激光写光电子学进展

纳秒激光制备镁合金超疏水表面及其性能研究

刘祁文^{1,2},刘国东^{1,2*},李子航^{1,2},解长鹏^{1,2}

¹中北大学机械工程学院,山西太原 030051; ²先进制造技术山西省重点实验室,山西太原 030051

摘要 超疏水表面能有效提升镁合金耐腐蚀性。为此,通过激光刻蚀法结合化学浸泡处理对镁合金进行超疏水表面的制备。分别利用激光共聚焦显微镜和能谱仪对超疏水镁合金的表面结构和化学成分进行表征分析。研究结果表明:当激光能量密度为20J·cm⁻²时,可得到接触角达158.14°的超疏水镁合金表面,并表现出良好的耐久性能。此外,通过动电位极化试验和对碳粉清洁试验,超疏水镁合金表面表现出优异的耐腐蚀性能和防污自清洁性能。这种优异的复合性能将推进其在未来各领域中的发展。

关键词 激光光学;镁合金;超疏水;耐腐蚀;接触角;激光刻蚀
 中图分类号 TH142.3 文献标志码 A

doi: 10. 3788/LOP202259. 0514004

Preparation and Properties of Superhydrophobic Surface of Magnesium Alloy by Nanosecond Laser

Liu Qiwen^{1,2}, Liu Guodong^{1,2*}, Li Zihang^{1,2}, Xie Changpeng^{1,2}

¹School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China; ²Shanxi Key Laboratory of advanced manufacturing technology, Taiyuan, Shanxi 030051, China

Abstract The superhydrophobic surface can effectively improve the corrosion resistance of magnesium alloys. To this end, the preparation of superhydrophobic surfaces of magnesium alloys by laser etching combined with chemical immersion treatment. The surface structure and chemical composition of superhydrophobic magnesium alloy were characterized by laser confocal microscope and energy dispersive spectrometer. The results show that when the laser energy density is $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, the superhydrophobic magnesium alloy surface with contact angle of 158. 14° can be obtained, and it exhibits good durability. In addition, through potentiodynamic polarization test and carbon powder cleaning test, the surface of superhydrophobic magnesium alloy shows excellent corrosion resistance and antifouling self-cleaning performance. This excellent composite performance will promote its development in various fields in the future.

Key words laser optics; magnesium alloy; superhydrophobic; corrosion resistance; contact angle; laser ablation

1 引 言

随着传统金属矿产资源短缺,以及能源消耗和 环境污染问题日益突出,拥有重量轻、资源丰富、易 于加工和容易回收等优点^[1]的镁合金材料得到人们 的重视。但是,镁合金易腐蚀的缺点极大地限制了 其推广与应用^[2-3]。因此,有必要对提高镁合金的耐 腐性进行研究。

收稿日期: 2021-09-08; 修回日期: 2021-11-18; 录用日期: 2021-12-13 基金项目:山西省自然科学基金(201801D121182) 通信作者: *zbdxd123654@163.com 近年来,人们发现超疏水金属表面具有良好的 耐腐蚀性^[4]、自清洁^[5-6]、减阻^[7]和防雾^[8]等性能特 点,是一种很有前景的金属表面保护技术,因而受 到了学者的广泛关注。Zhang等^[9]通过微弧氧化法 在镁基板上制备了超疏水涂层,通过电化学和浸 渍测试验证了超疏水涂层表现出了良好的耐腐蚀 抵抗性和耐久性。Feng等^[10]经过水热法和低表面 能修饰获得花状超疏水铝合金表面,表现出了优 异的耐腐蚀性。Yu等^[11]通过化学刻蚀结合电沉积 法在黄铜表面得到了圆球状微纳结构,再经过三 氯硅烷乙醇溶液修饰后制得超疏水表面,结果发 现样品的缓蚀率相比未处理黄铜表面最高可提 升4倍。

