

文章编号 1004-924X(2024)10-1481-15

激光烧蚀压印制备疏水铝箔表面的耐久性

沈宗宝*, 孟康楠, 施政, 付佳辉, 李 品
(江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:提出了一种激光烧蚀压印技术制备具有多级微结构的疏水铝箔表面。该技术利用激光直接辐照在工件表面,利用烧蚀诱导的冲击压印获得一级微结构,同时利用烧蚀诱导的融化材料的流动获得二级微结构。为了检验耐久性,对疏水铝箔工件进行了酸碱腐蚀实验和不同环境存储实验。实验结果表明,酸碱腐蚀会破坏工件表面的微观形貌和低表面能,因此工件接触角随着腐蚀时间增长而降低。其中碱腐蚀工件时反应比酸腐蚀剧烈得多,工件表面形貌受损也更大,工件表面在碱腐蚀 16 h 后就达到了超亲水状态(25°),而酸腐蚀 24 h 后也依然表现为疏水性(97°)。再次进行时效处理后,工件依然能在三周后达到稳定的疏水状态,但疏水性能比腐蚀前要差,且酸腐蚀工件的最终疏水性(120°)比碱腐蚀工件(105°)要好。不同存储环境对工件表面形貌几乎没有影响。存储在空气中的工件接触角无明显变化,存储在盐水中的工件丧失疏水性(87°),存储在纯水中的工件表现比盐水稍好(96°)。再次进行时效处理后,纯水存储的工件接触角可以恢复到 135° 左右,而盐水存储的工件仅能恢复到 120° 。激光烧蚀压印制备的疏水铝箔基本能够满足应对复杂环境的要求。

关键词:激光烧蚀压印;疏水性;酸碱腐蚀;多级微结构;存储环境

中图分类号:TN249 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/OPE.20243210.1481

Durability of hydrophobic aluminum foil surfaces prepared by laser ablation imprinting

SHEN Zongbao*, MENG Kangnan, SHI Zheng, FU Jiahui, LI Pin

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

* Corresponding author, E-mail: szb@ujs.edu.cn

Abstract: A laser ablation imprinting technique was proposed to prepare hydrophobic aluminum foil surfaces with multilevel microstructures. This technique used the laser to directly irradiate on the surface of the workpiece, and the primary microstructure was obtained by ablation-induced shock imprinting, and the second microstructure was obtained by the flow behavior of the ablation-induced melting material. To assess the durability, acid and alkali corrosion experiments were conducted on the hydrophobic aluminum foil workpieces, as well as storage experiments under different conditions. The experimental results show that acid and alkali corrosion destroys the micro-morphology and low surface energy of the workpiece surface, thus reducing the contact angle of the corroded workpieces as the corrosion time increases. The reaction in alkali corrosion was much more intense than in acid corrosion, causing more significant damage to the surface morphology. The surface of the workpieces reached a super-hydrophilic state after 16 h of alkali corro-

收稿日期:2023-12-28;修订日期:2024-02-04.

基金项目:中国博士后科学基金(No. 2019M651724)

sion (25°), while maintaining hydrophobicity after 24 h of acid corrosion (97°). After aging treatment, the workpieces still achieved a stable hydrophobic state after three weeks, but the hydrophobic performance was worse than before corrosion, with acid-corroded workpieces (120°) maintaining better final hydrophobicity than alkali-corroded ones (105°). Different storage environments had little impact on the surface morphology of the workpieces, but organic substances adsorbed on the surface dissolved in the liquid, thus affecting wettability in pure water and saltwater storage. The contact angle of workpieces stored in air showed no significant change, the workpieces stored in saline almost lose hydrophobicity (87°), and the samples stored in pure water perform slightly better than saline (96°). After another aging treatment, the contact Angle of the workpiece stored in pure water can be restored to about 135° , while the workpiece stored in saline water can only be restored to 120° . The hydrophobic aluminum foil prepared by laser ablation embossing can basically meet the requirements of dealing with the complex environment.

Key words: laser ablation embossing; hydrophobic; acid and alkali corrosion; multi-stage microstructure; storage environment

1 引言

超疏水性能的材料表面具有自清洁^[1],防腐^[2],抗结冰^[3-4]等多种优异性能,这些优异性能使得超疏水表面在工业生产和日常生活中有着广阔的应用前景。现有的疏水模型和实验研究表明,固体表面的超疏水特性由两个重要因素决定,一是表面具有复杂多级微结构的微观形貌,比如荷叶表面一级微结构以及二级微纳米乳突状结构;二是固体表面的化学成分是低表面能物质,如荷叶的蜡状物质。迄今为止,已经提出许多制备超疏水表面的方法,广泛应用的有化学刻蚀法^[5]、喷涂法^[6-7]、化学沉积法^[8]、阳极氧化法^[9]、浸泡法^[10]、激光加工法^[11-19]等。

激光加工制备超疏水表面的方法有很多,激光冲击压印技术和激光烧蚀技术各有优点。激光烧蚀技术通过激光脉冲对基体材料表面进行激光烧蚀,在基体表面构造出不同形态的微结构层。Chen 等人^[18]通过纳秒激光烧蚀技术成功在 316L 不锈钢基体上制备构建更加优异的多级微纳米粗糙结构。并且激光烧蚀后的 316L 不锈钢表面经过氟化处理接触角能够达到 155° 。激光冲击压印技术通过利用激光诱发等离子冲击波对金属箔片进行塑性成形复制微模具表面的微结构,该技术能够大规模大面积对表面进行微结构的制备。2021 年,Shen 等人^[19]对铜箔表面进行搭接激光冲击压印加工后发现铜箔表面的疏水性有较大的提升,并研究了不同工艺参数对铜

箔表面的润湿性能,微结构均匀性和力学性能的影响。研究发现经过激光烧蚀后的基体表面存在时效性,时效处理前后表面润湿性发生转变。Long 等人^[20-21]将激光烧蚀过后表现为超亲水性的样品分别存储在不同气氛中,研究发现烧蚀过后的工件发生润湿性转变的主要原因是工件表面的微结构吸附空气中的有机化合物降低工件的表面能。

激光冲击压印技术形成微结构的过程效率高,稳定性强,能快速复制微模具表面的微结构特征,但表面微结构的几何尺寸取决于微模具的特征尺寸。激光烧蚀技术能在金属表面烧蚀出尺寸较小的微结构层。结合激光冲击压印技术和激光烧蚀技术,本文提出激光烧蚀压印技术来制备具有多级微结构的超疏水铝箔表面。采用时效处理降低工件表面能,最终完成疏水表面的制备。

然而,超疏水表面在工业方面或者日常生活中得到广泛应用前,还需要考虑到耐久性问题。在实际使用超疏水表面时,它们难免会被外部环境其他复杂因素影响,比如,酸雨、盐类等侵蚀介质的不断侵蚀。不锈钢或铝、钛及其合金所制成的零部件在含有氯离子的海洋大气环境中很容易发生点蚀破坏。崔继红^[22]对高强度的 7B04 铝合金在盐雾腐蚀条件下的点蚀行为进行了研究,实验结果表明铝合金表面点蚀坑的形成机理主要包括阴极相周围基体的溶解、粒子本身的去合金化及腐蚀残留物粒子的二次点蚀。李晶^[23]通

过激光加工在铝合金表面构筑了一种展现超疏水耐腐蚀特性的槽棱和网格状结构,并对该表面进行耐腐蚀实验,实验表明激光烧蚀构建的复合形貌使得表面氧化膜面积大量增加,形成了致密的氧化膜,有效地延缓了腐蚀过程。何婉盈^[24]测试了不同存储方式对激光加工微织构的钛表面润湿性的影响,实验结果表明,不同存储环境将导致样品表面的化学成分有所区别,进而影响表面润湿性能。

本文着重分析了激光烧蚀压印制备的超疏水铝箔工件在酸碱腐蚀和不同存储环境下,表面微结构及润湿性的变化。其中,铝箔工件在进行实验时已经历过激光烧蚀压印和时效处理,具备良好稳定的疏水效果。

2 实验原理与准备

2.1 实验材料与制备原理

实验材料采用 1060 号铝箔,将其剪切成 10 mm×10 mm 大小,将剪切好的铝箔放入超声波清洗箱中用无水乙醇清洗后吹干备用。激光

烧蚀压印实验使用的激光器为德国 InnoLas 公司生产的 Nd:YAG Spitzlight 2000 激光器,激光器最大脉冲能量为 2 J,脉宽为 8 ns,激光波长为 1 064 nm,激光光斑直径为 2 mm。

激光烧蚀压印的过程如图 1 所示。从上至下分别是约束层,铝箔工件和模具。约束层为透明度高、质轻、抗冲击的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),其厚度为 2.7 mm。激光器发射能量呈高斯分布的脉冲激光,激光穿过约束层,作用在铝箔工件表面。高功率高密度纳秒脉冲激光照射在工件表面上,材料表面吸收激光能量后,迅速气化电离,形成二级烧蚀结构。电离形成的等离子体体积膨胀形成的压力和激光冲击力同时传递到金属表面,当这两个力之和超过工件材料的动态屈服强度时,工件发生塑性变形,复制微模具形成一级微结构。工件表面激光烧蚀现象和冲击压印现象同时发生。喷溅和电离产生的微颗粒又会在一级微结构上凝结形成烧蚀层,在微观尺度表面呈现出多孔的二级微结构。经过烧蚀压印后的表面分布着微米级乳突状的结构,并且在乳突结构上存在微纳米级别的褶皱。

