

飞秒激光诱导铝基的超疏水表面

杨奇彪, 邓波, 汪于涛, 肖晨光, 汪幸, 陈列, 郑重, 娄德元, 陶青,
翟中生, Bennett Peter*, 刘顿

湖北工业大学机械工程学院, 湖北武汉 430068

摘要 利用不同能量的飞秒激光脉冲对铝基材料表面接触角进行调控, 并对其浸润性转变机理进行了分析研究。结果表明, 经飞秒激光加工和时效处理后, 铝基材料表面最终稳定的浸润性状态与激光能量及时效时间相关。随着激光能量的增大, 表面接触角由 70° 转变为 150° 以上。对不同能量加工条件下的铝基表面形貌、粗糙度及化学成分进行了分析, 结果表明, 激光加工后的样品浸润性由亲水状态最终转变为超疏水状态。在不同脉冲能量区间均可得到超疏水表面, 但其表面微观结构存在非周期性或周期性结构的差异, 疏水性能的形成机理不同。

关键词 激光光学; 飞秒激光; 光学加工; 激光能量; 微纳结构; 浸润性转变

中图分类号 TN249 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.101408

Superhydrophobic Surface of Aluminium Base Induced by Femtosecond Laser

Yang Qibiao, Deng Bo, Wang Yutao, Xiao Chenguang, Wang Xing, Chen Lie, Zheng Zhong,
Lou Deyuan, Tao Qing, Zhai Zhongsheng, Bennett Peter, Liu Dun

School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430068, China

Abstract The surface contact angles of aluminum-based materials is regulated and controlled by using femtosecond laser pulses with different energies, and the transformation mechanism of wettability is analyzed and studied. The results show that the final stable wettability state of aluminum-based material surfaces after the femtosecond laser processing and aging treatment is related to the laser energy and the aging time. With the increase of the laser energy, the surface contact angle is changed from 70° to above 150° . The morphology, roughness and chemical compositions of aluminum-based surfaces are studied under different pulse energy processing conditions. The results show that the wettability of a laser-processed sample changes from a hydrophilic state to a final super-hydrophobic state. The super-hydrophobic surfaces can be obtained in different pulse energy regions, but there are non-periodic or periodic structural differences in their surface microstructures, and the formation mechanisms of hydrophobic properties are different.

Key words laser optics; femtosecond laser; optical processing; laser energy; micro-nano structure; wettability shift

OCIS codes 140.3330; 140.7090; 160.4236; 240.5770

1 引言

浸润性是固体表面的一个重要特征, 主要由固体的化学成分与表面结构决定。浸润性可以用水滴在固

收稿日期: 2017-03-21; 收到修改稿日期: 2017-05-11

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAF20B03)、国家自然科学基金(51405141)、湖北省科技支撑计划(2015BAA066)、湖北省教育厅项目(D20161406, Q20151404, T201405)、湖北工业大学科研启动基金(337028)

作者简介: 杨奇彪(1985—), 男, 博士, 讲师, 主要从事激光加工、高速加工方面的研究。

E-mail: yangqibiao@mail.hbut.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: peter@mail.hbut.edu.cn

体表面的接触角来表征,当水滴接触角大于 120° 时,材料表面难以被水滴浸润,该状态称为疏水。若接触角大于 150° ,水滴在材料表面呈球状,此时材料具备超疏水性能。材料的超疏水特性在材料自清洁^[1]、抑结霜^[2]、抗腐蚀^[3]以及减小水下阻力^[4]等领域得到了广泛应用^[5-6],超疏水表面的制备成果不断涌现。Choo 等^[7]采用刻蚀技术构造类玫瑰花瓣微纳层次结构,制备了超疏水玻璃表面;丁云飞等^[8]使用聚乙烯材料在铝基阳极氧化多孔表面进行热压处理,制备了具备超疏水性能的柱状微结构表面;李恒等^[9]采用溶胶法将多种硅烷与二氧化硅颗粒共聚,制得水接触角达 155° 、滚动角低至 1° 的超疏水材料。

激光加工因具有极高的精密性而被广泛应用于功能性材料的制备与研究中,其特殊的加工性能在构造微纳结构方面优势明显。近年来,随着激光技术的发展,激光制备超疏水材料也成为研究的热点。飞秒激光与纳秒、皮秒激光相比具有更短的脉冲持续时间和更高的峰值功率,对材料表面热作用很小,因此,相对于纳秒激光,飞秒激光加工在工业应用中被称为“冷加工”^[10]。这种对材料表面集中、高效、低损伤的加工技术在精细精密加工领域更具优势。研究学者利用飞秒激光在铜^[11]、钛合金^[12]、高分子有机硅^[13]以及聚四氟乙烯^[14]等多种物质表面成功获得了超疏水特性。