目前人们一般采取模板法^[12]、粉末喷涂法^[13]、 电化学沉积法^[14]、激光刻蚀法和化学刻蚀法^[15]等来 制备超疏水表面。其中,激光刻蚀法具有制作速度 快、操作简单、污染低和维护成本低等优势,是一种 方便、绿色的超疏水表面制备方法。Pan 等^[16]使用 飞秒激光在钛合金表面制备出织构,再经低表面能 物质处理得到超疏水表面,经测试其拥有稳定的超 疏水性能。Stroj等^[17]在石英晶片通过飞秒激光构 造出微织构,再沉积一层聚合物,得到了透光度高 的超疏水表面。Sun等^[18]通过皮秒激光在不锈钢上 烧蚀出不同微结构,通过旋涂有机硅胶进行化学改 性,并在海水浸泡试验后发现其表现出显著的抗生 物污垢性能。Wang等^[19]通过飞秒激光在钛箔表面 加工出微孔阵列,再将其放置于加热的乙醇溶液 中,并用紫外线灯照射,实现了其表面超亲水和超 疏水之间的转变。但是超快激光使用成本高,加工 效率低,很难大范围推广。纳秒激光处理具有高 效、经济、环保和大面积处理能力,对环境条件要求 低,成本低,更符合实际工厂规模化生产应用的 要求。

本文首先使用纳秒激光在镁合金基板上制备 菱形结构,然后用硬脂酸无水乙醇溶液进行低表面 能处理。分析了不同激光能量密度对镁合金表面 形貌、粗糙度以及润湿性的影响。并进行了电化学 腐蚀试验与自清洁试验,评价了超疏水镁合金样本 的耐腐蚀性能和防污自清洁性能。本文旨在为纳 秒激光制备超疏水镁合金表面提供参考,以改善镁 合金表面润湿性能,进而提升其耐腐蚀性能,加速 扩展镁合金在各领域的运用。

2 试 验

2.1 试验材料

试验的基体材料为AZ31B镁合金片,其尺寸是20mm×15mm×1.5mm。试验中所用的试剂为 去离子水、无水乙醇、丙酮、硬脂酸(SA)无水乙醇 溶液。

2.2 超疏水表面的制备

本研究使用 1.5 mm 厚的 AZ31B 镁合金板,将 其加工成 25 mm×15 mm 的试样,再把镁合金试样 用 600#,800#,1000#,1500#的金相砂纸打磨,并在 金相抛光机上对其抛光,然后依次使用丙酮、无水 乙醇和去离子水进行超声清洗并吹干。使用武汉 RAYCUS 生产的 RFL-P20QE型 20W 脉冲光纤激 光器构建表面微结构。试样表面的加工范围为 10 mm×10 mm,扫描间距为 60 µm。加工设备与 路线如图 1 所示。

激光加工完成后的样本放入无水乙醇溶液中 进行超声清洗,然后将其置于硬脂酸乙醇低表面能 溶液中浸泡4h,如图2所示。浸泡完后拿出试样, 将其放在100℃的烘箱中烘干1h,完成镁合金润湿 性的转变。

2.3 超疏水镁合金表面的表征

在室温条件下,利用接触角测量仪(CA100D) 对样本的接触角进行测试。将5μL的液滴滴在样 品表面上,在每个样品上测定5次,取其测量值的平 均值。使用激光共聚焦显微镜(OLS5000, OLYMPUS,日本)观察及分析被加工试样的表面。 通过电化学工作站,以质量分数3.5%的NaCl溶液 作为腐蚀溶液对样本进行电化学腐蚀试验。

3 结果分析与讨论

3.1 形貌分析

激光刻蚀对镁合金表面形貌有着明显的影响, 通过激光共聚焦显微镜观察被加工试样随着激光 能量密度的增加其表面形貌的变化。为了更好地 辨别不同激光能量密度下镁合金表面形貌变化,选 用四个激光功率密度下的形貌图(图3)和三维轮廓 图(图4)进行分析。

图 3(a)为未处理过的表面形貌图,可以观察到 其表面基本没有微结构,样品表面高度差较小,粗 糙度仅为 0.35 μm。当激光能量密度为 5 J•cm⁻² 时,图 3(b)所示镁合金表面存在有序的菱形状凸起



图1 激光加工设备与激光路径示意图





图2 超疏水表面制备示意图

Fig. 2 Schematic of superhydrophobic surface preparation



图 3 不同能量密度下的样品形貌图。(a) 0 J·cm⁻²;(b) 5 J·cm⁻²;(c) 10 J·cm⁻²(d) 20 J·cm⁻²(e) 40 J·cm⁻² Fig. 3 Sample morphology under different energy densities. (a) 0 J·cm⁻²; (b) 5 J·cm⁻²; (c) 10 J·cm⁻²; (d) 20 J·cm⁻²; (e) 40 J·cm⁻²

