

# 微纳超疏水钛合金表面的制备及其性能研究

赵欣, 黄成超, 李梦, 杨华荣, 赵皓东

(中国民用航空飞行学院 航空工程学院, 四川 广汉 618307)

**摘要:** **目的** 制备超疏水自清洁的 Ti6Al4V 合金表面。**方法** 首先使用飞秒激光在 Ti6Al4V 合金表面预制备微米级结构, 然后将预制备的样品置于 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 在超声水浴状态下进行电化学去合金, 获得微纳复合结构。经表面改性后, 得到微纳超疏水钛合金表面。**结果** 经复合制备的微纳超疏水表面结构由微米级的梯形凸柱阵列, 以及通过电化学去合金形成的三维纳米孔洞骨架和沉积的微米或亚微米金属氧化物组成。经过表面改性后, 该微纳复合结构表面呈现优异的超疏水性, 其接触角可达  $162.5^\circ$ , 滚动角低至  $3.4^\circ$ 。自清洁性能测试结果表明, 该微纳超疏水钛合金表面展现出优异的低黏附性和自清洁性, 1 滴水对表面的清洁效率达到 99.8%。激光加工参数与静态水接触角之间的关系表明, 接触角与扫描间距呈负相关, 与能量密度、重复次数呈正相关。**结论** 飞秒激光结合电化学去合金方法制备的具有微纳结构的钛合金表面呈现出优异的超疏水自清洁性能, 通过改变激光加工参数能够有效增大表面的静态水接触角, 为后续研究提供了一定参考。

**关键词:** 激光技术; 飞秒激光; 超疏水表面; 微纳复合结构; 低黏附性; 自清洁

**中图分类号:** TB17; V261.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0360-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.034

## Fabrication and Properties of Micro-nano Superhydrophobic Titanium Alloy Surface

ZHAO Xin, HUANG Cheng-chao, LI Meng, YANG Hua-rong, ZHAO Hao-dong

(College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation Flight University of China, Sichuan Guanghan 618307, China)

**ABSTRACT:** Superhydrophobic surfaces have attracted great attention from researchers in China and abroad due to their low adhesion, self-cleaning, anti-corrosion, drag reduction, and good anti-icing properties. The work aims to adopt a novel femtosecond laser composite dealloying method to prepare superhydrophobic self-cleaning Ti6Al4V alloy surfaces. Firstly, 800<sup>#</sup> sandpaper was used for grinding, and after ultrasonic cleaning and drying, the micron-scale structure was pre-prepared on the surface of Ti6Al4V alloy via femtosecond laser in a 90° vertical cross-scanning manner. The laser processing parameters were as follows: laser fluence 0.30 J/cm<sup>2</sup>, repetition frequency 200 kHz, scanning speed 200 mm/s, scanning spacing 20 μm, and 6 times of repetition. Then, the pre-prepared surface samples were placed in 1.0 mol/L

收稿日期: 2022-02-08; 修订日期: 2022-05-23

**Received:** 2022-02-08; **Revised:** 2022-05-23

**基金项目:** 结冰与防除冰国家重点实验室开放课题项目 (IADL20190407); 中国民用航空飞行学院重点项目科研基金 (ZJ2020-06); 国家大学生创新性实验计划 (S202110624166)

**Fund:** Open Project of the State Key Laboratory of Icing and Deicing (IADL20190407); Research Fund for Key Projects of Civil Aviation Flight University of China (ZJ2020-06); National Undergraduate Innovative Experimental Program Project (S202110624166)

**作者简介:** 赵欣 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为民用航空新材料与新技术。

**Biography:** ZHAO Xin (1978-), Male, Doctor, Professor, Research focus: new materials and technologies for civil aviation.

**引文格式:** 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 Xin, HUANG Cheng-chao, LI Meng, et al. Fabrication and Properties of Micro-nano Superhydrophobic Titanium Alloy Surface[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 360-369.

sodium hydroxide solution, the appropriate voltage was selected, and electrochemical dealloying was carried out in the state of ultrasonic water bath at temperature of 40 °C for 5 h to prepare the micro-nano composite structure. Next, the surface of the de-alloyed sample was modified with fluoroalkyl silanes and stored at 100 °C for 30 min in a vacuum incubator to obtain a micro-nano superhydrophobic titanium alloy surface.

Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray (EDS) and optical contact angle measuring instrument were used to characterize the microscopic morphology, elemental composition and wettability of the sample surface. The results showed that the composite-prepared micro-nano superhydrophobic surface structure was composed of micron-scale trapezoidal convex pillar arrays, three-dimensional nano porous skeletons formed by electrochemical dealloying, and deposited micron or submicron metal oxides. After modification by low surface energy substances, the surface of the micro-nano composite structure exhibited excellent superhydrophobic property, the contact angle could reach 162.5°, and the rolling angle was 3.4°. The property test revealed that the surface of the micro-nano superhydrophobic titanium alloy exhibited excellent low adhesion and self-cleaning properties. In the process of rolling off the micro-nano superhydrophobic surface, the droplets could easily take away the dust adhering to the surface, and the cleaning efficiency of a drop of water on the surface was up to 99.8%. It was found that laser processing parameters such as laser fluence, scanning spacing, and repetition times had a great effect on the surface structure and morphology. The laser fluence and the repetition times mainly affected the surface roughness and the depth of the micro structure, and the scanning spacing could change the distance between the surface micro structure and increase the fineness of the micro structure. In addition, it was also found that the laser processing parameters also had a certain effect on the size of the water contact angle. The size of the contact angle was negatively correlated with the scanning spacing, and positively correlated with the laser fluence and the repetition times.

In conclusion, the titanium alloy surface with micro-nano structure prepared by femtosecond laser combined with electrochemical dealloying method in this experiment can effectively increase the static water contact angle of the surface by changing the laser processing parameters, and has excellent superhydrophobic self-cleaning property, which provides certain reference for future studies. It also has great application potential in the fields of aerospace, marine ships and daily life.

