

纳秒激光诱导氧化钛片及涂层的润湿性研究

刘晨华^{1,2}, 祝锡晶^{1,2}, 黎相孟^{1,2*}, 赵玉田^{1,2}

¹中北大学山西省先进制造技术重点实验室, 山西 太原 030051;

²中北大学机械工程学院, 山西 太原 030051

摘要 采用纳秒激光在纯钛片表面制备微结构,并辅助化学处理的方法,获得了类似“荷叶效应”且润湿稳定的超疏水表面。通过调整激光加工工艺参数,获得了具有不同润湿性的微纳米结构;在此基础上,采用全氟癸基三甲氧基硅烷和乙醇溶液的混合溶液在微结构表面制备涂层。采用扫描电子显微镜和能谱分析后可知钛板在激光作用下产生了多尺度的氧化钛多孔微结构;通过接触角测量表征进一步分析了钛片表面的亲水性与微纳米结构表面变化规律的关系,以及涂层对表面润湿性的影响,为生物医学药物输送方面的研究提供了参考。

关键词 材料; 纯钛; 微结构; 化学处理; 超疏水

中图分类号 TB31

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.011408

Wettability of Nanosecond Laser-Induced Titanium Oxide Alloys and Coatings

Liu Chenhua^{1,2}, Zhu Xijing^{1,2}, Li Xiangmeng^{1,2*}, Zhao Yutian^{1,2}

¹ Shanxi Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China;

² School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China

Abstract The superhydrophobic surface of titanium alloys with stable wettability is obtained by fabricating a microtexture on a titanium (Ti) alloy surface with a nanosecond laser and assisted with chemical treatment, and it exhibits properties similar to the “lotus effect”. Adjusting the laser processing parameters enables the production of micro/nanostructures with different surface wettabilities. On this basis, the titanium alloy surface is coated with a mixture of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltrimethoxysilane and ethanol solution. Scanning electron microscopy and energy spectrum analysis show that laser irradiation can induce the formation of multiscale porous Ti oxide microstructures in Ti alloys. The relationship between hydrophilicity of the Ti metal surface and micro/nanostructure surface change as well as the coating effect on the surface wettability are further investigated by evaluating the contact angle. This study can pave the road for applications in biomedical drug delivery.

Key words materials; pure titanium; microtexture; chemical treatment; superhydrophobic

OCIS codes 140.3590; 230.4000; 240.6700

1 引言

润湿性是固体表面的重要性质之一,一般采用接触角(θ)来表征表面润湿性,通常将 $\theta < 90^\circ$ 的表面称为亲水表面, $\theta < 15^\circ$ 的表面称为超亲水表面, $\theta > 90^\circ$ 的表面称为疏水性表面, $\theta > 150^\circ$ 的表面称为

超疏水性表面^[1]。超润湿性表面由于具有自清洗、防腐、防雾化、液体输送^[2-4]等性质而被广泛用于工程中,对日常生活和工业生产等具有非常重要的影响,因此,在金属表面制备超润湿性表面的研究越来越受到关注。

目前,已有很多研究人员利用激光扫描技术在

收稿日期: 2019-07-01; 修回日期: 2019-07-13; 录用日期: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51705479)、山西省应用基础研究项目青年科技研究基金(201701D221128)、中北大学 2018 届研究生科技立项项目(20181513)

