

纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构

杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 汪 幸, 陈 列, 郑 重, 娄德元, 陶 青, 翟中生, Peter Bennett*, 刘 顿

湖北工业大学机械工程学院, 湖北 武汉 430068

摘要 提出了一种利用纳秒光纤激光快速制备超疏水铝板表面的方法,对样品表面的接触角和粗糙度进行了测量。烘烤处理激光加工后的样品,得到了一系列具有不同润湿性能的铝板表面,增加激光能量密度可得到超疏水表面。研究表明,增加激光能量密度除了能提高铝板表面的粗糙度,还会形成明显的微纳二级结构;空气占铝板超疏水复合接触面总面积的90%以上;纳秒激光诱导铝板超疏水表面是微纳结构和化学成分共同作用的结果。

关键词 激光技术;超疏水表面;纳秒激光;微纳结构

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.091406

Super-Hydrophobic Micro-Nano Structures on Aluminum Surface Induced by Nanosecond Laser

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

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

Abstract One method to fabricate super-hydrophobic aluminum surfaces by using nanosecond fiber lasers is proposed. After the laser-processed samples are baked, a series of aluminum surfaces with different wetting properties are obtained. A super-hydrophobic surface can be obtained by increasing the laser fluence. The study results show that, with the increase of laser fluence, not only the aluminum surface roughness increases, but also a clear micro-nano two-level structure is formatted. The area ratio between air and the total area of the super-hydrophobic aluminum composite contact surface is 90%. The super-hydrophobic surface induced by nanosecond laser is attributed to the coaction of micro-nano structures and chemical compositions.

Key words laser technique; super-hydrophobic surface; nanosecond laser; micro-nano structure

OCIS codes 140.3510; 160.3900; 240.6700

1 引 言

铝及其合金具有强度高、密度小、性能稳定、价格低廉且易于加工等优异性能,被广泛应用于航空、交通、机械和建筑工程等领域中^[1-3]。铝在干燥的空气中会形成致密的氧化膜,其耐腐蚀性得到增强^[4],然而氧化膜在海水或含氯溶液中容易被破坏,进而导致铝的使用寿命缩短。研究表明,铝及其合金的超疏水表面可有效解决此类问题^[5]。

超疏水表面一般具有一定的粗糙度和较低的表面自由能。各类金属及其合金自身较高的表面自由能使得其在自然条件下很难获得超疏水金属表面。目前已报道的主要金属超疏水制备工艺有化学刻蚀法^[6]、阳极氧化法^[7-8]、分子自组装涂层法^[9]以及激光刻蚀法^[10-13]等。在上述方法中,利用激光加工技术在材料表面产生微纳结构是表面工程领域近几年的研究热点之一。

收稿日期: 2017-03-16; **收到修改稿日期:** 2017-04-26

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(Q20151404, T201405, D20161406)、湖北工业大学科研启动金项目(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

在已报道的利用激光加工技术制备超疏水金属表面的研究中,大多数的制备工艺都依赖于成本昂贵、使用环境苛刻的超快(飞秒/皮秒)激光^[11-15]。超快激光较低的脉冲能量使其在表面加工过程中的加工效率较低。在实际工业应用中,为获取大面积超疏水铝表面,成本低、加工速度快且对环境条件要求较低的纳秒光纤激光器有更为显著的优势。因此,本文运用纳秒光纤激光器对铝板表面润湿性的变化机制进行了研究,分析了表面粗糙度及微观组织结构对铝板表面润湿性的影响规律,以期获得较好的超疏水表面结构。

2 实 验

2.1 实验条件

实验采用厚度为 0.3 mm 的铝板(质量分数为 99.99%),将铝板裁剪为 40 mm×60 mm 的样品,依次用丙酮和去离子水分别对样品进行超声清洗 10 min 并用吹风机吹干。采用的激光光源为纳秒光纤激光器(74 W, SPI 公司, 英国),平行光在通过两轴振镜系统和一个场镜(FT160, Still Optics 公司, 德国)聚焦后的光斑直径 ϕ 为 50 μm , 激光波长为 1064 nm, 脉宽为 240 ns。