结构,且微织构是扁平而浅的,此时粗糙度较小为 2.62 μm。当能量密度增大到10J•cm⁻²时,镁合金 表面的菱形状微结构不再是规则的且变小 [图3(c)],当激光能量密度增大到20J•cm⁻²时,如 图3(d)基体表面上的微结构不再是较为规则的菱

形状,而是变为较为规则的凸起状结构,材料表面 粗糙度也急剧提升到14.95μm。激光在刻蚀过程 中,在加工交叉处会进行二次加工,从而形成了周 期性的凸起结构。随着激光能量密度的进一步提 升至40J•cm⁻²时,材料表面出现大量复杂无序的





织构[图3(e)],此时由于激光能量密度的进一步提高,热影响范围变大,重熔区体积越大。重熔区的 镁合金被融化并且填入微沟槽内,使材料表面粗糙 度下降为8.02 μm。

3.2 润湿性分析

未处理镁合金表面的接触角(CA)约为50.99°。 经过激光刻蚀处理后,水滴滴在刻蚀镁合金表面完 全摊开,表现为超亲水状态,接触角约为0°。这一现 象能通过Wenzel模型^[20]来解释,此时实际接触角θ_s 与粗糙度r方程为

$$\cos\theta_{\rm S} = r\cos\theta_{\rm L},\tag{1}$$

式中:θ_L为光滑表面的接触角;r为表面粗糙度,显 然,r≥1。粗糙度增加后,亲水表面亲水性会增加, 疏水表面疏水性会增加^[20]。因为原始镁合金表面 表现为亲水性,所以在激光刻蚀后使得镁合金表面 粗糙度增加,因此更加亲水。

经过硬脂酸无水乙醇溶液低表面能处理后,可 以实现镁合金从亲水性到疏水性的转换。其变化 趋势如图5所示。当激光能量密度为0J·cm⁻²时镁 合金表面的接触角为99.69°;当对镁合金表面进行 激光一化学处理后,激光能量密度为5J·cm⁻²时, 表面接触角增加为107.72°;当激光能量密度提升至

研究论文

15 J·cm⁻² 以上时,表面接触角均大于150°,滚动角 均小于10°。这一现象可以根据Cassie-Baxter模型 解释,当固体表面达到一定粗糙程度时,固液表面 无法全部接触,微结构内会存储大量空气,使得液 滴架在了微结构上,造成了固液气复合接触。按照 Cassie-Baxter方程^[21]可知,

$$\cos\theta = f_{s}(\cos\theta_{0}+1)-1, \qquad (2)$$

式中:0和0。分别是实际测量的接触角和光泽表面的



图 5 不同激光功率密度下镁合金表面的接触角与滚动角 情况

Fig. 5 Contact angle and sliding angle of magnesium alloy surface under different laser power densities

第 59 卷 第 5 期/2022 年 3 月/激光与光电子学进展

接触角;f。是固液接触面积在总接触面积中的占比。

$$f_{\rm s} = \frac{1 + \cos\theta}{1 + \cos\theta_0} , \qquad (3)$$

式中: θ₀=50.99°, 当激光能量密度大于15 J·cm⁻² 时, f_s小于10%, 空气占超疏水复合接触面积的90% 以上,这意味着更多的空气存在于粗糙结构内, 进 而使得水滴和气体的接触面积增加, 表现出较强的 疏水性。

3.3 化学成分分析

采用能谱仪(EDS)对超疏水处理前后的镁合 金样品进行化学成分的表征。图6是超疏水处理前 后镁合金表面的EDS图谱及相应的元素含量。由 图6(a)可知,原始表面主要化学成分为Mg、Al、Zn。 由图6(b)可知,经过超疏水处理后的镁合金表面上 出现了C、O元素。C、O元素的质量分数分别增加 到了39.6%和10.2%,Mg元素由原始样本的 95.6%降到了48.4%,其余元素变化较小。因为激 光刻蚀加工会使得材料表面升温而发生氧化,且生 成的氧化物会吸附空气中的有机物,导致了C、O元 素含量的增加。由此可知,镁合金超疏水性能的转 变是由表面微纳结构与化学成分共同导致的。



图 6 超疏水处理前后的镁合金样品 EDS 图谱。(a) 原始镁合金;(b) 超疏水镁合金

Fig. 6 EDS diagrams of magnesium alloy samples before and after superhydrophobic treatment. (a) Original magnesium alloy; (b) superhydrophobic magnesium alloy

