的接触角; (b) 能量密度为 $0.4\ \text{J}/\text{cm}^2$ 的飞秒激光加工后的不锈钢表面的接触角

Fig. 2 Contact angle. (a) Contact angle of the original surface of stainless steel; (b) contact angle of stainless steel surface processed via femtosecond laser with laser energy density of $0.4\ \text{J}/\text{cm}^2$

由(1)式可知, 粗糙度的增大导致接触角的减小。但是其接触角的减小不仅与粗糙度有关, 还与表面能有关。当激光作用表面后, 电子吸收脉冲能量, 然后将吸收的能量重新分配到晶格中, 导致材料被清除^[25-27]。众所周知, 在清除表面材料时, 会在表面产生一些空穴-电子对, 这些缺陷位点的存在导致表面能增大, 而具有较大表面能的固体表面会使表面分子对液滴产生较大的作用力导致表面较为亲水。因此, 飞秒激光制备不锈钢表面的超亲水性应是由粗糙度和表面能的增大共同导致的结果。

为了探究存储时间对润湿性的影响, 对低激光能量密度 ($F = 0.4\ \text{J}/\text{cm}^2$) 制备的不锈钢表面进行了接触角测量实验, 实验结果如图 3 所示, $S_{\text{L-Air}}$ 的接触角在 1~40 天的时间内随着存放时间的推移而增大, 意味着润湿性在空气中是逐渐降低的, 且在 40 天以后趋于稳定, 接触角稳定在 54.8° 左右。而 $S_{\text{L-NaOH}}$ 在未浸泡氢氧化钠溶液时接触角为 12.6° , 浸泡完后接触角降为 0° 。但随着在空气中存放时间的增长, 接触角也会逐渐增大, 在 35 天后趋于稳定, 变为 28.3° , 但是其增长幅度比 $S_{\text{L-Air}}$ 小。由于

影响表面润湿性的因素有表面形貌和表面能, 通过 SEM 发现 $S_{\text{L-Air}}$ 在空气中存储时表面形貌未发生变化[图 3(a)], 即可以推断其表面能随着在空气中存储时间的推移逐渐减小, 导致表面逐渐向疏水性变化, 接触角增大。而 $S_{\text{L-NaOH}}$ 的表面形貌也未发生变化[图 3(b)], 但是其接触角的增长幅度小于 $S_{\text{L-Air}}$, 因此可以推断是氢氧化钠溶液延缓了表面能的变化速度导致了接触角的变化没有直接放在空气中的变化大。

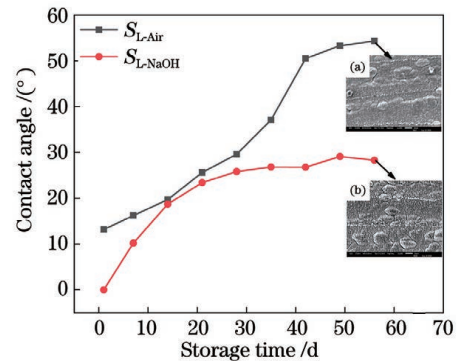


图 3 $S_{\text{L-Air}}$ 和 $S_{\text{L-NaOH}}$ 接触角随时间变化情况。(a) 样品 $S_{\text{L-Air}}$ 存放 60 天后的表面形貌; (b) 样品 $S_{\text{L-NaOH}}$ 存放 60 天后的表面形貌

Fig. 3 Contact angle of $S_{\text{L-Air}}$ and $S_{\text{L-NaOH}}$ changes with time. (a) Surface morphology of $S_{\text{L-Air}}$ after 60 days; (b) surface morphology of $S_{\text{L-NaOH}}$ after 60 days

