

# 飞秒激光制备铜微纳结构表面的润湿及抗结冰特性研究\*

薛磊<sup>1,2</sup>, 于竞尧<sup>1</sup>, 马学胜<sup>2</sup>, 刘子源<sup>1</sup>, 陶海岩<sup>1</sup>, 林景全<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学理学院, 长春 130000;

2. 航空工业成都凯天电子股份有限公司, 成都 610000)

**[摘要]** 基于微结构表面形成的疏水特性可以有效应用于水腐蚀防护、电缆防护、飞机防冰等重要领域。研究中, 不借助其他化学处理手段, 仅通过飞秒激光直接制备了多种疏水功能特性微纳结构铜表面, 并系统研究了温度对微纳结构表面的疏水特性影响及抗结冰性能。结果表明, 这些疏水微纳结构表面在低温下与原表面相比都能有效延缓水滴的结冰过程, 这一现象的产生与其表面润湿性能及微纳结构形貌有关。

**关键词:** 飞秒激光; 微纳结构; 超疏水; 抗结冰; 表面润湿性

**DOI:** 10.16080/j.issn1671-833x.2018.12.074



薛磊

硕士研究生、工程师。研究方向为航空器防除冰系统和机载结冰探测设备。

目前, 对超疏水表面实现自清洁、油水分离、微流体控制等方面的应用研究已经广泛开展。近几年, 相关研究人员发现利用多种化学处理方式获得的超疏水表面具有优异的抗结冰特性<sup>[1]</sup>。Cao等<sup>[2]</sup>通过使用聚合物和纳米粒子相结合的方法制备了超疏水涂层并将其涂覆在金属铝上, 试验结果表明, 该涂层与原表面相比可以有效提升铝表面的抗结冰性能, 可以避免过冷液滴在 $-20^{\circ}\text{C}$ 的表面结冰。同时发现, 抗结冰性能与纳米颗粒的尺寸密切相关, 直径为 $20\text{nm}$ 的颗粒与 $100\text{nm}$ 的颗粒相比冰成核几率更低。Eberle等<sup>[3]</sup>通过试验证明, 纳米与微米相结合的复合结构疏水功能材料表面与只具有单一纳米结构的材料表面相比, 可以有效延长水滴的冻结时间。在 $-21^{\circ}\text{C}$ 时, 可将液滴的冻结时间延迟至 $25\text{h}$ 。Antonini等<sup>[4]</sup>在铝表面上涂覆聚四氟乙烯(PTFE)实现了疏水表面功能, 并且在风洞装置中完成了表

面防覆冰试验。试验结果表明, 带有涂层的铝表面与无涂层的原表面相比结冰量明显减少。此外, 加载同样功率的电加热且其他条件不变的情况下, 获得同样的防覆冰效果时, 疏水表面相对于原表面加热能量损耗降低了 $80\%$ 。He等<sup>[5]</sup>利用光学深度反应蚀刻制备了微米柱结构阵列, 有效降低了表面的冰粘附力。龙江游等<sup>[6]</sup>利用飞秒激光表面处理及硅烷化相结合的方式在铜表面实现了超疏水特性, 并且发现这种超疏水表面可有效延迟水滴结冰。

目前的研究表明, 在不锈钢等金属表面, 通过飞秒激光微纳结构的制备可以在不经过化学处理的情况下实现超疏水特性<sup>[7-8]</sup>。然而, 这种飞秒激光制备后直接形成超疏水特性的微纳结构表面随温度的变化规律及其抗结冰性能的研究还没有被系统开展。本文通过改变飞秒激光能量密度, 在金属铜表面制备了多尺度的微纳结构。研究发现, 在

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(61605017); 吉林省科技厅项目(20180520198JH, 20170519018JH); 吉林省教育厅项目(JJKH20181104KJ); 中航工业凯天产学研横向合作项目; 长春理工大学青年科学基金项目(QXNJ-2015-01)。

