

# 超疏水氧化锆陶瓷表面的激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺及机理研究

刘超, 郑俊杰, 刘向锋, 王青华\*

东南大学机械工程学院, 江苏 南京 211189

**摘要** 氧化锆陶瓷以其优异的力学性能和生物相容性被广泛用作牙科修复材料。通过表面改性工艺调控氧化锆陶瓷的表面润湿性,可以进一步拓展其在不同领域的应用。基于此,笔者提出了一种高效、低成本的激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺,并采用该工艺制备了超疏水氧化锆陶瓷表面。首先通过纳秒激光加工在氧化锆陶瓷表面诱导周期性多级微纳结构,而后利用硅油异丙醇混合溶液(硅油体积分数为0.4%)修饰+低温热处理来降低激光处理后氧化锆陶瓷的表面能,制备出了表面接触角高达 $153.8^\circ$ 具有超疏水特性的氧化锆陶瓷。加工前的氧化锆陶瓷的接触角为 $80.4^\circ \pm 2.1^\circ$ ,展现出亲水性;经纳秒激光加工后,液滴完全浸润表面,接触角变为 $0^\circ$ ,表面转变为超亲水表面。采用硅油异丙醇混合溶液修饰+低温热处理工艺实现了表面超亲水特性向超疏水特性的转变。超疏水氧化锆陶瓷在空气环境和胶带剥离实验中分别保持了优秀的稳定性和耐久性。通过改变激光的扫描速度及扫描间距可以精准调控液滴在材料表面的润湿性和黏附性。所提方法相较于传统激光加工方法提高了制备效率,降低了生产成本,有望扩展超疏水氧化锆陶瓷在医疗领域的应用。

**关键词** 激光技术; 氧化锆陶瓷; 超疏水表面; 激光加工; 微纳结构; 表面化学; 黏附性

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230483

## 1 引言

近年来,科学界对生物植入体的研究越发广泛。植入体要想无副作用、长期稳定地存在于生物体内,必须具备优异的耐磨、耐蚀性以及良好的生物相容性。植入体材料大致可分为金属和非金属材料,但金属植入体的化学稳定性差、生物相容性低,对周围组织存在毒性,故而从改善临床性能的角度考虑,生物植入体材料已从金属转向生物陶瓷<sup>[1]</sup>。在陶瓷家族中,氧化锆( $ZrO_2$ )是一种生物惰性陶瓷,其以良好的力学性能和生物相容性成为生物植入体材料的全新选择。此外,氧化锆陶瓷还因具有优异的增韧效果和出色的美学效果而被广泛应用于临床牙科修复等口腔应用领域<sup>[2-3]</sup>,其可用于制作嵌体、种植体冠和固定桥等<sup>[4-6]</sup>。从20世纪60年代开始,氧化锆陶瓷就作为一种代表性的牙科修复陶瓷被国内外广泛研究。Pittayachawan等<sup>[7]</sup>认为氧化钇稳定氧化锆陶瓷(Y-TZP)具有优异的双轴弯曲强度、高硬度和抗疲劳性能,可胜任临床牙科应用。然而,作为牙科植入物,氧化锆陶瓷仍存在着一些问题,例如:氧化锆陶瓷本身不具备抗菌性,植入生物体后易引起感染<sup>[8]</sup>;作为口腔植入体的氧化锆陶瓷在对

抗唾液的水解作用方面并不突出,其表面耐蚀性、抗黏结性能还有待提高<sup>[9]</sup>。因此,通过表面改性处理提升氧化锆陶瓷表面的抗菌性和耐蚀性已成为目前的研究热点。

近10年来,受到自然生物启发,研究人员发现具有超疏水特性的功能表面具有良好的抗菌性和耐蚀性。众所周知,衡量表面润湿性的直接标准就是观察液滴(多数是水)在固体表面上的静态接触角。当接触角大于 $90^\circ$ 时,固体表面表现为疏水性;当接触角大于 $150^\circ$ 时,则认为该表面为超疏水表面。自然界中的许多现象都可以用超疏水理论来解释,如荷叶上的水滴、浮在水面的水黾、防水防雾的昆虫复眼等均源于生物表面独特的超疏水特性。基于科学界目前对表面润湿性方面的研究,超疏水表面在自清洁<sup>[10]</sup>、抗菌<sup>[8]</sup>、减阻<sup>[11]</sup>、油水分离<sup>[12]</sup>、抗腐蚀<sup>[13-14]</sup>等方面展现出许多优异特性。受“荷叶效应”“玫瑰花瓣效应”等自然现象的启发所制备的具有特殊润湿性的超疏水表面已在航空航天、轨道交通、医疗卫生等领域得到了广泛应用。

现有研究已表明,表面的特殊润湿性是由材料表面的化学性质以及表面形貌尤其是周期性表面微纳结构共同决定的<sup>[15-18]</sup>。因此,只要在材料表面制备出规

收稿日期: 2023-02-02; 修回日期: 2023-02-27; 录用日期: 2023-03-15; 网络首发日期: 2023-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(52105175)、江苏省自然科学基金(BK20210235)、江苏省双创博士资助项目(JSSCBS20210121)

通信作者: \*qinghua-wang@seu.edu.cn

则的微纳结构,辅以降低表面能的工艺修饰就能得到具有优异功能特性的超疏水表面。在现有技术中,制备超疏水表面的方法主要有涂层法<sup>[19]</sup>、喷雾法<sup>[20]</sup>、模板法<sup>[21]</sup>、静电纺丝<sup>[22]</sup>、刻蚀<sup>[23-24]</sup>以及激光加工<sup>[25-27]</sup>等。其中,激光加工方法由于具有高精度、非接触、可控性强、加工材料范围广、环境污染小等诸多优点而被广泛应用于超疏水表面的制备<sup>[28-30]</sup>。目前科学界已经有一些通过激光加工调控氧化锆陶瓷表面润湿性的报道,如:Zheng等<sup>[31]</sup>使用飞秒激光直接烧蚀氧化锆陶瓷基底制备了具有优异机械稳定性、耐久性、自清洁功能的超疏水表面;Jing等<sup>[32]</sup>利用纳秒激光在氧化锆陶瓷表面构建了微纳结构,并使用硅烷溶液对其进行浸润处理得到了具有良好耐磨性的超疏水氧化锆陶瓷表面;Yan等<sup>[33]</sup>使用皮秒激光加工实现了Y-TZP氧化锆表面的可调润湿性,其制备的超疏水氧化锆陶瓷具有良好的生物相容性,可以高效调控细胞的生长和黏附;任乃飞等<sup>[8]</sup>使用飞秒激光在氧化锆表面刻蚀网格结构并用硬脂酸对其修饰,得到了具有最佳抗菌性的超疏水氧化锆陶瓷表面。然而,上述激光加工方法仍存在问题:1)绝大多数激光器使用小光斑聚焦加工,若要得到适合的表面微纳结构需要进行多次重复扫描,故而激光加工效率偏低;2)氧化锆陶瓷表面经激光加工后一般呈现超亲水特性,需要在空气环境中放置2~7 d,使空气中的疏水基团在其表面沉积,从而使表面润湿性从超亲水逐步向超疏水转变<sup>[31,34]</sup>;3)一些后处理工艺虽然可以缩短润湿性的转变时间,但这些后处理工艺依然需要花费数小时<sup>[32,35-40]</sup>,从而大大增加了超疏水氧化锆陶瓷表面的制备周期;4)某些后处理工艺需要使用含氟化学试剂等具有较高毒性的溶液,不仅会污染环境,还会限制超疏水氧化锆陶瓷表面在生物医疗等领域的应用;5)对于脉宽较小的皮秒或飞秒激光器来说,其设备成本较高,而且维护要求较高。

表 2 氧化锆陶瓷材料的性能参数

Table 2 Performance parameters of zirconia ceramic material

Parameter	Value	Parameter	Value
Density / (g·cm <sup>-3</sup> )	5.9	Thermal conductivity / (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	3
Hardness / GPa	13.7	Melting point / °C	2700
Compressive strength / MPa	2450	Fracture strength / MPa	800-1200
Bending strength / MPa	800-1300	Young's modulus / GPa	190

## 2.2 激光加工-硅油修饰-热处理复合制备工艺

激光加工设备采用广州码清激光有限公司生产的紫外激光加工系统(MQ5T)和深圳市杰普特光电股份有限公司生产的紫外激光器(Seal-355-3/5)。激光加工参数如下:脉冲宽度为14 ns,激光器输出波长为355 nm,脉冲重复频率为40 kHz,激光功率为6 W,脉冲能量为0.15 mJ,激光功率密度为0.53 GW/cm<sup>2</sup>,聚

针对以上问题,笔者研发了一种高效、低成本、无污染的激光加工+硅油修饰+热处理的复合工艺,并采用该工艺制备了超疏水氧化锆陶瓷表面。在该工艺中,先用纳秒激光在氧化锆陶瓷表面诱导出周期性多级微纳结构,然后使用硅油异丙醇混合溶液浸润材料表面并在低温热处理环境下加热5~10 min(降低表面自由能),经上述处理后的氧化锆陶瓷呈现超疏水特性。笔者对所制备的氧化锆陶瓷表面的三维形貌、化学成分和润湿性进行了表征,并对表面的稳定性、耐久性、自清洁性进行了实验验证。