对于高激光能量密度 ($F = 1.2\ \text{J}/\text{cm}^2$) 制备的微纳形貌表面来说, 其表面如图 1(b) 所示, 测得接触角为 0° , 这可能是由于高激光能量密度制备的表面一方面表面粗糙度增加了, 由(1)式可知, 粗糙度有放大表面润湿性的特点。虽然表面能有向疏水范围转变的趋势, 但是此时表面能为亲水性阶段, 表面表现为亲水性, 而粗糙度放大了表面的亲水性, 所以高激光能量密度制备的表面最终表现为亲水性, 表面润湿性向疏水转变的趋势被粗糙度的放大效果掩盖导致没有被观察到。而且其接触角在一段时间内保持不变, 所以不适合用接触角的变化来表征润湿性的变化。另一方面, 亲水性表面在具有微纳结构时大部分是由毛细效应使表面液滴浸入结构内部。液滴浸入毛细管深度公式为

$$h = \frac{2\gamma \cos \alpha}{\rho g a}, \quad (2)$$

式中: a 为毛细管半径; ρ 为液体密度; α 为液面与管壁的夹角; g 为重力加速度。

由(2)式可知, 液体浸入毛细管深度与毛细管半

径成反比,即毛细效应强度与毛细管半径成反比。高激光能量密度制备的表面有明显的柱状结构,柱与柱之间形成了类似毛细管的结构,且毛细管半径比较小,把毛细管半径代入(2)式可得液滴浸入毛细管深度较大,相比低激光能量密度制备的表面其毛细效应强。因此高激光能量密度制备的表面能在较长时间范围内保持超亲水性。本文采用文献[28]中报道的测量浸润时间的方法对高激光能量密度制备微纳形貌表面的润湿性进行表征,测得数据如图4所示,其中图4(a)、(b)分别为测量浸润时间的起始时刻和结束时刻。一开始 $S_{\text{H-Air}}$ 和 $S_{\text{H-NaOH}}$ 浸润时间分别为 0.22 s 和 0.18 s,其亲水能力比较强,在放置 40 天左右,两者的浸润时间都有了明显的增长,其中 $S_{\text{H-Air}}$ 的浸润时间增长为 0.42 s, $S_{\text{H-NaOH}}$ 的浸润时间增长为 0.34 s,而且 $S_{\text{H-NaOH}}$ 的浸润时间变化幅度小于 $S_{\text{H-Air}}$ 。由于液滴在表面的浸润时间主要与毛细效应的强弱相关,而相关理论表明^[29]毛细效应的强弱与毛细管尺寸和表面能相关,由图4(c)和(d)可知,样品在存放期间表面形貌无明显变化,因此浸润时间受表面能变化的影响。表面能变化越小则浸润时间的变化就越小,而表面能的变化影响固体表面润湿性。虽然在一段时间内高能量激光处理的表面都表现为超亲水性,但是可推断出当未用氢氧化钠溶液处理的样品开始出现亲水性转变时,氢氧化钠处理后的样品依然能够继续维持一定的亲水性。因此氢氧化钠溶液浸泡的处理方式能有效减

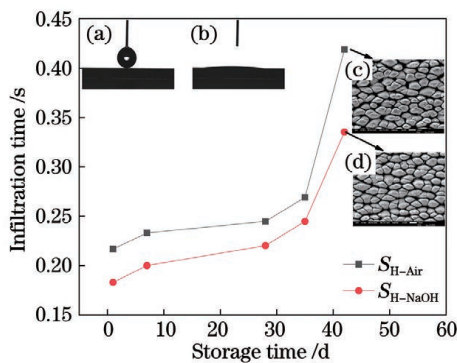


图4 $S_{\text{H-Air}}$ 和 $S_{\text{H-NaOH}}$ 的浸润时间变化情况。(a)测量浸润时间的起始时刻;(b)测量浸润时间的结束时刻;(c)40天后 $S_{\text{H-Air}}$ 的表面形貌;(d)40天后 $S_{\text{H-NaOH}}$ 的表面形貌

Fig. 4 Infiltration time of $S_{\text{H-Air}}$ and $S_{\text{H-NaOH}}$. (a) Start time of measuring the infiltration time; (b) end time of measuring the infiltration time; (c) surface morphology of $S_{\text{H-Air}}$ after 40 days; (d) surface morphology of $S_{\text{H-NaOH}}$ after 40 days