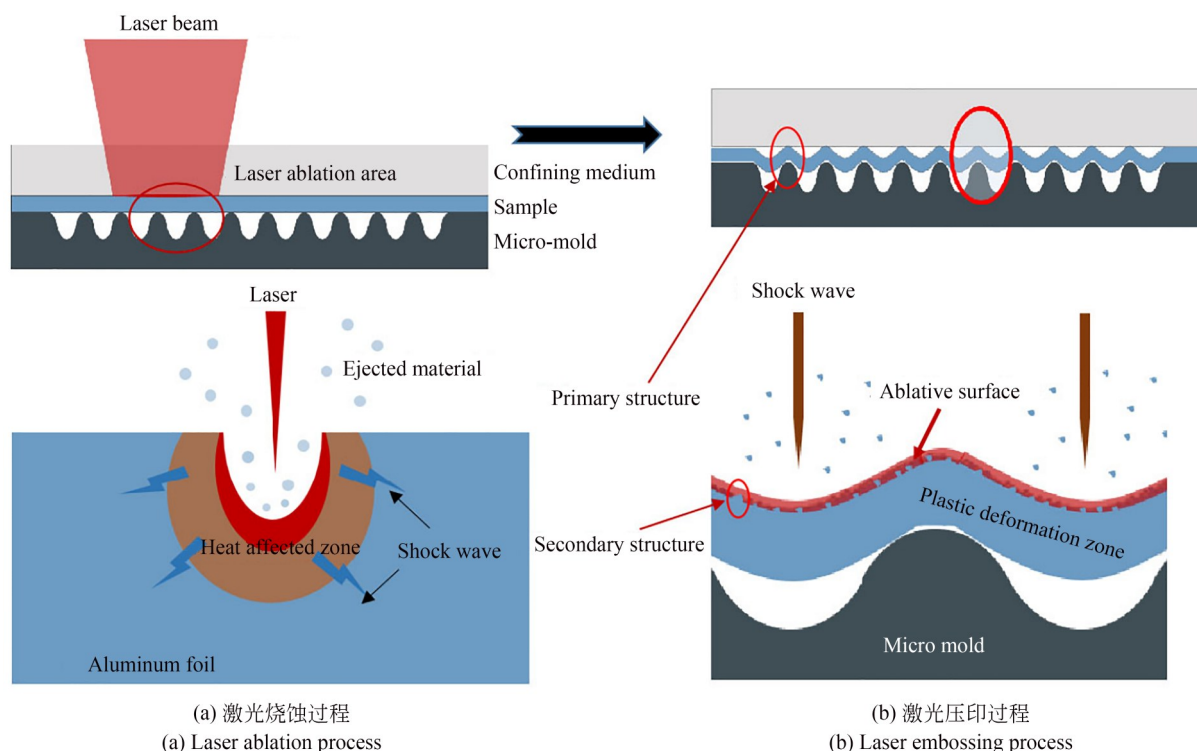


图 1 激光烧蚀压印原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser ablation and embossing principle

在制备酸碱腐蚀实验所需的样品时,采用 400 mJ 的激光能量,冲击次数为 2 次。为了方便测量接触角,并获得更多的不重合的数据,制备工件时采用激光搭接冲击工艺以获得更大面积的成形特征,其加工路径如图 2 所示,搭接率为 0%。

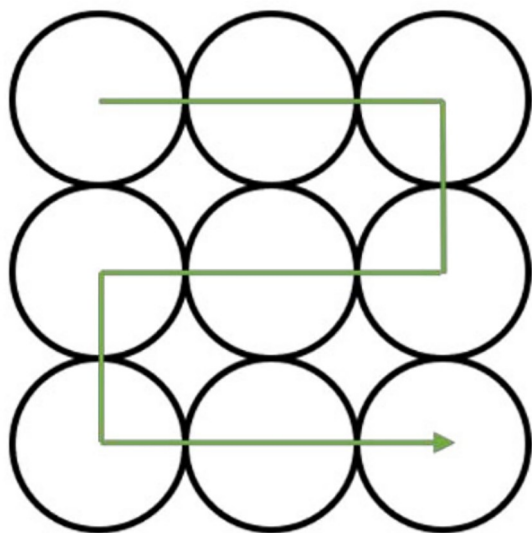


图 2 激光烧蚀压印工艺中的扫描路径

Fig. 2 Processing path in the laser ablation imprinting process

激光烧蚀压印后的工件在润湿性方面体现出显著的时效性。时效处理时,将工件暴露在大气中,与空气充分接触,保证空气流通。经过时效处理后,工件表面的超亲水状态转变为疏水状态,最终趋于稳定。固体材料表面的润湿性主要取决于材料表面的化学组成和表面微观形貌。时效处理过程中工件表面的微观结构并无变化,表面化学成分发生了变化,其原理如图 3 所示。铝元素属于活泼元素,激光烧蚀压印加工后产生许多没有立即配对的不饱和离子 Al_3^+ 和 O_2 , 因此表面极性较强。当 Al_3^+ 和 O_2 结合形成氧化铝时,这种氧化铝表面存在许多晶格缺陷,能增强水滴铺展的能力。此时工件处于高表面能状态,表现出亲水性。液体充满了多级微结构中的空隙,根据 Wenzel 模型,具有粗糙结构的表面能够放大材料表面的润湿性能,使得亲水表面表现得更加亲水,工件表面呈现为超亲水状态。高表面能并不稳定,工件暴露在空气中,极易自发吸附空气中的有机物以降低表面能^[20]。随着表面能发生改变,工件表面润湿性能也发生了变化。在时效处理 28 天后,工件表面元素含量达到稳定,不再发生大幅变化,疏水性也稳定下来,此时工件表面符合润湿性模型中的 Cassie 模型:表面的

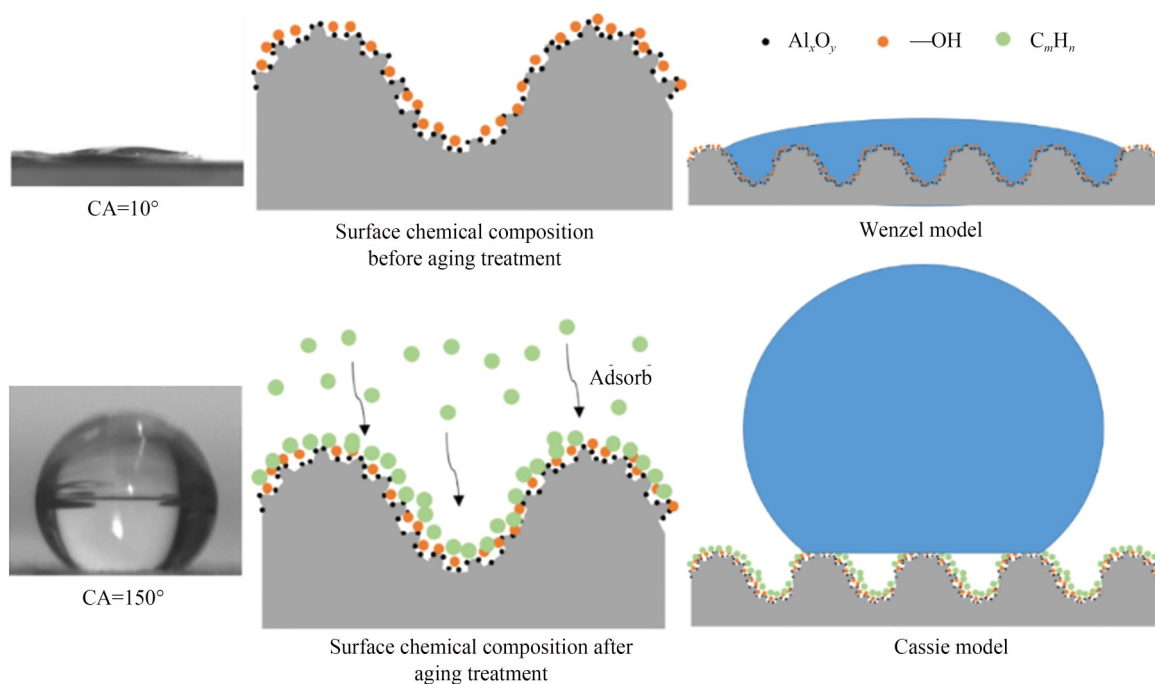


图 3 润湿性转变机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of wettability transformation mechanism after aging treatment of aluminum foil workpiece

多级微结构在空气中吸附了有机化合物,液体不会填满空隙,形成复合表面。在这种情况下,工件表面的多级微结构对疏水性的提高有积极作用。

2.2 性能表征

使用扫描电子显微镜系统(Hitachi, S-3400N, Japan)对工件成形表面微结构的形貌观测与表征。使用X射线能谱仪(EDAX, EDAX, America)来对工件与样品表面元素组成成分进行定性定量的检测与分析。采用超景深三维显微镜(VHX-1000C, KEYENCE, Japan)对主要特征尺寸及形貌进行观测。采用基于视频的光

学接触角测量仪(OCAH200, Dataphysics, Germany)测量静态接触角,选择用于静态接触角测量的水滴体积为 $5\mu\text{L}$,每个表面接触角测7次并取平均值作为实验结果。