## 2 实验方法

### 2.1 试样准备

本研究所用氧化锆陶瓷材料(Y-TZP)是以氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为稳定剂制备的氧化锆增韧陶瓷,其中氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)的质量分数≥95%。氧化锆具有熔点高、硬度高、化学稳定性好、抗磨性能优异、生物相容性出众等特点,因而被广泛用作结构陶瓷、功能陶瓷、生物材料和催化剂载体<sup>[41-44]</sup>。氧化锆材料的主要化学成分及性能参数如表1和表2所示。实验前将氧化锆陶瓷裁成10 mm×10 mm×1 mm的样片,然后利用超声清洗机将氧化锆陶瓷基底在无水乙醇溶液中超声清洗5 min,以去除其表面的污染物,随后置于氮气流中吹干。

表 1 氧化锆陶瓷材料的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of zirconia ceramic materials

Element	Mass fraction / %
Zr	76.13
C	12.04
O	6.01
Y	5.82

焦后的有效光斑直径约为60 μm,激光扫描速度为10~200 mm/s,激光束扫描区域为10 mm×10 mm,扫描线间距为50~300 μm。激光加工全程在空气环境中进行,聚焦光束在氧化锆样片表面以锯齿状路线进行扫描,诱导表面产生周期性柱状微纳结构。图1所示是激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺流程图。实验时,将氧化锆样片放在加工平台上,激光器输出激

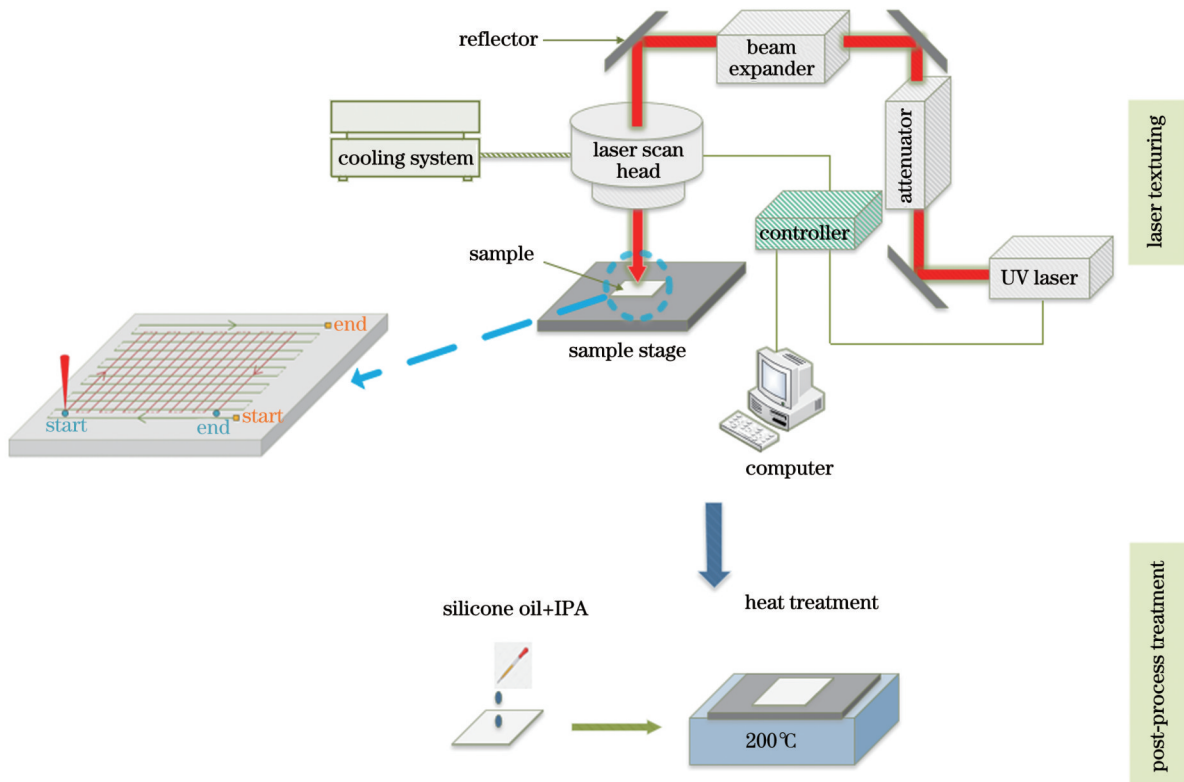


图 1 激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of the hybrid process of laser processing + silicone oil modification + heat treatment

光,激光经衰减器和光束放大器后进入扫描振镜。控制器在计算机软件的控制下在氧化铝样品表面进行微纳加工。将扫描振镜与冷却器连接,以防止激光加工过程中振镜过热。在激光加工后的氧化铝样片表面滴加 25  $\mu\text{L}$  由体积分数为 0.4% 的二甲基硅油和体积分数为 99.6% 的异丙醇(IPA)组成的混合溶液,并放置在 200  $^{\circ}\text{C}$  的加热平台上加热 10 min。以上通过构造表面微纳结构以及对表面进行化学修饰得到了具有超疏水表面的氧化铝陶瓷。

### 2.3 性能表征

使用型号为 KEYENCE VK-X150 的激光共聚焦显微镜对不同激光参数下加工的氧化铝陶瓷表面的三维形貌进行表征。在分析表面微纳结构及化学成分前,使用型号为 Q150T S 的高分辨率溅射镀膜仪对样片表面喷金使其导电,然后再使用型号为 Navo Nano SEM450 的场发射扫描电子显微镜表征激光加工前后样品表面的微纳结构,扫描电镜的加速电压设置为 5 kV。使用型号为 XPS-2 的多功能光电子能谱仪在超真空环境下分析样片表面的化学成分。使用型号为 SDC-200 的接触角测量仪测量激光加工前后及不同扫描速度和扫描间距下加工的氧化铝陶瓷样品表面的接触角,具体方法如下:将 5  $\mu\text{L}$  去离子水液滴滴落在样片表面,液滴下表面轮廓与水平面之间接触点的切线角度即为接触角。分别测量了样品表面 5 个不同位置处的接触角,并取其平均值作为最终的接

触角。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面形貌

图 2 为激光加工后的氧化铝陶瓷表面的三维形貌及轮廓曲线。从图 2 中可以看出,平坦的氧化铝陶瓷表面经激光烧蚀后形成了规则的周期性柱状结构,表面微柱的密度及高度随着激光参数的改变而有所不同。图 2(a)、(b)、(c) 是激光扫描间距为 100  $\mu\text{m}$ , 入射激光扫描速度分别为 10、50、100 mm/s 条件下氧化铝陶瓷表面的三维形貌及轮廓曲线;图 2(d)、(e) 是扫描速度为 50 mm/s, 扫描间距分别为 75、150  $\mu\text{m}$  条件下氧化铝陶瓷表面的三维形貌及轮廓曲线。当激光扫描速度为 10 mm/s 时,过低的扫描速度使材料表面单点处接收到的脉冲数更多,激光加工时间更长,氧化铝陶瓷表面被过度烧蚀,激光纹理化的沟槽之间产生了重叠,诱导出了更大、更深的凹坑<sup>[45]</sup>。此时表面微柱高度达到 200  $\mu\text{m}$ , 表面粗糙度为 27.038  $\mu\text{m}$ , 相较于 50 mm/s 和 100 mm/s 扫描速度下的粗糙度(14.745  $\mu\text{m}$  和 9.473  $\mu\text{m}$ ) 明显增加。随着扫描速度增大,表面微柱更加规则,微柱高度逐渐减小,表面粗糙度也相应减小。当固定扫描速度而改变扫描间距时,材料表面的微柱高度虽然变化不大,但其密度及形状有所不同。图 2(d) 显示当扫描间距为 75  $\mu\text{m}$  时,激光烧蚀路径相距更近,形成了更加紧密的微锥结构。图 2(e) 显示当扫描间距达到