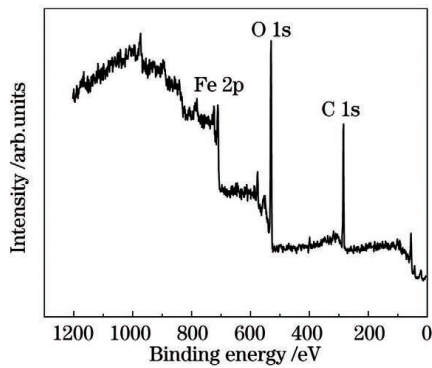
缓浸润时间的增加速率,即减缓了表面润湿性的变化。

综上所述,对于低激光能量密度制备的表面,由于表面结构为亚微米量级,润湿性的变化主要依赖于表面能的变化。而对于高激光能量密度制备的微纳结构形貌表面,由于其粗糙度较大并且具有毛细腔结构,因此表面润湿性测试结果取决于表面能变化与表面形貌、毛细效应的竞争关系导致的最终结果。通过对两个表面润湿性变化的分析发现,表面能的变化是影响两个表面润湿性变化的共同因素,因此本文对其表面能的变化展开研究。

为了研究空气中不锈钢微纳结构表面表面能变化转变的原因,采用了XPS对表面化学元素展开研究。激光在与不锈钢表面相互作用时,会产生大量的空穴-电子对,即缺陷位点,而这些缺陷位点的产生导致表面状态不稳定,需要从外界吸附其他化学物质来降低自身表面能,而不同化学物质的吸附对表面润湿性则会产生不同的影响。为了研究影响表面能的化学因素,对放置在空气中1天和60天的未处理的表面和氢氧化钠溶液浸泡处理的表面进行XPS测量,分别记为S-1和S-60(由于送样品和测量XPS之间相差5天左右,所以测量的能谱是刚制备完5天和放置65天左右的表面能谱)。而且根据理论分析^[30-32]表面能的转变主要归功于表面缺陷位点,而表面缺陷位点对外界化学物质的吸附只与自身独特的物理特性有关,而与产生缺陷的条件无明显关系,所以选择低激光能量密度($F=0.4 \text{ J/cm}^2$)加工的表面 $S_{\text{L-Air}}$ 和 $S_{\text{L-NaOH}}$ 进行测量。

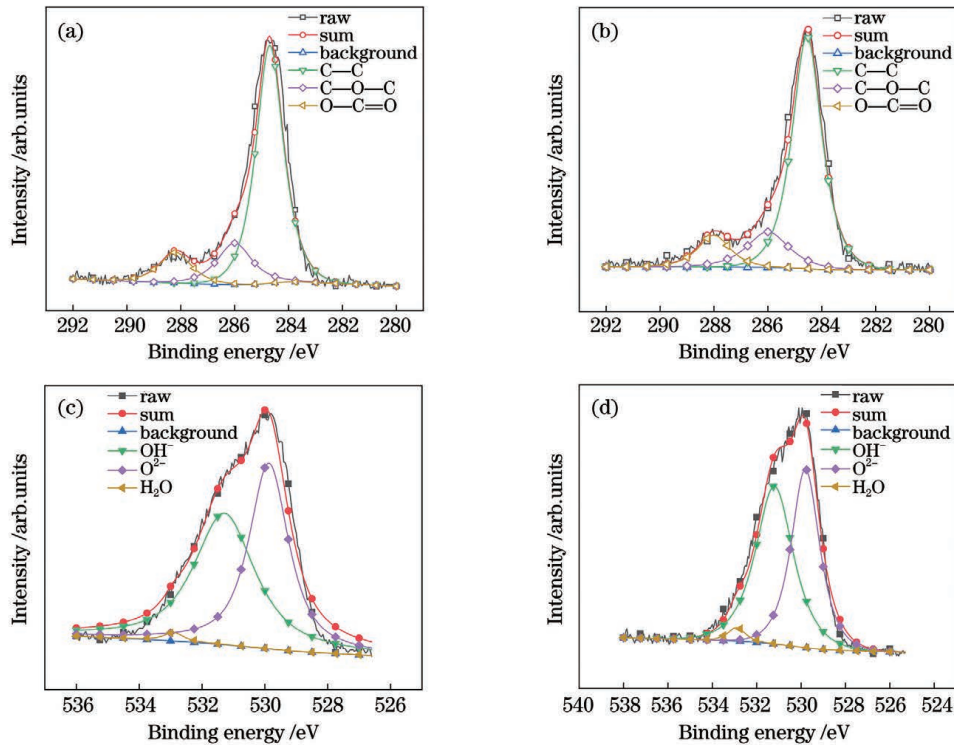
本项工作使用原子比表示表面元素含量的多少,对于洁净无污染的不锈钢表面,其表面C/Fe、O/Fe的比应该很小,但是经XPS测量原表面的C/Fe、O/Fe分别为5.44和4.61,这是因为XPS只能测得表面10 nm的深度,所以当表面有其他化学物质吸附后就会检测出大量的吸附元素和少量的Fe。 $S_{\text{L-Air}}$ -1测得的表面元素能谱如图5所示,表面吸附有大量的碳和氧,其含量分别为54.14%、40.13%,而碳和氧大部分都来自存储环境,结合接触角的变化推断可能是由于碳和氧或相关化合物的吸附改变了表面能进而影响了接触角的变化。