传统构造超疏水表面的方法大多采用铸模构造表面或者利用化学药品制造的疏水材料涂层对表面进行包覆修饰。微纳结构模具的工艺复杂,难以批量制造,应用面相对狭窄;而加入的化学物质,如各类硅烷,成本高、污染环境且具有毒性。从生产应用、绿色制造和节能环保等角度出发,使用飞秒激光诱导铝板制备超疏水表面具有充分的研究价值。本文运用飞秒激光对阳极氧化铝板进行加工,成功制备出接触角大于 150° 的超疏水样品,分析了激光能量输出对样品表面形貌化学成分的影响,探究了飞秒激光加工改变表面浸润性的原因。

2 实验条件与结果

2.1 实验条件

实验采用经过阳极氧化处理的铝板。采用丙酮溶液(分析纯,质量分数为 99%)及去离子水,依次在超声波清洗仪中清洗铝板 5 min,防止表面污渍或杂质影响实验结果。

实验使用美国 Coherent 公司生产的 Libra-HE 飞秒激光器,其输出波长为 800 nm,激光脉宽为 100 fs,重复频率固定为 10 kHz,高斯光斑直径为 $30\ \mu\text{m}$ 。光路及控制系统如图 1 所示,其中 M1~M5 为反射镜。

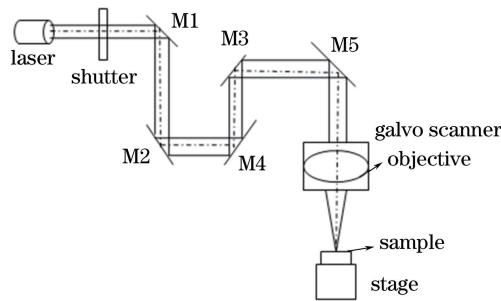


图 1 飞秒激光加工系统光路示意图

Fig. 1 Optical path diagram of femtosecond laser machining system

采用飞秒激光对样品表面进行加工,每一束激光脉冲作为一个加工单元作用在试样上。保持激光加工速度 $v=500\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,每条平行加工路径间距为 $10.75\ \mu\text{m}$,研究 $1\sim 12\ \mu\text{J}$ 能量范围内的单脉冲对样品表面的影响。激光加工示意图如图 2 所示。

飞秒激光对材料表面的作用与其能量大小密切相关,不同材料均存在使其浸润性能产生变化的临界能量值^[15]。临界能量值由激光本身与加工材料性质决定。通过实验测试确定实验材料的临界能量值,依据该数值选择实验单脉冲能量范围,以此研究材料表面浸润性能变化的过程与原因。假设激光在直径为 D 的区域产生作用的能量密度为 φ_0 ,该能量密度即可作为材料的临界能量密度,其与光束束腰半径 ω_0 、激光中心能量密度 φ_c 的关系为

$$\varphi_c = \varphi_0 \exp(-D^2/2\omega_0^2). \quad (1)$$

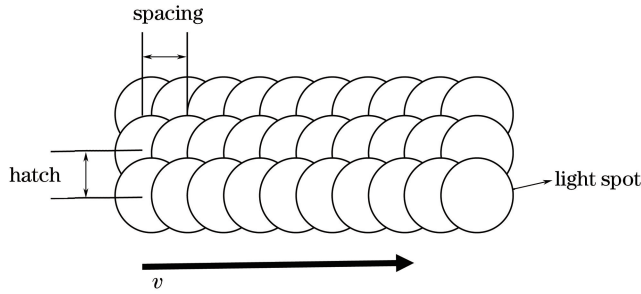


图2 飞秒激光加工路径示意图

Fig. 2 Path diagram of femtosecond laser processing

激光单脉冲能量为

$$E_p = \int_0^{+\infty} \varphi_0 \exp(-2r^2/\omega_0^2) 2\pi r \cdot dr, \quad (2)$$