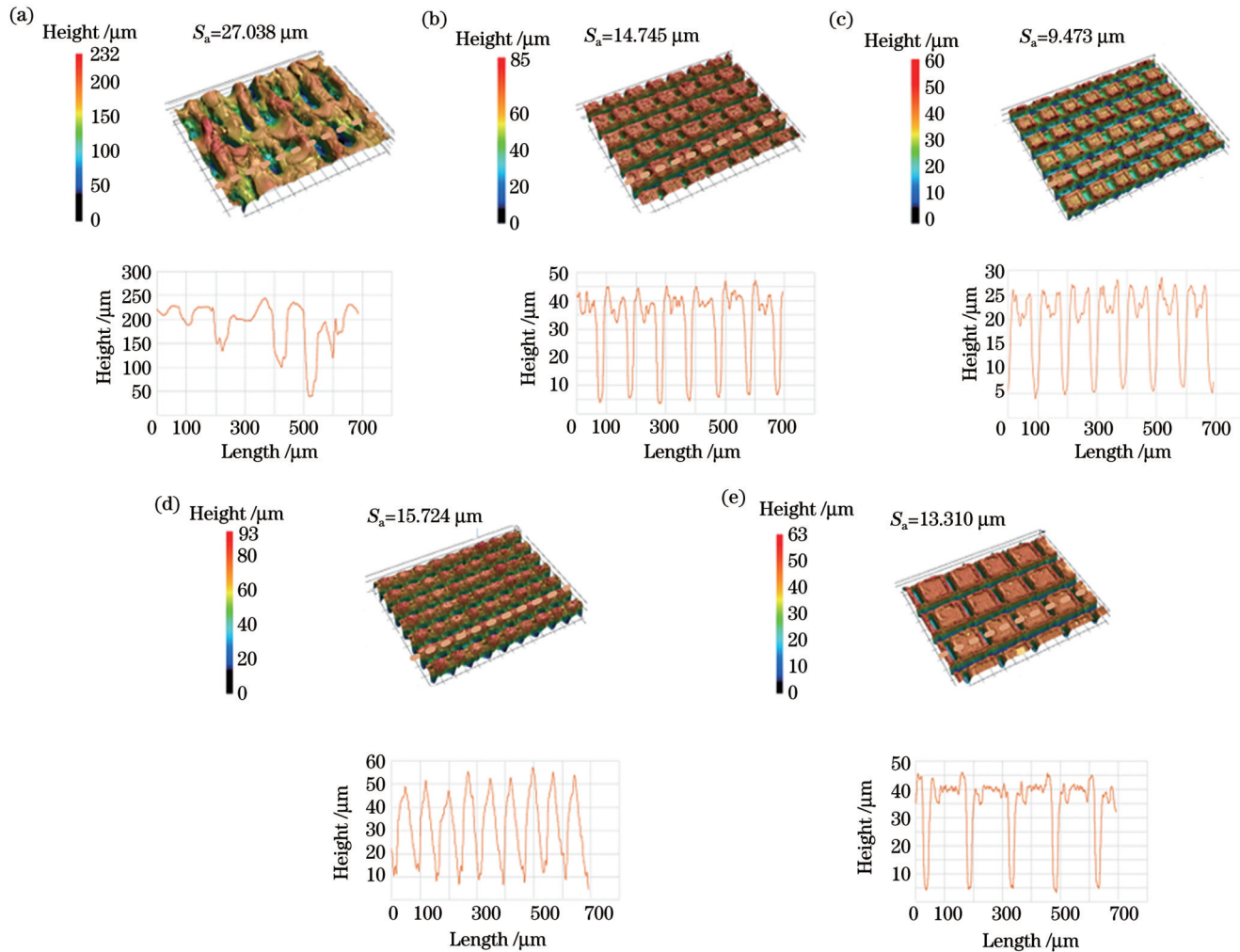


图2 不同激光参数加工后的氧化锆陶瓷表面的三维形貌及轮廓曲线。(a)扫描速度 10 mm/s;(b)扫描速度 50 mm/s;(c)扫描速度 100 mm/s;(d)扫描间距 75  $\mu\text{m}$ ;(e)扫描间距 150  $\mu\text{m}$

Fig. 2 Three-dimensional topography and profile curves of zirconia ceramic surface processed with different laser parameters. (a) Scanning speed of 10 mm/s; (b) scanning speed of 50 mm/s; (c) scanning speed of 100 mm/s; (d) line spacing of 75  $\mu\text{m}$ ; (e) line spacing of 150  $\mu\text{m}$

150  $\mu\text{m}$  时,表面经激光烧蚀形成的微柱结构更加接近类矩形,单位区域上的微柱更稀疏,表面粗糙度由扫描间距为 75  $\mu\text{m}$  时的 15.724  $\mu\text{m}$  减小到 13.310  $\mu\text{m}$ 。此外,激光纹理化沟槽的截面轮廓曲线大多呈高斯分布而非矩形,这主要与激光束的能量分布有关<sup>[46]</sup>。

图 3 所示为不同放大倍数下未处理和使用不同激光加工参数处理的氧化锆陶瓷表面的扫描电镜 (SEM) 图。如图 3(a) 所示,在未处理情况下,氧化锆陶瓷表面比较平整。图 3(b)~(f) 是在改变扫描速度及扫描间距等激光加工参数条件下获得的氧化锆陶瓷表面的微纳结构,可以看出,纳秒激光使氧化锆陶瓷表面局部温度达到了熔点,出现了规则的烧蚀熔化现象<sup>[47]</sup>。SEM 图片显示材料表面经激光诱导加工形成的沟槽两边产生了很多亚微米及纳米颗粒,这些颗粒主要是在激光与材料相互作用过程中,由于材料表面局部升温、汽化、离化,材料发生烧蚀及等离子喷射沉积形成的<sup>[48]</sup>。激光微纳加工诱导了多级(微米、亚微

米、纳米)微纳结构的产生,这些微纳结构随着激光参数的改变而发生变化。如图 3(b)、(e) 所示,当激光扫描速度较低或扫描间距较小时,激光烧蚀诱导的沟槽产生了重叠现象,在增加沟槽宽度及深度的同时,还向沟槽两边溅射出更加细小的微粒。同时在 2000 倍的 SEM 图中也可以看到当扫描速度过慢时,容易出现裂纹,这会影响到表面结构的完整性,因此必须控制好入射激光的参数,以保证表面微纳结构的质量。图 3(c)、(d) 是扫描间距均为 100  $\mu\text{m}$  而扫描速度分别为 50、100 mm/s 条件下氧化锆陶瓷表面的 SEM 图,图 3(f) 是扫描间距为 150  $\mu\text{m}$  而扫描速度为 50 mm/s 条件下氧化锆陶瓷表面的 SEM 图。可以看出:氧化锆陶瓷表面上的微纳结构随着扫描速度及扫描间距的增大而逐渐规则化,形成了周期性分布的网状微柱结构;在沟槽两端及微柱顶端未加工的平坦区域覆盖着因激光烧蚀而飞溅出的微米级颗粒,而且在微米级结构上覆盖有大量的纳米乳突结构。这些微纳米颗粒与微柱所构成

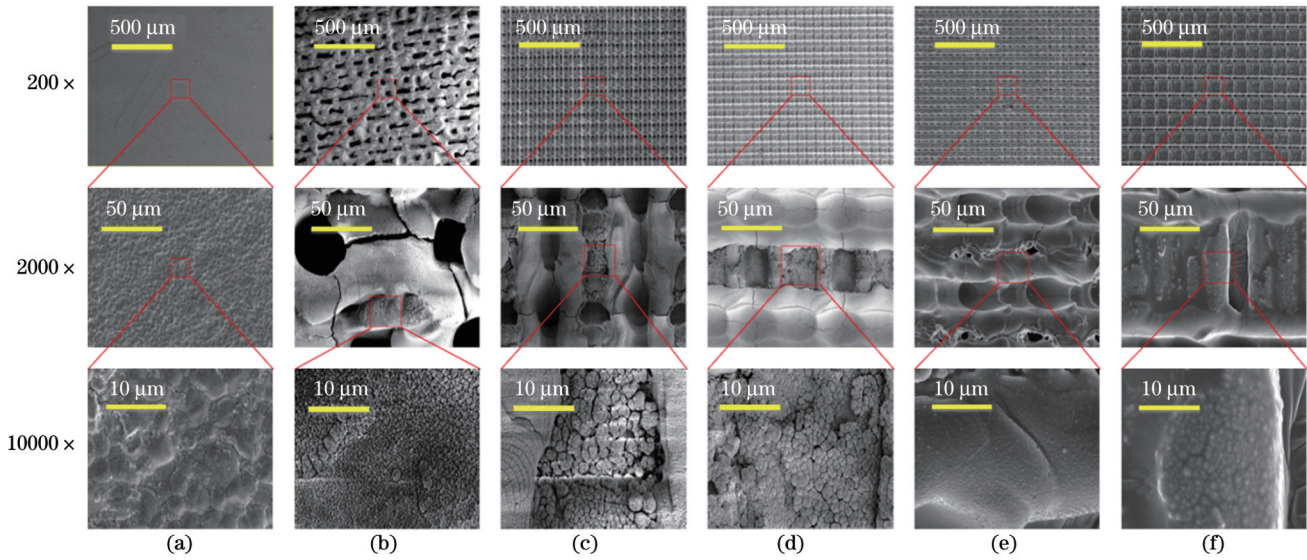


图 3 不同放大倍数下不同激光参数加工前后氧化锆陶瓷表面的 SEM 图。(a)未处理;(b)扫描速度 10 mm/s;(c)扫描速度 50 mm/s;(d)扫描速度 100 mm/s;(e)扫描间距 75 μm;(f)扫描间距 150 μm

Fig. 3 SEM images of zirconia ceramic surface before and after laser processing with different laser parameters at various magnifications. (a) Original surface; (b) scanning speed of 10 mm/s; (c) scanning speed of 50 mm/s; (d) scanning speed of 100 mm/s; (e) line spacing of 75 μm; (f) line spacing of 150 μm

的表面结构对于实现表面的超疏水功能具有重要意义<sup>[32]</sup>。

### 3.2 表面化学

在氧化锆陶瓷表面上得到的超疏水结构的特性不仅与表面微纳结构有关,还与材料表面的化学成分密切相关。图 4 为氧化锆陶瓷表面经激光加工前后的

XPS 能谱图及化学成分分析结果,表 3 为激光加工前后氧化锆陶瓷表面各元素的含量。在本研究中,C1s、O1s、Zr3d、Si2p 的结合能分别设定为 284.8、532.1、182.1、102.7 eV<sup>[49]</sup>。图 4(a)为未经处理的氧化锆陶瓷表面的 XPS 谱图,在其表面上可以检测出 C、O、Zr 等元素,其中的 Zr 元素来自基底材料,C 元素来自基底材

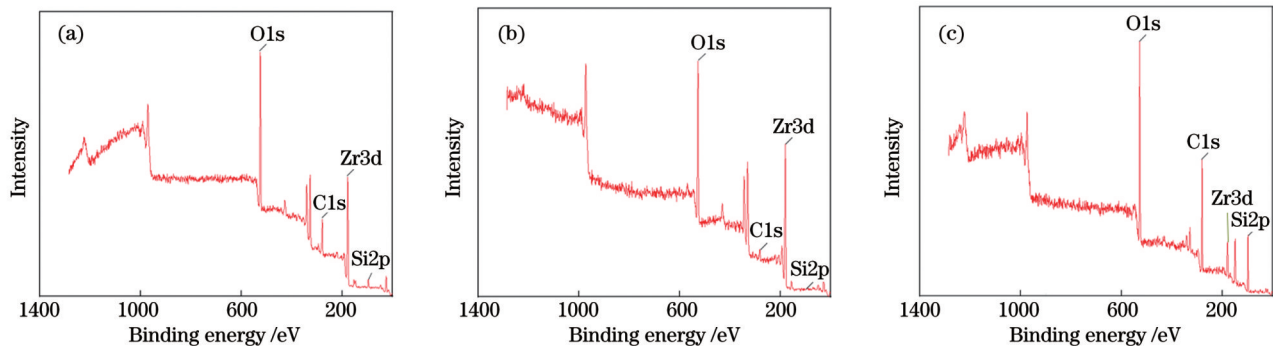


图 4 激光加工前后氧化锆陶瓷表面的 XPS 能谱图。(a)未处理表面;(b)激光加工表面;(c)激光加工+硅油修饰+热处理表面  
Fig. 4 XPS energy spectra of zirconia ceramic surface before and after laser processing. (a) Original surface; (b) laser processed surface; (c) surface processed with laser processing+silicone oil modification+heat treatment