在 $S_{\text{L-Air}}$ -1 表面检测出大量的 C 和 O, C 和 O 的来源可能是测量 XPS 前表面对空气中气体分子的吸附和测量 XPS 期间仪器真空腔内的污染^[33]。将 XPS 得到的数据进行处理可知 $S_{\text{L-Air}}$ -1 表面

图5 $S_{L-Air}-1$ 表面的 XPS 高分辨率光谱Fig. 5 XPS high-resolution spectra of $S_{L-Air}-1$ surface

C/Fe 值为 9.47, O/Fe 的值为 7.02, 而 $S_{L-Air}-60$ 表面的 C/Fe、O/Fe 分别为 10.19 和 7.13, 通过对比可知 C 的含量变化较大, O 的含量变化较小。为了探究 C 的来源, 对两个表面的 C 1s 峰进行分解, 如图 6(a) 和 (b) 所示, 发现 C 主要有三个来源, 分别

为 284.8 eV 的 C—C 峰、286 eV 的 C—O—C 峰和 288.5 eV 的 O—C=O 峰, 其中 C—C 键的占比最多, C—C 键是非极性的, 在表面起疏水作用, C—C 键的累积会造成疏水能力的增加使得接触角变大。接着对 O 1s 峰进行分峰, 分峰结果如图 6(c) 和 (d) 所示, O 的来源主要有 531.2 eV 的 OH⁻ 峰、529.9 eV 的 O²⁻ 峰和 532.9 eV 的 H₂O 峰, 由于在 532.9 eV 的 H₂O 峰很弱, 在这里忽略不计。而其中对于 $S_{L-Air}-1$ 和 $S_{L-Air}-60$ 两个样品表面的 OH⁻/O²⁻ 分别为 1.09 和 1.18, 其变化浮动很小, 只有 0.09, 这表明 O 的含量变化小, 且含 O 的化学分子含量也几乎没有变化, O 对于润湿转变的贡献非常小。而 C—C 键只能源自空气中的有机物, 因此飞秒激光制备的不锈钢微纳结构表面直接放置在空气中的润湿变化是有机物的吸附造成的结果。

图6 不同表面的能谱分峰结果。C 1s 峰的 (a) $S_{L-Air}-1$ 和 (b) $S_{L-Air}-60$; O 1s 峰的 (c) $S_{L-Air}-1$ 和 (d) $S_{L-Air}-60$ Fig. 6 Energy spectrum peak results of different surfaces. (a) $S_{L-Air}-1$ and (b) $S_{L-Air}-60$ of C 1s peak; (c) $S_{L-Air}-1$ and (d) $S_{L-Air}-60$ of O 1s peak

接下来分析 S_{L-NaOH} 表面能变化的原因。 $S_{L-NaOH}-1$ 接触角为 0°, 亲水性比 $S_{L-Air}-1$ 增加了。随后的时间存放在空气中, 测量润湿性也比 S_{L-Air} 的变化幅度小, 表明氢氧化钠溶液浸泡的处理方式对表面的表面能变化有抑制作用。为了探究其中的抑制机制, 对浸泡在氢氧化钠的样品进行 XPS 分析。

分别对 $S_{L-NaOH}-1$ 和 $S_{L-NaOH}-60$ 表面的能谱进行测量, 并将得到的数据进行分峰处理。采用 XPS 探测表面 C 和 O 的变化, 如图 7 所示, 对比 $S_{L-Air}-1$ 发现 C 和 O 的含量都增加了, C 的大量增加可能是由于在制备过程中缺陷位点对有机物的吸附和在浸泡氢氧化钠溶液后表面部分 OH⁻ 对有机物的吸附^[34]。