2.3 微模具的制备与应用

本实验利用3D打印技术制备激光烧蚀压印实验中的微模具,打印机型号为锐辰光电技术有限公司的HT560pro LCD光固化打印机,打印材料为该公司的503树脂。微模具结构由周期性凹槽结构组成。凹槽周期性长度为 $250\mu\text{m}$,深度为 $90\mu\text{m}$ 。最终成形的3D形貌及截面轮廓变化曲线如图4所示。

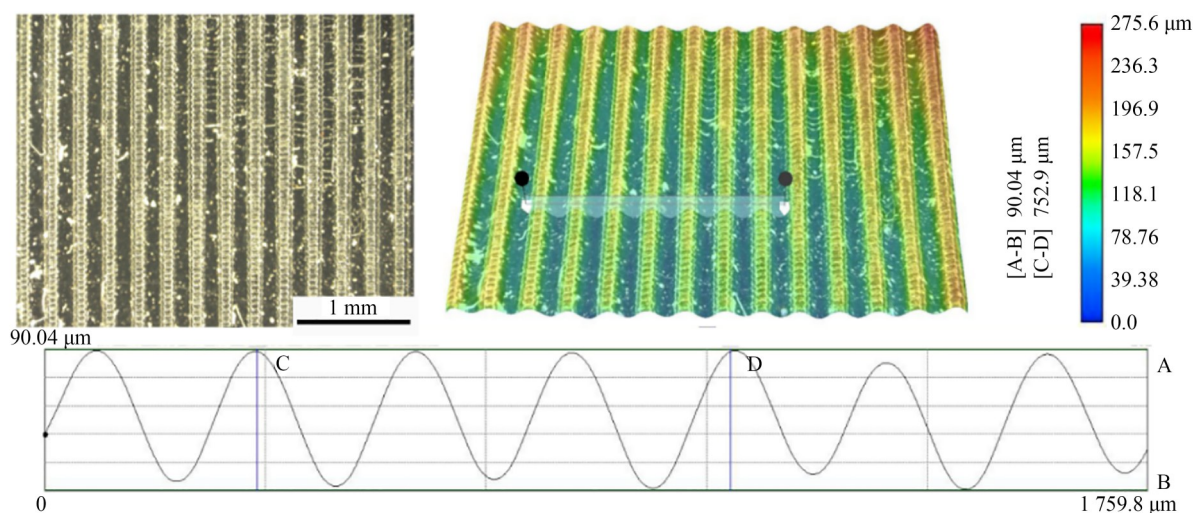


图4 微模具形貌及截面轮廓曲线

Fig. 4 Surface morphology and profile of the micro-mold

激光烧蚀压印加工时每完成一个工件就更换模具及约束层,不再使用已应用过的部分,防止模具变化对后续工件成形造成影响。

2.4 实验设计

酸碱腐蚀实验和存储环境实验所使用的工件采用相同的参数制备:铝箔厚度为 $30\mu\text{m}$ 、激光能量为 400mJ 、冲击次数为2次。工件均经历三周以上的时效处理,接触角稳定在 150° 左右。

酸性溶液使用 $\text{PH}=2$ 的 HCl 溶液,碱性溶液使用 $\text{PH}=12$ 的 NaOH 溶液。实验中,在烧杯中加入相同体积的溶液,工件完全浸泡在溶液中。每隔四小时取出样品,用无水乙醇进行超声波清洗,吹干后观测表面形貌,测量接触角。将经历过酸碱腐蚀的工件清洗后再次进行时效处理。

在不同环境存储实验中主要对比空气存储,纯水存储及盐水存储的表面形貌及接触角情况。其中纯水采用蒸馏水,盐水为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。实验时在烧杯中加入相同体积的液体,使用塑料膜封好烧杯放置室内室温静置。分别在第1天,第3天,第5天和第10天取出样品,用无水乙醇清洗并吹干,测量工件的接触角,观察工件微观形貌。将经历过存储的工件清洗后再次进行时效处理。

再次进行时效处理时用圆形卷夹辅助,将工件竖立,防止落灰。工件放置于避光,通风的角落,室内温度在 $18\sim 26^\circ\text{C}$ 之间。每隔一段时间测量其接触角。

3 分析与讨论

3.1 工件的原始形貌

经过激光烧蚀压印后,工件整体呈银白色,如图 5 所示。从图中可以看出铝箔工件表面经过激光烧蚀压印之后形成的周期性微结构的整体图像,2D,3D 形貌与特定横截面轮廓变化曲线。因为激光能量符合高斯分布,工件成形特征的中心区域有着明显的周期性凹槽微结构,轮廓清晰、均匀,一级微结构平均深度能达到 $38\text{ }\mu\text{m}$ 。在测试接触角时主要使用的是同时具有一二级微

结构的中心区域,时效处理后平均效果能达到 150° 。根据工件表面的形貌特征,其表面可以划分为三个区域,分别是中心区域(central area),过渡区域(transition area)和边缘区域(edge area)。中心区域在激光光斑的中心,激光烧蚀压印过程中能量较高的位置,直径 $800\text{ }\mu\text{m}$ 的圆形区域,具有清晰明确的多级微结构;过渡区域为中心区域向外延伸一圈,一级微结构深度减弱直至消失,烧蚀痕迹开始出现外扩的流向;边缘区域为烧蚀痕迹与无激光加工区域的交界,呈现明显的溅射状特征,只具有二级微结构。

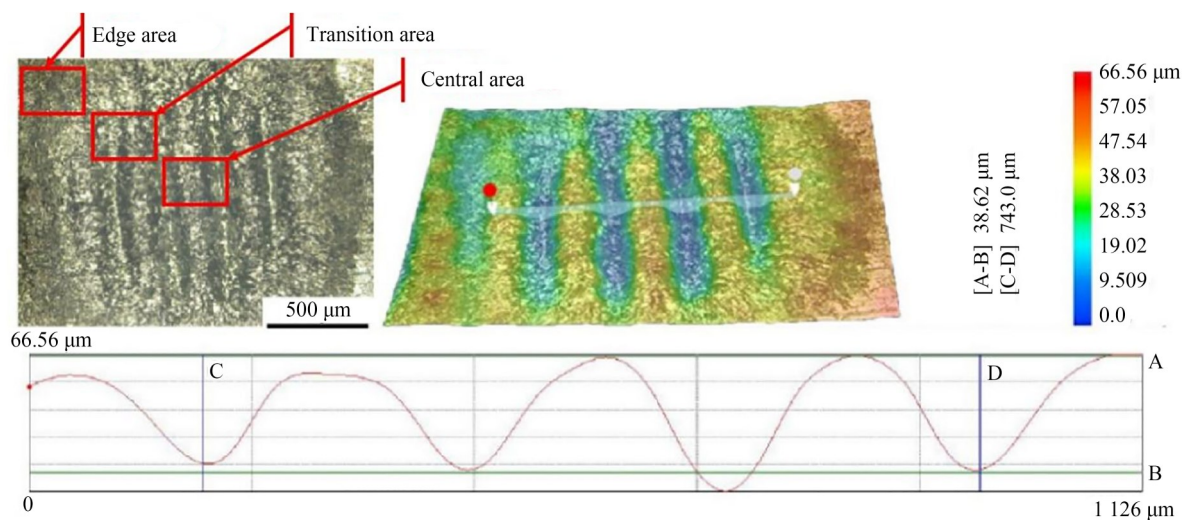


图 5 工件原始形貌及截面轮廓曲线

Fig. 5 Surface morphology and profile of the original workpiece

图 6 即为中心区域,过渡区域和边缘区域的 SEM 放大图像。从图中可以看出中心区域和过渡区域有明显烧蚀形成的二级微结构形貌,无规则但均匀地分布着大量乳突状微结构。边缘区域有着明显熔融堆积,这是气化材料冷凝的特征。高放大倍数下可以观察到不同位置的乳突结构表面分布着不同程度的褶皱和沟壑。

3.2 酸腐蚀工件的微观形貌和润湿性变化

盐酸浸泡初期,工件并无明显变化,之后出现少量气泡。一开始,盐酸和工件表面的氧化铝发生反应,生成氯化铝和水;铝暴露出来后,和盐酸反应生成氯化铝和氢气,这也是小气泡的来源。经过酸腐蚀不同时间后工件的整体形貌图,2D,3D 形貌图以及轮廓变化曲线如图 7 所示。

从图中可以看出经过不同时间的酸腐蚀过后,工件表面的周期性一级微结构依旧保持着均匀分布。因为盐酸与工件材料产生化学反应,酸腐蚀过程中不可避免对工件的表面材料产生去除现象,从轮廓变化曲线及深度数据可以看出,腐蚀过后的工件一级微结构的深度有明显的减少,并且随着腐蚀时间增加而更加严重。

不同酸腐蚀时间后工件表面一级微结构深度变化曲线如图 8 所示。可以看出,随着酸腐蚀时间的增加,工件表面成形深度逐渐减少,变化明显。未腐蚀时工件的一级微结构深度为 $38\text{ }\mu\text{m}$,经过 24 h 酸腐蚀过后工件表面一级微结构深度仅为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。图中曲线在前 12 h 内的倾斜程度比后 12 h 更陡,这意味着前期腐蚀速度更快,后期速度放缓,原因在于在腐蚀过程中会不