* E-mail: 2247587761@qq.com; ** E-mail: xmli123@nuc.edu.cn

金属表面制备了微纳米结构,并对其进行了一定的研究,例如:叶云霞等^[5]使用纳秒激光加工结合热处理的方法,在不锈钢基底表面制备出梯底润湿性表面,实现了液滴的定向流动;杨奇彪等^[6]利用纳秒激光在铝板表面制备了一系列微纳结构表面,发现增大激光能量密度可以得到黏附性较低的超疏水表面;成健等^[7]在真空状态下利用纳秒激光加工铝板,研究了铝板表面的润湿性,并得出真空状态可以提高超疏水铝板的制备效率的结论;Lu等^[8]证明了采用飞秒激光与氢氧化钠、双氧水等化学处理相结合制备的钛基体表面的方法,可显著提高超亲水性表面的稳定性;泮怀海等^[9]提出一种利用线偏振飞秒脉冲激光并结合低表面能物质超声处理制备超疏水表面的方法,并制备出润湿性能稳定的超疏水钛金属表面;Gao等^[10-11]研究了金属基材上的抗反射纳米结构,并研究了该结构的超疏水润湿性;黄建衡等^[12]利用飞秒激光在金刚石表面加工了微结构阵列,分析了工艺参数对微结构形貌和尺寸的影响;Jiao等^[13]等研究了一种新的多尺度微/纳米结构的钛表面,并发现采用飞秒激光垂直交叉扫描技术可以迅速实现水在空气和泡沫中润湿性转换的效果。相比于飞秒激光,纳秒激光具有更经济、更简洁和更高的加工效率等特点,因此采用纳秒激光制备超润湿特性的钛金属表面的方法具有简单、高效、环保、加工成本低等优点,适合于工业应用。

本文采用纳秒激光扫描纯钛片表面,通过调整激光加工工艺参数,获得了不同表面润湿性的微结构,分析了激光加工工艺参数诱导氧化钛金属表面

的规律;在此基础上使用全氟癸基三甲氧基硅烷溶液和乙醇溶液的混合溶液在具有微结构的钛表面制备涂层,获得一系列润湿性表面,通过动态观察水滴在不同样品表面的润湿状态,探究微结构与化学处理结合的方式对钛金属表面润湿性的影响,为进一步优化应用提供实验依据。

2 实验

2.1 实验材料

实验的基体材料选用纯度为99.99%的钛片,其尺寸为5 cm×5 cm×0.5 mm。实验中用到的试剂为无水乙醇、丙酮、全氟癸基三甲氧基硅烷溶液。

2.2 微纳结构及涂层制备

加工前先进行表面预处理,将钛金属用砂纸打磨,打磨后将试样抛光,然后分别用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声清洗。

实验采用的激光光源为Nd:YAG激光器,其波长为1064 nm,脉冲宽度小于100 ns,频率为20~80 kHz,如图1(a)所示。使用正交试验法设计四因素四水平参数组,设定激光扫描区域为圆形,进行加工时,每一组参数对应一个圆形区域,如图1(b)所示。表1为正交试验中制备亲水性钛微结构的工艺参数,其余工艺参数制备的样品均表现为超亲水性。根据超亲水样品表面的润湿速度,选定润湿速度最快的参数,在此基础上,改变激光脉冲功率和线间距(表2)加工钛金属;之后,将制备的样品置于体积比为9:1的全氟癸基三甲氧基硅烷和乙醇的混合溶液中浸泡24 h,取出后在烘烤箱烘干,烘烤时间为2 h。

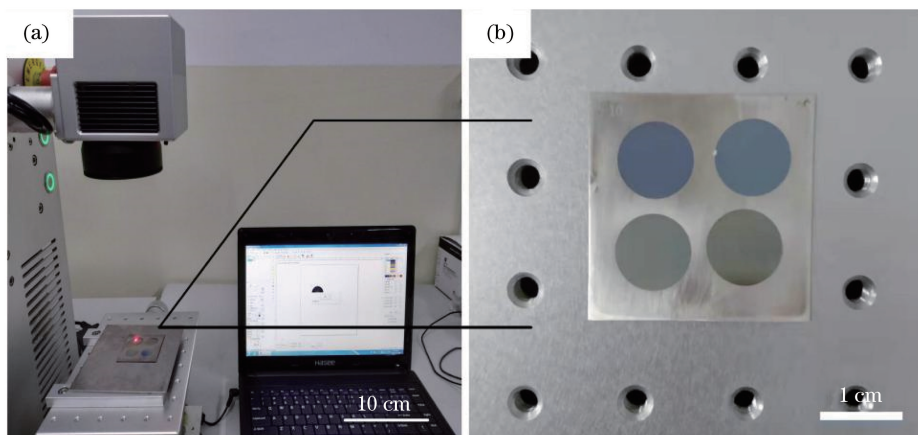


图1 用于加工微结构的实验装置以及加工后的钛样品。
Fig. 1 Experimental setup for fabricating microtexture and processed titanium sample.