式中 r 为光斑中点到光束中心的距离。积分可得到激光单脉冲能量与能量密度关系为

$$E_p = \frac{\pi\omega_0^2}{2} \varphi_0. \quad (3)$$

在激光加工速度、重复频率以及搭接率一致的情况下,测试得出临界单脉冲能量为 $1.3 \mu\text{J}$ 。在此临界能量附近范围内,通过改变激光单脉冲能量来研究实验材料浸润性的改变机理。采用德国 Bruker 公司的 Contour GT-K0 表面轮廓仪测量样品表面粗糙度,使用日本 Hitachi 公司的 SU8200 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面微纳结构形貌,使用能量色散谱仪 (EDS) 分析样品表面化学成分。以样品表面接触角表征其浸润性,在恒定温湿度(温度 $22 \sim 24 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 $48\% \sim 51\%$) 的超净间中使用宁波海曙迈时检测科技有限公司的 DropMeter A300 接触角测量仪测得原始试样接触角为 $68^\circ \sim 70^\circ$,故原始试样表面属于亲水表面。制备三块 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的样品,分别用于表面粗糙度、表面形貌和化学组成以及接触角的测量。

2.2 实验结果

改变飞秒单脉冲激光能量,铝基样品由原始亲水表面(表面接触角平均值为 70°) 逐渐转变为接触角平均值为 163° 的疏水表面。当单脉冲能量达到 $1.3 \mu\text{J}$ 后,继续升高能量均能得到超疏水表面。因此,经激光加工后,样品表面表现出疏水性,接触角增大;随着单脉冲能量的增大,样品表面疏水性能增强,可以达到超疏水,该变化过程如图 3 所示。

采用飞秒激光加工样品,激光能量在样品表面的作用方式主要有气化蒸发与烧蚀破坏两种。不同能量的飞秒激光对铝基表面粗糙度 R_z 的影响如图 4 所示,在低能量脉冲下, R_z 的变化较为细微,基本与原始表面的相同,该阶段激光能量较小,未破坏原始表面,但飞秒高斯激光光束能量集中,样品表层产生气化,粗糙度呈现先增大后减小的变化趋势。当单脉冲能量为 $1.0 \sim 1.1 \mu\text{J}$ 时,样品表面粗糙度增加,表面浸润性仍停留在疏水状态;当单脉冲能量为 $1.1 \sim 1.2 \mu\text{J}$ 时,表面粗糙度减小,单脉冲能量接近材料性能变化的临界值,

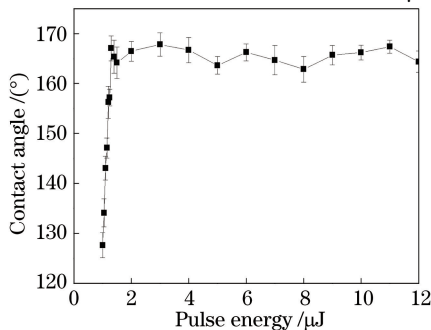


图3 样品表面接触角随单脉冲能量的变化

Fig. 3 Contact angle of sample surface versus single pulse energy

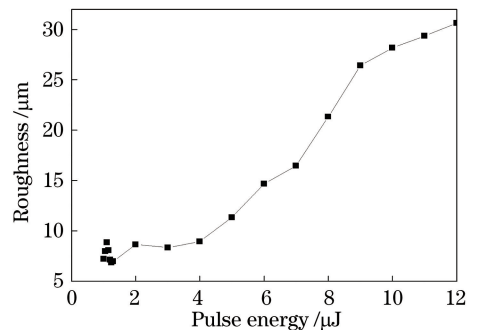


图4 样品表面粗糙度随单脉冲能量的变化

Fig. 4 Roughness of sample surface versus single pulse energy

接触角逐渐增大,材料表面向超疏水表面发展,此时粗糙度接近初始状态但表面浸润性已发生改变。当单脉冲能量增大时,与低能量状态相比,表面形貌发生较大变化,粗糙度与原始表面相比显著增大,如图4所示。

为了进一步探究试样由亲水表面到超疏水表面的结构变化,采用SEM对样品的转变过程进行观察,如图5,6所示。由图5可知,在较低单脉冲能量加工条件下,样品表面变化不大,粗糙度数值变化较小。激光能量达到 $5\ \mu\text{J}$ 后,可以观察到样品表面形成了相对规则的微纳结构,如图6所示。此时的表面均获得了超疏水性能,且性质更为稳定,这与微纳结构的形成有关。此时,激光能量密度很高,加工区域温度上升很快,样品气化压力相对增长缓慢,转化平衡被打破,样品表面被烧蚀破坏,逐渐展现出新的微纳周期性结构。同时,在高单脉冲能量加工条件下,样品表面产生周期性结构,形成规则的条纹,这些条纹伴随着乳突状结构在表面密集分布。激光加工去除了样品表面原有物质,形成了新的表面结构,如图6所示。