**KEY WORDS:** laser technology; femtosecond laser; superhydrophobic surface; micro-nano composite structure; low adhesion; self-cleaning

超疏水表面具有黏附性低<sup>[1]</sup>、自清洁<sup>[2]</sup>、防腐减阻<sup>[3-4]</sup>及防结冰<sup>[5-6]</sup>等性能,受到国内外研究人员的高度关注。目前,制备超疏水表面主要有 2 种方式:对于本征疏水材料,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚四氟乙烯(PTFE)等,只需在其表面构筑合适尺寸的微纳结构,便可达到超疏水状态;对于本征亲水材料,如玻璃、金属及其合金等,首先需要在其表面构筑微纳结构,然后通过涂层或者氟烷基硅氧烷等低表面能物质降低其表面自由能,从而实现超疏水。目前主要通过喷涂法、模板法、蚀刻法、自组装机法、静电纺丝法、溶液凝胶法、化学法、电沉积法<sup>[7-13]</sup>等手段制备超疏水表面。以上方法多存在微结构不稳定、表面结合力弱、环境污染大、微结构形貌不可控、对基体材料有选择性<sup>[14-15]</sup>等缺点。由于超短脉冲激光具有热效应小、加工精度高、加工参数可设计等特点,因此能够按照预先设定的参数在金属、硅、聚合物、玻璃<sup>[16-19]</sup>等物质上构建稳定可靠的微结构,具有广泛的材料适用性,尤其是在可控微纳米结构制备方面具有极其重要的地位。李纪超等<sup>[20]</sup>基于激光加工技术,对聚偏氟乙烯(PVDF)进行加工,得到了接触角为 150°

左右的超疏水 PVDF 薄膜。Nguyen 等<sup>[21]</sup>在搪瓷表面制备了花椰菜状和锥形柱状微结构,经氟硅烷修饰后,其接触角接近 180°,滚动角小于 10°。Peter 等<sup>[22]</sup>获得了接触角为 154°±3°的不锈钢超疏水表面,并对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抗性。Yang 等<sup>[23]</sup>制备了接触角为 158°±2°、滚动角低至 2°±1°的 316L 不锈钢超疏水表面,并在微结构中注入硅油,形成了超滑表面,呈现出良好的防腐蚀性。赵晓雁等<sup>[24]</sup>制备了水接触角为 157.4°、油接触角为 0°的超疏水超亲油泡沫铜,可用于油水分离。Milles 等<sup>[25]</sup>在金属铝表面制备了接触角为 161°、滚动角为 13°、具有网状分级结构的超疏水自清洁表面,其清洁效率达到 95%以上。潘瑞等<sup>[26]</sup>使用飞秒激光技术制备了具有三级微纳结构的金属铜和铝表面,接触角超过 160°,滚动角在 1°以内,且表现出良好的延迟结冰性能。

钛合金具有密度低、比强度高、无毒、无磁、耐热性优、耐蚀性优、生物相容性好、表面装饰性强等特性,在航空航天领域、海洋工程、医疗行业、建筑行业及日常生活中都有着广泛的应用<sup>[27-30]</sup>。目前,对于超疏水钛合金表面的研究相对较少,文中研究采用

飞秒激光复合电化学去合金方法,在 Ti6Al4V 合金表面制备具有微纳米复合结构的超疏水表面,研究其表面形貌、润湿性能、黏附性、自清洁性等,并讨论激光加工参数对表面形貌及接触角的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料与预处理

所用航空钛合金 Ti6Al4V (TC4) 购于宝鸡晨源金属材料有限公司,并将其制成尺寸为 20 mm×20 mm×1.2 mm 的块体。氢氧化钠 (NaOH)、丙酮 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 等实验用辅助药剂均购于上海麦克林生化科技有限公司。首先用 800# 金相砂纸对试样表面进行打磨,然后依次使用丙酮、乙醇、去离子水超

声清洗 10 min,以去除其表面杂质,待自然风干后备用。

### 1.2 微纳超疏水钛合金表面的制备

首先使用高功率飞秒激光器,采用 90°垂直交叉扫描策略对钛合金样品表面进行结构化加工,得到具有微米级凸柱阵列的表面结构,具体加工参数如表 1 所示。将具有微米级凸柱阵列结构的样品置于 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液中,在超声水浴状态下进行电化学去合金,工作电极为激光结构化后的 Ti6Al4V 样品,辅助电极为石墨电极,时间为 5 h。去合金结束后取出样品,分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 5 min,随后将样品置于真空恒温干燥箱中,在 100 °C 下保温 30 min 后进行氟化处理,即可得到微纳超疏水钛合金表面。

表 1 激光加工工艺参数  
Tab.1 Laser processing parameters

Parameter	Pulse duration/fs	Wavelength/nm	Laser fluence/(J·cm <sup>-2</sup> )	Repetition frequency/kHz	Scanning speed/(mm·s <sup>-1</sup> )	Scanning spacing/μm	Repeat times
Value	300	1 064	0.3	200	200	20	6

### 1.3 表征与分析

利用场发射扫描电镜 (SEM) 观察超疏水表面的微观形貌,利用 X 射线能谱 (EDS) 分析样品制备过程中表面元素含量的变化情况,利用光学接触角测量仪 (JY-PHb) 在室温 (约 25 °C) 下测量样品表面水接触角,并进行液滴黏附性表征。测量接触角时,使用微量注射器量取体积约为 5 μL 的液滴,在超疏水样品表面选取 5 个不同位置进行测量,并取其平均值作为接触角值。测量滚动角时,采用计算机控制样品载物平台,以速度 1 (°)/s 进行转动,直到样品表面液滴恰好发生滚动,并将此时平台的倾斜角作为其滚动角数值。表征黏附性时,取 8 μL 液滴于针尖上,上下缓慢移动平台,观察液滴与样品表面的接触状态。利用 CCD 相机记录液滴从附有杂物的超疏水表面滚落的过程,并以此表征其自清洁性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微纳超疏水钛合金表面的结构形貌

为了观察飞秒激光及去合金对钛合金表面结构形貌的影响,实验选取了仅经 800#砂纸打磨 (空白表面)、仅通过飞秒激光结构化后的表面 (激光结构化表面) 与复合法制备的样品表面 (微纳超疏水表面) 进行对比。空白表面的结构形貌及润湿状态如图 1a 所示,可以看出,该表面除了些许砂纸打磨过的痕迹外,不存在任何微结构,其原始接触角为 42.1°,呈现亲水性。

激光结构化表面的形貌及润湿状态如图 1b 所

示,可以明显看出,它由间隔为 20 μm、深度为 30 μm 左右的微米级梯形凸柱阵列组成。由于飞秒激光依然存在极小的热效应,所以在梯形凸柱顶部还有些许飞溅凝结而成的微米或亚微米级金属颗粒物。还看出该表面依旧不存在更小的纳米级结构,经氟化处理后,其接触角为 151.8°。当该表面倾斜 90°后,水滴依旧黏附于表面,并未发生滚动,呈现出高黏附的疏水状态。