空气中随着时间的推移微纳结构表面可实现由亲水向疏水功能的自发转变。进一步通过降低材料表面温度,研究了温度对微纳结构疏水表面的影响以及微纳结构表面的抗结冰性能。

## 试验装置与方法

试验装置如图1所示,包含美国 Coherent 公司的飞秒激光器、飞秒激光能量衰减器、聚焦透镜及电控三维位移台。出射飞秒激光为水平线偏振,光斑直径 8mm,中心波长 800nm,脉宽 50fs,重复频率 1kHz,单脉冲激光能量可达 4mJ。激光经由能量衰减器(立陶宛 Altechna)调节出射能量后,通过焦距为 200mm 的聚焦透镜直接垂直聚焦于金属样品表面。试验中使用的金属材料为工业用纯铜(99.9%)。样品固定于三维位移台上,通过电控位移台实现飞秒激光对样品的光栅式扫描处理。整个试验过程中,扫描速度为 4mm/s,扫描间距 0.04mm,仅通过改变入射激光能量密度来制备不同的微纳结构形貌。制备样品通过扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)观测表面形貌,样品表面接触角、接触角滞后及结冰过程通过配备控温模块的接触角测量仪(德国 Dataphysics 公司的 OCA 25)进行测量和表征。

试验中使用水滴体积为 4.5 $\mu$ L,通过接触角测量仪的电控注射器将其注射到样品表面。

## 试验结果与讨论

### 1 飞秒激光制备铜表面微纳结构

首先利用飞秒激光在铜样品表面进行微纳结构制备。飞秒激光能量密度对表面形貌产生了较为显著的影响,在激光能量密度较低时,样品表面形成了典型的亚波长周期波纹结构(图2(a)、(b))。这种周期结构的形成机制目前普遍被解释为基于一种干涉模型:入射飞秒激光与表面等离子体波干涉引起金属表面周期性空间调制的能量沉积,从而形成了对样品表面周期性的加热或烧蚀,进而形成波纹结构<sup>[9-10]</sup>。进一步随着激光能量的增加,表面出现了微米块状结构并且尺寸逐渐增大,数量也逐渐增多(如图2(c)~(e))。当激光能量密度增加到 96mJ/cm<sup>2</sup>时,表面微米块状结构分布占主导地位(图2(f))。从表面形貌的演化规律可以看出,通过改变入射激光总能量,可实现由亚波长周期波纹结构向微米块状结构类型过渡的表面微纳结构制备。

### 2 微纳结构表面疏水润湿功能特性的形成及变化规律

对制备的微纳结构表面进行润

湿特性表征研究。如图3所示,飞秒激光制备微纳结构表面疏水特性的形成与其在空气环境中放置的时间有关,样品制备放置1天后对其进行接触角测量,各激光能量密度下制备出的微结构表面都展现出了亲水的润湿特性。而随着放置时间的增加,在1~10天的范围内,各激光能量密度下所制备出的微纳结构表面接触角都有了一个明显的上升趋势,之后便均趋于平稳。在激光能量为 16mJ/cm<sup>2</sup>时上升幅度最小为 46.15°,在 64mJ/cm<sup>2</sup>和 48mJ/cm<sup>2</sup>时上升幅度最大且几乎相同,达到了 136.98°。通过对比 SEM 图(图2(c)和(d))发现,激光能量在 64mJ/cm<sup>2</sup>和 48mJ/cm<sup>2</sup>时,表面所产生的结构都是亚波长波纹结构上附着少量微米块状结构,48mJ/cm<sup>2</sup>相比于 64mJ/cm<sup>2</sup>附带的微米块状结构稍少。

从微纳结构对润湿特性影响方面分析,对于微纳结构影响表面润湿特性的过程,常常涉及两种模型:Wenzel 和 Cassie 模型。在液滴与微纳结构表面相接触时,固液间不存在空气间隙,液滴会被表面快速吸收展现出亲水的特性,因此接触角会很小,此时就属于 Wenzel 模型状态<sup>[11]</sup>。当液体与固体表面间有空气间隙的存在,液滴不能完全浸润表面。随着固体与液体表面间的空气间隙增多,