场镜将脉冲光束垂直聚焦到固定在三维移动平台上的铝板表面进行扫描加工,扫描方式如图 1 所示。由于光束强度呈高斯分布,为了均匀加工材料表面,通常需要选用一定的激光光斑重叠率。为了使激光光束移动方向和进给方向的加工状况相同,需要保证这两个方向上的光斑重叠率相等。在激光光斑直径一定的情况下,光斑重叠率 δ 与扫描速度 v 以及激光重复频率 f 满足

$$\delta = 1 - \frac{v}{f\phi} \quad (1)$$

实验中采用的光斑重叠率保持为 69% 不变,为保证光斑在进给方向有相同的重叠率,设定相邻扫描线的间隔为 14.75 μm 。加工过程中激光重复频率为 70~900 kHz,由(1)式计算得到扫描速度的变化范围为 1034~1998 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。激光能量密度 F 的定义式为

$$F = \frac{4P}{\pi\phi^2 f} \quad (2)$$

式中 P 为激光器的实际输出功率。通过调节激光重复频率来改变激光能量密度,得到一系列大小为 10 mm×10 mm 的激光加工表面。实验中激光能量密度的变化范围为 20~45 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$,且在每一次激光扫描过程中,激光能量密度保持不变。

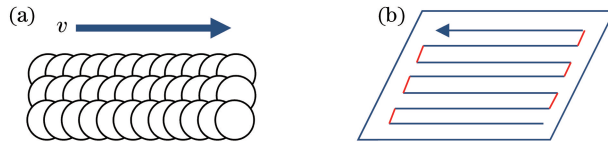


图 1 激光扫描方式示意图。(a)光斑搭接;(b)双向填充式扫描

Fig. 1 Schematic of laser scanning methods. (a) Spot overlap; (b) bidirectional filling scanning

将一系列经纳秒激光扫描处理后的铝板表面置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥烤箱中烘烤 12 h 后取出。为研究铝板表面的润湿性变化规律,采用接触角测量仪(DropMeter A-300 型,宁波海曙迈时检测科技有限公司,中国)在室温下测量样品的接触角和滚动角,在接触角测量过程中采用坐滴法且水滴体积为 5 μL 。运用表面轮廓仪(Contour GK-K0 型, Bruker 公司, 德国)测量样品的表面粗糙度,采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390LV 型, 日本电子公司, 日本)观察样品的微观结构,同时通过能量色散 X 射线光谱仪(EDX, INCA PentaFET-x3 型, 牛津仪器公司, 英国)分析样品表面的化学成分变化情况。

2.2 实验结果

未经激光处理的样品基板接触角为 77.6 $^{\circ}$,表现为亲水特性。激光扫描处理后亲水表面变得更加亲水,甚至达到超亲水状态。室温下测量不同激光能量密度加工后的铝板表面接触角,结果如图 2 所示。可以看出,当激光能量密度为 20 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,铝板表面与水滴的接触角为 82.2 $^{\circ}$,比样品基板的接触角大,但铝板表面仍表现为亲水特性。随着激光能量密度的进一步增加,接触角开始急剧变大。当激光能量密度从 20 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 上升到 25 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,接触角从 82.2 $^{\circ}$ 上升到 160.2 $^{\circ}$ 。当激光能量密度在 25~45 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间变化时,接触角

均大于 150° ，但变化幅度较小，铝板表面具有超疏水特性。当能量密度为 $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，接触角达到最高，即 166.1° 。

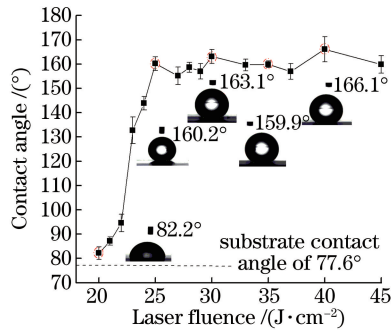


图 2 不同激光能量密度下制备的铝板表面与水滴接触角

Fig. 2 Contact angles between droplets and fabricated aluminum surfaces under different laser fluences