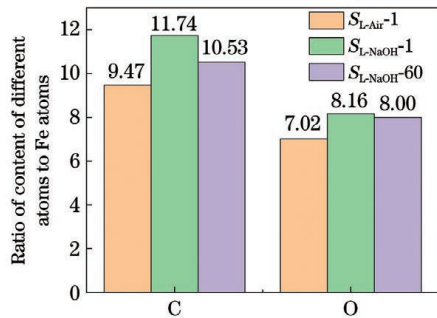


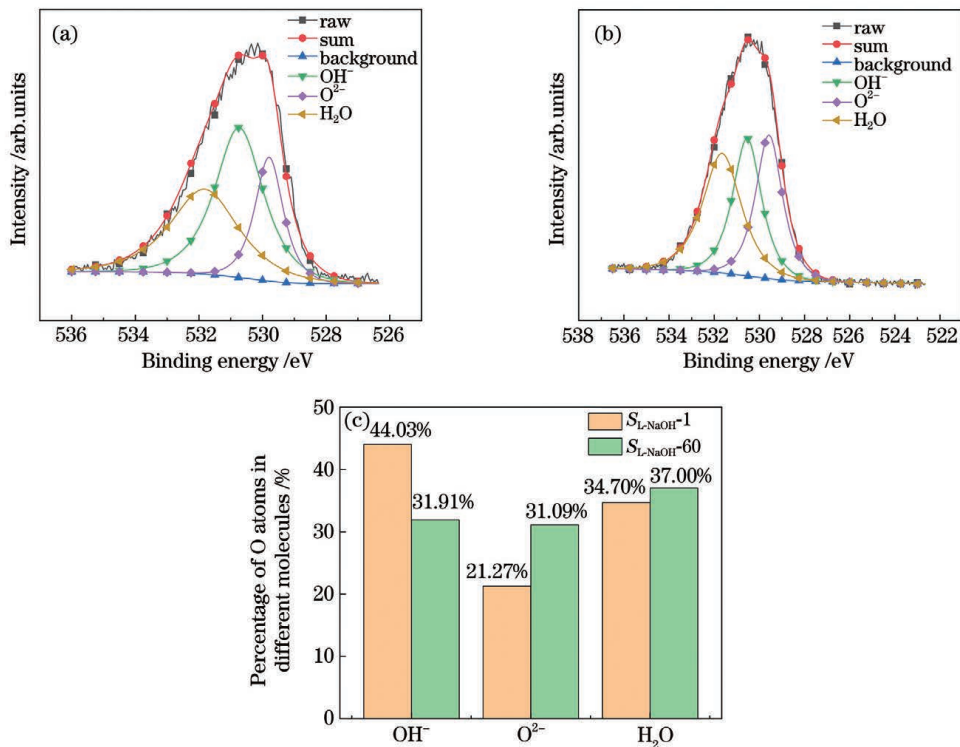
图7 C和O的含量的变化

Fig. 7 Changes in the content of C and O

但是 $S_{L-NaOH-1}$ 表面接触角为 0° , 推测是因为表面存在较多的 OH^- , 且只有少量的 OH^- 作为吸附位点供有机物的吸附, 而吸附的有机物分子存在多碳有机物, 因此虽然 C 的含量较多, 但 OH^- 是亲水基团, 未与有机物吸附的 OH^- 对水的亲和力远大于少量 OH^- 吸附的有机物对水的排斥力, 导致表面保持超亲水状态。

不锈钢表面经飞秒激光加工后, 表面会有许多缺陷位点, 而氢氧化钠溶液提供了一个富含羟基的环境, 因此缺陷位点会与羟基结合。因为羟基是亲水基团, 所以富含羟基的表面会更亲水。但是当