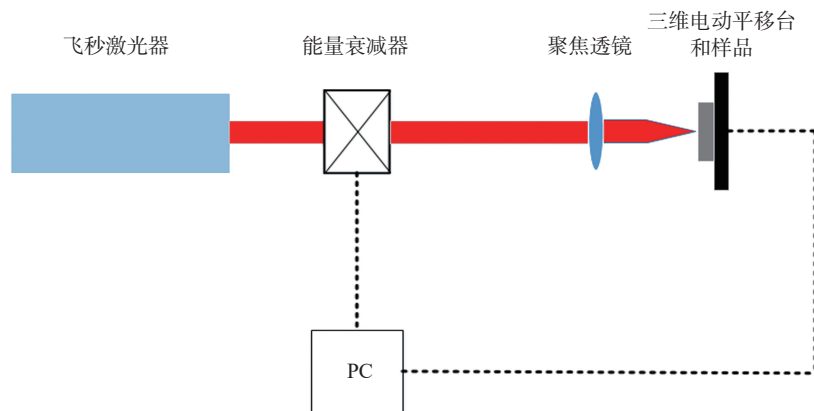


图1 试验装置示意图

Fig.1 Test unit diagram

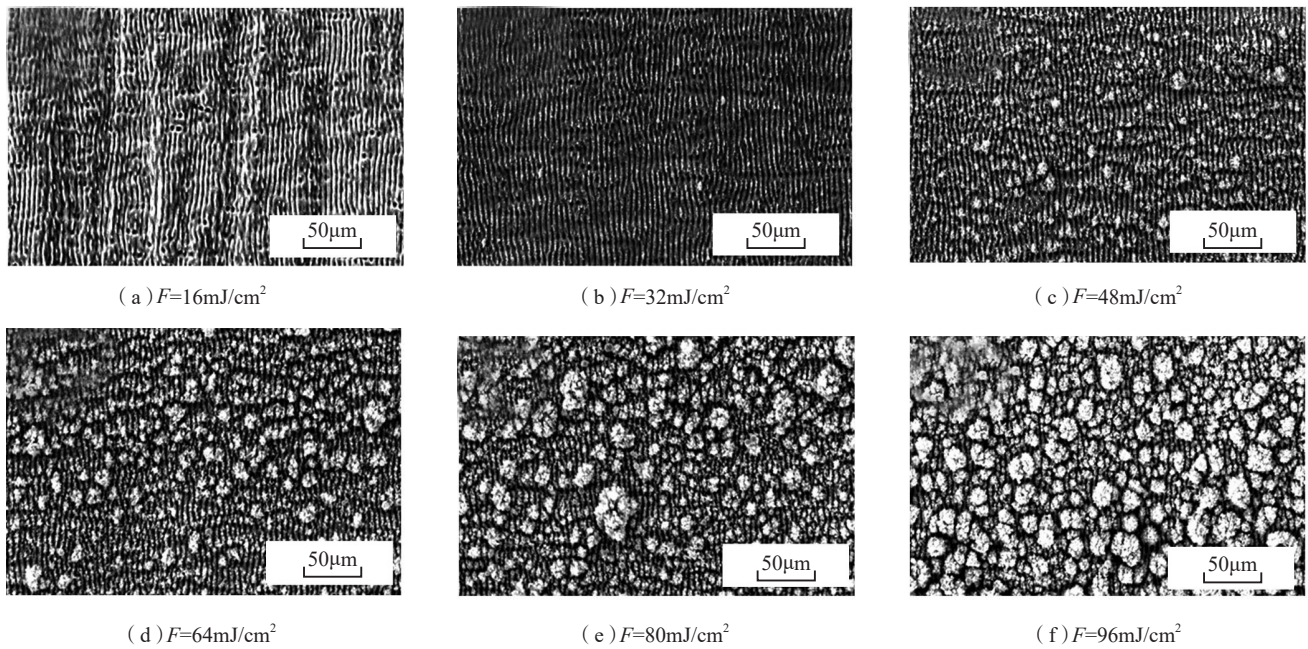


图2 扫描速度为4mm/s, 扫描间距为0.04mm, 不同激光能量密度  
Fig.2 Scanning speed is 4 mm/s, scanning interval is 0.04 mm, different laser energy density

液体就会逐渐减少与固体表面的直接接触,随着接触面积的减小,接触角随之增大,表面的润湿状态就会向 Cassie 模型转换<sup>[12-14]</sup>。当接触角大于 90° 时,微纳结构表面就会展现出疏水特性。对本文中飞秒激光制备获得的 6 种微纳结构(图 2),在空气中放置过程中表面微纳结构形貌并不会发生改变。而固体表面润湿性能的形成不仅与表面微观结构形貌有关,表面自由能对其性能的形成也具有重要的影响作用<sup>[15]</sup>。相关研究已经表明,微纳结构的形成可有效提升原有表面 Cassie 或 Wenzel 模型的润湿效果<sup>[16]</sup>。如图 3 所示,48mJ/cm<sup>2</sup> 和 64mJ/cm<sup>2</sup> 具有相似的微纳结构,在表面微纳结构制备初期(放置 1 天后)具有最显著的亲水特性。当样品放置 10 天后也展现出了最佳的疏水特性。因此猜测当样品在空气中放置过程中,微纳结构表面自由能可能发生了改变。由于表面微纳结构制备试验是在大气环境下进行,飞秒激光烧蚀后的金属微纳结构表面会发生微弱的化