(a) Experimental setup; (b) titanium sample

表 1 采用光纤激光制备亲水性钛微结构的工艺参数

Table 1 Processing parameters for fabricating hydrophilic titanium microstructure with fiber laser

Sample No.	Line space /mm	Scanning speed /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Repetition frequency /kHz	Pulse power /W
1	0.01	80	80	16
2	0.03	60	80	4
3	0.05	40	80	12
4	0.07	20	80	8
5	0.20	60	40	16
6	0.40	60	40	16

2.3 形貌表征及测量

使用 SU-5000 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDS) 对激光照射前后钛金属的表面微观形貌进行表征; 使用 CA100D 型接触角测量仪测量样品的接触角, 每个样品选取 5 个测量点, 取测量值的平均值, 水滴的体积统一为 $6 \mu\text{L}$ 。测量后, 将样片放于烘烤机中, 升温至 100°C 后停止加热, 蒸发表面的残留液滴。使用工业 CCD 相机观察液滴铺展过程。

3 结果与分析

3.1 形貌分析

通过改变工艺参数获得具有超润湿性钛微结构的表面。采用扫描电子显微镜进行观察, 发现激光脉冲功率和线间距的改变对样品表面微观形貌的影响是均匀、规律的, 如图 2 所示。随着功率增大, 激光光束能量增加, 钛金属表面出现球状或凸起状结构; 当线间距为 0.03 mm 、激光功率为 12 W 时, 表面

形成了明显的沟槽结构, 如图 2(a) 所示; 当线间距为 0.03 mm 、功率为 16 W 时, 由于相邻线之间热的相互影响, 相邻线之间存在更多的交叉影响, 因而在表面堆积形成了更深的沟槽结构, 如图 2(c) 所示。

图 3 显示了通过光纤激光烧蚀制备的钛微结构的 SEM 图像, 当线间距为 0.07 mm 、激光脉冲功率为 16 W 时, 所获得的表面具有更大的纵横比, 如图 3(a)、(b) 所示, 表面形成了清晰可见的凹槽结构; 当线间距较大或功率较小时, 钛金属表面烧蚀的痕迹非常浅, 如图 3(c)、(d) 所示。这是因为随着激光光束能量降低, 在激光扫描过程中钛金属表面产生的热能量减小, 不能产生溅射烧蚀, 导致表面凹槽结构不明显。在线间距较小或激光功率较大的情况下, 光束点的热能增加, 激发材料表面溅射, 因而在钛金属表面形成了球状或凸起状结构。随着能量密度增大, 材料表面上的能量分布不均匀, 将产生不规则的微结构阵列。因此, 通过适当调整工艺参数, 可以产生更多的球状结构, 获得超润湿性表面。

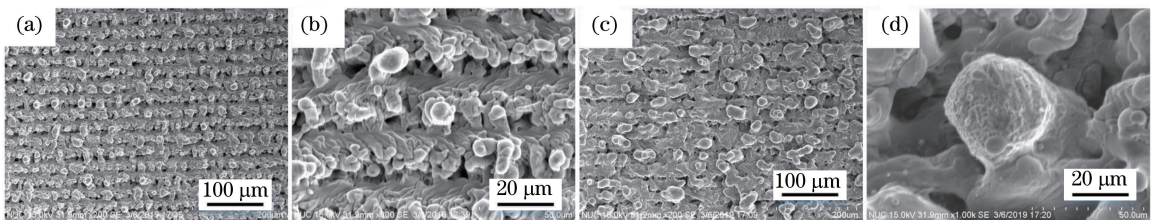


图 2 采用光纤激光烧蚀制备的超润湿钛微结构的 SEM 图像(线间距为 0.03 mm)。

(a)(b) 脉冲功率为 12 W ; (c)(d) 脉冲功率为 16 W

Fig. 2 SEM images of superwetting titanium microstructures fabricated by fiber laser ablation with line spacing of 0.03 mm . (a)(b) Pulse power is 12 W ; (c)(d) pulse power is 16 W

3.2 表面润湿性分析

使用接触角测量仪表征样品表面的润湿性能。采用表 1 列出的工艺参数进行激光加工, 所得微结构的接触角 (CA) 约为 $30^\circ \sim 50^\circ$ 。调整激光脉冲功率和线间距后设定的参数组如表 2 所示, 采用这些