3 分析与讨论

依据 Cassie 模型^[16]可知，材料表面粗糙度和表面自由能是决定材料表面润湿性的重要因素，通常可通过提高材料表面粗糙度和降低表面自由能来制备超疏水表面。光学轮廓仪测量的样品表面粗糙度如图 3 所示。样品基板的粗糙度为 $0.43 \mu\text{m}$ ，相对较为光滑。当能量密度低于 $20 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，样品表面粗糙度的增加幅度较小；但当激光能量密度大于 $20 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，样品表面粗糙度开始急剧上升，之后上升幅度较为平缓；当能量密度为 $25, 30, 35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，粗糙度分别达到了 $3.99, 4.92, 4.94 \mu\text{m}$ 。随着激光能量密度的进一步提升，样品表面粗糙度继续呈增长趋势，但表面存在明显的烧蚀和轻微变形。当能量密度为 $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，表面粗糙度达到 $7.13 \mu\text{m}$ 。激光扫描后的样品表面粗糙度与基板粗糙度相比有大幅度的提升，同时其变化趋势与样品表面接触角的变化趋势相同。

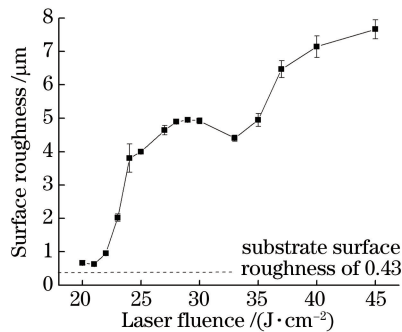


图 3 不同能量密度下的样品表面粗糙度

Fig. 3 Surface roughnesses of samples under different laser fluences

为进一步研究激光加工后的铝板表面粗糙结构，使用 SEM 对其表面微观结构进行表征，结果如图 4 所示。图 4(a)所示为样品基板表面的 SEM 图，可以看出，表面不存在明显的凹坑和凸起，相对较为光滑。图 4(b)~(f)所示为激光能量密度分别为 $20, 25, 30, 35, 40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时铝板表面的 SEM 图。从图 4(b)中可以看到，样品表面存在轻微的凹坑和凸起，这是由于此时的激光能量密度虽高于材料的损伤阈值，但不足以使样品发生熔化，这也是样品表面具有较低粗糙度的原因。如图 4(c)~(f)所示，随着激光能量密度的增大，激光加工时材料表面会发生熔化和冷凝，沿光束的移动方向和进给方向有着相同的搭接率，这使得激光扫描后在样品表面形成了较为规则的微米级结构。从右侧较高放大倍数下的图片中可以看出，样品表面的微米级结构具有一定的层次性，同时在这些微米级结构中还有一些金属熔化后重新冷凝和激光诱导引起的纳米级凸起，当激光能量继续增大到 $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，凸起状结构增多并铺满整个平面。由于激光扫描时光斑重叠率的存在，在相邻光斑的扫描区域中，由上一个光斑辐照引起的凸起在遇到下一个光斑辐照时，将被再次熔