在黑暗中存储时, 表面暴露在空气中, 从热力学原理上倾向于氧吸附^[35-36], 因此吸附在缺陷部位的羟基逐渐被氧取代, 表面的亲水性减弱。为了证明这一观点, 对 O 1s 峰进行分峰, 如图 8 所示, 发现 $S_{L-Air-1}$ 、 $S_{L-NaOH-1}$ 和 $S_{L-NaOH-60}$ 表面的 $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ 的比值分别为 1.25、2.07 和 1.03。所以, 当浸泡氢氧化钠后, O 含量的增加是表面 OH^- 的大量吸附造成的, 当在黑暗环境中存放两个月后, O 的整体含量没有变化, 但是 OH^- 与 O^{2-} 的比例降低了, 这证明了在存储过程中有大量的 OH^- 被 O^{2-} 取代, 导致了表面润湿性的降低。而由于 OH^- 的含量的降低, 通过 OH^- 吸附的有机物也减少了, C 的含量也随之降低。经上述分析可知, 浸泡氢氧化钠后的不锈钢微纳结构表面随着在空气中放置时间的增长, 润湿性也会慢慢降低, 这是由于羟基被氧离子取代, 但是降低的速度没有直接放在空气中的快, 因为经氢氧化钠浸泡后表面的吸附机理改变了, 由原来的有机物吸附变成了氧吸附, 而且当转换为氧吸附后, 与吸附有机物相比, 其表面能的变化速度小, 因此表面接触角的变化速度小, 即延缓了表面润湿性的转变。

图8 O 1s的分峰拟合情况及含氧基团的含量。(a) $S_{L-NaOH-1}$ 的分峰结果;(b) $S_{L-NaOH-60}$ 的分峰结果;(c)含氧基团的含量Fig. 8 O 1s split peak fitting situation and the content of oxygen-containing groups. (a) Peak splitting results of $S_{L-NaOH-1}$; (b) peak splitting results of $S_{L-NaOH-60}$; (c) content of oxygen-containing groups

4 结 论

在本文中,系统研究了304不锈钢表面经飞秒激光制备典型结构后润湿变化,经接触角和浸润时间的测量和表面能谱分析可知润湿性的变化主要与表面化学物质的吸附有关,未经化学处理的表面润湿性变化主要与有机物的吸附有关,然而表面经过氢氧化钠浸泡后发现后期处理可有效地干预润湿转变的过程,实现转变机制改变,由原来的有机物吸附占主导变为氧吸附占主导,进而优化了表面的亲水特性。利用后期处理的干预有望成为维持表面亲水特性稳定性的新方法,而且这种方式对于低激光能量制备的粗糙度小的表面影响更加显著。当制备粗糙程度较大的超亲水表面时,虽然润湿性在降低,但是由于具有较强的毛细效应,其能在较长时间保持超亲水性。因此本文在微纳结构和表面化学成分两个方面对保持表面的亲水性提供了一个有效的方法策略,对于亲水性表面的应用也有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Ta D V, Dunn A, Wasley T J, et al. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 248-254.
- [2] Jagdheesh R, Pathiraj B, Karatay E, et al. Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8464-8469.
- [3] 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.
- [4] Jopp J, Grull H, Yerushalmi-Rozen R. Wetting behavior of water droplets on hydrophobic microtextures of comparable size [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 10015-10019.
- [5] Domke M, Sonderegger G, Kostal E, et al. Transparent laser-structured glasses with superhydrophilic properties for anti-fogging applications[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(10): 1-10.
- [6] Zheng Y, Lan Z, Cao K J, et al. A new insight of temperature distribution on superhydrophilic surface horizontal tubes falling film at low spray density[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2018, 91: 17-22.
- [7] Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces [J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [8] Sakai N, Wang R, Fujishima A, et al. Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO₂ surfaces[J]. *Langmuir*, 1998, 14(20): 5918-5920.
- [9] Zhang H, Cao J L, Shao G S, et al. Synthesis of transition metal oxide nanoparticles with ultrahigh oxygen adsorption capacity and efficient catalytic oxidation performance [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(34): 6097-6099.
- [10] Chen L, Wen G Q, Guo F, et al. Fractal characteristics of microstructures on a superhydrophobic silicone rubber surface induced by a nanosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 0602201.
陈列, 文关棋, 郭飞, 等. 纳秒激光诱导超疏水硅橡胶表面微结构的分形特性[J]. *中国激光*, 2021, 48(6): 0602201.
- [11] Liu Y, Yin X M, Zhang J J, et al. Biomimetic hydrophobic surface fabricated by chemical etching method from hierarchically structured magnesium alloy substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 845-849.
- [12] Liu P, Cao L, Zhao W, et al. Insights into the superhydrophobicity of metallic surfaces prepared by electrodeposition involving spontaneous adsorption of airborne hydrocarbons [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 576-583.
- [13] Guan Y C, Luo F F, Lim G C, et al. Fabrication of metallic surfaces with long-term superhydrophilic property using one-stop laser method [J]. *Materials & Design*, 2015, 78: 19-24.
- [14] Ding Y Y, Su Y H, Chen L. Experimentally investigating wettability and fog collection characteristics of (super) hydrophobic/(super) hydrophilic aluminum membranes processed by nanosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111412.
丁雅玉, 苏亚辉, 陈亮. 纳秒激光加工(超)疏水/(超)亲水铝膜的润湿性和雾水收集实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111412.
- [15] Wang C, Fu X Q, Xue X Y, et al. Surface accumulation conduction controlled sensing characteristic of p-type CuO nanorods induced by oxygen adsorption [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(14): 145506.
- [16] Sun R D, Nakajima A, Fujishima A, et al. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films [J]. *The Journal of Physical*