微纳超疏水表面的结构形貌及润湿状态如图 1c 所示,可以看出,飞秒激光结构化所形成的微米级梯形凸柱阵列依旧保持着良好的网格结构形貌,并且在每个凸柱上存在分布更为广泛的微米或亚微米级结构,这是由电化学反应过程中表面发生部分氧化并沉积生长而成。在电化学去合金后发现,该表面还存在大范围、均匀分布的三维纳米孔洞骨架结构,孔洞直径为 20~120 nm。在碱性溶液中,Al/Al<sup>3+</sup>的标准平衡电势为-2.33 V,而 V/V<sup>5+</sup>和 Ti/Ti<sup>4+</sup>的标准平衡电势都比 Al/Al<sup>3+</sup>高得多,因此该结构由 Al 的选择性溶解所致。该表面经氟化处理后,其接触角为 162.5°,滚动角约为 3.4°,表现出优异的超疏水性。

为了更好地研究以上表面结构的形成机理,实验采用 EDS 对各阶段样品表面的元素组成进行了分析,如图 2 所示,各元素的含量如表 2 所示。在飞秒激光结构化前后,样品表面的成分未发生变化,但是 O 元素的质量分数从激光处理前的 3.84%增至处理后的 23.05%。这主要是由于在飞秒激光结构化过程中,高能高温环境使得 Ti6Al4V 合金表面发生了氧化,且吸附了空气中的 O 元素。经过电化学反应后,表面引进了 Na 元素,这主要是因电解质为氢氧化钠。从图 2、表 2 中还可以看出,O 元素的质量分数由 23.05%

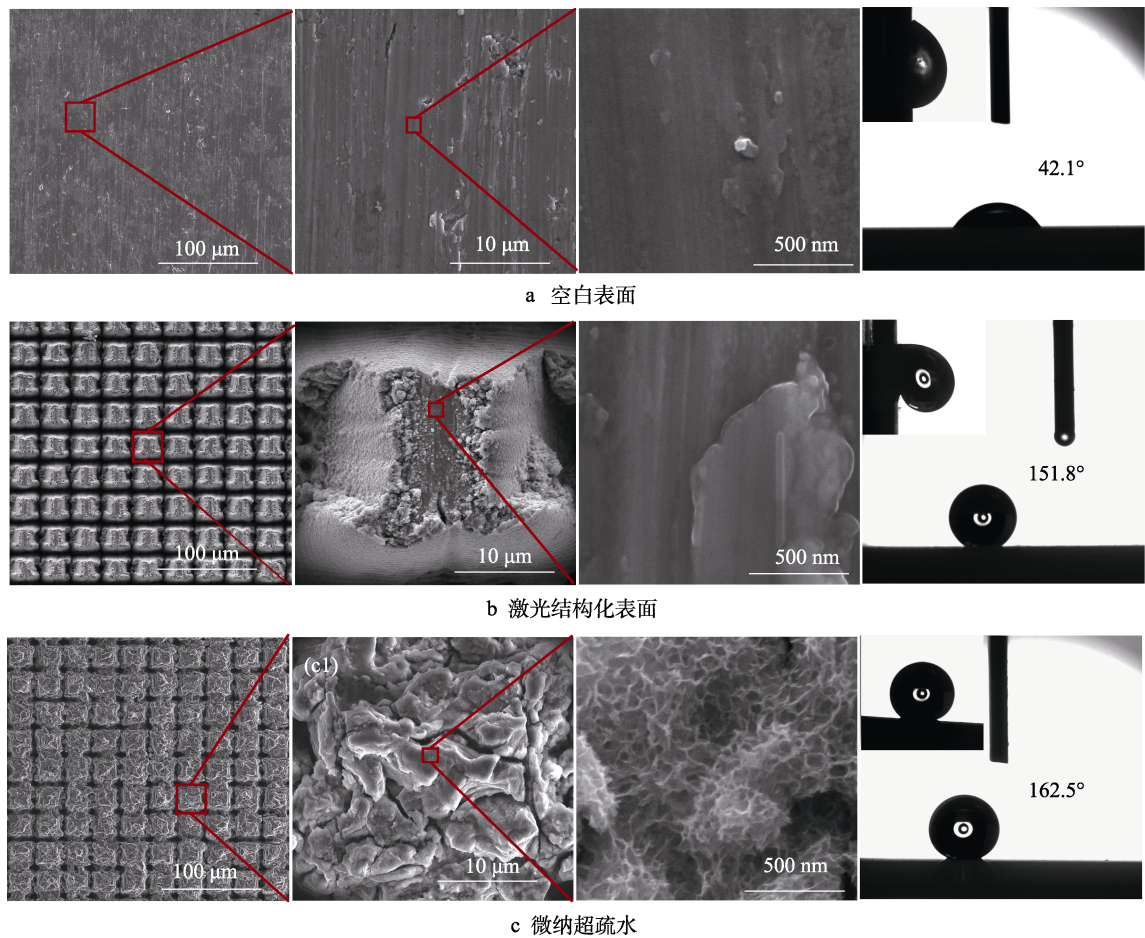


图 1 不同阶段的 Ti6Al4V 表面形貌与润湿性表面  
Fig.1 Surface morphologies and wettability of Ti6Al4V alloy surfaces at different stages:  
a) reference surface; b) laser structured surface; c) micro-nano superhydrophobic surface

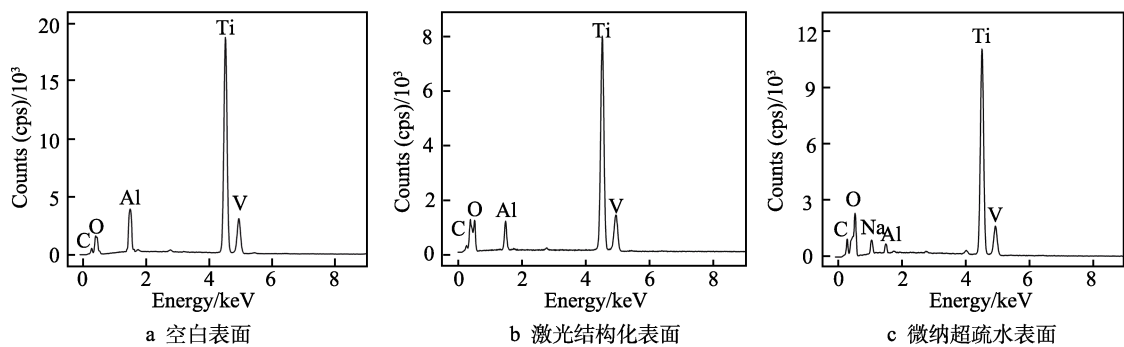


图 2 不同阶段 Ti6Al4V 表面的 EDS 能谱  
Fig.2 EDS spectra of Ti6Al4V alloy surfaces at different stages: a) reference surface;  
b) laser structured surface; c) micro-nano superhydrophobic surface