3.4 耐腐蚀性能分析

为了探究镁合金超疏水表面的耐腐蚀性能是 否提高,利用电化学工作站对样本表面耐腐蚀性能 进行测试,其测量结果如图7所示。通过Tafel曲线 外推法得出镁合金的腐蚀电压和腐蚀电流密度见 表1。从极化曲线的测试结果可知,超疏水镁合金 的腐蚀电压为-1.34 V,较原始镁合金(-1.50 V) 升高了0.16 V;腐蚀电流密度为3.03×10⁻⁶ A/cm², 比 原 始 镁 合 金 $(1.08 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2)$ 降 低 了 $1.05 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。结果表明,超疏水后的镁合金拥 有更好的抗腐蚀性能。耐腐蚀性能的提升可以用 缓蚀率来表示,由表 1 中缓蚀率的计算结果可知,超 疏水处理后的镁合金缓蚀率达到 97.2%。

激光刻蚀制备的镁合金具有优异抗腐蚀性能是 由于激光刻蚀后的镁合金表面有许多凸起结构,在 氯化钠溶液与镁合金表面接触时,空气会存在于其



图7 未处理表面与超疏水处理表面极化曲线结果比较

Fig. 7 Comparison of polarization curve results between untreated surface and superhydrophobic treated surface

- 表1 未处理表面和超疏水处理表面的腐蚀电压、腐蚀电流 密度和腐蚀率测量结果
- Table 1 Measurement results of corrosion voltage, current density, and corrosion rate of untreated surface and superhydrophobic treated surface

Parameter	Untreated	Superhydrophobic
	surface	treated surface
Corrosion potential /V	-1.50	-1.34
Current density $/(A \cdot cm^{-2})$	1.08×10^{-4}	3.03×10^{-6}
Corrosion rate $/(mm \cdot a^{-1})$	1.26	0.04

表面的凸起结构中,从而在镁合金表面形成了空气 层,如图8所示。这层"气垫"使得镁合金与氯化钠 溶液的接触形式由固-液接触转变为了固-气-液接 触,这样氯化钠溶液中的CI-等腐蚀性物质就很少会 侵蚀到镁合金,从而使其表面抗腐蚀性能提升。





3.5 耐久性能测试

超疏水表面能否长期保持疏水性能对其实际应 用有很大影响。本试验将制备好的镁合金样品放置 在大气环境中,每隔10天对其接触角和滚动角进行 测量,测量结果如图9所示。第10天测量时,发现样 本的接触角与滚动角变化幅度很小。随着时间的增 长,发现接触角呈现下降趋势,滚动角呈现上升趋 势。超疏水样品在放置60天后测量发现,其接触角 为150.11°,滚动角为9°,由此可知在放置两个月后超 疏水镁合金样本仍然具备超疏水性能。





3.6 防污性能测试

超疏水表面具备的自清洁性能有很大的实际 意义。使用水珠滴落在样品表面带走碳粉的方法 来对超疏水镁合金的防污性能测试,其模型如图10 所示。



图 10 超疏水镁合金自清洁示意图 Fig. 10 Self-cleaning diagram of superhydrophobic magnesium alloy

将碳粉作为模拟污染物,分别随机洒落于原始 试样和超疏水试样表面上。然后把水珠滴在倾斜 的原始样品表面和超疏水样品表面上,观察碳粉是 否被水滴带走来评判超疏水镁合金表面的防污特 性。如图11(a)所示,当水滴滴在有碳粉的原始镁 合金表面时,水滴会黏附于镁合金表面,无法完全 清洁试样表面的碳粉。但当水滴滴在超疏水样品 表面时,如图11(b)所示,水滴立即从镁合金表面滚



图 11 镁合金表面自清洁效果图。(a)原始镁合金表面;(b)超疏水镁合金表面

Fig. 11 Self-cleaning effect of magnesium alloy surface. (a) Original magnesium alloy surface; (b) superhydrophobic magnesium alloy surface

落并带走覆盖其表面的碳粉且表面不会留有水渍, 这是由于超疏水处理的镁合金,其表面的微纳结构 之间的空隙存在大量空气,增大了液-气之间的接触 区域使得水滴能在上面轻易滚动,起到了自清洁防 污的作用。

4 结 论

本文采用纳秒激光在镁合金表面刻蚀出微纳 米结构,再经过环保的醇水溶液对其浸泡进而获得 超疏水镁合金表面。该方式相对于传统超疏水制 备方法简单,且对环境无污染。同时对制得的样品 进行分析测试表明,镁合金样本成功实现了由亲水 特性向超疏水特性的转变,当使用激光能量密度为 20 J·cm⁻²制备时,其表面接触角达到158.14°,且滚 动角小于10°,表现出了较低的黏附性。其次,经过 电化学测试证实,超疏水处理后的样品表面缓蚀率 达到了97.2%,表明超疏水金属表面具备良好的耐 腐蚀性能。且在大气环境中放置60天后,样本仍表 现出超疏水特性。最后基于超疏水表面的低黏附 性,水滴在其表面的黏附力变小,使其防污能力得 到了增强。

参考文献

 He B L, Liu J, Wan D Q. Application of laser in surface treatment of magnesium alloys[J] Hot working process, 2010, 22: 113-116.