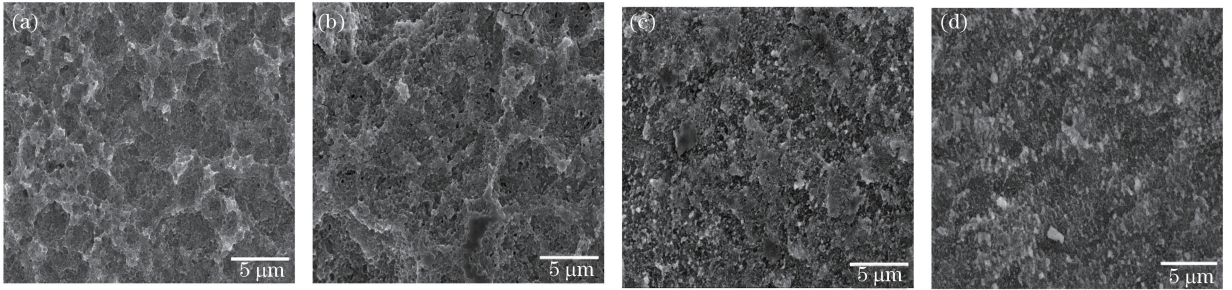


图5 低单脉冲能量下样品的SEM图。(a) $1.0\ \mu\text{J}$; (b) $1.1\ \mu\text{J}$; (c) $1.2\ \mu\text{J}$; (d) $1.3\ \mu\text{J}$

Fig. 5 SEM images of samples processed under low single pulse energies. (a) $1.0\ \mu\text{J}$; (b) $1.1\ \mu\text{J}$; (c) $1.2\ \mu\text{J}$; (d) $1.3\ \mu\text{J}$

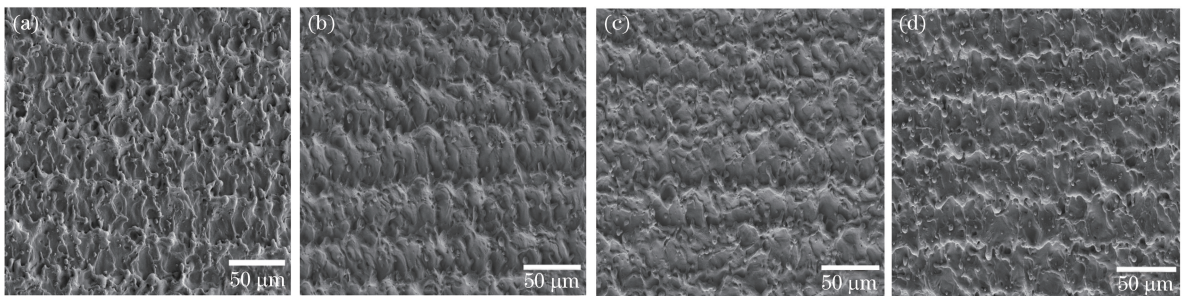


图6 高单脉冲能量下样品的SEM图。(a) $5.0\ \mu\text{J}$; (b) $6\ \mu\text{J}$; (c) $7\ \mu\text{J}$; (d) $8\ \mu\text{J}$

Fig. 6 SEM images of sample processed under high single pulse energies. (a) $5.0\ \mu\text{J}$; (b) $6\ \mu\text{J}$; (c) $7\ \mu\text{J}$; (d) $8\ \mu\text{J}$

为了进一步研究样品表面浸润性改变的原因,对实验样品进行EDS能谱分析,测试到的样品主要元素为C、O、Al。在低单脉冲能量条件下,其表面元素的质量分数变化明显,如图7所示。