表 2 Ti6Al4V 表面在不同阶段的 EDS  
Tab.2 EDS of Ti6Al4V alloy surfaces at different stages

Element	wt. %					
	C	O	Na	Al	V	Ti
Reference surface	2.61	3.84	0.00	5.92	4.18	83.45
Laser structured surface	3.81	23.05	0.00	4.70	3.40	65.04
Micro-nano superhydrophobic surface	5.37	42.09	3.20	1.09	2.07	46.18

进一步增至 42.09%，这是由电化学反应过程中样品表面发生部分氧化沉积所致。此外还发现，在金属元素中，样品表面 Al 元素的质量分数由去合金前的 6.42% 减至 2.21%，而 Ti、V 元素的含量并无太大变



化。这也从另一个角度说明 Ti6Al4V 合金中部分 Al 发生了选择性溶解。

## 2.2 微纳超疏水钛合金表面的性能表征

### 2.2.1 低黏附性

空白表面、激光结构化表面、微纳超疏水表面的液滴黏附过程如图 3 所示,在实验前这些表面都已经过相同的氟化处理。实验采用微量注射器,取 5  $\mu\text{L}$  的去离子水于针尖,将针尖从距表面 10 mm 处缓慢接近,使用 CCD 相机记录液滴与表面的接触过程,并以液滴与表面的接触状态表征各表面的黏附性。图 3 中的红色箭头表示当前状态下针尖的运动方向。由图 3a 不难看出,在针尖接近空白表面的过程中,液滴始终保持球形,当即将接触表面时,由于空白表面依然呈现亲水性,从而对液滴产生了吸引,液滴下部形成锥形凸起,在下一时刻,液滴以极快的速度黏附于表面,并从针尖脱落。对于激光结构化表面,液滴是在即将接触表面时依旧保持球形,直到针尖上移,液滴由于下部分与表面发生了黏附,从而呈现橄榄形;在下一时刻,由于液滴与表面的黏附力大于针尖对液滴的牵引力,导致液滴从针尖脱落,并黏附于表面。与空白表面不同的是,激光结构化表面的黏附液滴依然呈现出较大的接触角,约为  $150^\circ$ ,如图 3b 所示。液滴在与微纳超疏水表面的接触过程中,无论针尖下移还是上移,液滴始终保持球形,并牢牢挂在针尖,跟随针尖移动,未与表面发生黏附,表现出优异的低黏附性。

液滴在以上 3 种表面所表现出黏附性的巨大差异,可以用固体表面基本润湿性模型加以解释。当液滴与激光结构化表面接触时,由于激光结构化后的表面梯形凸柱阵列间距为 20  $\mu\text{m}$  左右,微结构中储存的

空气并不足以支撑整个液滴,因而导致部分液滴渗入微结构中,使得液滴与表面的实际接触面积快速增大,液滴与固体表面的黏附力增大,形成了 Wenzel 状态<sup>[31]</sup>,对外表现为高黏附的疏水性。当液滴与微纳超疏水表面接触时,由于存在大范围均匀分布的微米或亚微米或纳米结构,其比表面积急剧增大,结构中的三维纳米孔洞骨架等能够捕获更多的空气,形成更有力的空气层,阻止液滴进一步渗入。即使液滴渗入微米结构中,造成了一级润湿,也无法继续向纳米结构渗入,形成二级润湿。正是因为存在微米-亚微米-纳米多层次的结构,才在表面形成了非润湿的 Cassie-Baxter 状态<sup>[32]</sup>,表现出优异的低黏附超疏水性。

### 2.2.2 自清洁性

实验对微纳超疏水表面的自清洁性能进行了测试和分析。将空白表面和微纳超疏水表面样品分别置于倾斜角为  $5^\circ$  的平台上,并在其表面撒上事前经过筛选和干燥后的沙砾作为实验的外来杂物,其粒径为 100~300  $\mu\text{m}$ 。使用微量移液器取 8  $\mu\text{L}$  去离子水(为了方便观察,去离子水已通过胭脂红进行染色)置于距待测表面右侧上方垂直距离 5 mm 处,并使液滴自由下落。液滴的滚落过程使用 CCD 相机记录,如图 4 所示,红色虚线箭头指示液滴的滚落方向。从图 4a 可以看出,对于空白表面,液滴在与表面沙砾接触瞬间便铺展开来,并未发生滚动,而是停留在原处,无法实现自清洁功能。当液滴滴落于微纳超疏水表面时,液滴并未发生铺展,而是保持球形,并在重力作用下沿着表面倾斜方向滚动。从液滴接触微纳超疏水表面到液滴滚落在倾斜平台上,仅仅用了不到 200 ms 的时间。在滚动过程中,表面的沙砾与液滴接触,并

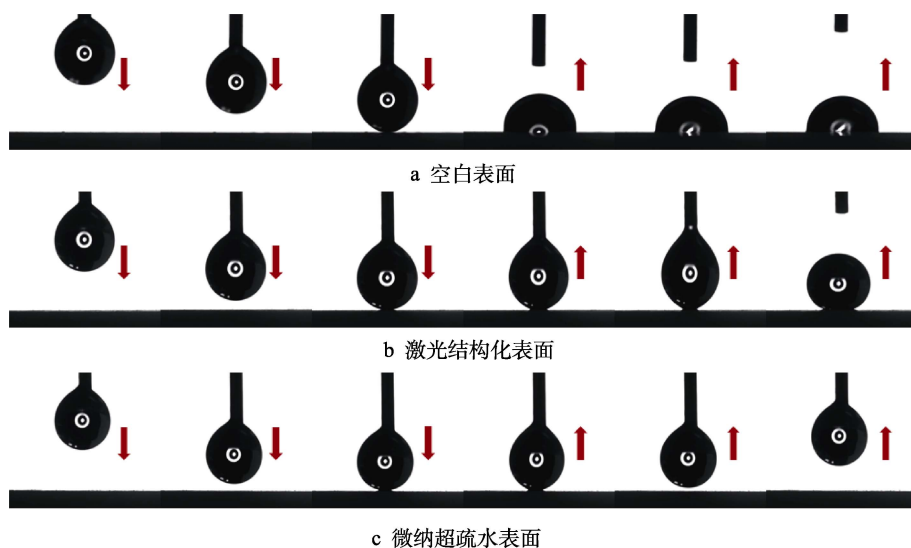


图 3 水滴在不同表面的黏附过程

Fig.3 Adhesion process of water droplets on different surfaces: a) reference surface; b) laser structured surface; c) micro-nano superhydrophobic surface