表 3 激光加工前后氧化锆陶瓷表面各元素的原子数分数

Table 3 Atomic fraction of various elements on the surface of zirconia ceramic before and after laser processing

Element	Atomic fraction / %		
	Original surface	Laser processed surface	Surface processed with laser processing+silicone oil modification+heat treatment
C	39.39	24.75	40.53
O	23.97	37.87	40.43
Zr	36.64	37.37	11.40
Si	0	0	7.64



料表面的轻微污染, O 元素一部分来自氧化锆材料基底, 另一部分来自材料表面的轻微氧化。氧化锆基底材料经激光微纳加工后, 其表面的元素含量相较于未处理表面发生了一定变化, 其中, 变化最大的是 C 元素和 O 元素含量。

图 4(b) 是仅经激光处理后的氧化锆陶瓷表面的 XPS 谱图, 由表 3 可知其表面上 C 元素的原子数分数出现了从 39.39% 到 24.75% 的明显降低, O 元素的原子数分数则从 23.97% 上升至 37.87%。这说明激光加工不仅在氧化锆陶瓷表面上诱导生成了多级周期性微纳结构, 还使表面发生了明显的氧化反应, 表面上因此生成了大量的羟基(—OH)和羧基(—COOH)等表面能较高的极性亲水基团<sup>[50]</sup>。这些极性亲水基团沉积在材料表面, 使表面呈现超亲水特性。图 4(c) 是采用激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺加工后的氧化锆陶瓷材料表面的 XPS 谱图, 由表 3 可知其表面化学成分发生了显著变化: C、Si 元素含量显著上升, C 元素的原子数分数从激光处理后的 24.75% 上升至 40.53%, Si 元素的原子数分数从 0% 上升至 7.64%。这主要是由于热处理加速了空气中非极性含碳疏水基团(如—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>3</sub>、C=C 等功能基团)在氧化锆表面的沉积, 降低了氧化锆陶瓷的表面能。

其中的 Si 元素来源于滴加到陶瓷表面的硅油异丙醇混合溶液。在热处理过程中, 混合溶液中的硅原子充分沉积到了氧化锆陶瓷表面, 在表面形成了一层疏水性的含硅薄膜<sup>[51]</sup>。具有疏水特性的非极性含碳基团以及疏水性含硅薄膜共同沉积在材料表面, 显著降低了材料的表面能。表面化学成分的分析结果说明了激光加工、硅油异丙醇混合溶液浸润、热处理这三个工艺对实现表面超疏水特性同等重要, 激光加工可以在材料表面诱导周期性微纳复合结构, 而硅油异丙醇混合溶液浸润与热处理可以显著降低表面自由能。通过表面微纳结构与较低表面自由能的共同作用, 氧化锆陶瓷表面可以从初始亲水状态转变为超疏水状态。

### 3.3 表面润湿性

图 5 是采用不同工艺制备的氧化锆陶瓷表面的接触角测量结果。图 5(a) 是未经任何处理的氧化锆陶瓷表面的水滴接触角图像, 经测量, 接触角大小为  $80.4^\circ \pm 2.1^\circ$ , 表现出亲水特性。此时如果表面足够光滑, 液滴将处于图 6(a) 所示的光滑表面的 Young 模型润湿状态<sup>[52]</sup>。当液滴处于此状态时, 表面润湿性仅与材料的表面自由能相关, 而氧化锆陶瓷表面亲水, 故未经任何处理的氧化锆陶瓷表面呈亲水性<sup>[46]</sup>。

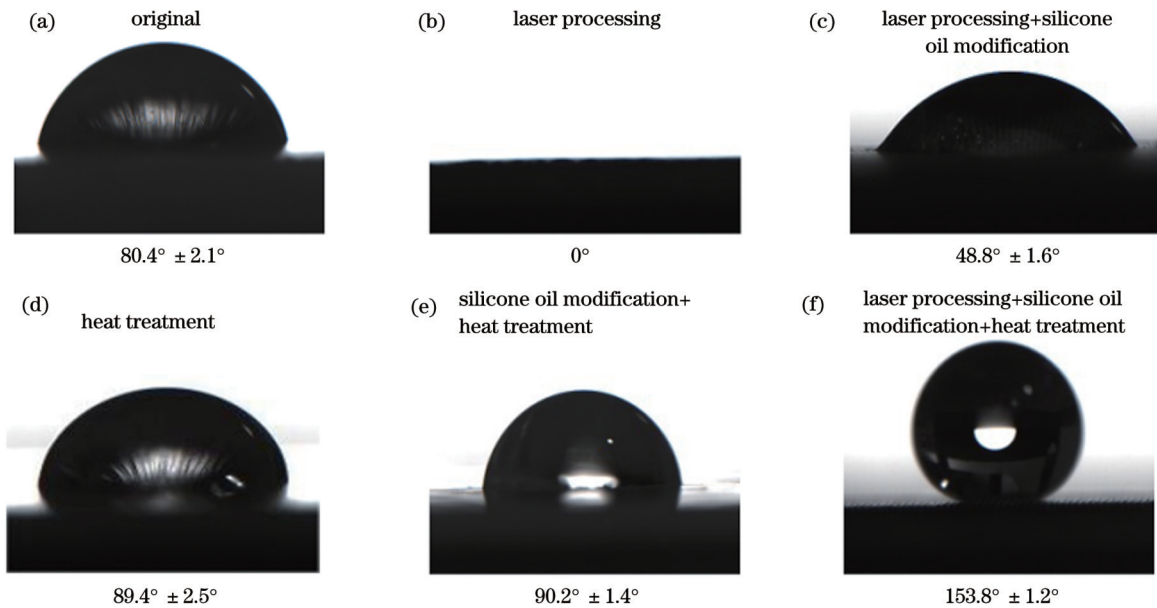


图 5 氧化锆陶瓷表面在不同工艺流程下的水滴接触角图像。(a) 未处理; (b) 激光加工; (c) 激光加工+硅油修饰; (d) 热处理; (e) 硅油修饰+热处理; (f) 激光加工+硅油修饰+热处理

Fig. 5 Contact angle images of water droplets on zirconia ceramic surface with different fabrication processes. (a) Original surface; (b) laser processing; (c) laser processing+silicone oil modification; (d) heat treatment; (e) silicone oil modification+heat treatment; (f) laser processing+silicone oil modification+heat treatment

图 5(b) 是仅进行激光加工后的陶瓷表面的水滴接触角图像, 接触角为  $0^\circ$ , 表面呈现超亲水特性。图 5(c) 是采用激光加工+硅油修饰后的陶瓷表面的水滴接触角图像, 接触角为  $48.8^\circ \pm 1.6^\circ$ , 表面呈亲水性。这主要是由于激光加工显著增大了氧化锆陶瓷表

面的微观粗糙度, 此时材料表面的状态如图 6 所示, 表面周期性微纳复合结构使液滴从不稳定的 Cassie-Baxter 状态<sup>[53]</sup>转变为饱和的 Wenzel 状态<sup>[54]</sup>, 此时亲水表面随着粗糙度增加变得更亲水, 从而使得经激光加工后的氧化锆陶瓷表面由亲水状态转变为超亲水状

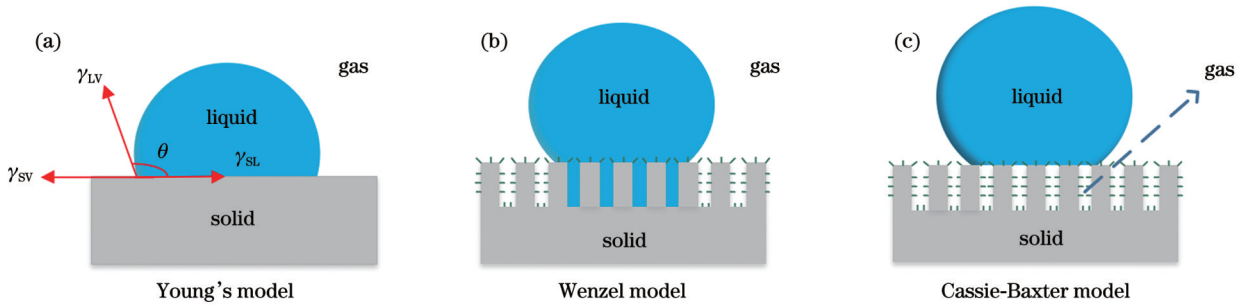


图 6 不同润湿状态模型。(a) Young 模型; (b) Wenzel 模型; (c) Cassie-Baxter 模型

Fig. 6 Models of different wetting states. (a) Young's model; (b) Wenzel model; (c) Cassie-Baxter model