参数进行加工所得的微结构的接触角几乎为 0 。可以用粗糙表面的润湿方程 (Wenzel 方程) 解释这一现象。在该方程中, 定义材料的表面粗糙度是均匀的, 其数学表达式为

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0, \quad (1)$$

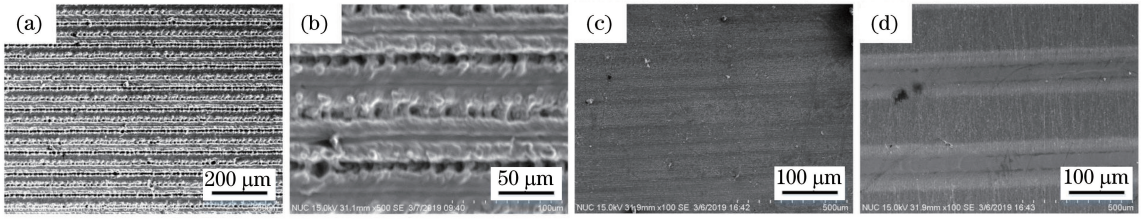


图 3 采用光纤激光烧蚀制备的钛微结构的 SEM 图像(激光功率为 16 W)。(a)线间距为 0.07 mm; (b)线间距为 0.07 mm,局部放大图;(c)线间距为 0.2 mm;(d)线间距为 0.4 mm

Fig. 3 SEM images of titanium microstructures fabricated by fiber laser ablation with pulse power of 16 W. (a) Line spacing is 0.07 mm; (b) partially enlarged image with line spacing of 0.07 mm; (c) line spacing is 0.2 mm; (d) line spacing is 0.4 mm

式中: θ 为实际测得的接触角; θ_0 为该材料对应光滑表面的接触角,可由 Young 方程求得; R_f 为表面粗糙度,定义为固体真实表面积 A_{ture} 与其投影面积 A_{apparent} 之比,即

$$R_f = \frac{A_{\text{ture}}}{A_{\text{apparent}}} \quad (2)$$

显然, $R_f \geq 1$ 。 R_f 越大,表面越粗糙。根据 Wenzel 方程,如果原来平坦的表面为疏水表面,增

大粗糙度后表面的疏水性增强;如果原来平坦的表面为亲水表面,增大粗糙度后表面的亲水性增强^[14]。因为钛金属表面为亲水表面,采用激光加工后,表面粗糙度增大,因此亲水性增强。

对样品润湿速度进行测量后发现,在线间距为 0.03 mm 的条件下,功率越大,微结构表面液滴的润湿速度越快。可以看出,在其他参数一定的条件下,激光脉冲功率越大,超亲水表面的润湿性能越佳。

表 2 采用光纤激光烧蚀制备超亲水钛微结构的工艺参数

Table 2 Processing parameters of fiber laser ablation for fabricating titanium microstructure with superhydrophilicity

Sample No.	Line space /mm	Scanning speed / $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	Repetition frequency /kHz	Pulse power /W
1	0.03	60	40	4
2	0.03	60	40	8
3	0.03	60	40	12
4	0.03	60	40	16
5	0.05	60	40	16
6	0.07	60	40	16

为验证钛板表面润湿性的稳定性,测量了超亲水样品表面润湿性和老化数天后的疏水性能,结果如图 4 所示。水滴在接触微结构表面的瞬间,便在表面扩散,润湿微结构的整个表面,该过程耗时 1~2 s,如图 4(a)所示;图 4(b)显示了通过

光纤激光获得的表面微结构钛板在放置数天后的接触角,经测量接触角约为 150° 。通过图 4(a)和图 4(b)的对比可以看出,经激光加工的钛板表面润湿性不稳定,可能是由微结构表面发生氧化还原反应造成的。