学反应并在表面形成氧化<sup>[17]</sup>,并且氧化铜微纳结构具有很好的有机物吸附能力,随着放置时间的推移,会逐渐吸附空气中的有机物使微纳结构表面自由能缓慢降低<sup>[18]</sup>,改变原有表面的润湿性能趋势。因此,微纳结构表面能的逐渐变化促使形成了

Wenzel 向 Cassie 润湿模型的转化过程,从而形成了亲水到疏水表面功能的自发转化。不同微纳结构对其润湿效果具有不同程度的影响,使其具备不同微纳结构(图 2)表面的接触角逐渐呈现出不同的升高趋势(图 3),最终达到稳定的状态。

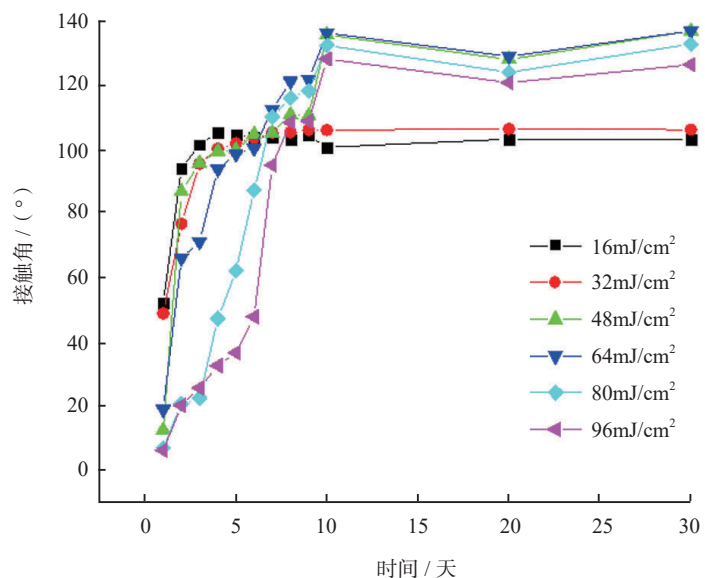


图3 不同激光能量密度条件下接触角随时间变化规律  
Fig.3 Contact angle variation under the conditions of different laser energy density with time

### 3 温度对微结构表面低温润湿及抗结冰特性的影响

基于以上研究结果,将表面润湿性能稳定的试验样品(在空气中均放置 30 天)进行了低温润湿特性及抗结冰性能的研究。如图 4 所示,在能量密度为  $96\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $64\text{mJ}/\text{cm}^2$  及  $48\text{mJ}/\text{cm}^2$  时接触角随温度的

降低都有所下降,且下降趋势相似。在温度下降至  $5^\circ\text{C}$  时,除在能量密度为  $64\text{mJ}/\text{cm}^2$  条件下制备的微纳结构表面始终保持了疏水性,其他能量条件下制备的样品几乎全部失去疏水性,转变为亲水性。在  $0^\circ\text{C}$  时,因为达到水结冰的零点,水滴在样品表面上从底部至顶端开始缓慢凝固,最后

完全冻结,此时接触角的测量并不准确,因此没有对其接触角进行表征。从图 4 中也可以观察到,带有微纳复合结构的样品表面与原表面相比在任何温度下接触角都呈现出更好的疏水倾向效果。如图 5 所示,接触角滞后也表现出了相似的趋势,随之样品表面温度的降低,接触角滞后也逐渐增大。

进一步进行了水滴冻结延迟试验。如图 6 所示,在  $-5^\circ\text{C}$  时测量未经激光处理的样品表面水滴冻结延迟的时间。通过接触角测量仪的控温模块,将温度降至  $-5^\circ\text{C}$ ,待温度稳定后(2min)控制注射器将水滴滴落至样品表面并使用 CCD 高速照相功能记录结冰过程。整个过程以水滴滴落在表面上的一瞬间作为起始时间,当液滴内部冰核开始形成时(图 6(b)),液滴的内部会迅速发生改变,原本透明的液滴,由下自上逐渐变为浑浊(图 6(c)),最终在顶端产生形变,冒出尖端,也以此时作为液滴完全冻结的标志(图 6(d))。通过以上不同阶段的典型现象就可以对结冰过程进行表征。