态。此外,激光加工后,表面沉积了大量羟基(—OH)和羧基(—COOH)等极性亲水基团,其含量的增加也会导致表面亲水性的增强;同时,当液滴处于图 6(b)所示的 Wenzel 状态时,表面黏附性也会大大增强,这就是所谓的“玫瑰花瓣效应”。

图 5(d)是仅进行热处理后的陶瓷表面的水滴接触角图像,接触角为  $89.4^\circ \pm 2.5^\circ$ ,说明热处理使得表面的疏水性稍有增加。图 5(e)是表面浸润硅油异丙醇混合溶液并热处理后的水滴接触角图像,接触角为  $90.2^\circ \pm 1.4^\circ$ ,表面呈疏水特性。这说明仅热处理或硅油修饰与热处理共同作用均可以在一定程度上增大表面的接触角,但却不足以使表面实现超疏水特性。图 5(f)是采用激光处理+硅油修饰+热处理后的陶瓷表面的水滴接触角图像,接触角为  $153.8^\circ \pm 1.2^\circ$ ,氧化锆陶瓷表面呈现超疏水特性。此时液滴处于图 6(c)所示的 Cassie-Baxter 状态,硅油修饰与热处理的共同作用降低了氧化锆陶瓷表面的自由能,表面上存在激光加工后的周期性微纳结构,在液滴与材料表面的固液交汇处截留了空气,液滴仅位于粗糙凸起的顶部而不填充凹槽<sup>[8]</sup>,从而有助于氧化锆陶瓷表面实现更大的接触角和更小的滚动角。因此,经激光加工+硅油修饰+热处理后,氧化锆陶瓷表面呈超疏

水状态。

### 3.4 激光参数对润湿性的影响

图 7 为氧化锆陶瓷在不同激光扫描速度及不同扫描间距下的接触角测量结果。当间距固定在  $100 \mu\text{m}$  时,通过改变激光扫描速度可以得到不同润湿性的表面。由图 7(a)可以看出,在  $10 \sim 200 \text{ mm/s}$  的扫描速度范围内,随着扫描速度增大,液滴在氧化锆陶瓷表面的接触角先增大后减小。这主要是由于扫描速度越大,作用在材料表面的单点脉冲数越少,激光诱导烧蚀出的沟槽就越浅,从而使得激光加工材料表面产生的井状微柱结构的高度随着扫描速度的增大而减小。此时液滴在材料表面的状态由 Cassie-Baxter 状态向 Wenzel 状态转变<sup>[55]</sup>,当扫描速度达到临界速度时,液滴与材料表面之间的空气夹层完全消失,表面彻底转变为饱和的 Wenzel 状态,液滴在材料表面的黏附性达到最强。当激光扫描速度过小时,氧化锆陶瓷表面作用的单点脉冲数过多,经激光过度烧蚀、溅射产生的不规则结构使得液滴与材料表面的接触面积相较于  $50 \text{ mm/s}$  扫描速度诱导的规则柱状微纳结构的固液接触面积更大,液滴与表面微纳结构之间的空气夹层减少<sup>[56]</sup>,导致接触角在某一临界速度下小于  $150^\circ$ ,故而氧化锆陶瓷表面无法实现超疏水状态。因此,只有将扫

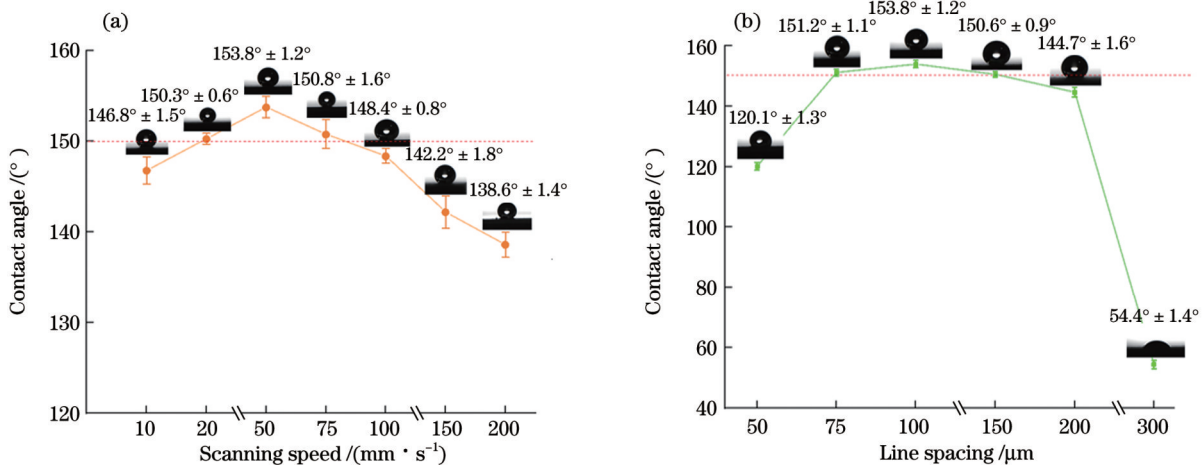


图 7 不同激光扫描速度、扫描间距下的接触角测试结果。(a) 不同扫描速度; (b) 不同扫描间距

Fig. 7 Measured contact angle at different laser scanning speeds and line spacings. (a) Different scanning speeds; (b) different line spacings

描速度控制在 20~75 mm/s 之间才可以保证氧化锆陶瓷表面的超疏水特性。

扫描间距也对表面的润湿性转变具有重要影响。如图 7(b) 所示,保持扫描速度为 50 mm/s 不变而改变激光扫描间距,液滴在氧化锆陶瓷表面的接触角也有相似的变化。当扫描间距过小时,入射激光的光斑甚至大于沟槽间距,激光烧蚀诱导的沟槽产生了重叠,使得材料表面相邻微柱之间的距离反而更大,固液接触面积增大,导致接触角减小;当扫描间距达到 300  $\mu\text{m}$  时,激光诱导产生的微柱之间的距离过大,固液之间不存在空气层,此时氧化锆陶瓷表面呈亲水状态。因此,需将扫描间距控制在 75~200  $\mu\text{m}$  范围内,以保证氧化锆陶瓷表面的超疏水特性。

对于本工艺,还可以通过控制激光参数来调控超疏水表面对水滴的黏附特性。图 8 是调控激光参数

后得到的高黏附和低黏附超疏水氧化锆陶瓷表面。图 8(a) 是液滴在未处理的氧化锆陶瓷表面上旋转 90° 和 180° 后的图像,可以看出氧化锆陶瓷本身对液滴具有较高的黏附性,但液滴的接触角较小。图 8(b) 是在 10 mm/s 激光扫描速度和 100  $\mu\text{m}$  扫描间距下得到的高黏附超疏水表面,图 8(c) 是在 50 mm/s 激光扫描速度和 100  $\mu\text{m}$  扫描间距下得到的低黏附超疏水表面,可以看出:过小的扫描速度下制备的超疏水氧化锆陶瓷表面展现出了高黏附特性。这主要归因于在一定参数下激光诱导的多级微纳结构符合 Wenzel 模型,水滴与表面微纳结构之间存在较少的空气层,水滴会浸润未经激光烧蚀的相对平坦的间隔区域,并形成连续的三相接触线。因此,水滴与材料表面具有更大的接触面积,产生了更大的范德瓦耳斯力<sup>[57-58]</sup>,增大了水滴与氧化锆陶瓷表面的黏附力。

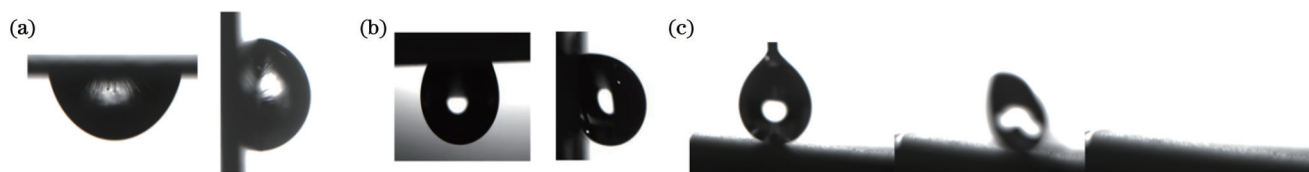


图 8 高黏附与低黏附的超疏水氧化锆陶瓷表面。(a)未处理表面;(b)高黏附表面;(c)低黏附表面

Fig. 8 Superhydrophobic zirconia ceramic surface with high or low adhesion. (a) Untreated surface; (b) high adhesion surface; (c) low adhesion surface

以上结果表明:入射激光参数对氧化锆陶瓷表面的润湿性有着重要影响,只有在一定的扫描速度和扫描间距范围内制备出的氧化锆陶瓷表面才具备超疏水性能;可以通过改变激光加工参数精准调控液滴在表面的黏附力。

在后处理过程中,二甲基硅油在混合溶液中的含量以及热处理温度、热处理时间都会影响液滴在氧化锆陶瓷表面的润湿性。当硅油含量过低时,热处理后沉积在氧化锆陶瓷表面的含硅薄膜过薄,无法对液滴起到明显的疏水作用,就会导致较差的疏水性甚至无法实现疏水性;而当硅油含量过高时,本身黏附性较高的含硅薄膜大量沉积在氧化锆陶瓷表面,增大了表面对液滴的黏附性,此时通过改变激光参数所制备的超疏水氧化锆陶瓷表面均具有高黏附特性。因此,在保证表面超疏水特性的前提下,硅油含量应尽可能低。本研究选择了硅油体积分数为 0.4% 的硅油异丙醇混合溶液,它可以有效保证氧化锆陶瓷表面的超疏水性和可调黏附性。对于热处理温度和热处理时间,当温度低于 150  $^{\circ}\text{C}$  或加热时间少于 5 min 时,空气中的含碳疏水基团无法有效沉积在表面上,减缓了表面润湿性的转变;而当温度过高或加热时间过长时,虽然也可以制备出超疏水氧化锆陶瓷表面,但是增加了制备周期和成本。因此,考虑到制备周期和成本,本研究的热处理工艺选择在 200  $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 min,该工艺可以保证所制备的氧化锆陶瓷表面具有超疏水性能。