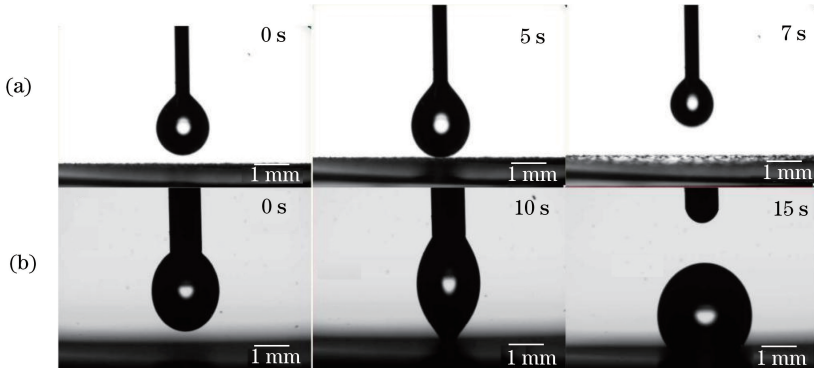


图 4 所制备的钛微结构在老化前的超亲水特性以及老化后的疏水性能。(a)超亲水特性;(b)疏水性能

Fig. 4 Superhydrophilicity before aging and hydrophobicity after aging of fabricated titanium microstructure.

(a) Superhydrophilicity; (b) hydrophobicity

图5给出了未处理样品表面与微结构样品表面三个测试点的能量衍射图谱(EDS谱),表3为未处理表面(flat-spot)以及较低功率(low-spot)和较高功率(high-spot)制备的样品表面元素含量的

对比数据。通过对比可知,在激光烧蚀过程中形成了氧化钛,这会增强表面的亲水特性。另外,采用较高功率制备的样品的亲水性优于较低功率制备的样品。

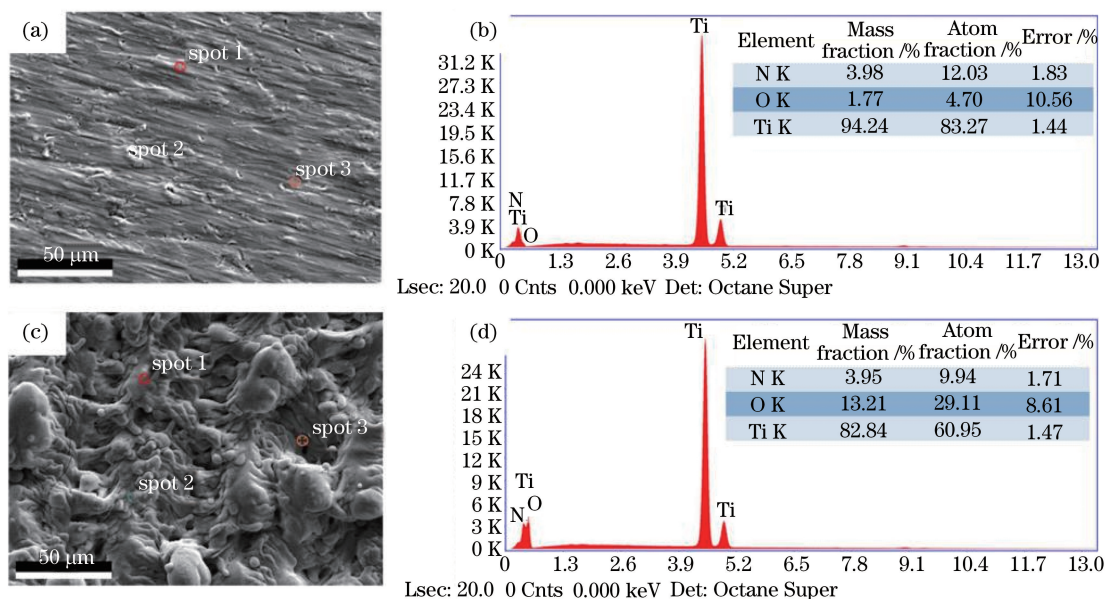


图5 未处理样品和微结构样品表面的能量衍射图谱。(a)未处理样品的SEM图像;

(b)未处理样品上spot 1处的EDS谱;(c)微结构样品的SEM图像;(d)微结构样品上spot 1处的EDS谱

Fig. 5 Energy diffraction spectra (EDS) of untreated and microstructure sample surfaces. (a) SEM image of untreated sample; (b) EDS spectrum at spot 1 of untreated sample; (c) SEM image of microstructure sample; (d) EDS spectrum at spot 1 of microstructure sample

