

Rapid Preparation of Aluminum Superhydrophobic Surface by Nanosecond Laser

Zeng Yang¹, Xiaokun Wang¹, Zhiquan Guo^{1,2}, Linxu Ma³, Jingnan Zhao^{1,2*}

¹ Mechanical Engineering College, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin

² Tianjin Key Laboratory of Integrated Design and On-line Monitoring for Light Industry & Food Machinery and Equipment, Tianjin

³ Mechanical Engineering Department, Tianjin Sino-German University of Applied Sciences, Tianjin

Email: jingnanzhao@tust.edu.cn

Received: Jul. 9th, 2020; accepted: Jul. 22nd, 2020; published: Jul. 29th, 2020

Abstract

In this paper, nanosecond laser was used to prepare the micro-nano structure on the surface of metal aluminum, and the super-hydrophobic surface was obtained by low temperature heat treatment under lauric acid environment. The mechanism of the surface transformation from superhydrophilic to superhydrophobic after laser ablation was investigated, and the influence of different post-treatment methods on the transformation was also investigated. Different post-processing methods have great influence on this process. Low temperature heat treatment can accelerate this wettability transition, and the addition of organic matter to the heating process can greatly improve the hydrophobic. Different experiments show that the wettability transition process is mainly caused by the adsorption of organic compounds in the surrounding atmosphere on the oxide surface.

Keywords

Nanosecond Laser, Superhydrophobic, Aluminum, Wettability

纳秒激光快速制备铝基超疏水表面方法研究

杨增¹, 王啸坤¹, 郭志全^{1,2}, 马林旭³, 赵静楠^{1,2*}

¹天津科技大学机械工程学院, 天津

²天津市轻工与食品工程机械装备集成设计与在线监控重点实验室, 天津

*通讯作者。

³天津中德应用技术大学机械工程学院, 天津
Email: jingnanzhao@tust.edu.cn

收稿日期: 2020年7月9日; 录用日期: 2020年7月22日; 发布日期: 2020年7月29日

摘要

本文利用纳秒激光对金属铝表面进行微纳米结构的制备, 通过在月桂酸环境下进行低温热处理得到超疏水表面。本文探究了经过激光烧蚀后铝板表面从超亲水性向超疏水性转变的机理, 并且探究不同的后处理方式对这种转变的影响。铝板经过激光烧蚀后立刻表现为超亲水性, 然而在空气中放置一段时间后表面润湿性会发生改变, 随着时间的推移, 最终表现为疏水甚至超疏水。而不同的后处理方式对这一过程影响很大。低温热处理可以加速这种润湿性的转变, 并且在加热的过程中加入有机物可以大大提高疏水性能。通过不同实验对比发现, 这种润湿性转变过程主要是由周围大气中的有机化合物吸附在氧化物表面引起的。

关键词

纳秒激光, 超疏水, 铝, 润湿性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工厂中特别是食品加工行业, 我们经常会遇到大型加工设备难以清洗的问题, 这些机器表面由于油污与灰尘的存在会极大的影响工厂工作环境, 甚至是加工商品的安全与质量问题。受到了自然界中荷叶等生物的启发, 我们发现材料表面的微纳米结构会提供很强的超亲水与超疏水特性[1][2]。超疏水表面超强的自清洁性会使材料表面的污渍很容易被去除, 仅需用水流冲洗, 油污和灰尘就会在水流和重力的作用下离开材料表面, 从而能很好的解决工厂机器难以清洗的问题。

现阶段, 国内外科学家已经研究出了许多种制备超亲水超疏水表面的方法, 主要有离子体聚合[3]、溶胶凝胶[4][5]、聚合物溶液成膜[6]、模板技术[7]、电纺技术[8]、电化学沉积[9]等方法。这些方法无一例外地都是通过制造微纳米级别的粗糙表面结构, 然后进行修饰, 来使得材料获得超疏水或超亲水性。

其中, 激光刻蚀[10][11]的方法由于加工精度高、制作方法简便、获得的材料表面结构更加稳定等优点已经成为了当下研究的热点。本文主要介绍了利用纳秒激光制备超亲水性或超疏水性材料表面的方法。我们通过对激光参数的合理控制, 产生不同的微纳米结构表面, 接着通过改变后处理方法, 从而获得不同性能的超疏水表面。实验表明, 不同的激光加工参数、不同的热处理方法, 获得的材料表面的润湿性也不同, 接触角和滑动角的大小也不尽相同。成功制备出的材料表面的性能与荷叶表面的性能相似, 即具有很强的超疏水性。这种超疏水性材料由于其自洁性[12]、抗结冰[13][14][15]等优点, 在玻璃装修、机器生产等行业中具有很广阔的应用前景。