### 3.5 机械稳定性及自清洁性

图 9 是在 50 mm/s 激光扫描速度和 100  $\mu\text{m}$  扫描间距下制备的超疏水氧化锆陶瓷表面在不同环境下接触角的变化情况。图 9(a) 是超疏水氧化锆陶瓷表面在空气环境下静置 0~60 d 后的接触角变化情况。静置 5 d 后,氧化锆陶瓷表面的接触角与静止前相比稍有增大,这归因于空气中的含碳疏水基团充分沉积在表面,增强了表面的疏水性;随着静置时间延长,氧化锆陶瓷表面与空气中的氧原子逐渐发生缓慢的氧化反应,增大了表面亲水基团的含量,因此表面接触角开始缓慢减小;在静置 60 d 后,氧化锆陶瓷表面仍表现为良好的疏水性,说明本工艺制备的超疏水氧化锆陶瓷表面在空气环境中具有优异的稳定性的。图 9(b) 为超疏水氧化锆陶瓷表面经过不同次数的胶带剥离实验后接触角的变化情况。随着剥离次数增加到 20 次以上时,超疏水氧化锆陶瓷表面微纳结构会有轻微的磨损,表面疏水性能降低,但经过 40 次剥离实验后,氧化锆陶瓷表面的浸润性逐渐稳定,此时表面仍呈现为良好的疏水性,表明本工艺制备的氧化锆陶瓷表面具有良好的耐久性。

图 10 为本工艺制备的超疏水氧化锆陶瓷的自清洁功能展示。图 10(a) 为未处理的氧化锆陶瓷表面,当液滴滴在有沙砾的表面时,由于氧化锆陶瓷本身的亲水性和高黏附特性,液滴与沙砾接触后依然黏附在表面,无法从表面滚落。图 10(b) 为激光处理+硅油



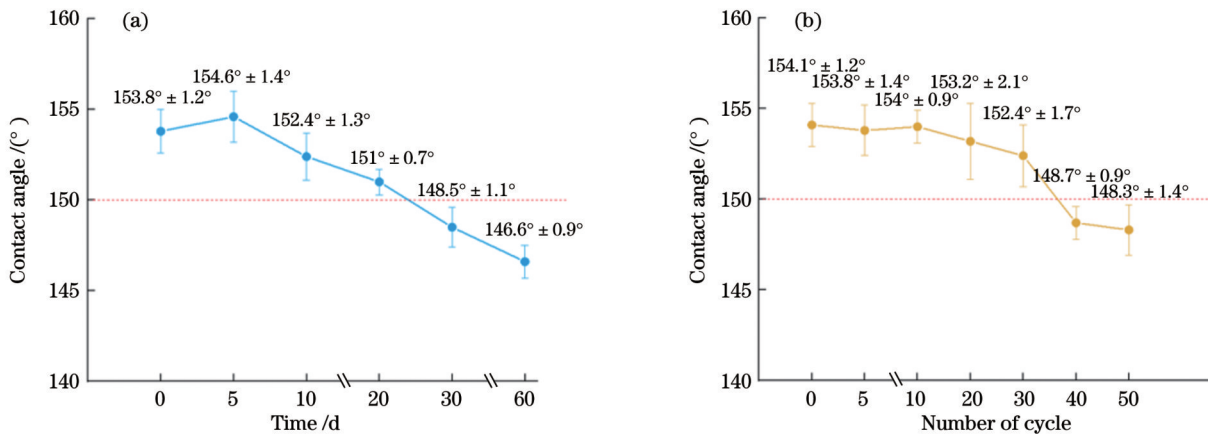


图 9 超疏水氧化锆陶瓷表面在不同环境下接触角的变化。(a)空气中静置;(b)胶带剥离循环

Fig. 9 Contact angle change of superhydrophobic zirconia ceramic surface in different environments. (a) Storage in air; (b) tape peeling cycle

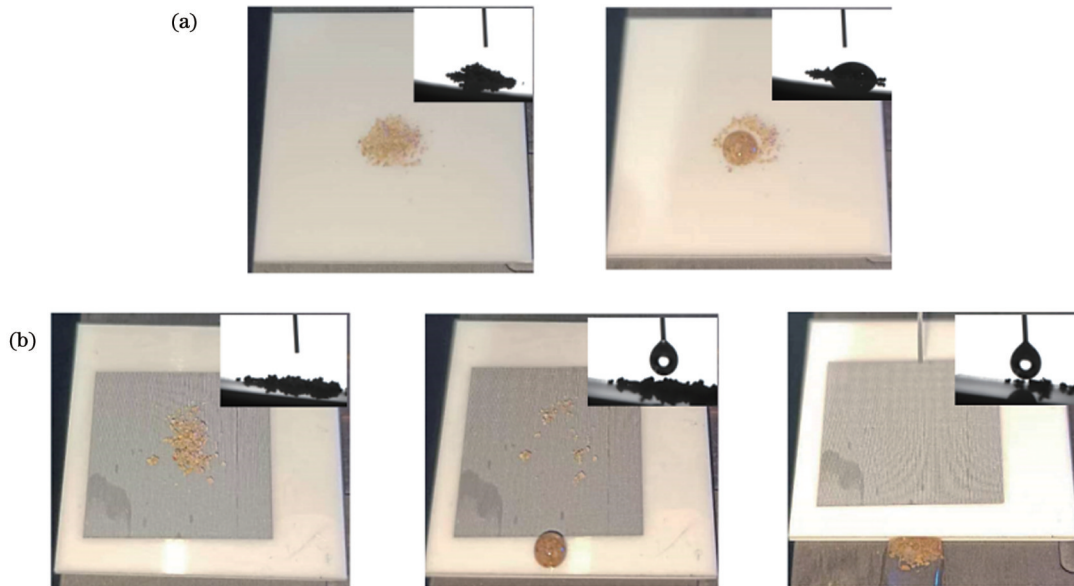


图 10 超疏水氧化锆陶瓷的自清洁实验。(a)未处理表面;(b)激光加工+硅油修饰+热处理表面

Fig. 10 Self-cleaning tests of superhydrophobic zirconia ceramic. (a) Untreated surface; (b) surface processed with laser processing + silicone oil modification + heat treatment

修饰+热处理的氧化锆陶瓷表面,当液滴滴在该表面时,由于表面具有超疏水性和低黏附特性,液滴会携带着表面上的沙砾一同滚落,达到清洁表面的效果。这一现象说明本工艺制备的超疏水氧化锆陶瓷不仅具备优异的超疏水特性,还具有良好的自清洁性能。

### 3.6 成本及效率优化

一般而言,涂层法、喷雾法、模板法、静电纺丝、刻蚀等传统超疏水氧化锆陶瓷表面加工方法耗时长、成本高,很难大规模应用于实际生产中<sup>[24,59]</sup>。激光处理后的材料表面一般呈超亲水特性,为了实现表面由超亲水向超疏水转变,需要通过后处理工艺实现表面润湿性的转变。传统激光加工方法完成后需要将已加工材料在空气环境中放置 2~7 d,使空气中的疏水基团沉积在材料表面,从而实现超疏水特性<sup>[31,34]</sup>,或者通过数小时的后处理工艺来加速这种沉积效应,使激光处

理表面由超亲水向超疏水状态转变<sup>[32,35-40]</sup>。而本工艺使用硅油异丙醇混合溶液浸润并进行低温热处理的复合工艺,仅需 5~10 min 便可以完成激光加工表面由超亲水向超疏水的转变,大大提升了超疏水表面的制备效率。本方法与其他激光加工方法所需的后处理工艺时长对比如图 11 所示。此外,本研究所使用的纳秒激光器相较于皮秒和飞秒激光器,具有设备价格更低、维护更方便、总体成本更低等优势,有望实现超疏水氧化锆陶瓷表面的大规模生产。

本实验使用的氧化锆陶瓷具有优异的力学性能和生物相容性,使用的硅油异丙醇混合溶液成本低(其中的硅油溶液无毒性,作为基底的少量异丙醇溶液在氧化锆表面经过加热、氧化、挥发后也不具备毒性<sup>[60-61]</sup>),以其作为化学试剂修饰的超疏水氧化锆陶瓷可以作为牙科修复材料存在于人体内且不会发生排斥反应。同

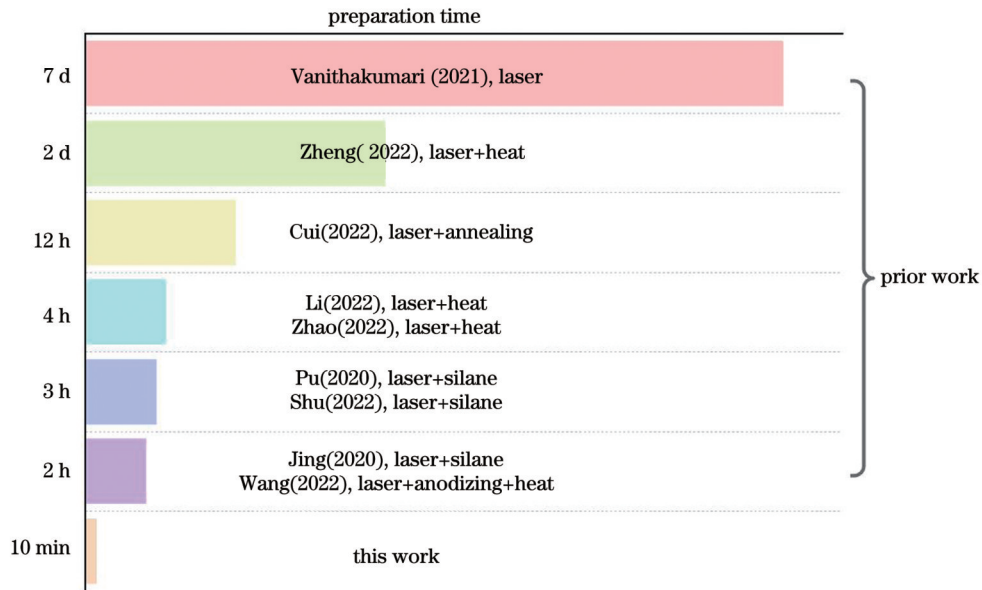


图 11 本文方法与传统激光加工方法后处理工艺所需时长对比

Fig. 11 Comparison of post-process treatment duration between this fabrication method and other traditional laser processing methods