- Chemistry B, 2001, 105(10): 1984-1990.
- [17] Wang G Y, Zhang T Y. Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377(1): 438-441.
- [18] Huang S Y, Hu Y W, Pan W. Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(13/14): 3872-3876.
- [19] Rao A V, Latthe S S, Mahadik S A, et al. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic Sol-Gel coatings on copper substrate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(13): 5772-5776.
- [20] Kamal S A A, Ritikos R, Rahman S A. Wetting behaviour of carbon nitride nanostructures grown by plasma enhanced chemical vapour deposition technique[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 146-153.
- [21] Crick C R, Bear J C, Kafizas A, et al. Superhydrophobic photocatalytic surfaces through direct incorporation of titania nanoparticles into a polymer matrix by aerosol assisted chemical vapor deposition[J]. Advanced Materials, 2012, 24(26): 3505-3508.
- [22] Ruan M, Li W, Wang B S, et al. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates[J]. Langmuir, 2013, 29(27): 8482-8491.
- [23] Sung Y H, Kim Y D, Choi H J, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces with nano-in-micro structures using UV-nanoimprint lithography and thermal shrinkage films[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 169-173.
- [24] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [25] Jiang L, Tsai H L. Energy transport and material removal in wide bandgap materials by femtosecond laser pulse[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(3/4): 487-499.
- [26] Ladieu F, Martin P, Guizard S. Measuring thermal effects in femtosecond laser-induced breakdown of dielectrics[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(6): 957-959.
- [27] Miller S A. Ultrashort laser pulse phenomena[J]. Optical Engineering, 1997, 36(8): 2362-2363.
- [28] Liu Z Y, Pan N, Tao H Y, et al. Temperature-dependent wetting characteristics of micro-nano-structured metal surface formed by femtosecond laser[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(4): 3525-3534.
- [29] Fan J C, de Coninck J, Wu H G, et al. A generalized examination of capillary force balance at contact line: on rough surfaces or in two-liquid systems[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 585: 320-327.
- [30] Cardoso J T, Garcia-Girón A, Romano J M, et al. Influence of ambient conditions on the evolution of wettability properties of an IR-, ns-laser textured aluminium alloy[J]. RSC Advances, 2017, 7(63): 39617-39627.
- [31] Yang Z, Liu X P, Tian Y L. Insights into the wettability transition of nanosecond laser ablated surface under ambient air exposure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 268-277.
- [32] 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.
- [33] Long J, Zhong M, Fan P, et al. Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface[J]. Journal of Laser Applications, 2015, 27(S2): S29107.
- [34] Takeda S, Fukawa M, Hayashi Y, et al. Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films[J]. Thin Solid Films, 1999, 339(1/2): 220-224.
- [35] Lim H S, Kwak D, Lee D Y, et al. UV-driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(14): 4128-4129.
- [36] Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(1): 62-63.

Wetting Mechanism of Stainless Steel Micro-Nano Structure Surface Prepared by Femtosecond Laser

Zhang Mingchi, Liu Ziyuan, Pan Ning, Tao Haiyan^{*}, Lin Jingquan^{**}

School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract

Objective The wettable functional surface in nature continues to be a great impetus to application of functional surfaces, which attracted widespread attention. Inspired by the porous surface of plants such as moss, many studies on the surface of superhydrophilic micro-nano structure have been carried out, which demonstrate that it has the ability to anti-fog and heat transfer enhancement. To further confirm that the surface wettability is unstable which will change with storage time in dark. Therefore, maintaining the stability of surface wetting has been challenging for the surface application of hydrophilic micro-nano structures. The current studies of wettability transition mechanism are built on different material surfaces and different storage environments, no systematic study concerning the influence of different wetting transition mechanisms on a single material has been published yet. In addition, there are relatively few studies devoted to surface wettability and surface morphology are also closely related, and for the same conversion mechanism, the effect of different surface morphologies on the overall macroscopic wettability. Therefore, it is necessary to comprehensively study the transformation and suppression of surface wettability from the aspects of surface morphology and surface energy, which is of great importance for maintaining the stability of the wettability of hydrophilic surfaces, and find application where the functional surfaces with hydrophilic properties is desired.