表3 未处理样品和微结构样品表面不同区域的元素含量

Table 3 Element contents in different regions of untreated and microstructure sample surfaces

Sample	Atom fraction / %		
	Ti	O	N
Flat-spot 1	83.27	4.30	12.03
Flat-spot 2	90.05	1.09	8.85
Flat-spot 3	87.39	3.05	9.56
Low-spot 1	64.24	25.93	9.83
Low-spot 2	75.27	16.66	8.08
Low-spot 3	75.68	7.84	16.47
High-spot 1	60.95	29.11	9.94
High-spot 2	73.04	19.33	7.63
High-spot 3	84.86	10.81	4.34

3.3 钛金属表面涂层的润湿性分析

在采用表1、表2工艺参数加工的样品表面制备了涂层,经测量,不同样品涂层的表面润湿性各不相同。在采用表1参数加工的样品表面制备涂层后,接触角为 $89.98^{\circ}\sim 108.53^{\circ}$;在采用表2参数加工的样品表面制备涂层后,接触角为 $140^{\circ}\sim 160^{\circ}$ 。图6给出了不同表面的接触角(S-1等为样品编号)。

从图6可以看出:全氟癸基三甲氧基硅烷涂层对钛金属表面的润湿性具有很大影响,在抛光表面(S-1)制备涂层后,接触角增大为 105.42° (S-3);在微结构表面制备涂层后,表面由超亲水特性(S-2)转变为超疏水性(S-4)。此外,在实验过程中发现,液滴在表面流动的速度不一致。对于在线间距为 0.03 mm 、扫描速度为 60 mm/s 、重复频率为 40 kHz 、激光功率为 12 W 条件下制备的样品,将其倾斜 $2^{\circ}\sim 3^{\circ}$ 后,如图7(a)所示,液滴的流动状态达到了类似“荷叶效应”的效果,液滴滴落在样品表面的瞬间,迅速向下滚落,如图7(b)所示,液滴的最终状态如图7(c)所示。

从实验结果可以看出,在获得的超亲水特性表面制备涂层后,表面由超亲水特性转变为类似“荷叶效应”的超疏水性,并能长期保持稳定。此项工作在人体输送药物和微流体方面具有一定的应用潜力。拟在下一步的工作中,探索对人体无害且可以达到超疏水特性的涂层材料,以及研究如何在钛金属涂层表面通过电润湿实现超亲水性和超疏水性的转换。

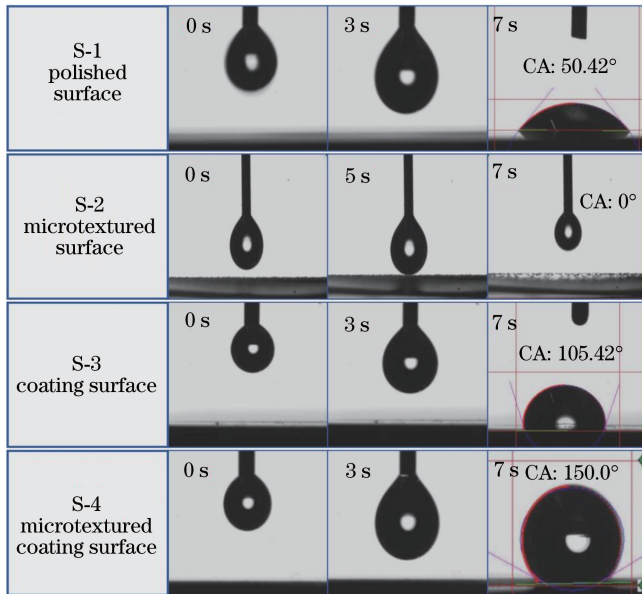


图6 不同表面接触角的对比

Fig. 6 Comparison of different surface contact angles

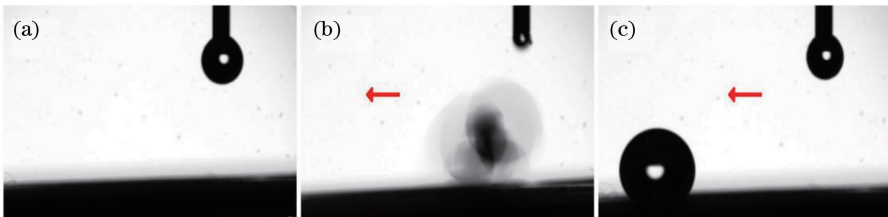


图7 钛金属微织构涂层表面的“荷叶效应”。(a)倾斜样品;(b)液滴向下滚落;(c)液滴的最终状态

Fig. 7 "Lotus effect" on surface of titanium metal microtextured coating. (a) Tilted sample;