以完全结冰为标准(图 6(d)),对  $-5^\circ\text{C}$  时微纳结构表面结冰时间进行统计。试验结果如图 7 所示,在  $64\text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光条件下制备的微纳结构表面具有显著的结冰推迟效果,与原表面相比结冰时间增加 1 倍。同时对比图 4 和图 5 润湿性能测试结果也发现,表面结冰延迟效果变化趋势与润湿性能随温度的变化趋势一致。可以看出,本试验中疏水特性强弱直接影响其表面的抗结冰性能的优劣。

为分析结冰推迟的物理机制及与微纳结构之间的关系,对水结冰的物理过程进行进一步分析。水在固体表面的结晶需要经历两个过程,即形成冰核和冰核生长。其中形成冰核是结冰的关键过程,也称为形

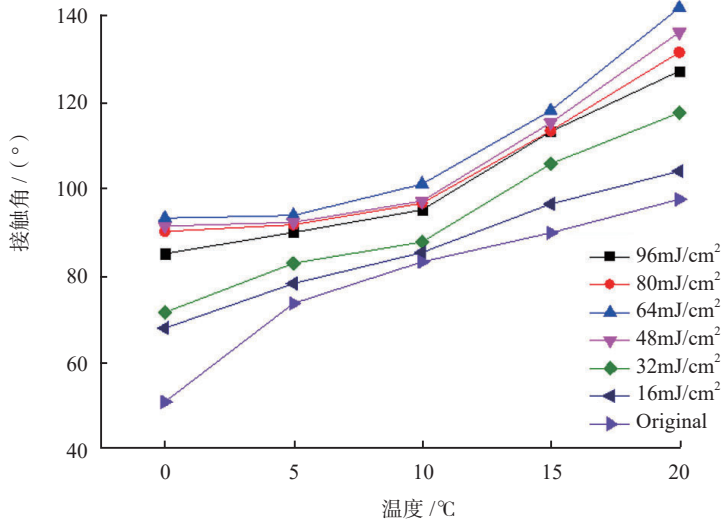


图4 不同激光能量密度条件下制备的表面的接触角随温度变化规律

Fig.4 Contact angle variation of the prepared surface under different laser energy density with temperature

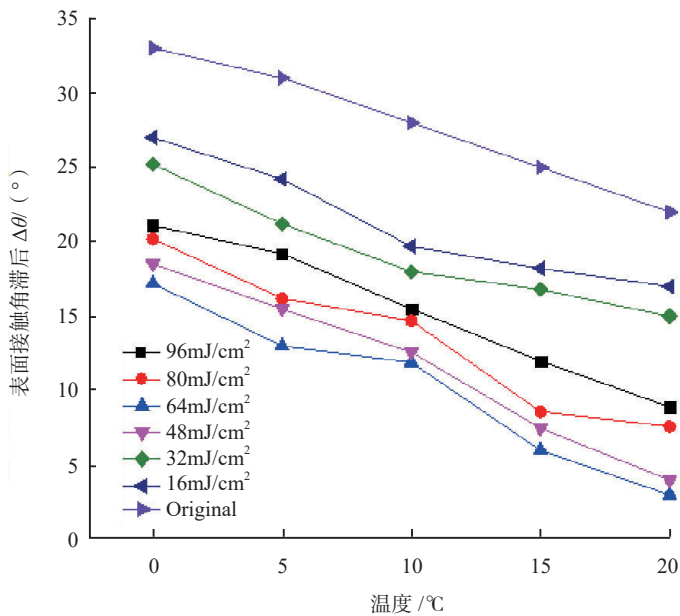


图5 不同激光能量密度条件下制备的表面的接触角滞后随温度变化规律

Fig.5 Contact angle hysteresis variation of the prepared surface under different laser energy density with temperature



图6 -5°C条件下原金属表面结冰的过程  
Fig.6 Freezing process of the original metal surface at -5 °C