随着液滴脱离样品表面, 在液滴滚落路径上显露出洁净的微纳超疏水基底表面, 表面呈现出优异的自清洁性能, 如图 4b 所示。

为了确定 1 滴水对微纳超疏水表面的清洁效果, 对液滴滚落前后的图像进行了二值化处理, 通过测量液滴滚落后表面剩余沙砾的数量来确定其自清洁效率。首先将图像转化为黑白, 其中沙砾对应白色像素, 微纳超疏水基底表面对应黑色像素, 并以液滴滚过区域的黑色像素与液滴滚过区域的全部像素的比值来定义该表面的自清洁效率, 如图 5 所示。结果表明, 1 滴水对微纳超疏水表面的清洁效率达到了 99.8%。实验还使用 1000#砂纸对微纳超疏水表面的耐磨性进行了测试, 结果表明, 随着摩擦循环次数的增加, 微纳超疏水表面的接触角逐渐减小, 滚动角逐渐增大。经过 70 次摩擦循环后, 滚动角增至 10.9°, 此时接触角为 154.3°。经过 95 次摩擦循环后, 接触角低于 150°, 为 149.5°。

2.3 激光加工参数对表面形貌和润湿性的影响

在实验前期调整激光加工参数时发现, 激光加工

参数对 Ti6Al4V 合金表面微结构的形貌具有较大影响, 下面主要针对能量密度、扫描间距、重复次数这 3 个参数进行分析, 并在此基础上讨论激光加工参数与接触角之间的关系。

2.3.1 能量密度

能量密度是单位面积上所受激光辐射的能量。在激光能量密度分别为 0.10、0.20、0.30、0.40 J/cm<sup>2</sup> 时的表面形貌如图 6a—d 所示。当能量密度为 0.10、0.20 J/cm<sup>2</sup> 时, 由于激光能量密度较小, Ti6Al4V 合金表面除了有少许激光烧蚀痕迹及少量熔融颗粒外, 并未表现出明显的微结构形貌。当能量密度达到 0.30 J/cm<sup>2</sup> 时, 表面才出现较为清晰的由烧蚀孔洞组成的网格扫描路径。当能量密度继续增至 0.40 J/cm<sup>2</sup> 时, 表面出现了明显的微结构形貌, 该结构由底层的激光烧蚀孔洞及上层的熔融材料随机聚集凝固而成。随着激光能量密度的增大, 烧蚀深度增加, 烧蚀面积增大。由于受到扫描间距和光斑直径等因素的影响, 表面出现了大量的熔融态材料, 在凝固后才形成了图 6d 所示结构。4 种表面所对应的接触角分别为 91.2°、121.6°、142.3°、146.5°, 如图 6e 所示。由图 6e 不难看出,

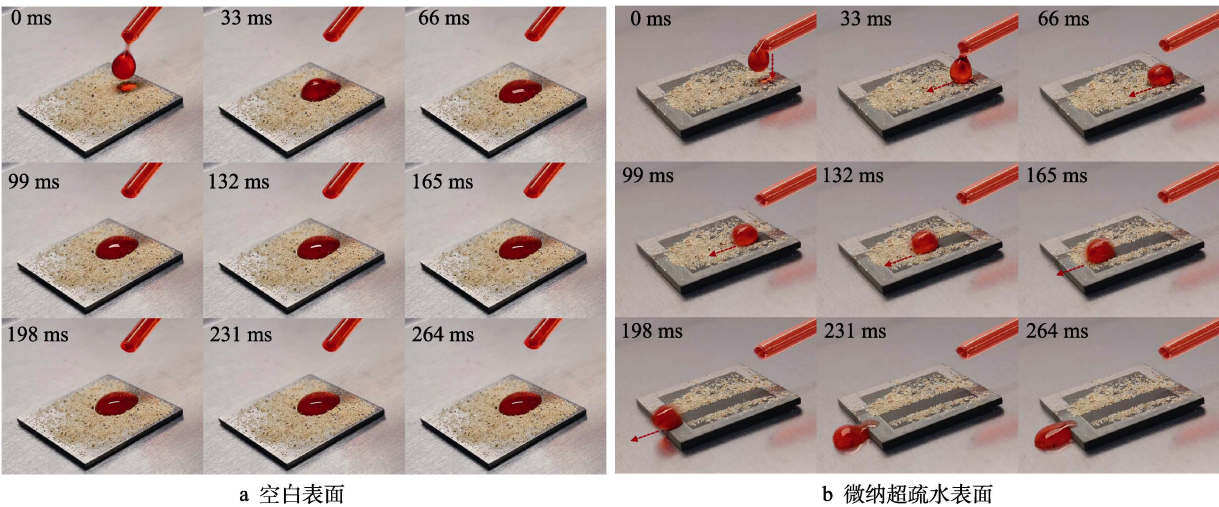


图 4 自清洁过程  
Fig.4 Self-cleaning process: a) reference surface; b) micro-nano superhydrophobic surface

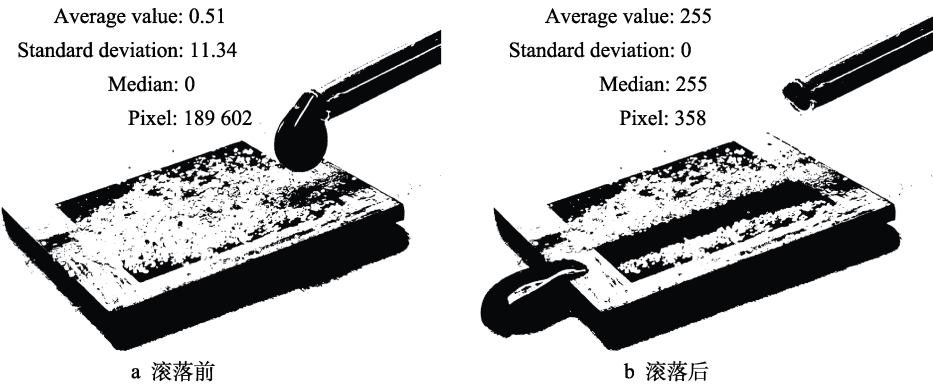


图 5 二值化图像分析  
Fig.5 Binarized image analysis: a) before rolling; b) after rolling