Methods The employed laser was an amplified Ti: sapphire femtosecond laser system that generates light pulse at central wave-length of 800 nm, with pulse energy of 4 mJ and pulse duration of 50 fs at a 1 kHz repetition rate. Laser with different laser energy densities (adjusted via energy attenuator) were used to manufacture two kinds of sub-micron and columnar structure surfaces on the surfaces (304 stainless steel) via laser direct writing, denoted as S_L and S_H , respectively. The samples without chemical treatment were marked as S_{L-Air} and S_{H-Air} , respectively, and the sample after soaking in sodium hydroxide solution were marked as S_{L-NaOH} and S_{H-NaOH} , respectively, and all of samples were stored in a same dark environment. Optical contact angle measurement equipment was used to measure the contact angle and infiltration time every seven days in order to draw curves of contact angle with time. Meanwhile, scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to analyze the change of surface morphology and chemical composition.

Results and Discussions Initially, 304 stainless steel surfaces with different structures had excellent hydrophilicity, but the changes of surface contact angle were more obvious for the surface via low-energy compare with high-laser energy (Fig. 3). Generally, the surface wettability is mainly affected by the surface morphology and surface energy. But, the surface morphology of S_L was relatively flat, the influence of the surface morphology on the wetting characteristics could be ignored. Therefore, the change in the surface wettability was mainly depends on surface energy which caused by the adsorption of foreign chemicals at the surface defect sites. According to XPS analysis, the defect sites on the S_{L-Air} could adsorb organic matter in the air (Fig. 6), resulting in a decrease in surface energy and reduced its wetting. The wettability of S_{L-NaOH} also decreased (Fig. 3), this was because the surface defect sites of S_{L-NaOH} were first occupied by hydroxyl groups, and then as the sample was stored in the air for time, the hydroxyl groups were replaced by oxygen (Fig. 8). But its surface energy decreased slower than S_{L-Air} , so the rate of the contact angle change in S_{L-NaOH} was smaller, which was the sodium hydroxide solution immersion method delays the transition of surface wettability. As for the surface process via high-laser energy, the contact angle of the sample surface was still 0° for a period of time in part due to the fact that the surface wettability was not only affected by surface energy, but also surface morphology and capillary effect. The increase in the infiltration time (Fig. 4) reflects the surface energy also decreased. However, the presence of roughness and capillary effect could slow down the influence of surface energy on wettability, resulting in a relatively stable surface in wettability for a period of time.

Conclusions In this article, the wettability changes of 304 stainless steel surface after femtosecond laser irradiation were systematically studied. The contact angle measurement and surface energy spectrum analysis showed that the change in wettability, which mainly related to the adsorption of surface chemical substances. The change of surface wettability without chemical treatment was mainly related to the adsorption of organic substances while for the surface after soaked in sodium hydroxide was not, which demonstrates that the post-treatment could effectively intervene in the process of wetting transition and change the transformation mechanism (from the original organic matters adsorption dominated to oxygen adsorption dominances), therefore make an optimization for the hydrophilic properties of the surface. The way of post-processing intervention is expected to become a new method to maintain the hydrophilic properties of the surface which has a more significant impact on the surface with low roughness prepared by low laser energy. Moreover, when a superhydrophilic surface with a larger degree of roughness is fabricated, the superhydrophilicity can be maintained for a longer period of time due to the stronger capillary effect even though the wettability is reduced. Therefore, this article provides an effective method and strategy for maintaining the hydrophilicity of the surface in terms of micro-nano structure and surface chemical composition, which is of great significance for the application of hydrophilic surfaces.

Key words optical design; microstructure fabrication; femtosecond laser; wettability; micro-nano structure; wetting transition

OCIS codes 220.4000; 160.3900; 300.6560