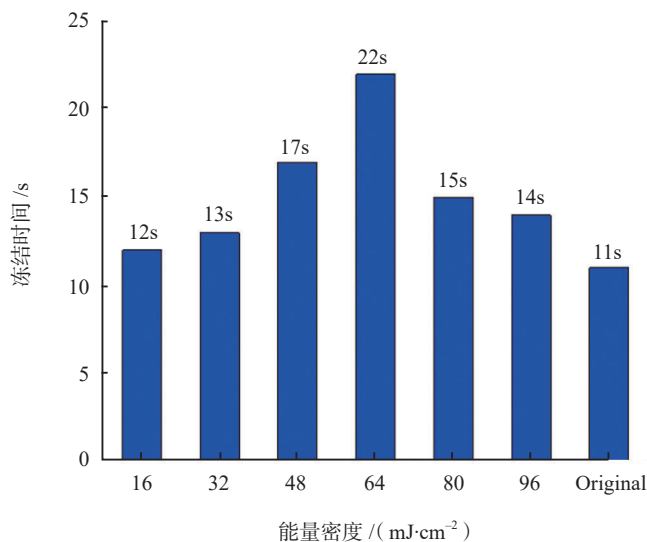


图7 不同能量密度制备微纳结构样品表面在低温下延迟结冰的时间  
Fig.7 Icy time delay of prepared micro-nano structure surface under different energy density at low temperature

核(如图6(b)所示过程)。由经典形核理论可知<sup>[19]</sup>,水的形核速率 $J_{total}$ 可以表示为:

$$J_{total} = J_{bulk}V + J_{water-air}S_{water-air} + J_{water-substrate}S_{water-substrate} \quad (1)$$

式中, $J_{bulk}$ 为水中自发的成核速率, $V$ 为水滴的体积, $J_{water-air}$ 为水与空气接触部分的界面成核速率, $S_{water-air}$ 为水与空气接触时的界面面积, $J_{water-substrate}$ 为水与基体接触部分的界面成核速率, $S_{water-substrate}$ 为水与基体接触时的界面面积。对于本文试验中的水滴,与周围温度及自身能量变化出现的自发形核属于均质形核,其中包括水与空气接触部分出现的形核,而水滴与基体表面接触部分的形核属于异质形核。如若温度相同,阻止均质形核的能量壁垒远高于异质形核,

因此异质形核更容易产生冰核导致结冰。所以在本试验中水滴形核过程中的整体形核速率 $J_{total}$ 的变化应由 $J_{water-substrate}$ 和 $S_{water-substrate}$ 决定。而 $J_{water-substrate}$ 主要受温度以及能量壁垒 $\Delta G$ 决定。在试验过程中,外界温度一定(20°C), $J_{water-substrate}$ 仅与 $\Delta G$ 有关。研究表明,对于本征疏水的表面,其形核的能量壁垒高于亲水表面<sup>[19-20]</sup>。因此疏水表面更有利于阻止结冰的形成。另一方面,从热传输过程分析,当水滴接触低温微纳结构样品表面时,处于Cassie模式的疏水状态会在微纳结构间隙中存储空气,而空气的存在增加了热传导过程中的热阻,疏水性越好(接触角越大)存储空气也就越多,这时传热过程也就越缓慢,这也会显著降低形核

速率 $J_{water-substrate}$ ,在低温下可以有效延缓水滴成核。对于 $S_{water-substrate}$ 主要取决于材料表面的润湿性能:

$$S_{water-substrate} = \pi R^2 f r \quad (2)$$

式中, $R$ 表示液滴与表面相接触半径, $f$ 表示接触百分比, $r$ 表示表面粗糙系数。对于疏水表面,疏水性能越好(接触角越大), $f$ 和 $R$ 的值便会越小,因此 $S_{water-substrate}$ 值也会变小。通过我们上面的分析可知,微纳结构疏水表面会使 $S_{water-substrate}$ 和 $J_{water-substrate}$ 均发生减小趋势而延缓水滴结冰,实现更好的抗结冰性能。

## 结论

本文利用飞秒激光在铜表面直接制备出多种微纳结构,在未经任何化学修饰的条件下,通过在空气中放置实现了微纳结构表面亲水向疏水特性的自发转变,并且发现形成的疏水性能与表面微纳结构形貌有关。在低温结冰延迟研究中发现,疏水微纳结构表面延迟结冰的时间与原表面相比均有大幅度提升,最佳条件下增加1倍,并且微纳结构表面结冰推迟效果与其低温情况表面疏水性能相关,表面接触角越大结冰推迟效果越好。通过经典形核理论分析可知,较大的表面接触角,提供了更多微纳结构间隙的空气,从而增加了基底与液滴传递热量的热阻,同时也降低了液滴与基底的接触面积,抑制了异质形核的发生,最终延缓了冰的形成,进而实现了良好的抗结冰性能。

## 参考文献

- [1] LÜ J, SONG Y, JIANG L, et al. Bio-inspired strategies for anti-icing[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3152-3169.
- [2] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. Langmuir, 2009, 25(21): 12444.
- [3] EBERLE P, TIWARI M K, MAITRA

T, et al. Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4874–4881.