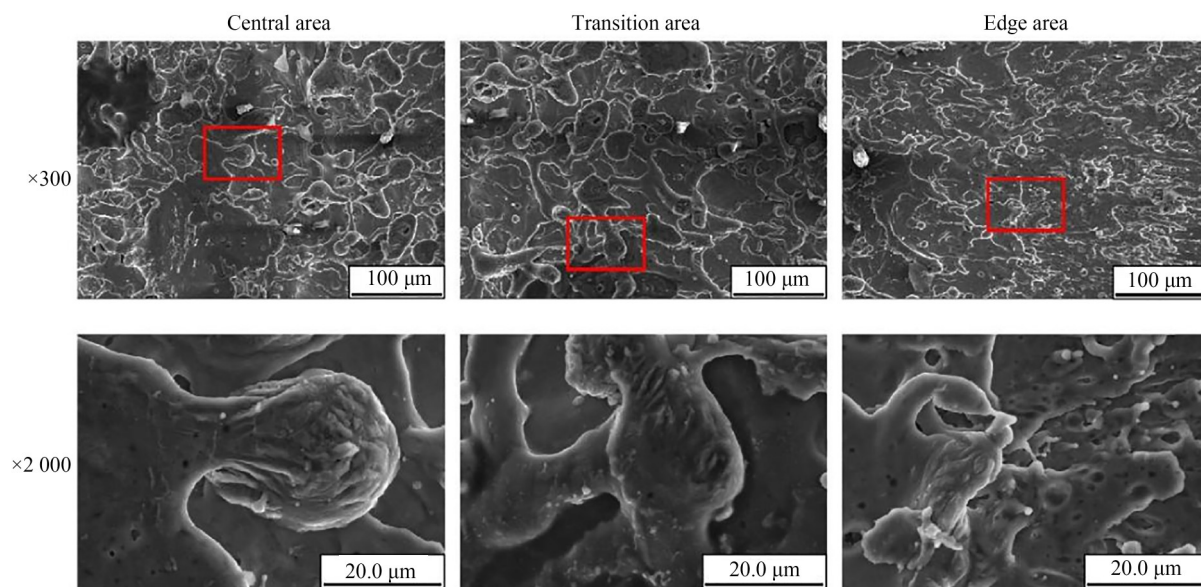


图6 成形工件不同位置SEM形貌图

Fig. 6 SEM topography of different positions of the formed workpiece

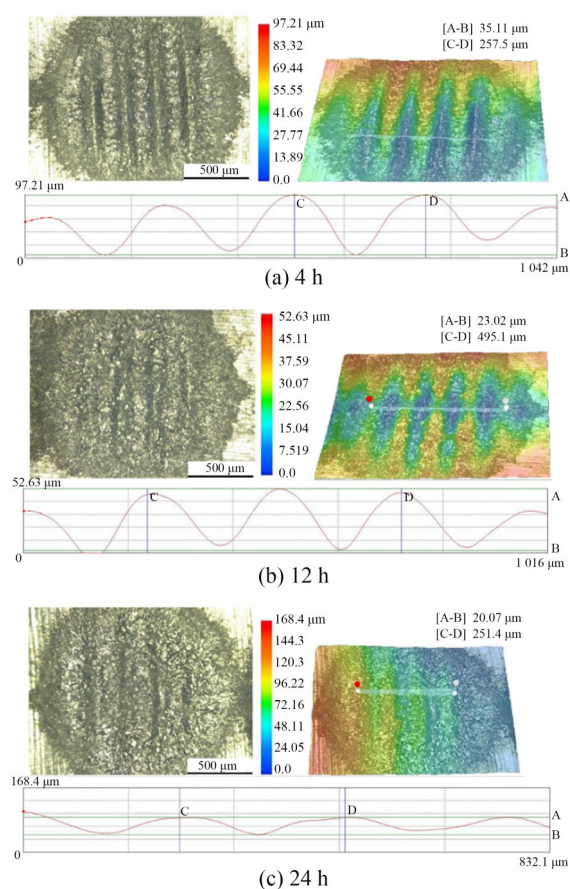


图7 酸腐蚀不同时间后工件的整体形貌

Fig. 7 Overall morphology of the workpiece after different times of acid corrosion

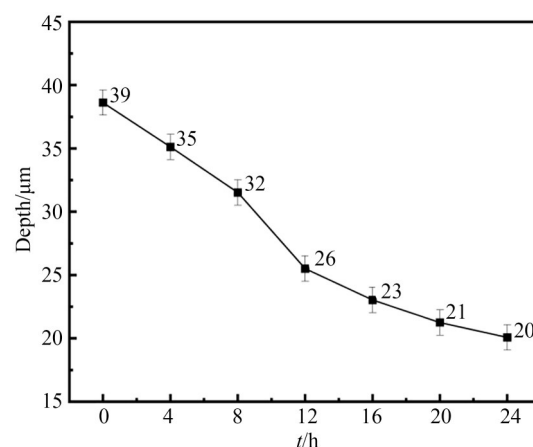


图8 酸腐蚀不同时间后工件一级微结构深度变化曲线

Fig. 8 Change curve of primary structure depth of workpiece after different time of acid corrosion

断消耗盐酸,盐酸浓度有所下降,溶液酸性降低。

工件在酸腐蚀不同时间后疏水表面的SEM图像如图9所示。腐蚀时间为4 h的工件疏水表面的二级微结构并无明显变化。但随着腐蚀时间的推移,微纳米结构表面出现因为腐蚀造成的大大小的凹坑和孔洞,这些缺口随着腐蚀时间增加而增多。也因此,二级微结构遭到了破坏。

考虑到激光能量高斯分布的特点以及不同区域的形成特点,因此工件加工位置的不同区域耐腐蚀的程度是不一样的。工件在酸腐蚀24 h

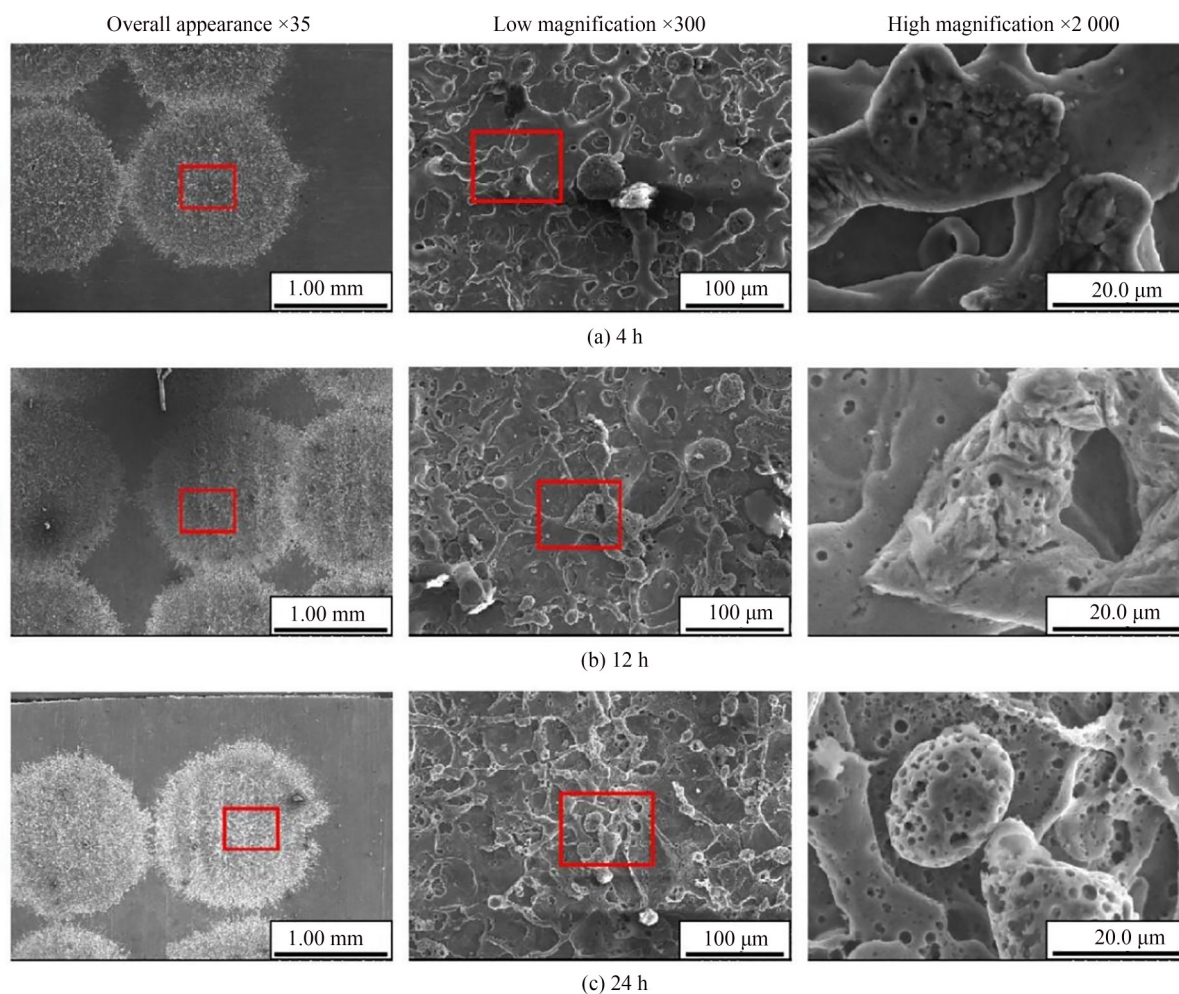


图 9 酸腐蚀不同时间后工件表面的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of the workpiece surface after different times of acid corrosion