2. 实验

2.1. 预处理

实验采用纯度为 99.9% 的纯铝(由北京有色金属研究所提供), 首先用刻刀将铝片切分成 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的正方形(用力不能过大, 防止铝片产生结构变形)。将切好的铝片放入无水乙醇中清洗, 除去表面的杂质和油污。

2.2. 激光烧蚀

实验采用纳秒激光器(大族激光 EP-20-SHG, 示意图如图 1 左所示), 对铝片表面进行激光烧蚀处理, 激光波长为 532 nm , 光斑直径为 $50\text{ }\mu\text{m}$, 相关实验参数如表 1。实验过程中, 设置激光参数, 扫描速度为 1300 mm/s , 扫描间隔为 0.005 mm , 激光烧蚀面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 激光采用纵横交叉扫描方式, 激光扫描路径如图 1 右所示。

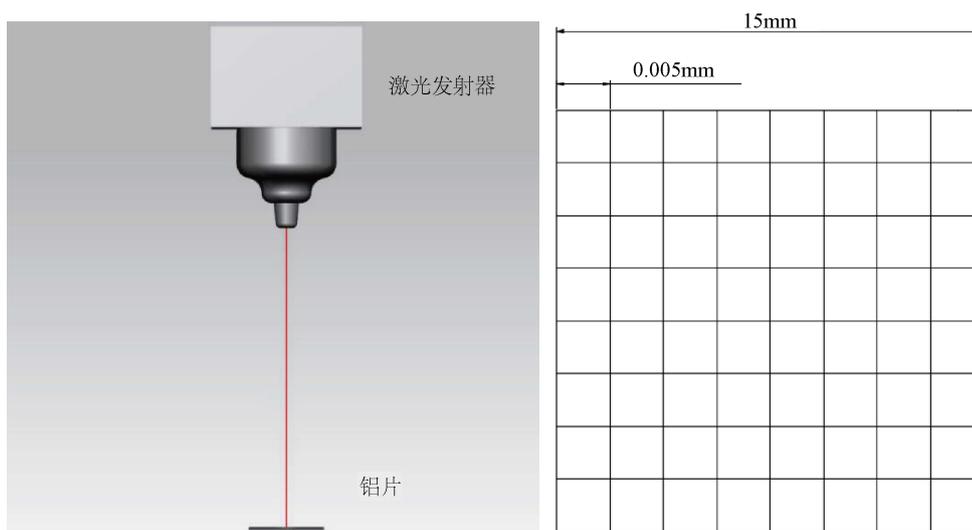


Figure 1. Schematic of laser scanning procedure and scanning path

图 1. 激光加工示意图与激光扫描路径

Table 1. Laser processing parameter

表 1. 激光加工参数

激光参数	释放时间(us)	重复频率(KHz)	输出电流(A)	扫描速度(mm/s)	扫描间距(mm)
	5	20	40	50~1500	0.002~0.05

2.3. 后处理

实验主要对激光烧蚀后的铝片进行以下四种处理方式, 以探究其表面润湿性转变机理: 将激光加工后的铝片分成四组, 第一组铝片不做任何处理; 第二组铝片放置在空气中 30 天; 第三组铝片放入加热炉中加热 30 min, 控制加热温度为 200°C ; 第四组铝片在其表面加入月桂酸固体后再进行加热, 控制加热温度为 200°C , 加热时间为 30 min。

2.4. 测试与表征

实验采用接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)对已加工的材料表面进行接触角与滑动角

测量, 分别采用固位下降法和倾斜平板法测量接触角(CAs)和滑动角(SAs)。测量时所选液体体积是 $6 \mu\text{l}$, 当液滴达到稳定时, 分别用五点法和量高法对超疏水和超亲水试样表面进行接触角测量, 完成后通过倾斜样品台的方式进行超疏水试样滑动角的测量。实验采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对铝片的形貌以及成分进行分析。该仪器具有超高分辨率, 能够在纳米尺度上观察材料表面超微形貌结构。场发射电子显微镜原理是电子束通过加速电压打到样品上, 电子与物质相互作用产生透射电子, 从而对材料进行形貌观察、成分分析等。通过与 EDS 能谱仪配合使用, 我们还可以得到材料表面的成分信息。