化和冷凝,从而在样品表面形成了层次状微纳结构。因此,激光能量密度对表面润湿性的影响主要归因于能量密度的提升,同时生成的微纳二级结构是主要影响因素。

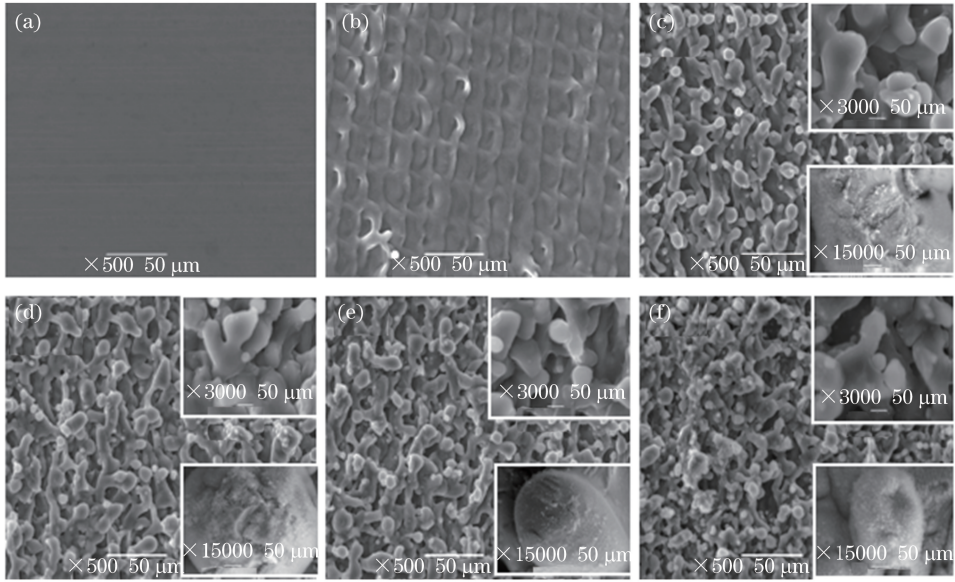


图4 不同能量密度下的样品表面形貌 SEM 图。(a)基板;(b) $20 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$;(c) $25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$;
(d) $30 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$;(e) $35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$;(f) $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 4 SEM images of sample surface morphologies under different laser fluences.

(a) Substrate; (b) $20 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $30 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) $35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$; (f) $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Cassie 模型认为,当固体表面的粗糙度达到一定程度时,空气就容易被润湿的液体截留在固体表面的凹坑部分。将此时的粗糙固体表面设想为一个复合表面,液滴在粗糙表面的接触为复合接触。水滴与铝板超疏水表面接触,实际上是与固体和气体共同组成的复合表面接触,实际测量得到的接触角 θ_c 与光滑表面的本征接触角 θ_0 满足

$$\cos \theta_c = f_s \cos \theta_0 + f_g - 1, \quad (3)$$

式中 f_s 为固体占复合接触面的面积百分比。符合该模型的超疏水表面通常具有较小的滚动角。由(3)式可得

$$f_s = \frac{1 + \cos \theta_c}{1 + \cos \theta_0}. \quad (4)$$

取水滴与样品基板的接触角为铝板表面的本征接触角 θ_0 ,即 $\theta_0 = 77.6^\circ$ 。将烘烤后得到的超疏水样品表面接触角的测量平均值 θ_c 代入(4)式可得 f_s 的结果,如图5所示。当激光能量密度为 $40 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, f_s 最小值为 2.4%。在所得到的超疏水样品中, f_s 均在 10% 以下,表明空气占铝板超疏水复合接触面总面积的 90% 以上。经测量得到激光能量密度为 $35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,超疏水表面的滚动角为 7.2° ,其他激光能量密度下得到的超疏水表面滚动角也均小于 10° 。较低的滚动角使超疏水表面具有良好的防水性和实际应用价值^[17]。

已有文献^[18]报道,激光加工后的金属样品置于空气中,其表面润湿性会发生急剧变化,甚至在一段时间后实现超疏水。激光加工后的样品在烘烤前后表面形貌没有发生变化,因此在 12 h 后呈现的超疏水现象归因于表面化学成分的改变。这一转变的机理是金属表面经激光辐照后,氧化的表面吸附了各类有机物,从而使得表面自由能大大降低,同时在表面微纳结构的综合作用下,金属表面润湿性发生急剧变化^[19]。

使用 EDX 对制备的超疏水表面进行表面元素成分分析,结果如图6所示。在加工前的基板样品中未发现碳元素,而在烘烤后的样品中均发现了一定含量的碳元素。同时,当激光能量密度较小时,碳元素的含量相对较小,随着激光能量密度的上升,碳元素含量增大。这一发现与 Long 等^[20]的研究结果类似。放置于空气中的亲水表面首先会吸附一层水分子,水分子层会阻碍表面对非极性有机物的进一步吸附,同时还会加速极性有机物的吸附,金属氧化物表面的有机物吸附情况与表面羟基含量有关^[21]。在烘烤处