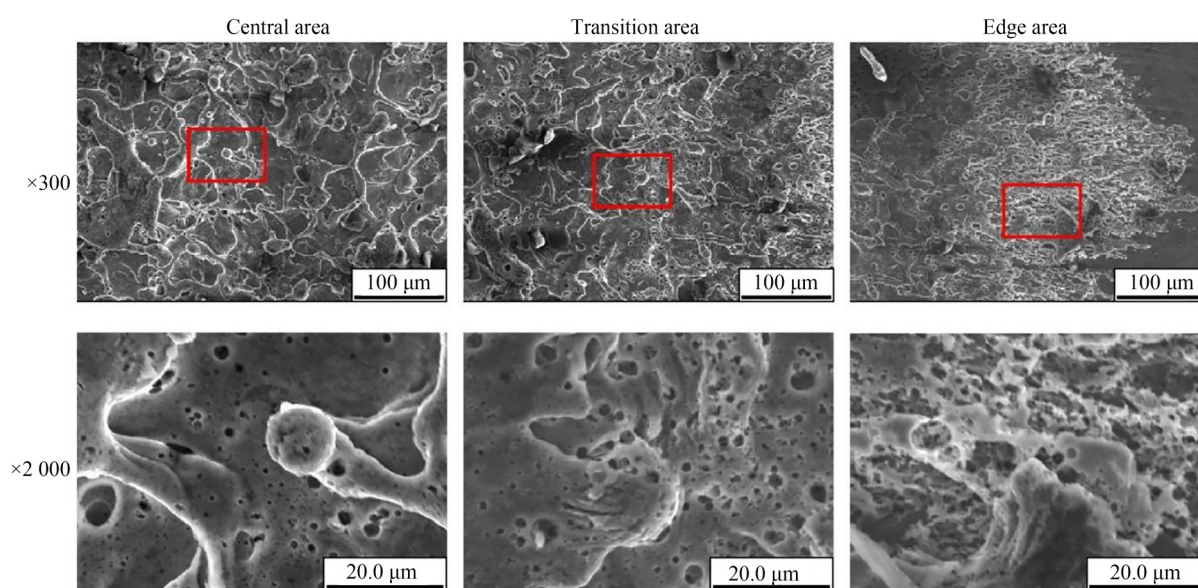


图 10 酸腐蚀 24 h 后工件不同位置腐蚀状况的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of workpiece at different positions after acid corrosion

后不同区域的 SEM 图像如图 10 所示。从中心区域到边缘区域腐蚀程度逐步加剧,放大倍数为 2 000 的过渡区域的图像中可以很明显地看出中心区域向边缘区域的方向上有着明显腐蚀程度加剧的特征出现。从而得出结论,不同区域的腐蚀结果也有所区别,这是因为激光能量不均匀,中心区域的压印效果使其具有了更优秀的机械性能^[25]。其他区域没有经历压印变形,更容易被腐蚀。这也说明了,同样经历过激光烧蚀压印但不同区域的耐腐蚀强度并不相同。

工件在酸腐蚀不同时间后疏水表面的接触角变化曲线如图 11 所示。可以看出腐蚀 4 h 后的疏水工件接触角迅速从 150° 下降到 121° ,随着浸泡时间的增加,工件疏水表面的接触角逐渐降低,经过酸腐蚀 24 h 之后工件疏水表面接触角为 92° 。一方面,酸腐蚀对工件表面一级微结构和二级微结构都造成不同程度的损伤。另一方面,工件的低表面能来自时效处理时吸附的有机物,而在酸腐蚀过程中盐酸首先与铝箔表面的氧化铝反应,工件表面吸附的有机物也因为铝箔表面材料去除而脱落。因此,酸腐蚀对于工件有着明显的伤害。

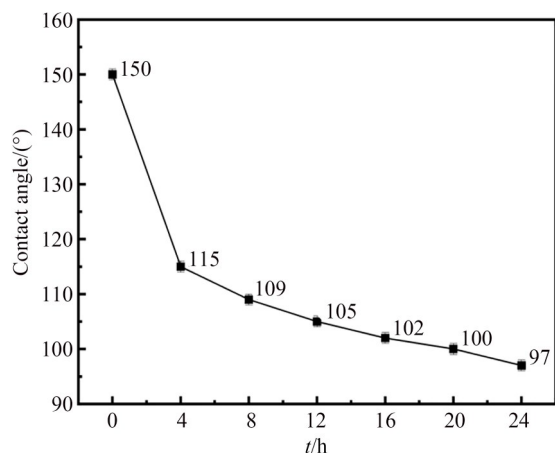


图 11 酸腐蚀不同时间工件表面的接触角变化曲线

Fig. 11 Contact angle change curve of workpiece surface at different times of acid corrosion

将酸腐蚀过的工件再次进行时效处理。随着时间增加,工件表面的接触角数据逐步增长,最终在 28 天后稳定在 120° 左右。疏水性的提升符合了两大条件,其一,工件表面依然具有多级微纳米结构,其二,时效处理下工件依然可以吸

附空气中的有机物,完成由亲水状态向疏水状态的转变。但微结构遭到破坏也限制了疏水性的上限,不如初始工件的结果。此外,对比发现润湿性转变的快慢以及最终接触角大小跟工件腐蚀时间,也就是工件表面多级微纳结构破坏程度有关。

3.3 碱腐蚀工件的微观形貌和润湿性变化

碱腐蚀实验过程中发现铝箔工件与氢氧化钠溶液反应剧烈,腐蚀初期会产生大量气泡和热量,工件表面迅速发生从银白色到黑色的变化。碱腐蚀的反应相对于酸腐蚀来说更加剧烈。碱腐蚀过程中,氢氧化钠先和氧化铝反应,这一层致密的氧化铝薄膜消融后,金属铝暴露出来,先和水反应生成中性物质氢氧化铝和氢气,氢氧化铝再同氢氧化钠反应生成铝酸钠和水。经过碱腐蚀不同时间后工件的整体形貌图,2D,3D 形貌图以及轮廓变化曲线如图 12 所

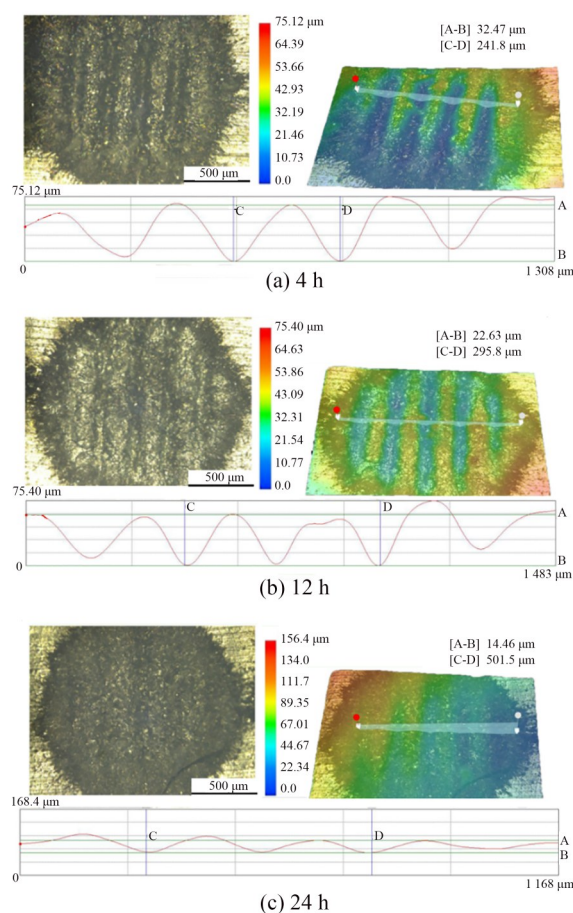


图 12 碱腐蚀不同时间后工件的整体形貌

Fig. 12 Overall morphology of the workpiece after different times of alkali corrosion

示。碱腐蚀实验中,工件表面的材料去除现象更加严重,碱腐蚀效果比酸腐蚀效果更明显。但是经过长时间碱腐蚀表面材料去除后,工件表面的一级微结构在一定程度仍保持着均匀的周期性凹槽特征。

碱腐蚀不同时间后工件表面成形深度变化曲线如图 13 所示,根据图中显示,随着碱腐蚀时间的增加,工件表面一级微结构深度逐渐减少,未腐蚀时工件的一级微结构深度为 $38\text{ }\mu\text{m}$,经过 24 h 酸腐蚀过后工件表面一级微结构的深度减小到 $15\text{ }\mu\text{m}$ 左右。和酸腐蚀一样,碱腐蚀的速率也是前快后慢。碱腐蚀的效果比酸腐蚀更严重,可以明显观察到碱腐蚀后工件的一级微结构深度比酸腐蚀过后更低。