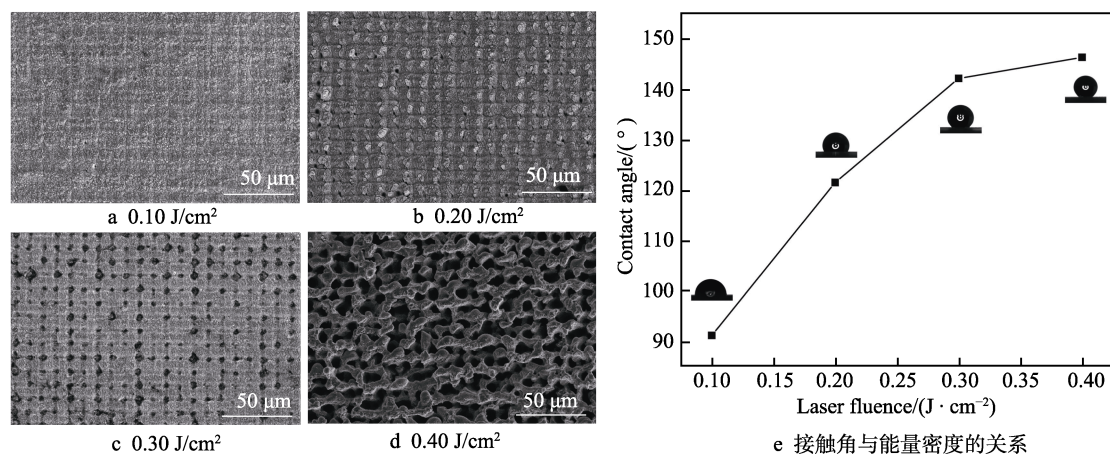


图6 不同能量密度下 Ti6Al4V 的表面形貌和润湿性

Fig.6 Morphologies and wettability of Ti6Al4V alloy surfaces at different laser fluence: a) 0.10 J/cm<sup>2</sup>; b) 0.20 J/cm<sup>2</sup>; c) 0.30 J/cm<sup>2</sup>; d) 0.40 J/cm<sup>2</sup>; e) relationship between contact angle and laser fluence

激光能量密度对表面形貌和接触角具有较大的影响。随着激光能量密度的增大,激光对材料表面烧蚀程度的影响逐渐增强,表面结构更为明显,接触角也呈现逐渐增大的趋势,但是增长幅度有所减缓。

### 2.3.2 扫描间距

扫描间距是 2 条相邻平行激光扫描线之间的垂直距离。在扫描间距分别为 20、30、40、50 μm 时的表面形貌如图 7a—d 所示。当采用不同扫描间距对 Ti6Al4V 合金表面进行加工时,均得到了类似的凸柱阵列,但是凸柱的尺寸及同一面积下凸柱的数量存在差异。当扫描间距为 20 μm 时,凸柱的边长约为 5 μm,数量约为 70 个。当扫描间距为 50 μm 时,凸柱的边长约为 35 μm,数量约为 12 个。前者的凸柱数量约为后者的 6 倍,但是有效接触面积却只有后者的 12%。不同扫描间距下的接触角如图 7e 所示,分别为 140.6°、138.1°、135.4°、131.2°。当激光扫描间距由 20 μm 增至 50 μm 时,接触角却降低了 9.4°。

这是由于激光扫描间距影响了凸柱的尺寸及 2 个相邻凸柱之间的距离。扫描间距越小,在同一面积下微米凸柱的数量越多,密度越大,捕获空气的能力越强,液滴与表面的有效接触面积越小,表现为疏水性能越好。

### 2.3.3 重复次数

重复次数是激光束对同一区域的烧蚀次数。重复次数分别为 4、6、8、10 时的表面形貌如图 8a—d 所示,可以看出,当重复次数逐步增加时,表面凸柱的形貌越来越清晰,烧蚀深度也逐渐加深。由于同一区域经受激光束的多次烧蚀,导致微凸柱周围及顶端材料被逐步去除,顶端面积不断削减,直到重复次数达到 10 时,凸柱最后表现为三角锥形。不同重复次数下的接触角如图 8e 所示,分别为 145.7°、147.4°、148.8°、149.1°。当重复次数逐渐增加时,更小的有效接触面积使得表面接触角在一定程度上增大,但是增大幅度较小。

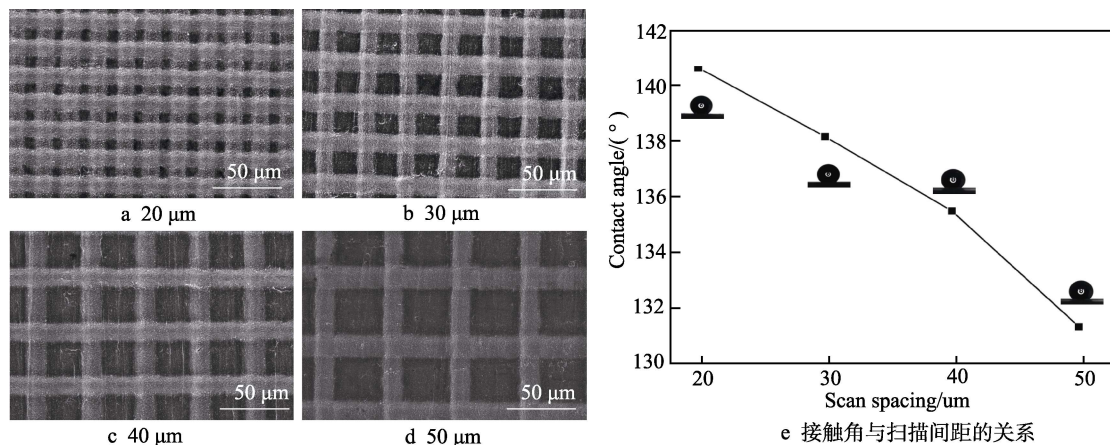


图7 不同扫描间距下 Ti6Al4V 的表面形貌和润湿性

Fig.7 Morphologies and wettability of Ti6Al4V alloy surfaces at different scan spacing: a) 20 μm; b) 30 μm; c) 40 μm; d) 50 μm; e) relationship between contact angle and scan spacing