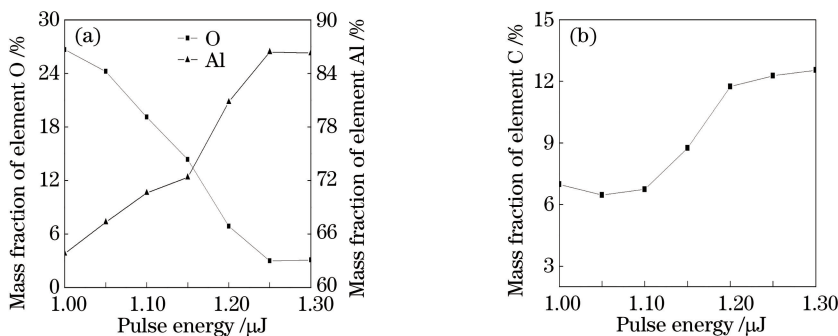


图7 低单脉冲能量激光加工后样品表面的(a) O、Al和(b) C元素质量分数

Fig. 7 Mass fractions of (a) O, Al and (b) C elements of sample surface processed under single low pulse energy

同时,对高能量脉冲处理条件下的样品表面进行EDS测试。激光脉冲破坏了原有表面,重构的表面主要由O和Al构成,并且在 $5\sim 12\ \mu\text{J}$ 能量范围内,样品表面元素组成与比例基本稳定,O质量分数约为41%,Al质量分数约55%,如图8所示。

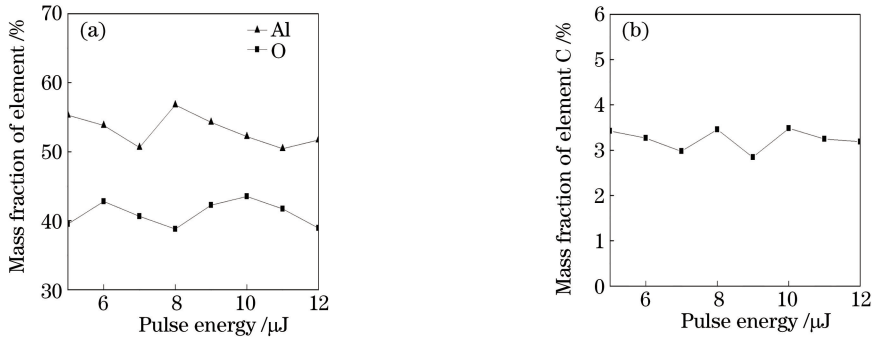


图 8 高单脉冲能量激光加工后样品表面的(a) O、Al 和(b) C 元素质量分数

Fig. 8 Mass fractions of (a) O, Al and (b) C elements of sample surface processed under high single pulse energy

3 分析与讨论

3.1 化学成分对浸润性的影响

通过观察表面形貌可知,样品铝基表面存在多层次复合结构。飞秒激光冷加工的特性与低能量脉冲的条件使得这些单元复合结构得以保留,该复合结构与较高能量脉冲激光加工形成的周期微纳结构不同。当单脉冲能量为 $1.0\sim 1.3\ \mu\text{J}$ 时,与原始表面相比,被加工表面整体结构没有发生太大变化,但表面逐步向超疏水方向发展。这种微小改变没有使整体表面粗糙度发生太大变化,基本与原始表面的相似,但在 SEM 图中可观察到,形成的超疏水表面结构中白色颗粒物明显增多,这是激光能量使表面物质气化蒸发的结果。

较低的单脉冲能量保持了样品原来的结构,但激光加工使得下层纯 Al 蒸发附着到表面铝氧化物上,因此 Al 质量分数增大,O 质量分数减小。同时与激光加工后尚未立即改变浸润性的样品比较,经过时效处理后超疏水状态下的样品 C 质量分数也有所增大,并且随着能量的增加,疏水表面的 C 质量分数增大。低脉冲能量激光的作用增加了样品表面对含 C 非极性物质的吸附作用,在时效处理后,非极性物质的吸附使得表面浸润性发生了变化。这也使得低能量激光加工的样品需要更长时间的时效处理才能达到疏水或者超疏水状态。

3.2 微纳结构对浸润性的影响

固体表面与液滴的接触通常有完全接触与复合接触两种情况,因此对应构建出两种浸润模式,即 Wenzel 模型和 Cassie 模型^[16],其中 θ 为液滴与表面的接触角,如图 9 所示。图 10 所示为高单脉冲能量加工条件下样品不同放大倍率的 SEM 图,可以看到,样品表面存在与自然界荷叶表面微结构相似的细微结构,此时水滴与该表面接触角大于 150° ,形成了超疏水结构。可以推测该微纳复合结构使样品表面接触符合 Cassie 模型。