理后的表面中均发现了一定含量的碳元素,说明纳秒激光诱导铝板超疏水表面是表面微纳结构和化学成分共同作用的结果。

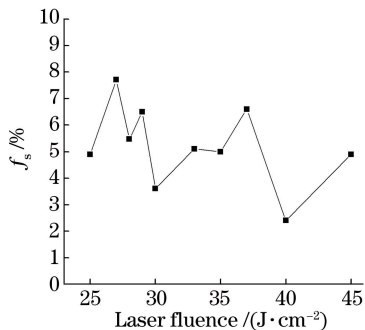


图5 不同激光能量密度下的 f_s

Fig. 5 f_s under different laser fluences

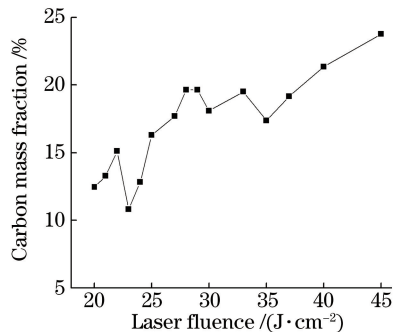


图6 不同激光能量密度下的碳元素质量分数

Fig. 6 Carbon mass fraction under different laser fluences

4 结 论

利用纳秒光纤激光扫描加工铝板表面,再将其放入干燥箱烘烤处理后,可在较短时间内得到粘附性较低的超疏水铝表面。由实验结果得到以下结论:

- 1) 激光能量密度对制备样品的润湿性有重要影响,提高激光能量密度可相应增强疏水特性;
- 2) 随着激光能量密度的增加,激光加工后的铝板表面粗糙度在急剧上升后达到平稳状态,当激光能量密度大于 $25 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,铝板表面存在明显的层次状微纳结构;
- 3) 空气占超疏水铝板复合接触面总面积的 90% 以上;
- 4) 铝板表面润湿性的改变是材料表面形貌和化学成分共同作用的结果。

参 考 文 献

- [1] Yin Y S, Tao L, Chen S G, *et al.* Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2978-2984.
- [2] Liu M, Schmutz P, Zanna S, *et al.* Electrochemical reactivity, surface composition and corrosion mechanisms of the complex metallic alloy Al_3Mg_2 [J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 562-578.
- [3] Sherif E S M, Ammar H R, Khalil K A. Effects of copper and titanium on the corrosion behavior of newly fabricated nanocrystalline aluminum in natural seawater[J]. Applied Surface Science, 2014, 301: 142-148.
- [4] Dreizin E L, Allen D J, Glumac N G. Depression of melting point for protective aluminum oxide films[J]. Chemical Physics Letters, 2015, 618: 63-65.
- [5] Li X W, Zhang Q X, Guo Z, *et al.* Low-cost and large-scale fabrication of superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance[J]. RSC Advances, 2015, 5(38): 29639-29646.
- [6] Yin B, Fang L, Hu J, *et al.* A facile method for fabrication of superhydrophobic coating on aluminum alloy[J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(4): 439-444.
- [7] Wang H, Dai D, Wu X D. Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(17): 5599-5601.
- [8] Li J, Du F, Liu X L, *et al.* Superhydrophobicity of bionic alumina surfaces fabricated by hard anodizing[J]. Journal of Bionic Engineering, 2011, 8(4): 369-374.
- [9] Ren S L, Yang S R, Zhao Y P, *et al.* Preparation and characterization of an ultrahydrophobic surface based on a stearic acid self-assembled monolayer over polyethyleneimine thin films[J]. Surface Science, 2003, 546(2/3): 64-74.
- [10] Vorobyev A Y, Guo C L. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(3): 033103.
- [11] Long Jiangyou, Fan Peixun, Gong Dingwei, *et al.* Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(8): 0800001.

- 龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0800001.
- [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] Long Jiangyou, 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.
- [14] Liu Dun, Wu Yigang, Hu Yongtao, *et al.* Fabrication of super-hydrophobic aluminum surface by picosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(10): 101408.
刘顿, 伍义刚, 胡勇涛, 等. 皮秒激光制备铝基超疏水表面[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(10): 101408.
- [15] Lin Cheng, Zhong Minlin, Fan Peixun, *et al.* Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0903007.
林澄, 钟敏霖, 范培迅, 等. 皮秒激光制备大面积荷叶结构及其硅橡胶超疏水性压印研究[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0903007.
- [16] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- [17] Zhang F L, Zhao L L, Chen H Y, *et al.* Corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films on aluminum[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(13): 2466-2469.
- [18] 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.
- [19] Li X H, Yuan C H, Yang H D, *et al.* Morphology and composition on Al surface irradiated by femtosecond laser pulses[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(13): 4344-4349.
- [20] 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.
- [21] Yong J L, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser induced hierarchical ZnO superhydrophobic surfaces with switchable wettability[J]. Chemical Communications, 2015, 51(48): 9813-9816.