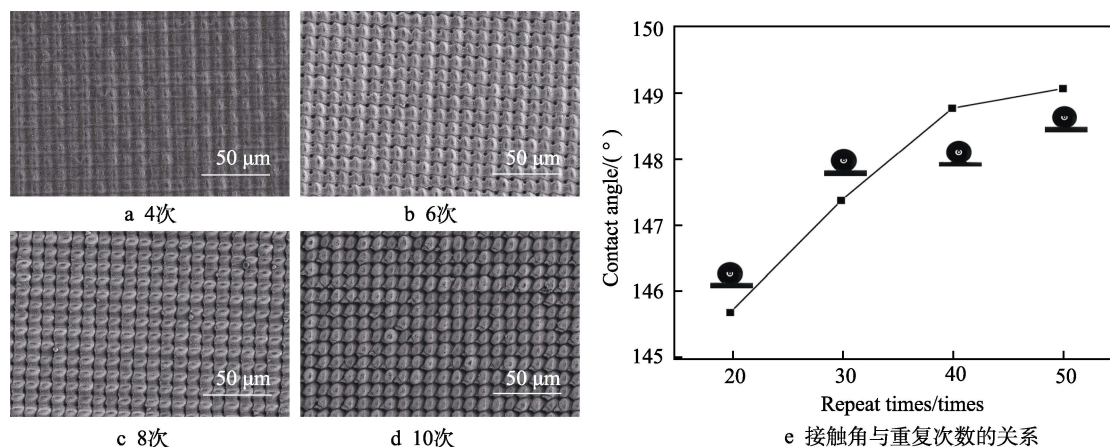


图 8 不同重复次数下 Ti6Al4V 的表面形貌和润湿性

Fig.8 Morphologies and wettability of Ti6Al4V alloy surfaces at different repeat times: a) 4 times; b) 6 times; c) 8 times; d) 10 times; e) relationship between contact angle and repetition times

### 3 结论

采用飞秒激光复合电化学去合金方法在 Ti6Al4V 合金表面制备了具有微纳分级复合结构的超疏水表面, 经氟化改性后具有优异的超疏水性, 其静态水接触角达到  $162.5^\circ$ , 滚动角低至  $3.4^\circ$ 。受到激光设备环境的限制, 目前所制备的超疏水表面的面积较小, 要实现大面积制备还有待进一步优化。激光复合加工参数: 激光能量密度为  $0.30 \text{ J/cm}^2$ , 重复频率为  $200 \text{ kHz}$ , 扫描速度为  $200 \text{ mm/s}$ , 扫描间距为  $20 \mu\text{m}$ , 重复次数为 6, 并在  $1.0 \text{ mol/L}$  的氢氧化钠溶液中电化学去合金 5 h。

采用 SEM、EDS 及 CCD 视频采集系统等手段对表面形貌、元素组成、黏附性和自清洁性进行了表征。实验结果表明, 微纳超疏水钛合金表面由微米级的梯形凸柱阵列, 以及沉积的微米或亚微米金属氧化物和电化学去合金形成的三维纳米孔洞骨架组成, 并且呈现出优异的低黏附性和自清洁性能, 1 滴水对表面的清洁效率达到 99.8%。

实验还对能量密度、扫描间距和重复次数这 3 个激光加工参数与表面形貌和静态水接触角之间的关系进行了讨论。结果表明, 静态水接触角与扫描间距呈负相关, 与能量密度、重复次数呈正相关, 但是重复次数对接触角的影响较小。

#### 参考文献:

- [1] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 等. 多功能超疏水表面的制造和应用研究现状[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 1-19.  
YAN De-feng, LIU Zi-ai, PAN Wei-hao, et al. Research Status on the Fabrication and Application of Multifunctional Superhydrophobic Surfaces[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 1-19.
- [2] SHI Xue-ting, ZHAO Li-bin, WANG Jing, et al. Toward

Easily Enlarged Superhydrophobic Copper Surfaces with Enhanced Corrosion Resistance, Excellent Self-Cleaning and Anti-Icing Performance by a Facile Method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(10): 6317-6325.

- [3] XUN Xiao-wei, WAN Yi-zao, ZHANG Quan-chao, et al. Low Adhesion Superhydrophobic AZ31B Magnesium Alloy Surface with Corrosion Resistant and Anti-Bioadhesion Properties[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144566.
- [4] 杨晓红, 叶霞, 徐伟, 等. 超疏水铝合金表面的复合制备与性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(3): 78-87.  
YANG Xiao-hong, YE Xia, XU Wei, et al. Composite Preparation and Properties of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surface[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(3): 78-87.
- [5] ALAMRI S, VERCILLO V, AGUILAR-MORALES A I, et al. Self-Limited Ice Formation and Efficient De-Icing on Superhydrophobic Micro-Structured Airfoils through Direct Laser Interference Patterning[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(22): 2001231.
- [6] 赵一鉴, 燕则翔, 苏建民, 等. 仿生防冰表面研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 29-39.  
ZHAO Yi-jian, YAN Ze-xiang, SU Jian-min, et al. Research Progress of Biomimetic Anti-Icing Surface[J]. Surface Technology, 2021, 50(10): 29-39.
- [7] PENG Jun-yan, ZHAO Xiu-jian, WANG Wu-feng, et al. Durable Self-Cleaning Surfaces with Superhydrophobic and Highly Oleophobic Properties[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2019, 35(25): 8404-8412.
- [8] WANG Yao-guang, ZHU Ying-ming, YANG Chao, et al. Facile Two-Step Strategy for the Construction of a Mechanically Stable Three-Dimensional Superhydrophobic Structure for Continuous Oil-Water Separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(28): 24149-24156.