3. 数据分析与处理

3.1. 形貌描述

一些学者的研究表明固体表面的润湿性由表面化学成分和微观共同决定[16][17][18]。实验通过场发射电子显微镜对铝片进行形貌分析。如图 2 是超疏水铝片放大 200 倍后的显微结构图, 该铝片是在激光扫描速度为 1300 mm/s , 扫描间隔为 0.005 mm 情况下按图 1 扫描方式得到的。激光在铝板表面烧蚀会发生物理化学反应, 当高能量的光束照射在铝板表面使其熔化蒸发, 而烧蚀过的区域经过脉冲冲击会形成凹坑, 熔化的金属被冲击到凹坑周围凝固, 形成重铸层, 从图中可以看出, 激光在铝片表面上扫描后形成沟壑与凸起结构, 这些结构纵横交错, 呈网格状分布。这些突起结构的尺寸大约为 $50 \mu\text{m}$, 凹坑的直径也大致为 $50 \mu\text{m}$, 波峰与凹坑相间交错, 就形成了如图 2(a)所示的网格状结构。凸起结构的顶部分布着一些微小的颗粒, 颗粒的尺寸在 $10 \mu\text{m}$ 以内, 甚至是纳米尺度。该网状结构大大增加了铝片的表面粗糙度, 初步形成了类似于荷叶表面绒毛的结构。图 2(b)为放大 1000 倍的 SEM 电镜图像, 激光烧蚀后形成的凸起结构。这些结构表面形态各异, 存在许多由熔融态的铝在烧蚀区域周围再次冷却凝固形成的微小的不规则片状结构。这些微纳结构使得铝片表面粗糙度进一步提高, 达到超疏水条件之一。

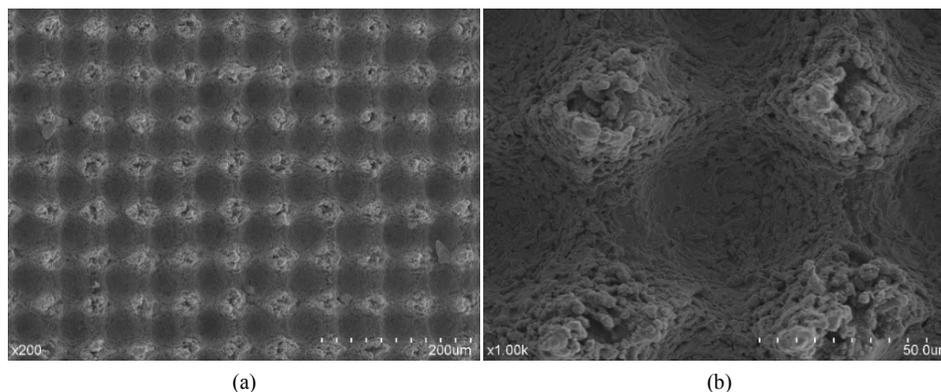


Figure 2. (a) Surface morphology of super hydrophobic aluminum sheet (200 \times), (b) 1000 \times
图 2. (a) 超疏水铝片表面形貌图(200 倍); (b) 1000 倍放大

3.2. 接触角测量

为了快速在铝板上制备超疏水表面, 这里研究了不同后处理方式对其润湿性的影响。图 3(a)为激光烧蚀后铝片表面的接触角图片, 经过激光烧蚀后, 铝片表面接触角为 5.17° , 可以看出经过激光烧蚀后, 其表面亲水性有了很大的提高, 转变为超亲水。将激光烧蚀后的样品放置在空气中 30 天, 如图 3(b)测得其接触角为 142.66° , 样品由亲水性过渡为疏水性; 而加热炉加热 30 min 后, 如图 3(c)测得铝片表面接触角为 145.27° , 显然, 相较于在空气中放置 30 天的后处理方式, 经过热处理显著缩短了样品由亲水向疏水的过渡时间。虽然经过热处理后, 样品能够很快的由亲水向疏水转变, 但仍未能达到超疏水。而在铝

片表面添加月桂酸后经过加热 30 分钟, 再进行接触角测量时, 铝片对液滴的吸附能力明显下降, 无法将液滴吸附在表面。通过增加液滴的体积至 8 μl , 如图 3(d)测得铝片表面的接触角为 158.36° , 滑动角为 4.5° , 样品表面达到了超疏水。