时,所采用的热处理工艺具有操作简单、加热时间短等特点。因此,本文所采用的激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺有望在牙科医学、生物医疗、航空航天等领域得到应用。

## 4 结 论

针对氧化锆陶瓷表面激光加工工艺的效率及成本问题,笔者提出了一种激光加工+硅油修饰+热处理复合工艺,并采用该工艺制备了超疏水氧化锆陶瓷表面,对该表面的微观形貌、化学成分、表面润湿性等进行了分析,得到如下结论:

1) 所使用的激光微纳加工工艺可以诱导多级(微米、亚微米、纳米)微纳结构的产生,这些由规则微柱及覆盖在微柱表面的微纳米颗粒组成的微纳复合结构将水滴与氧化锆陶瓷表面隔绝出空气层,对于实现氧化锆陶瓷表面的超疏水特性具有重要作用。

2) 激光加工使材料表面发生明显氧化,表面上因此生成了大量的羟基(—OH)和羧基(—COOH)等具有较高表面能的极性亲水基团,使得仅激光处理的氧化锆陶瓷表面呈现超亲水特性。

3) 硅油修饰与热处理共同作用降低了表面能,加速了空气中的非极性含碳疏水基团与含硅薄膜在氧化锆陶瓷表面的沉积,氧化锆陶瓷表面得以从初始的亲水状态转变为超疏水状态。

4) 激光加工参数对氧化锆陶瓷表面的润湿性具有重要影响。激光扫描速度和扫描间距需要在一定范围才能保证氧化锆陶瓷表面具有超疏水特性。当扫描速度和扫描间距过小时,激光过度烧蚀使得材料表面转变为饱和 Wenzel 状态,表面的微纳结构与化学修饰后较低的自由能使得氧化锆陶瓷呈现高黏附特性。当

扫描速度和扫描间距过大时,激光诱导的表面微纳结构过于稀疏,固液之间不存在空气层,氧化锆陶瓷表面的疏水性减弱,接触角测量值显著减小。

## 参 考 文 献

- [1] Corazza P H, Duan Y, Kimpara E T, et al. Lifetime comparison of Y-TZP/porcelain crowns under different loading conditions[J]. *Journal of Dentistry*, 2015, 43(4): 450-457.
- [2] Liu X Y, Zou B, Xing H Y, et al. The preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 937-944.
- [3] Zinelis S, Thomas A, Syres K, et al. Surface characterization of zirconia dental implants[J]. *Dental Materials*, 2010, 26(4): 295-305.
- [4] Elnayef B, Lázaro A, Suárez-López Del Amo F, et al. Zirconia implants as an alternative to titanium: a systematic review and Meta-analysis[J]. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 2017, 32(3): e125-e134.
- [5] Stadlinger B, Hennig M, Eckelt U, et al. Comparison of zirconia and titanium implants after a short healing period. A pilot study in minipigs[J]. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 2010, 39(6): 585-592.
- [6] Yoshinari M. Future prospects of zirconia for oral implants: a review[J]. *Dental Materials Journal*, 2020, 39(1): 37-45.
- [7] Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, et al. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava™ Y-TZP dental ceramic[J]. *Dental Materials*, 2007, 23(8): 1018-1029.
- [8] 任乃飞, 宋佳佳, 李保家, 等. 飞秒激光刻蚀氧化锆表面微纳结构及其润湿与抗菌性能[J]. *表面技术*, 2022, 51(9): 359-370.
- [8] Ren N F, Song J J, Li B J, et al. Micro-nano structures, wettability and antibacterial property on zirconia surfaces by femtosecond laser etching[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(9): 359-370.
- [9] 王晓菲, 谢海峰, 章非敏. 疏水性硅涂层对牙科氧化锆陶瓷的表面改性研究[J]. *口腔生物医学*, 2011, 2(1): 39-42.
- [9] Wang X F, Xie H F, Zhang F M. Surface modification of dental zirconia ceramic with hydrophobic silica coating[J]. *Oral Biomedicine*, 2011, 2(1): 39-42.
- [10] Yang F, Zhang J. Durable superhydrophobic EVA cellular material spin-coated by SiO<sub>2</sub>/SEBS-g-MAH toward self-cleaning



- roofs[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 168: 106896.
- [11] Sun R Y, Zhao J, Mo J L, et al. Study of the drag reduction performance on steel spheres with superhydrophobic ER/ZnO coating[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 288: 116144.
- [12] Baig N, Kammakam I. Special wettable *Azadirachta indica* leaves like microarchitecture mesh filtration membrane produced by galvanic replacement reaction for layered oil/water separation[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137544.
- [13] Li R Q, Gao Q H, Dong Q J, et al. Template-free electrodeposition of ultra-high adhesive superhydrophobic Zn/Zn stearate coating with ordered hierarchical structure from deep eutectic solvent[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 403: 126267.
- [14] Ye Y Z, Kang Z X, Wang F, et al. Achieving hierarchical structure with superhydrophobicity and enhanced anti-corrosion via electrochemical etching and chemical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155362.
- [15] Coblas D G, Fatu A, Maoui A, et al. Manufacturing textured surfaces: state of art and recent developments[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2015, 229(1): 3-29.
- [16] Guo P, Zou B, Huang C Z, et al. Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 240: 12-22.
- [17] Ryk G, Etsion I. Testing piston rings with partial laser surface texturing for friction reduction[J]. *Wear*, 2006, 261(7/8): 792-796.
- [18] Wassmann T, Kreis S, Behr M, et al. The influence of surface texture and wettability on initial bacterial adhesion on titanium and zirconium oxide dental implants[J]. *International Journal of Implant Dentistry*, 2017, 3(1): 32.
- [19] Huang X C, Sun M, Shi X, et al. Chemical vapor deposition of transparent superhydrophobic anti-icing coatings with tailored polymer nanoarray architecture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139981.
- [20] Wang Y S, Zou B, Wang J C, et al. Effect of the progressive tool wear on surface topography and chip formation in micro-milling of Ti-6Al-4V using Ti(C<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)-based cermet micro-mill[J]. *Tribology International*, 2020, 141: 105900.
- [21] Wang J W, Zhang Y B, He Q. Durable and robust superhydrophobic fluororubber surface fabricated by template method with exceptional thermostability and mechanical stability [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122423.
- [22] Eryildiz B, Ozbey-Unal B, Menciloglu Y Z, et al. Development of robust superhydrophobic PFA/TMI/PVDF membrane by electrospinning/electrospraying techniques for air gap membrane distillation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(12): 53635.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Sui T Y, Cui Y X, Lin B, et al. Influence of nanosecond laser processed surface textures on the tribological characteristics of diamond films sliding against zirconia bioceramic[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 23137-23144.
- [26] Yu Z, Yang G Z, Zhang W J, et al. Investigating the effect of picosecond laser texturing on microstructure and biofunctionalization of titanium alloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 255: 129-136.
- [27] 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.
- 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.
- [28] Chen F Z, Wang Y Q, Tian Y L, et al. Robust and durable liquid-repellent surfaces[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(20): 8476-8583.
- [29] Fan L S, Yan Q Y, Qian Q Q, et al. Laser-induced fast assembly of wettability-finely-tunable superhydrophobic surfaces for lossless droplet transfer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(31): 36246-36257.
- [30] Wang Q H, Wang H X. Laser surface functionalization to achieve extreme surface wetting conditions and resultant surface functionalities[J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(10): 3217-3247.
- [31] Zheng J, Qu G C, Yang B, et al. Facile preparation of robust superhydrophobic ceramic surfaces with mechanical stability, durability, and self-cleaning function[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 576: 151875.
- [32] Jing X B, Pu Z H, Zheng S X, et al. Nanosecond laser induced microstructure features and effects thereof on the wettability in zirconia[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 24173-24182.
- [33] Yan T Y, Ji L F, Li J, et al. Tailoring surface wettability of TZP bioceramics by UV picosecond laser micro-fabrication[J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(2): 97.
- [34] Vanithakumari S C, Kumar C A, Thinaharan C, et al. Laser patterned titanium surfaces with superior antibiofouling, superhydrophobicity, self-cleaning and durability: role of line spacing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 418: 127257.
- [35] Cui M M, Huang H, Wang C, et al. Achieving superhydrophobicity of Zr-based metallic glass surfaces with tunable adhesion by nanosecond laser ablation and annealing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(34): 39567-39576.
- [36] Li X Y, Jiang Y, Tan X Y, et al. Superhydrophobic brass surfaces with tunable water adhesion fabricated by laser texturing followed by heat treatment and their anti-corrosion ability[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 575: 151596.
- [37] Pu Z H, Jing X B, Yang C J, et al. Wettability modification of zirconia by laser surface texturing and silanization[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(5): 2182-2192.
- [38] Shu Y X, Lu X Y, Liang Y F, et al. Nanosecond laser fabrication of superhydrophobic copper and anti-frost surface on copper[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 441: 128514.
- [39] Wang Y X, Chen J H, Yang Y F, et al. Nanostructured superhydrophobic titanium-based materials: a novel preparation pathway to attain superhydrophobicity on TC4 alloy[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(12): 2086.
- [40] Zhao S T, Du H R, Ma Z C, et al. Efficient fabrication of ternary coupling biomimetic superhydrophobic surfaces with superior performance of anti-wetting and self-cleaning by a simple two-step method[J]. *Materials & Design*, 2022, 223: 111145.
- [41] Bejugama S, Chameettachal S, Pati F, et al. Tribology and *in-vitro* biological characterization of samaria doped ceria stabilized zirconia ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 17580-17588.
- [42] Cheng Y, Zhang H W, Jaenicke J A, et al. Minimalistic synthesis of  $\alpha$ -zirconium diammonium phosphate and zirconia for applications in ion exchange and catalysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1): 895-904.
- [43] D'Agostino A, Tana F, Ettorre A, et al. Mesoporous zirconia surfaces with anti-biofilm properties for dental implants[J]. *Biomedical Materials*, 2021, 16(4): 045016.
- [44] Parveez B, Wani M F. Tribological behaviour of nano-zirconia reinforced iron-based self-lubricating composites for bearing applications[J]. *Tribology International*, 2021, 159: 106969.
- [45] Cunha W, Carvalho O, Henriques B, et al. Surface modification of zirconia dental implants by laser texturing[J]. *Lasers in Medical Science*, 2022, 37(1): 77-93.