(b) drop rolling down; (c) final state of drop

4 结 论

采用不同的激光工艺参数对钛金属进行烧蚀得到的样品的润湿性不稳定性,在其表面制备涂层后,表面的润湿性由亲水特性(超亲水)转变为疏水特性(超疏水),且润湿性能稳定,但不同表面上液滴的流动速度均不一致。在线间距为 0.03 mm、扫描速度为 60 mm/s、重复频率为 40 kHz、激光功率为 12 W 的条件下,在钛金属表面加工微结构,然后在其表面制备涂层,液滴会表现出类似“荷叶效应”的现象。因此,选用特定参数进行激光加工并结合化学处理,可以在钛金属表面快速制备出润湿性能稳定的超疏水表面,此研究作为快速制备钛金属超疏水表面提供了参考。

参 考 文 献

[1] Song D. Wettability and drag reduction of the superhydrophobic surfaces[D]. Xi'an: Northwestern

Polytechnical University, 2016.

宋东. 超疏水表面界面润湿行为与减阻特性研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.

- [2] Mouterde T, Lehoucq G, Xavier S, et al. Antifogging abilities of model nanotextures [J]. Nature Materials, 2017, 16(6): 658-663.
- [3] Lai Y K, Pan F, Xu C, et al. *In situ* surface-modification-induced superhydrophobic patterns with reversible wettability and adhesion [J]. Advanced Materials, 2013, 25(12): 1682-1686.
- [4] He M, Ding Y, Chen J, et al. Spontaneous uphill movement and self-removal of condensates on hierarchical tower-like arrays [J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9456-9462.
- [5] Ye Y X, Liu Y F, Du T T, et al. Experimental study on gradient wettable surface fabricated by laser rapid processing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1002001.
- 叶云霞, 刘远方, 杜婷婷, 等. 激光快速加工梯度润湿性表面的实验研究 [J]. 中国激光, 2019, 46(10):

- 1002001.
- [6] Yang Q B, Liu S J, Wang Y T, et al. Superhydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(9): 091406.
杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 等. 纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 091406.
- [7] Cheng J, Cao J L, Zhao C, et al. Infiltration conversion characteristics of nanosecond laser processed aluminum plates under vacuum ambient [J]. *Applied Laser*, 2019, 39(1): 102-106.
成健, 曹佳丽, 赵城, 等. 真空状态对纳秒激光加工铝板表面浸润性影响研究[J]. *应用激光*, 2019, 39(1): 102-106.
- [8] Lu J L, Huang T, Liu Z, et al. Long-term wettability of titanium surfaces by combined femtosecond laser micro/nano structuring and chemical treatments [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 257-262.
- [9] Pan H H, Wang Z, Fan W Z, et al. Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of 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.
- [10] Gao X, Liu L, Song C, et al. The role of spatial confinement on nanosecond YAG laser-induced Cu plasma [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(17): 175205.
- [11] Tao H Y, Lin J Q, Hao Z Q, et al. Formation of strong light-trapping nano- and microscale structures on a spherical metal surface by femtosecond laser filament [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(20): 201111.
- [12] Huang J H, Liang G W, Li J, et al. Femtosecond laser processing of polycrystalline diamond microstructure array [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0302007.
黄建衡, 梁国文, 李冀, 等. 飞秒激光制备多晶金刚石微结构阵列 [J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 0302007.
- [13] Jiao Y L, Li C Z, Wu S Z, et al. Switchable underwater bubble wettability on laser-induced titanium multiscale micro-/nanostructures by vertically crossed scanning [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16867-16873.
- [14] Zhao Y P. *Surface and interface physics and mechanics* [J]. Beijing: Science Press, 2012.
赵亚溥. *表面与界面物理力学* [M]. 北京: 科学出版社, 2012.