工件在碱腐蚀不同时间后表面的 SEM 图

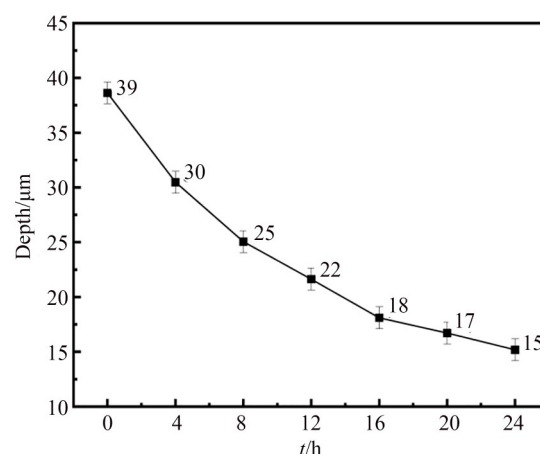


图 13 碱腐蚀后工件成形深度变化曲线

Fig. 13 Change curve of forming depth of workpiece after alkali corrosion

像如图 14 所示。当碱腐蚀 4 h 后,从 300 倍 SEM 图像可以看出工件疏水表面明显表现出

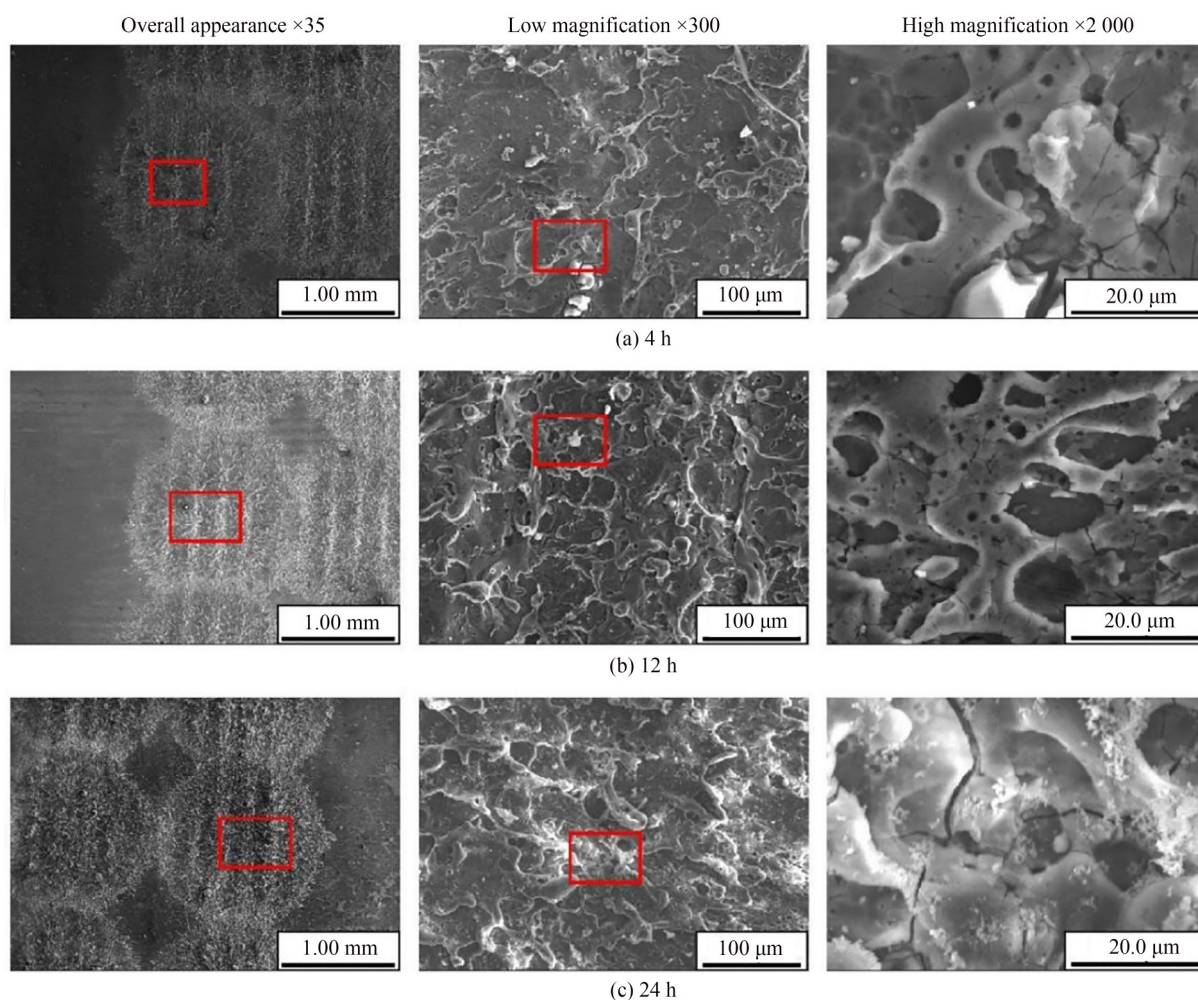


图 14 碱腐蚀不同时间后工件表面的 SEM 图像

Fig. 14 SEM images of the workpiece surface after different times of alkali corrosion

腐蚀痕迹,工件表面的二级微结构在碱性腐蚀过程中受到不同程度的破坏,从放大倍数为 2 000 倍的 SEM 图像中可以发现二级微结构的乳突结构在碱腐蚀的作用下乳突表面的沟壑和凹槽被腐蚀消失,乳突表面开始出现凹坑孔洞特征。随着碱腐蚀时间的增加,工件表面二

级微结构腐蚀程度加剧,并且开始出现微小裂纹。可以看到腐蚀时间为 12 h 的工件表面二级结构腐蚀程度加剧,并且随着腐蚀的加剧工件表面开始出现微小裂纹。腐蚀时间为 24 h 的工件表面出现结晶物质,裂纹变得更多更明显。

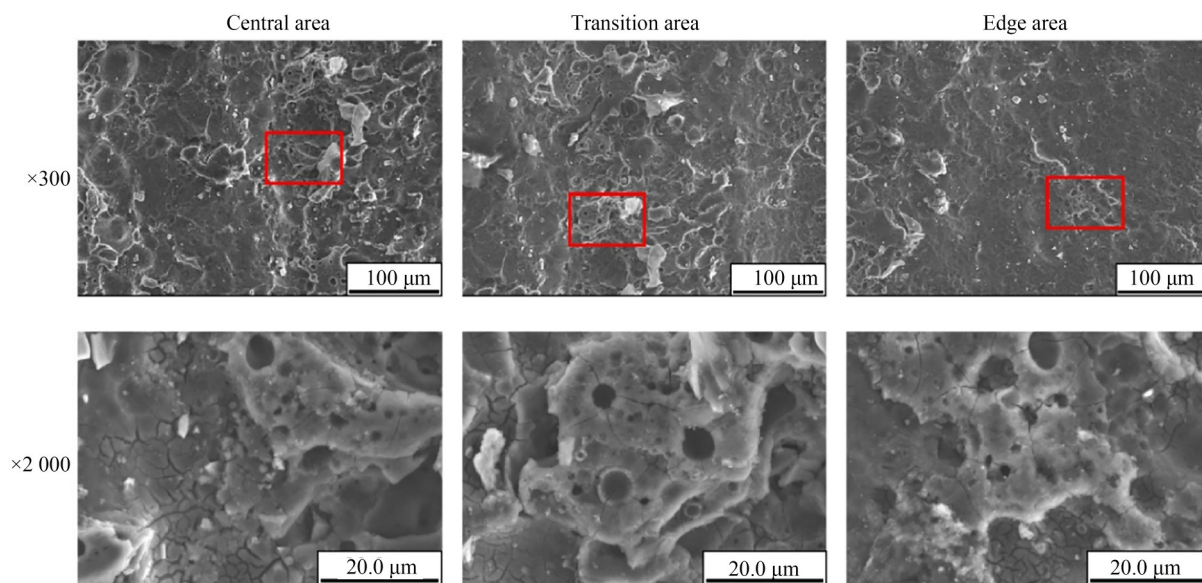


图 15 碱腐蚀 24 小时后工件表面的 SEM 图像

Fig. 15 SEM image of workpiece surface after 24 hours of alkali corrosion

疏水铝箔工件在碱腐蚀 24 h 后,不同区域的 SEM 如图 15 所示。对比图 10,可以发现碱腐蚀的微观结构破坏程度比酸腐蚀更大。从放大倍数为 300 的 SEM 图中可以看出,不同区域处工件表面的多级结构受到严重腐蚀,表面因为激光烧蚀形成的微观结构在碱溶液浸泡过程中大量腐蚀消融,中心区域和过渡区域经过碱腐蚀之后保留了一定的微结构,而边缘的材料烧蚀熔融堆积区域在碱腐蚀之后表面微纳米结构基本被腐蚀消失。放大倍数为 2 000 倍的 SEM 图像表明在碱腐蚀之后工件表面分布着大量裂纹和腐蚀孔洞,二级微结构被严重破坏,乳突表面遍布裂纹和孔洞。

疏水铝箔工件接触角随碱腐蚀时间的变化曲线如图 16 所示。和酸腐蚀一样,碱性腐蚀过程中碱溶液首先与铝箔表面的氧化铝反应,铝箔表面氧化层迅速因为化学反应消融,而工件表面吸附的有机物也因为铝箔表面材料去除而脱落。