- [9] KIM J H, MIRZAEI A, KIM H W, et al. Facile Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Austenitic Stainless Steel (AISI 304) by Chemical Etching[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 598-604.
- [10] 杨福生, 张振宇, 李云清, 等. 层层自组装法制备超疏水/超亲油棉织物及其油水分离性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(12): 12190-12195.  
YANG Fu-sheng, ZHANG Zhen-yu, LI Yun-qing, et al. Fabrication of Superhydrophobic-Superlipophilic Cotton Fabric by Layer Self-Assembly Method and Its Oil-Water Separation Performance[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(12): 12190-12195.
- [11] SATILMIS B, UYAR T. Superhydrophobic Hexamethylene Diisocyanate Modified Hydrolyzed Polymers of Intrinsic Microporosity Electrospun Ultrafine Fibrous Membrane for the Adsorption of Organic Compounds and Oil/Water Separation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(4): 1631-1640.
- [12] ROCHA CANELLA CARNEIRO A, DE SOUZA FERREIRA F A, HOUMARD M. Easy Functionalization Process Applied to Develop Super-Hydrophobic and Oleophobic Properties on ASTM 1200 Aluminum Surface[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(12/13): 1370-1383.
- [13] JAIN R, PITCHUMANI R. Fabrication and Characterization of Zinc-Based Superhydrophobic Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 223-231.
- [14] 赵美蓉, 周惠言, 康文倩, 等. 超疏水表面制备方法的比较[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 361-379.  
ZHAO Mei-rong, ZHOU Hui-yan, KANG Wen-qian, et al. Comparison of Methods for Fabricating Superhydrophobic Surface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 361-379.
- [15] NGUYEN-TRI P, TRAN H N, PLAMONDON C O, et al. Recent Progress in the Preparation, Properties and Applications of Superhydrophobic Nano-Based Coatings and Surfaces: A Review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 235-256.
- [16] KHAN S A, BOLTAEV G S, IQBAL M, et al. Ultrafast Fiber Laser-Induced Fabrication of Superhydrophobic and Self-Cleaning Metal Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148560.
- [17] 白雪, 陈烽. 飞秒激光制备超疏水表面的研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 218-231.  
BAI Xue, CHEN Feng. Recent Advances in Femtosecond Laser-Induced Superhydrophobic Surfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 218-231.
- [18] 陈列, 文关棋, 郭飞, 等. 纳秒激光诱导超疏水硅橡胶表面微结构的分形特性[J]. *中国激光*, 2021, 48(6): 260-268.  
CHEN Lie, WEN Guan-qi, GUO Fei, et al. Fractal Characteristics of Microstructures on a Superhydrophobic Silicone Rubber Surface Induced by a Nanosecond Laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 260-268.
- [19] DINH T H, NGO C V, CHUN D M. Direct Laser Patterning for Transparent Superhydrophobic Glass Surfaces without any Chemical Coatings[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(6): 462.
- [20] 李纪超, 陈招弟, 韩冬冬, 等. 超疏水聚偏氟乙烯的激光加工[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 19-26.  
LI Ji-chao, CHEN Zhao-di, HAN Dong-dong, et al. Laser Processing of Polyvinylidene Fluoride with Superhydrophobicity[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 19-26.
- [21] NGUYEN H H, TIEU A K, WAN Shan-hong, et al. Surface Characteristics and Wettability of Superhydrophobic Silanized Inorganic Glass Coating Surfaces Textured with a Picosecond Laser[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147808.
- [22] PETER A, LUTEY A H A, FAAS S, et al. Direct Laser Interference Patterning of Stainless Steel by Ultrashort Pulses for Antibacterial Surfaces[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 123: 105954.
- [23] YANG Zhen, LIU Xian-ping, TIAN Yan-ling. A Contrastive Investigation on Anticorrosive Performance of Laser-Induced Super-Hydrophobic and Oil-Infused Slippery Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105313.
- [24] 赵晓雁, 王雨童, 柯常军. 纳秒激光制备超疏水超亲油泡沫铜研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(23): 174-181.  
ZHAO Xiao-yan, WANG Yu-tong, KE Chang-jun. Nanosecond Laser Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Surface on Copper Foam[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(23): 174-181.
- [25] MILLES S, SOLDERA M, KUNTZE T, et al. Characterization of Self-Cleaning Properties on Superhydrophobic Aluminum Surfaces Fabricated by Direct Laser Writing and Direct Laser Interference Patterning[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 525: 146518.
- [26] 潘瑞, 张红军, 钟敏霖. 三级微纳超疏水表面的超快激光复合制备及防除冰性能研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 121-132.  
PAN Rui, ZHANG Hong-jun, ZHONG Min-lin. Ultrafast Laser Hybrid Fabrication and Ice-Resistance Performance of a Triple-Scale Micro/Nano Superhydrophobic Surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 121-132.
- [27] 李毅, 赵永庆, 曾卫东. 航空钛合金的应用及发展趋势[J]. *材料导报*, 2020, 34(S1): 280-282.  
LI Yi, ZHAO Yong-qing, ZENG Wei-dong. Application and Development of Aerial Titanium Alloys[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S1): 280-282.
- [28] 常辉, 董月成, 谈振华, 等. 我国海洋工程用钛合金现状和发展趋势[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(S1): 585-590.  
CHANG Hui, DONG Yue-cheng, DAN Zhen-hua, et al. Current Status and Development Trend of Titanium Alloy



- for Marine Engineering in China[J]. Materials China, 2020, 39(S1): 585-590.
- [29] SKVORTSOVA S, SPEKTOR V, POZHOGA O, et al. The Effect of the Surface Structure of Titanium Alloy Medical Screws on Their Wear Resistance[J]. MATEC Web of Conferences, 2019, 298: 00067.
- [30] LI Ming, PAN Yang, ZOU Yun-peng. Application and Optimization Design of Titanium Alloy in Sports Equipment[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1820(1): 012011.
- [31] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [32] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.
- 责任编辑: 彭颀

---

(上接第 344 页)

- [23] DAI Z, BEDNARSKI-MEINKE C, GOLDING B. Heteroepitaxial Diamond Film Growth: The A-Plane Sapphire-Iridium System[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4-8): 552-556.
- [24] VARGAS R, GOTO T, ZHANG Wei, et al. Epitaxial Growth of Iridium and Platinum Films on Sapphire by Metalorganic Chemical Vapor Deposition[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(9): 1094-1096.
- [25] KHOA T D, HORII S, HORITA S. High Deposition Rate of Epitaxial (100) Iridium Film on (100)YSZ/(100)Si Substrate by RF Sputtering Deposition[J]. Thin Solid Films, 2002, 419(1-2): 88-94.
- [26] GSELL S, SCHRECK M, BRESCIA R, et al. Iridium on Biaxially Textured Oxide Templates: A Concept to Grow Single Crystals on Arbitrary Substrates[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(12): 8925-8927.
- 责任编辑: 万长清

---

(上接第 359 页)

- [23] PINCHASIK B E, KAPPL M, BUTT H J. Small Structures, Big Droplets: The Role of Nanoscience in Fog Harvesting[J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 10627-10630.
- [24] CHOO S, CHOI H J, LEE H. Water-Collecting Behavior of Nanostructured Surfaces with Special Wettability[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 563-568.
- [25] ZHU Hai, YANG Fu-chao, LI Jing, et al. High-Efficiency Water Collection on Biomimetic Material with Super-wettable Patterns[J]. Chemical Communications, 2016, 52(84): 12415-12417.
- [26] TIAN Fang, LI Bo, JI Bao-ping, et al. Antioxidant and Antimicrobial Activities of Consecutive Extracts from *Galla chinensis*: The Polarity Affects the Bioactivities[J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 173-179.
- 责任编辑: 万长清