这些结果表明, 在经过激光烧蚀后, 铝片表面表现出较强的亲水性, 与放置空气中相比, 热处理加快了其由亲水向疏水转变的过程, 并且在加热过程中加入月桂酸能很快地使样品转变为超疏水。

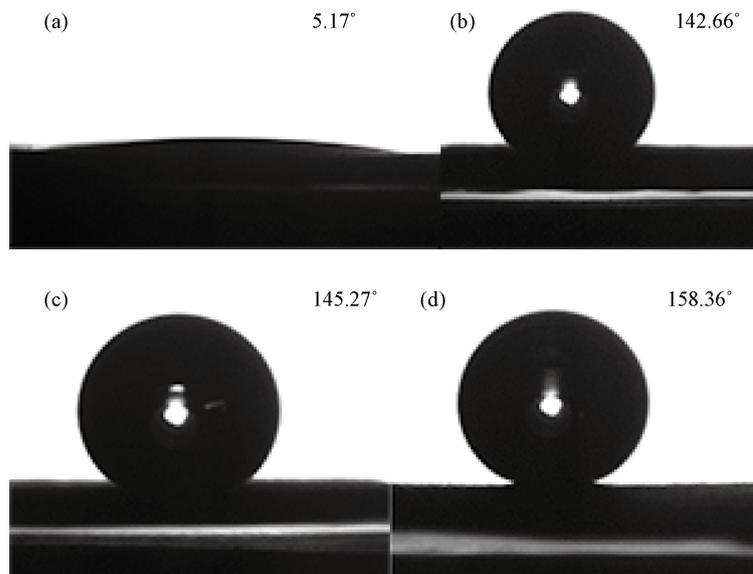


Figure 3. Measurement of contact angle of aluminum sheet
图 3. 铝片接触角测量图

4. 讨论

激光烧蚀后在样品表面形成微纳米结构, 一般来讲, 影响物体表面润湿性的原因主要有表面微纳米粗糙度和表面化学成分两部分。对于表面微纳米粗糙度对润湿性的影响, 通常用 Wenzel [19]模型和 Cassie [20]模型来解释。

由 Wenzel 模型(如图 4(a))分析可知, 材料经过激光烧蚀得到的表面微纳米结构, 其表面粗糙度显著提高, 利用 Wenzel 方程

$$\cos \theta_1 = r \cdot \cos \theta_2$$

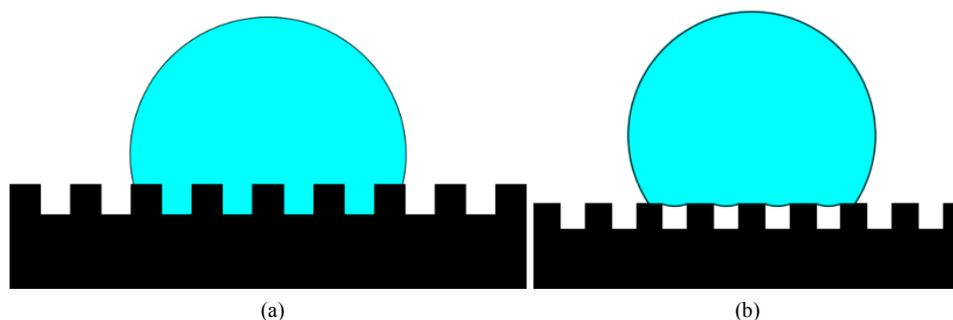


Figure 4. (a) Wenzel model; (b) Cassie model
图 4. (a) Wenzel 模型; (b) Cassie 模型

其中： r ——液固接触面积与该面积投影的比值($r > 1$)；

θ_1 ——表观接触角；

θ_2 ——固有接触角。

可知，当材料经过激光烧蚀后，其表面粗糙度值增大，直接增加液体与固体的接触面积，从而使 r 值提高。当 $\theta_2 < 90^\circ$ 时，材料表现为亲水性，则通过公式计算， $\theta_1 < \theta_2$ ，材料的亲水性随之增强；同样，当 $\theta_2 > 90^\circ$ 时，材料表现为疏水性，则通过公式计算， $\theta_1 > \theta_2$ ，材料的疏水性随之增强。因此，在 Wenzel 模型下，不论材料是亲水性还是疏水性，其表面润湿性都会随着材料表面微纳米粗糙度的增大而被放大。