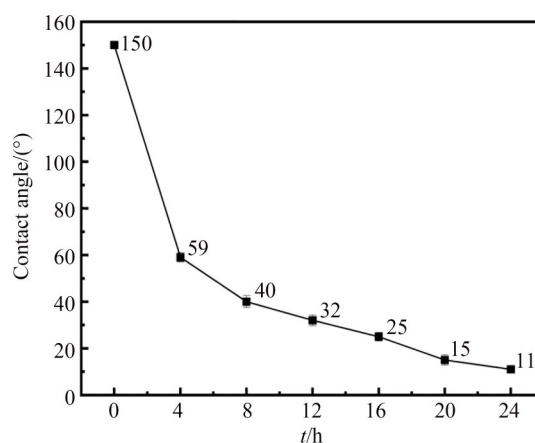


图 16 碱腐蚀后工件疏水表面的接触角变化曲线

Fig. 16 Contact angle change curve of the hydrophobic surface of the workpiece after alkali corrosion

碱腐蚀时间为 4 h 的疏水工件表面接触角迅速从 150°左右下降到 60°左右,比酸腐蚀降低速率快得多,之后接触角降低速度减缓,但总体速度依然比酸腐蚀要快。随着腐蚀时间的增加,工件疏水

表面的接触角逐渐降低,最终工件表面从疏水转为超亲水。

将碱腐蚀后的工件用酒精清洗,静置在空气中再次进行时效处理,28天后接触角稳定在 105° 。工件表面仍保留着一定的微结构,在碱腐蚀作用下也产生了孔洞和凹坑的微观形貌,工件表面依旧保持着粗糙的形貌特征。随着时效处理时间的增加,工件表面依旧能够吸附空气中的有机化合物,铝箔表面能逐渐减低,工件表面仍能完成由亲水表面向疏水表面的转变。但因为表面受损严重,最终接触角也比酸腐蚀后的工件更小一些。

3.4 不同存储环境对工件的影响

图 17 所示为工件在不同存储环境存储十天

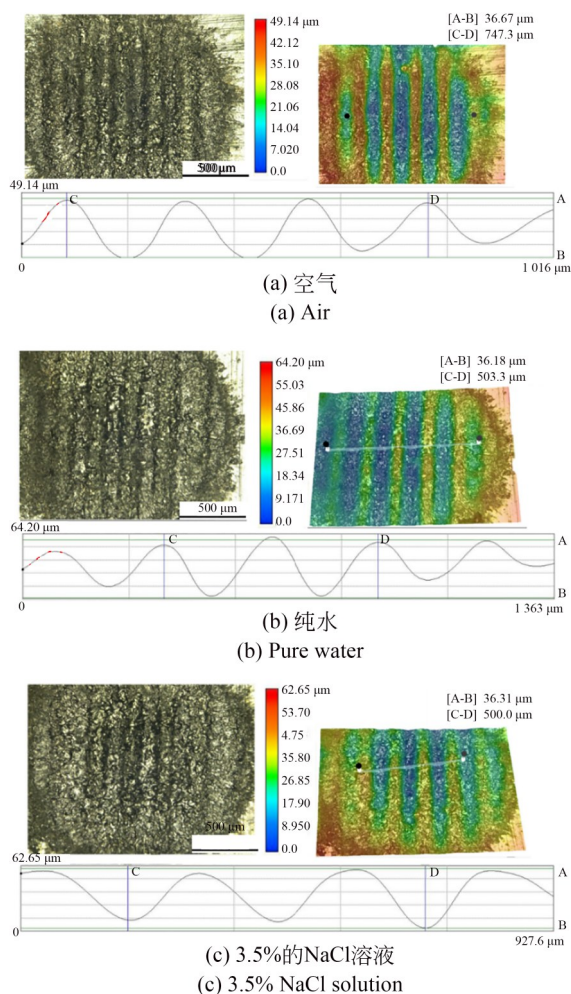


图 17 不同存储条件下工件的形貌图

Fig. 17 Morphology of the workpiece under different storage conditions

后的整体形貌图,2D,3D形貌图以及轮廓变化曲线。从图中可以看出,经过不同存储环境存储十天后,工件表面的一级微结构依旧保持着均匀分布,均未发生明显的变化,这说明了纯水和盐溶液并未对工件一级微结构造成损伤。这是因为激光烧蚀压印完成后,铝箔工件特征处迅速氧化形成致密的氧化铝薄膜,这层氧化膜阻止了空气,纯水和盐水与铝箔内部接触,有效保护工件特征。空气,纯水和盐水等存储环境不会对工件一级微结构造成明显的损伤。

工件在不同存储环境中存储10天后SEM图像如图18所示。从图中可以看出,工件表面的二级微结构并无较大的变化,二级微结构表面也没有明显的腐蚀痕迹,铝箔表面的致密氧化铝薄膜很好保护了工件表面特征。在存储环境并无强烈腐蚀性的情况下,工件表面微观结构几乎不发生变化。

工件的接触角变化趋势如图19所示。工件表面接触角稳定后在 150° 左右,空气不会再对它产生影响,工件表面吸附的有机物达到了最大值。随着工件在纯水和盐水中浸泡时间的增加,工件表面的接触角逐渐降低,从疏水性向亲水性转变。这是因为存储时间越长,工件表面有机物含量就越少,随着有机物含量的逐渐降低,工件表面的疏水性能也在逐渐降低。在相同储存时间的情况下,在盐水中存储的工件表面接触角比在纯水中存储的工件表面的接触角更小,润湿性变化也更大。这或许是因为盐水中的NaCl在干燥后会残留部分在工件表面,相比纯水存储后的工件表面,盐水存储后的工件表面能会更高。

将进行过存储实验的样品静置在空气中进行时效处理,28天后接触角稳定。经过纯水存储实验的工件表面的接触角重新恢复到 135° 左右,而经过盐水存储实验的工件表面的接触角仅仅恢复到 120° 左右。在实验设置的条件下,工件依然具备着时效性,能够自发吸附空气中的有机物,降低表面能,改善疏水性。

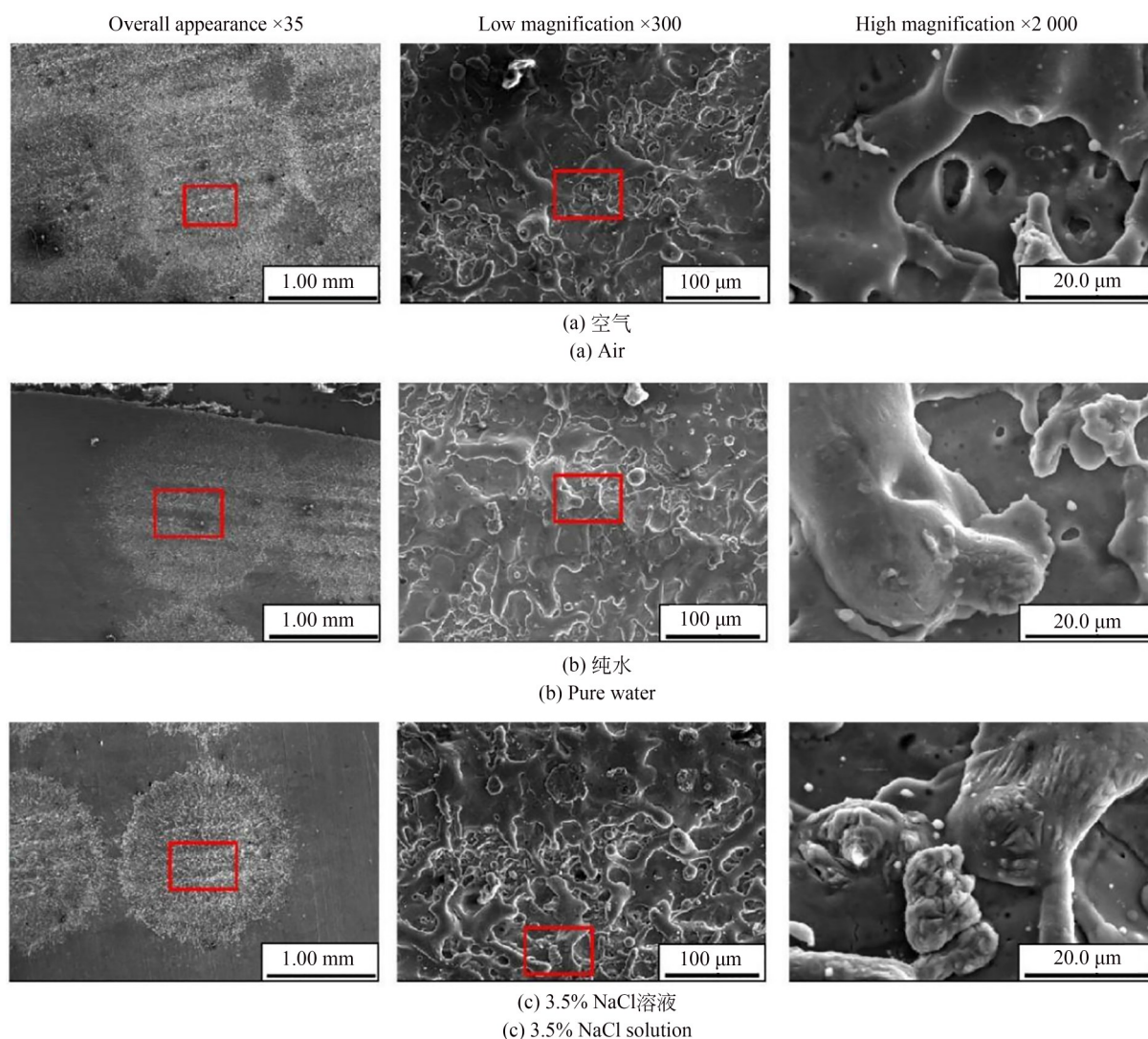


图 18 不同存储条件下工件表面 SEM 图像

Fig. 18 SEM images of the workpiece surface under different storage conditions

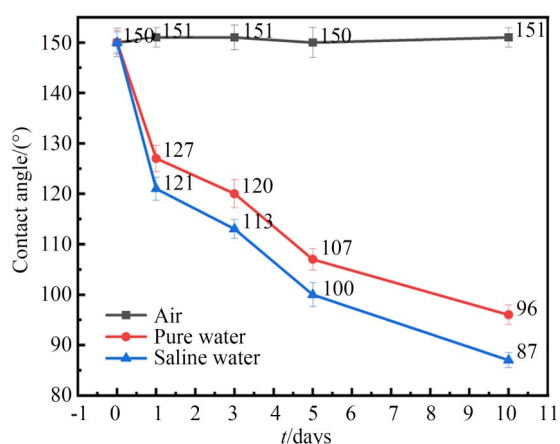


图 19 不同存储环境下工件接触角随时间的变化曲线

Fig. 19 Variation curve of contact angle of workpiece with time under different storage environment