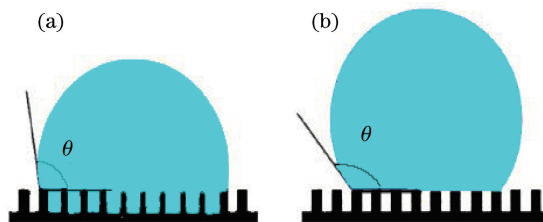


图 9 (a) Wenzel 和(b) Cassie 模型示意图

Fig. 9 Diagrams of (a) Wenzel and (b) Cassie models

通过 SEM 观察发现,高单脉冲能量加工在样品表面形成了凹凸不平的周期性结构,如图 10(b)、(c) 所示。激光的冲击与热能使表面复合结构延展毛化,表面微结构更加粗糙。微细粗糙结构覆盖于宏观粗糙结构上构成二级粗糙结构^[17-18],该双重粗糙结构使水滴在样品表面形成 Cassie 模型式接触。在该接触模型下,液滴将气体封在微纳结构凹面内,起到限制气体泄出的作用。

Cassie 模型描述表面粗糙结构对浸润性能影响的一般方程为

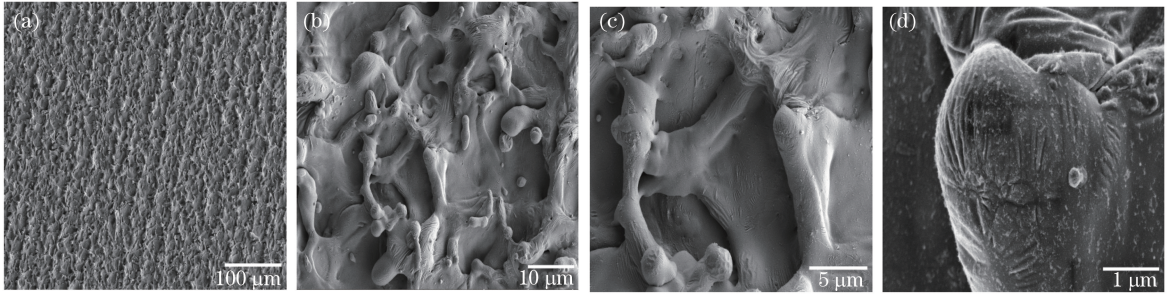


图 10 高单脉冲能量激光加工样品表面微纳结构 SEM 图。(a)周期性条纹;(b)微纳复合结构;(c)能量冲击凹槽;(d)乳突结构
Fig. 10 SEM images of sample surface micro-nano structure processed under high single pulse energy.

(a) Periodic stripe; (b) micro-nano composite structure; (c) energy impact groove; (d) mastoid structure

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_0 + f_2, \quad (4)$$

式中 θ_0 与 θ_c 分别为平整光滑表面与 Cassie 模型的接触角, f_1 为固液接触界面的实际接触系数, 液滴接触区域微孔所占区域面积比例 $f_2 = 1 - f_1$ 。Cassie 模型强调的是存在于固体表面粗糙结构凹陷部分的空气, 它们与固体表面共同支撑液滴。在该气/固/液界面体系中, 固体表面只是部分与液滴接触, 空气相当于填充于样品凹凸结构中的一种“材料”, 使得液滴接触状态从单一的固液接触转变为气/液/固复合接触, 最终使得实验材料表面浸润性能转变为超疏水。

4 结 论

使用飞秒激光在不同能量条件下加工样品, 研究其表面浸润性能转变机理, 对样品形貌进行了测试与分析。结合飞秒激光加工表面的特点, 在现有浸润性理论框架下, 对实际存在的超疏水表面结构差异进行了研究分析, 得到如下结论。

1) 在较低能量飞秒激光加工条件下, 单脉冲能量由 $1.0 \mu\text{J}$ 变化至 $1.3 \mu\text{J}$, 粗糙度在 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 范围内变化, 呈现先增大后减小的趋势, 整体变化较小; 接触角则从 120° 变为 163° ; 同时, Al 质量分数增大, O 质量分数减小, C 质量分数呈小幅增大趋势。Al、O 化合物对非极性含 C 物质吸附性增强, 表面从疏水转变为超疏水。

2) 在较高能量飞秒激光加工条件下, 当单脉冲能量为 $5 \sim 12 \mu\text{J}$ 时, 接触角均在 150° 以上; Al、O、C 质量分数基本保持不变, 化学成分稳定, 粗糙度从 $10 \mu\text{m}$ 增大至 $31 \mu\text{m}$, 形成了微纳双重粗糙结构, 样品表面符合 Cassie 接触角模型, 为气/液/固复合接触超疏水表面。