何柏林,刘菁,万迪庆.激光在镁合金表面处理中的应用[J].热加工工艺,2010,22:113-116.

- [2] Liu D. Research status and Prospect of magnesium alloy surface protection treatment technology [J] Electroplating and finishing, 2017, 39(12): 25-28.
 刘丹.镁合金表面防护处理技术的研究现状与前景 展望[J].电镀与精饰, 2017, 39(12): 25-28.
- [3] Gao Z H. Corrosion characteristics and protection techniques for Mg alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(3): 169-177.
 高志恒.镁合金的腐蚀特性及防护技术[J].表面技术, 2016, 45(3): 169-177.
- [4] Lu Y, Guan Y C, Li Y, et al. Nanosecond laser fabrication of superhydrophobic surface on 316L stainless steel and corrosion protection application[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 604:125259.
- [5] Chen P, Wei B, Zhu X, et al. Fabrication and characterization of highly hydrophobic rutile TiO₂-based coatings for self-cleaning[J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 6111-6118.
- [6] Yang Z Q, Wang L D, Sun W, et al. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and selfcleaning[J]. Applied Surface Science, 2017, 401: 146-155.
- [7] Ma F L, Zeng Z X, Gao Y M, et al. Research status and progress of bionic surface drag reduction[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 7-15.
 马付良,曾志翔,高义民,等.仿生表面减阻的研究 现状与进展[J].中国表面工程, 2016, 29(1): 7-15.
- [8] Nuraje N, Asmatulu R, Cohen R E, et al. Durable antifog films from layer-by-layer molecularly blended

第 59 卷 第 5 期/2022 年 3 月/激光与光电子学进展

hydrophilic polysaccharides[J]. Langmuir, 2011, 27 (2): 782-791.

- [9] Zhang Z Q, Wang L, Zeng M Q, et al. Corrosion resistance and superhydrophobicity of one-step polypropylene coating on anodized AZ31 Mg alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(4): 1443-1457.
- [10] Feng L B, Yan Z N, Qiang X H, et al. Facile formation of superhydrophobic aluminum alloy surface and corrosion-resistant behavior[J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 165.
- [11] Yu Z Q, Zhou C, Liu R, et al. Fabrication of superhydrophobic surface with enhanced corrosion resistance on H62 brass substrate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 589: 124475.
- [12] Zhang Y, Zhu X R, Liu Y J. Fabrication of durable superhydrophobic surface through silica-dissolutionassisted etching template approach[J]. Surface Engineering, 2021, 37(3): 318-324.
- [13] Huang H F, An Y Q, Hu X, et al. A plasma sprayed superhydrophobic coating prepared with Al@WO₃ core-shell powder and photocatalytic degradation performance[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 369: 105-115.
- [14] Li B Z, Ouyang Y B, Haider Z, et al. One-step electrochemical deposition leading to superhydrophobic matrix for inhibiting abiotic and microbiologically influenced corrosion of Cu in seawater environment

[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 616: 126337.

- [15] Zhang Y F, Chen G L, Wang Y M, et al. A superhydrophobic coating on titanium alloys by simple chemical etching[J]. Surface Review and Letters, 2021, 28(5): 2150027.
- [16] 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.
- [17] Stroj S, Kasemann S, Domke M, et al. Transparent superhydrophobic surfaces with high adhesion generated by the combination of femtosecond laser structuring and wet oxidation[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 550-557.
- [18] Sun K, Yang H, Xue W, et al. Anti-biofouling superhydrophobic surface fabricated by picosecond laser texturing of stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 263-267.
- [19] Wang C, Liu B, Luo Z, et al. Fabrication of microholes array on titanium foil by a femtosecond laser and a surface's wettability switching[J]. Chinese Optics Letters, 2021, 19(8): 082201.
- [20] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [21] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.