4 结 论

本文对激光烧蚀压印技术所制备的疏水铝箔表面的工件进行了酸碱腐蚀实验和不同存储环境的实验。经历了酸碱腐蚀后工件表面结构均受到破坏,不同存储环境对工件表面结构则没有明显的影响。润湿性能方面酸腐蚀 24 h 的工件接触角为 97° ,呈现为微弱的疏水性;碱腐蚀 24 h 后的工件接触角仅为 11° ,呈现出极强的亲水性,碱腐蚀的损伤比酸腐蚀要严重得多,和表面多级结果的腐蚀结果对应。在不同存储环境研究中,空气存储对工件的疏水性并无影响,水和盐水的存储条件下接触角均有所减少,水存储十天后工件接触角为 96° ,盐水存储十天后工件

接触角为 87° 。再次进行时效处理后工件疏水性均有所回升,其结果也与时效处理前的情况对应,酸碱腐蚀后的工件的接触角分别为 120° , 105° 。存储实验的工件表现更好,分别为

151° , 135° , 120° 。在经历了一些环境后,工件表面依然能够恢复疏水性能,激光烧蚀压印制备的疏水铝箔在耐久性方面基本能够满足面对复杂环境的需求。

参考文献:

- [1] 赵欣, 黄成超, 李梦, 等. 微纳超疏水钛合金表面的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 360-369.
ZHAO X, HUANG C C, LI M, *et al.* Fabrication and properties of micro-nano superhydrophobic titanium alloy surface[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(3): 360-369. (in Chinese)
- [2] BARATI DARBAND G, ALIOFKHAZRAEI M, KHORSAND S, *et al.* Science and engineering of superhydrophobic surfaces; review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1): 1763-1802.
- [3] NGUYEN V H, NGUYEN B D, PHAM H T, *et al.* Anti-icing performance on aluminum surfaces and proposed model for freezing time calculation[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 3641.
- [4] 孔祥潼, 刘涛, 王树义, 等. 电动汽车热泵系统超疏水换热器抑制结霜性能研究[J]. 汽车技术, 2023(8): 34-41.
KONG X T, LIU T, WANG S Y, *et al.* Study on the antifrosting performance of superhydrophobic heat exchangers for electric vehicle heat pump system [J]. *Automobile Technology*, 2023(8): 34-41. (in Chinese)
- [5] ZHAO L, DU Z P, TAI X M, *et al.* One-step facile fabrication of hydrophobic SiO_2 coated super-hydrophobic/super-oleophilic mesh via an improved Stöber method to efficient oil/water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126404.
- [6] LUO H, YANG M, LI D D, *et al.* Transparent super-repellent surfaces with low haze and high jet impact resistance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13813-13821.
- [7] 张雪梅, 梅新奇, 王广, 等. 喷涂法制备超疏水涂层及其在多种基底表面的应用研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 277-281, 286.
ZHANG X M, MEI X Q, WANG G, *et al.* Preparation and application of superhydrophobic coating sprayed on the surface of various substrates [J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(1): 277-281, 286. (in Chinese)
- [8] LI H, YU S R, HAN X X. Fabrication of CuO hierarchical flower-like structures with biomimetic superamphiphobic, self-cleaning and corrosion resistance properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1443-1454.
- [9] ZHANG J, WANG J, ZHANG B B, *et al.* Fabrication of anodized superhydrophobic 5083 aluminum alloy surface for marine anti-corrosion and anti-biofouling[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2020, 38(4): 1246-1255.
- [10] LIU J P, HUANG X T, LI Y Y, *et al.* Formation of hierarchical CuO microcabbages as stable bi-ionic superhydrophobic materials via a room-temperature solution-immersion process [J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(11): 1568-1576.
- [11] CHEN H S, SHEN Z B, LI P, *et al.* Fabrication of homogeneous multiscale microtexture surfaces on copper foil by laser shock imprinting with two-step overlapping laser shock path [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 86: 10-29.
- [12] NAKAJIMA A, OMIYA M, YAN J W. Generation of micro/nano hybrid surface structures on copper by femtosecond pulsed laser irradiation [J]. *Nanomanufacturing and Metrology*, 2022, 5(3): 274-282.
- [13] MESHRAM T, YAN J W. Formation of laser-induced periodic surface structures on reaction-bonded silicon carbide by femtosecond pulsed laser irradiation [J]. *Nanomanufacturing and Metrology*, 2023, 6(1): 4.
- [14] 于苗苗, 翁占坤, 王冠群, 等. 液相下激光烧蚀快速制备图案化铜微纳结构[J]. 光学精密工程, 2023, 31(15): 2248-2259.
YU M M, WENG Z K, WANG G Q, *et al.* Rapid fabrication of patterned Cu micro-nano structure by laser ablation in liquid [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2023, 31(15): 2248-2259. (in Chinese)
- [15] 石惠, 林御寒, 贾天卿, 等. 基于空间光调制器的

- 飞秒激光时空干涉在不锈钢表面高效率制备超疏水功能的仿生结构[J]. 光子学报, 2021, 50(6): 0650110.
- SHI H, LIN Y H, JIA T Q, *et al.* Efficient processing of super-hydrophobic biomimetic structures on stainless steel surfaces by spatiotemporal interference of two femtosecond laser beams based on spatial light modulator[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(6): 0650110. (in Chinese)
- [16] 范燕萍, 沈宗宝, 李品, 等. 激光预冲击提高激光动态柔性微胀形成形质量[J]. 光学精密工程, 2022, 30(5): 584-593.
- FAN Y P, SHEN Z B, LI P, *et al.* Improving the forming quality of laser dynamic flexible microbulging by laser pre-shocking [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2022, 30(5): 584-593. (in Chinese)
- [17] 王霄, 邱唐标, 顾宇轩, 等. 激光间接冲击下钛箔的微成形特性[J]. 光学精密工程, 2015, 23(3): 632.
- WANG X, QIU T B, GU Y X, *et al.* Micro-forming properties of Ti foil under laser indirect shock [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(3): 632. (in Chinese)
- [18] LU Y, GUAN Y CH, 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.
- [19] SHEN Z B, ZHANG L, LI P, *et al.* Altering the surface wettability of copper sheet using overlapping laser shock imprinting [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543: 148736.
- [20] LONG J Y, FAN P X, GONG D W, *et al.* Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9858-9865.
- [21] LONG J Y, LI Y, OUYANG Z Q, *et al.* A universal approach to recover the original superhydrophilicity of micro/nano-textured metal or metal oxide surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628(Pt B): 534-544.
- [22] 崔继红, 蔡建平, 贾成厂. 盐雾环境下高强度铝合金的点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 197-202.
- CUI J H, CAI J P, JIA C C. Pitting corrosion of high strength aluminum alloys in salt spray test [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(3): 197-202. (in Chinese)
- [23] 李晶, 赵世才, 杜锋, 等. 激光构筑槽棱与网格状结构超疏水耐腐蚀表面研究[J]. 材料工程, 2018, 46(5): 86-91.
- LI J, ZHAO S C, DU F, *et al.* Fabrication of groove and grid structure surface with superhydrophobicity and corrosion resistance by laser [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(5): 86-91. (in Chinese)
- [24] 何婉盈. 钛功能表面的超快激光微纳加工及其生物相容性研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- HE W Y. Fabrication and Biocompatibility of Ultrafast Laser Processed Micro/Nano Structures on Titanium Functional Surfaces [D]. Jinan: Shandong University, 2022. (in Chinese)
- [25] 张蕾. 基于激光冲击压印技术制备疏水铜箔表面的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
- ZHANG L. Research on Preparation of Hydrophobic Copper Foil Surface Based on Laser Shock Imprinting Technology [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022. (in Chinese)

作者简介:



沈宗宝(1984—),男,江苏盐城人,高级实验师,分别于2007年、2010年、2017年在江苏大学获得学士、硕士、博士学位,主要从事激光先进制造技术的研究。E-mail: szb@ujs.edu.cn

通讯作者:



孟康楠(1999—),男,安徽合肥人,硕士研究生,2022年于皖西学院获得学士学位,主要从事激光先进制造技术方面研究。E-mail: 1727366625@qq.com