3) 随着单脉冲能量的增大, 样品表面由亲水向疏水转化。飞秒激光短脉宽、高峰值能量的加工特性使其在较小的能量变化范围内即可达到改变材料表面性能的效果。

参 考 文 献

- [1] Tian Y, Jiang L. Design of bioinspired, smart, multiscale interfacial materials with superwettability[J]. MRS Bulletin, 2015, 40(2): 155-165.
 - [2] Mishchenko L, Hatton B, Bahadur V, et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets[J]. Acs Nano, 2015, 4(12): 7699-7707.
 - [3] Wang Y, Zhang D, Lu Z. Hydrophobic Mg-Al layered double hydroxide film on aluminum: Fabrication and microbiologically influenced corrosion resistance properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 474: 44-51.
 - [4] Lee H B, Yeo I W, Lee K-K. Fluid flow through rough-walled rock fractures with hydrophobic surfaces [J]. Geosciences Journal, 2014, 18(4): 375-380.
 - [5] Pan Guang, Huang Qiaogao, Hu Haibao, et al. Study on wettability of superhydrophobic surface and its application [J]. Materials Review, 2009, 23(21): 64-67.
- 潘光, 黄桥高, 胡海豹, 等. 超疏水表面的润湿性及其应用研究[J]. 材料导报, 2009, 23(21): 64-67.

- [6] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 117(47): 24907-24912.
- [7] Choo S, Choi H-J, Lee H. Replication of rose-petal surface structure using UV-nanoimprint lithography[J]. *Materials Letters*, 2014, 121: 170-173.
- [8] Ding Yunfei, Wu Bin, Wu Huijun. Preparation of super-hydrophobic surface with cylindrical microstructure and the research of the surface frost characteristics[J]. *Surface Technology*, 2015(1): 106-111.
丁云飞, 伍彬, 吴会军. 柱状微结构超疏水表面制备及其结霜性能研究[J]. *表面技术*, 2015(1): 106-111.
- [9] Li Heng, Cui Shaowei, Hu Xinsong, *et al.* The preparation of superhydrophobic surface by organic silicon/silica sol [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(1): 38-39.
李恒, 崔少伟, 胡新嵩, 等. 有机硅/二氧化硅溶胶制备超疏水表面[J]. *广东化工*, 2016, 43(1): 38-39.
- [10] Yang Jianjun. Femtosecond laser "cold" micro-machining and its advanced applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, 41(4): 39-47.
杨建军. 飞秒激光超精细"冷"加工技术及其应用(续)[J]. *激光与光电子学进展*, 2004, 41(4): 39-47.
- [11] Long Jianguo, Wu Yingchao, Gong Dingwei, *et al.* Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(7): 0706002.
龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0706002.
- [12] Pan Huaihai, Wang Zhuo, Fan Wenzhong, *et al.* Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(8): 0802002.
泮怀海, 王卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构[J]. *中国激光*, 2016, 43(8): 0802002.
- [13] 刘畅, 吴厚安. 激光烧蚀制备超疏水 PDMS 表面[J]. *科技创新导报*, 2015, 12(31): 115-116.
- [14] Huang Zongming, Zhou Ming, Li Chen, *et al.* Femtosecond laser on the surface of PTFE[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(12): 2163-2165.
黄宗明, 周明, 李琛, 等. 飞秒激光对聚四氟乙烯表面的影响[J]. *功能材料*, 2010, 41(12): 2163-2165.
- [15] Chen Lie, Wang Chengxiang, Wang Xing, *et al.* Damage properties of single pulse of nanosecond laser on damping rubber material[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(8): 081402.
陈列, 王呈祥, 汪幸, 等. 纳秒激光单脉冲对阻尼橡胶材料的损伤特性[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(8): 081402.
- [16] Woo S H, Park J, Min B R. Relationship between permeate flux and surface roughness of membranes with similar water contact angle values[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 146: 187-191.
- [17] Patankar N A. Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars[J]. *Langmuir*, 2004, 20(19): 8209-8213.
- [18] Kietzig A-M, Mirvakili M N, Kamal S, *et al.* Laser-patterned super-hydrophobic pure metallic substrates: Cassie to wenzel wetting transitions[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, 25(20): 2789-2809.