而在 Cassie 模型(如图 4(b))下，认为材料与液体之间不完全接触，在材料的微纳结构间存在空气，使得固液气三者相互接触。由 Cassie 方程：

$$\cos \theta = \alpha_1 \cos \theta_1 + \alpha_2 \cos \theta_2$$

其中： θ ——实际接触角；

θ_1 ——本征接触角；

θ_2 ——材料与空气接触角， $\theta_2 = 180^\circ$ ；

α_i ——各组分的质量分数， $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ 。

可知，当材料为疏水性时，其表面本征接触角增大，材料的实际接触角越大，而且，由于空气的存在，使得 α_1 减小， α_2 增大，材料实际接触角增大，滚动角也因为材料对液体吸附力的下降而下降，从而使得材料体现为超疏水性。

而表面化学成分对润湿性的影响主要是铝片表面极性氧化铝的生成和有机物的吸附两部分。大多数金属氧化物是极性的，对于激光烧蚀过的铝片，其表面一般都有氧化铝的生成[21]。氧化铝作为一种极性物质，表现为亲水性。并且，未经任何加工的铝片表面是亲水的。因此，根据 Wenzel 模型，激光在铝片表面形成微纳米粗糙度，使亲水材料更加亲水，氧化铝的存在进一步使得激光烧蚀后的铝片亲水性增强，体现为超亲水。通过前述实验可知，将激光烧蚀后的铝片放置在空气中一段时间后，表面润湿性会发生改变。由现有理论可知这种现象是由于空气中有有机物的影响[22] [23]。而对于激光烧蚀后的铝片进行低温退火处理后，发生了由超亲水向疏水或超疏水转变的现象。通过对材料进行 EDS 测量来分析其表面化学成分的改变。如表二为不同条件下的铝片表面 EDS 分析数据，从表中可以看出，在空气中放置 30 天后，其表面碳含量由原来的 4.15%提升到了 14.33%。由于激光烧蚀后的铝片表面的氧化铝是极性的，易于吸附空气中的有机物，导致了材料表面碳含量的增加，而有机物中的憎水基团使铝片表面氧化铝的极性大大降低，从而导致了铝片表面润湿性的转变。

如表 2 所示，在加热箱中加热后，铝板表面碳含量提升到了 17.17%，加热过程中，温度升高，分子间运动加快，增加了铝片表面激光烧蚀区域对空气中有机物的吸附。然而，由于空气中有有机物驳杂不一，其憎水性也参差不齐，所以单纯吸附空气中的有机物很难使铝片的疏水性进一步提升。铝片表面经过月桂酸改性后，表面碳含量转变为 34.17%，相对于其他后处理方法，其表面碳含量有了大幅提升。月桂酸是一种饱和脂肪酸，其分子式为 $C_{12}H_{24}O_2$ ，该有机物具有长碳链结构，且碳链上分布着大量的“-CH₂-”基团和“-CH₃”基团，这些疏水基团能大大提高材料的疏水性。经过接触角测量，铝片的超疏水能力大幅提升，其接触角大于 150°，滑动角小于 5°，已经完全达到了超疏水条件。通过激光在铝板表面构造出微纳米结构，增加了铝板表面的粗糙度[24]，这是形成疏水表面的条件之一。后处理中使用月桂酸进行低温退火，加速在铝板表面吸附更多的有机疏水基团，降低铝板表面极性达到形成疏水条件之二。二者相辅相成，最终铝板表面达到超疏水。

Table 2. EDS collected date
表 2. EDS 分析数据

后处理	接触角	滑动角	EDS (%)		
			C	O	AL
无	5.17°		4.15	21.18	74.68
空气中放置 30 天	142.66°		14.33	28.28	57.39
加热炉加热 30 min	145.27°		17.17	34.03	48.81
添加月桂酸加热 30 min	158.36°	4.5°	34.17	30.23	35.6

5. 结论

实验表明, 经过激光烧蚀后的铝片, 由于表面微纳结构的存在, 材料表现为超亲水性, 其表面主要由氧化铝和少部分有机物组成。通过改变其后处理方式, 发现在空气中放置 30 天后, 铝片表面转变为疏水性, 通过加热炉加热能加快这一转化过程, 研究发现这主要是空气中有机物被吸附到铝片表面激光烧蚀区域的原因。而在加热时经过月桂酸改性可以增强有机物对疏水性的影响, 铝片表面能够表现出很强的超疏水性。这种制备超疏水表面的方法可以很好的应用到工厂中大型机械表面自清洁材料的制备, 方便清洗大型机械的油污与灰尘。