- [46] Ji M, Xu J Y, Chen M, et al. Enhanced hydrophilicity and tribological behavior of dental zirconia ceramics based on picosecond laser surface texturing[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 7161-7169.
- [47] Chevalier J, Gremillard L, Virkar A V, et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(9): 1901-1920.
- [48] 王青华, 王慧鑫, 王占栋, 等. 高效纳秒激光多功能表面制备及抗腐蚀性研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402018.  
Wang Q H, Wang H X, Wang Z D, et al. Highly efficient nanosecond laser-based multifunctional surface fabrication and corrosion resistance performance[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402018.
- [49] Sun X M, Wang K D, Fan Z J, et al. Regulation of hydrophobicity on yttria stabilized zirconia surface by femtosecond laser[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 9264-9272.
- [50] 姚燕生, 葛张森, 陈庆波, 等. 医用钴基块体非晶合金飞秒激光加工表面特性研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111409.  
Yao Y S, Ge Z S, Chen Q B, et al. Surface characteristics of medical Zr-based bulk metallic glass processed by femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111409.
- [51] Gregorčič P. Comment on bioinspired reversible switch between underwater superoleophobicity/superaerophobicity and oleophilicity/aerophilicity and improved antireflective property on the nanosecond laser-ablated superhydrophobic titanium surfaces [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2117-2127.
- [52] Bhushan B, Nosonovsky M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity[J]. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2010, 368 (1929): 4713-4728.
- [53] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [54] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [55] He A, Liu W W, Xue W, et al. Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 120-125.
- [56] 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.
- [57] Yong J L, Chen F, Yang Q, et al. Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(47): 24907-24912.
- [58] Yong J L, Yang Q, Chen F, et al. Superhydrophobic PDMS surfaces with three-dimensional (3D) pattern-dependent controllable adhesion[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 579-583.
- [59] Wang Y S, Zou B, Huang C Z. Tool wear mechanisms and micro-channels quality in micro-machining of Ti-6Al-4V alloy using the Ti(C<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)-based cermet micro-mills[J]. *Tribology International*, 2019, 134: 60-76.
- [60] Wang H X, Wang Q H, Huo L F, et al. High-efficient laser-based bionic surface structuring for enhanced surface functionalization and self-cleaning effect[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 37: 102691.
- [61] Wang Q H, Yin K, Bai Z C, et al. Fabrication of robust superhydrophobic copper surface via highly efficient nanosecond laser-based surface functionalization[J]. *Optik*, 2023, 276: 170690.

## Laser Processing+Silicone Oil Modification+Heat Treatment Hybrid Process for Fabrication of Superhydrophobic Zirconia Ceramic and Mechanism Investigation

Liu Chao, Zheng Junjie, Liu Xiangfeng, Wang Qinghua\*

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

### Abstract

**Objective** Zirconia ceramics are used extensively as dental restorative materials because of their excellent mechanical properties and biocompatibility. However, their surface functionalities, which include anti-bacterial and anti-corrosion properties, still require further improvement. Inspired by nature, superhydrophobic surfaces with micro/nanostructures and a low surface energy have received considerable attention for their outstanding self-cleaning, anti-bacterial, and anti-corrosion properties. In recent years, laser surface texturing has been demonstrated as an effective method for fabricating superhydrophobic zirconia ceramic surfaces. However, post-process treatment methods, including long-term storage in air, heat treatment, and silane reagent immersion, are either time-consuming or toxic. There is therefore a need to develop a time-efficient, low-cost, and ecological laser-based technique for fabricating superhydrophobic zirconia ceramic surfaces.

**Methods** Commercially available zirconia ceramic (Y-TZP), a zirconia-toughened ceramic prepared with yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as the stabilizer with excellent mechanical properties and biocompatibility, was used as the experimental material. Laser surface-texturing experiments employed a laser marking machine equipped with a 355 nm UV laser source (Fig. 1). Upon laser surface texturing, the laser-textured zirconia ceramic surface immediately became superhydrophilic. To achieve the wettability transition, a mixture of 25 μL dimethyl silicone oil (volume fraction 0.4%) and isopropyl alcohol (volume fraction 99.6%) was dripped onto the surface of the laser-textured zirconia ceramic sample. The sample was then placed onto a 200 °C hot plate for 10 min. For surface characterizations, the surface topography and chemical composition of the laser-textured zirconia ceramic surface were first examined using confocal laser-scanning microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. Then, the wettability of the laser-textured zirconia ceramic surface was evaluated using a contact-angle goniometer equipped with a high-resolution CMOS camera. The long-term durability and self-cleaning properties of the superhydrophobic zirconia ceramic surface were characterized by tape peeling



and self-cleaning experiments.

**Results and Discussions** Careful experimental investigations and analysis revealed several key findings: (1) Laser surface texturing induced periodically arrayed surface micro/nanostructures on the zirconia ceramic substrates. By regulating the laser processing parameters, periodic columnar structures or microgrooves with different densities were fabricated (Fig. 2), indicating that the laser-induced surface structure can be well controlled. (2) The surface chemistry analysis show that the laser texturing process oxidized the zirconia ceramic surface while also forming a periodic surface structure. After the mixed solution of silicone oil and isopropyl alcohol dripping and heat treatment, an increase in the carbon and silicon contents was detectable. This result indicates that hydrophobic functional groups, including  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ , and  $\text{C}=\text{C}$ , as well as a silicon-based thin film should have been absorbed and deposited onto the laser-textured zirconia ceramic surface, rendering the laser-textured zirconia ceramic surface superhydrophobic after the treatment (Fig. 4). (3) The measured contact angle shows that the untreated zirconia ceramic surface was intrinsically hydrophilic (contact angle  $80.4^\circ \pm 2.4^\circ$ ). Immediately upon laser texturing, the zirconia ceramic surfaces became superhydrophilic with a saturated Wenzel regime (contact angle  $0^\circ$ ). After mixed solution of silicone oil and isopropyl alcohol dripping and heat treatment, all the laser-textured zirconia surfaces turned superhydrophobic (Fig. 5) with a contact angle of  $153.8^\circ \pm 1.2^\circ$ . (4) The wettability and adhesion of the zirconia ceramic surface can be adjusted by controlling the laser parameters (Fig. 7). For scanning speeds in the range 10–200 mm/s, micro/nanostructures with different densities can be induced by laser surface texturing. At low scanning speeds, a highly adhesive superhydrophobic surface can be prepared using the hybrid process (laser processing+silicone oil modification+heat treatment). As the scanning speed increases, the zirconia ceramic surface displays superhydrophobicity with low adhesion. (5) Long-term storage in air, tape peeling tests, and self-cleaning experiments indicate that a superhydrophobic zirconia ceramic surface prepared with 50 mm/s scanning speed and 100  $\mu\text{m}$  line spacing exhibits excellent stability, durability, and self-cleaning properties (Figs. 9 and 10).

**Conclusions** This study developed a convenient and efficient laser-based surface-texturing method to modulate and control the surface functionalities of zirconia ceramic. Laser texturing generated periodic surface structures and oxidized the zirconia ceramic surface, while the subsequent mixed solution of silicone oil and isopropyl alcohol dripping and heat treatment accelerated the absorption of hydrophobic airborne organic compounds and deposited a silicon-based thin film on the laser-textured zirconia ceramic surface. Careful experimental validation and analyses reveal that the surface structure, chemical composition, and wettability can be well controlled and regulated using this method. Furthermore, laser parameters significantly affect the wettability of zirconia ceramic surface. The laser scanning speed and line spacing must be controlled within a certain range to ensure the superhydrophobicity and adhesion of the zirconia ceramic surface. The fabricated surface also displays good self-cleaning performance, stability in air, and resilience to tape peeling. This method will provide a feasible and highly efficient solution for regulating and controlling the surface functionalities of zirconia ceramic, opening the way for more practical and important applications.

**Key words** laser technique; zirconia ceramic; superhydrophobic surface; laser processing; micro/nanostructure; surface chemistry; adhesion