基金项目

天津市教委科研项目 2017KJ020。

参考文献

- [1] 王景明, 王轲, 郑咏梅, 江雷. 荷叶表面纳米结构与浸润性的关系[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1596-1599.
- [2] 崔旭远, 高万贤. 仿生超疏水材料的研究现状及发展前景[J]. 针织工业, 2018(1): 63-67.
- [3] 王嘉雨. 等离子体纳米结构化聚乙烯超疏水表面水滴撞击性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [4] 严晓慧. 溶胶-凝胶法制备超疏水织物的方法及新进展[J]. 当代化工研究, 2017(6): 82-83.
- [5] Tadanaga, K., Morinaga, J., Matsuda, A., *et al.* (2000) Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method. *Chemistry of Materials*, **12**, 590-592. <https://doi.org/10.1021/cm990643h>
- [6] 赵宁. 仿荷叶聚合物超疏水表面的制备与研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2006.
- [7] 刘斌, 傅叶勃, 阮维青, 等. 利用软模板和紫外光固化技术制备超疏水表面[J]. 高分子学报, 2008, 1(2): 155-160.
- [8] 丁春立, 林帝出, 王德武, 等. 电纺及疏水改性制备 CA/SiNPs-FAS 超疏水复合膜及膜蒸馏脱盐研究[J]. 化工学报, 2018, 69(4): 528-536.
- [9] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 刘海云, 谭帅霞, 徐坚. 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007(6): 860-871.
- [10] 顾江, 叶霞, 范振敏, 等. 激光刻蚀法制备仿生超疏水表面的研究进展[J]. 激光技术, 2019, 43(4): 493-499.
- [11] Ma, L., Wang, L., Li, C., Guo, J., Shrotriya, P., Deng, C. and Zhao, J. (2019) Hybrid Nanosecond Laser Processing and Heat Treatment for Rapid Preparation of Super-Hydrophobic Copper Surface. *Metals*, **9**, 668. <https://doi.org/10.3390/met906668>
- [12] 杨统林, 邱祖民, 肖建军, 王海坤, 杨方麒. 超疏水铁表面的制备及其自清洁性能研究[J]. 现代化工, 2018, 38(6): 87-92.
- [13] 龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 范培迅, 江大发, 张红军, 钟敏霖. 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): 164-171.
- [14] 陈小娇, 武卫东, 汪德龙. 超疏水表面抑制结霜研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 87-92.

-
- [15] Li, J., Zhou, Y., Wang, W., *et al.* (2020) Superhydrophobic Copper Surface Textured by Laser for Delayed Icing Phenomenon. *Langmuir*, **36**, 1075-1082. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02273>
- [16] 钱晨, 王华. 2024 铝合金超疏水表面的制备及其耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 238-243.
- [17] 王莹露, 刘耀阳, 张久凌, 谭勇. 铝合金超疏水表面制备方法综述[J]. 辽宁化工, 2018, 47(11): 1159-1161+1164.
- [18] 汪家道, 禹营, 陈大融. 超疏水表面形貌效应的研究进展[J]. 科学通报, 2006(18): 2097-2099.
- [19] Wenzel, R.N. (1936) Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Transactions of the Faraday Society*, **28**, 988-994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- [20] Cassie, A.B.D. and Baxter, S. (1944) Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 546. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
- [21] Zhao, J., Guo, J., Shrotriya, P., Wang, Y., Han, Y., Dong, Y. and Yang, S. (2019) A Rapid One-Step Nanosecond Laser Process for Fabrication of Superhydrophilic Aluminum Surface. *Optics & Laser Technology*, **117**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.04.015>
- [22] 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): 106-110.
- [23] Long, J., Zhong, M., Zhang, H., *et al.* (2014) Superhydrophilicity to Superhydrophobicity Transition of Picosecond Laser Microstructured Aluminum in Ambient Air. *Journal of Colloid and Interface Science*, **441C**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015>
- [24] Song, Y.X., Wang, C., Dong, X.R., Yin, K., Zhang, F., Xie, Z., Chu, D.K. and Duan, J.A. (2018) Controllable Superhydrophobic Aluminum Surfaces with Tunable Adhesion Fabricated by Femtosecond Laser. *Optics & Laser Technology*, **102**, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.12.024>