[4] ANTONINI C, INNOCENTI M, HORN T, et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems[J]. *Cold Regions Science & Technology*, 2011, 67(1–2): 58–67.

[5] HE Y, JIANG C, CAO X, et al. Reducing ice adhesion by hierarchical micro-nano-pillars[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(3): 589–595.

[6] 龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 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): 156–163.

LONG Jiangyou, WU Yingchao, GONG Dingwei, et al. Preparation of super hydrophobic copper femtosecond laser surface and its freezing resistance[J]. *Laser in China*, 2015, 42(7): 156–163.

[7] TAO H, SONG X, HAO Z, et al. One-step formation of multifunctional nano- and microscale structures on metal surface by femtosecond laser[J]. *Chinese Optics Letters*, 2015, 13(6): 48–51.

[8] KIETZIG A M, HATZIKIRIAKOS S G, ENGLEZOS P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(8): 4821–

4827.

[9] VOROBYEV A Y, GUO C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(3): 385–407.

[10] GARRELIE F, COLOMBIER J P, PIGEON F, et al. Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples[J]. *Optics Express*, 2011, 19(10): 9035–9043.

[11] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936, 28(8): 988–994.

[12] YOSHIMITSU Z, NAKAJIMA A, WATANABE T, et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets[J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5818–5822.

[13] CHENG Z, DU M, LAI H, et al. From petal effect to lotus effect: a facile solution immersion process for the fabrication of super-hydrophobic surfaces with controlled adhesion[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(7): 2776–2783.

[14] LIU K, YAO X, JIANG L. Recent developments in bio-inspired special wettability[J]. *Cheminform*, 2010, 41(46): 3240–3255.

[15] LIU M, WANG S, JIANG L. Nature-inspired superwettability systems[J].

*Nature Reviews Materials*, 2017, 2(7): 17036.

[16] LONG J, LIN P, FAN P, et al. Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2016, 32(4): 1065.

[17] VOROBYEV A Y, GUO C. Nanochemical effects in femtosecond laser ablation of metals[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(7): 456–458.

[18] LONG J, ZHONG M, FAN P, et al. Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface[J]. *Journal of Laser Applications*, 2015, 27(S2): S29107.

[19] ALIZADEH A, YAMADA M, LI R, et al. Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces[J]. *Langmuir*, 2012, 28(6): 3180–3186.

[20] BAHADUR V, MISHCHENKO L, HATTON B, et al. Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(23): 14143–14150.

通讯作者: 陶海岩, 讲师, 研究方向为飞秒激光与微纳结构制备, E-mail: hytao@cust.edu.cn.

## Femtosecond Laser Fabricated Wetting Copper Surfaces and Their Anti-Icing Properties

XUE Lei<sup>1,2</sup>, YU Jingyao<sup>1</sup>, MA Xuesheng<sup>2</sup>, LIU Ziyuan<sup>1</sup>, TAO Haiyan<sup>1</sup>, LIN Jingquan<sup>1</sup>

(1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130000, China;

2. AVIC Chengdu CAIC Electronics Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

**[ABSTRACT]** The hydrophobicity based on the surface formation of microstructures can be effectively applied to such important fields like water corrosion protection, cable protection, aircraft anti-icing and so on. In this paper, the several kinds of hydrophobic function of the copper surfaces were realized by femtosecond laser directly induced microstructures without any other means of chemical treatment, and the influence of temperature on the hydrophobic characteristics of microstructure surfaces and their anti-icing properties were further systematically studied. Results indicate the hydrophobic surface of micro-nano structure under the low temperature compared with the original surface can postpone the freezing process of water droplets on the surface, and the formation of this phenomenon is related to wettability and morphology of micro-nano structure.

**Keywords:** Femtosecond laser; Micro-nano structure; Superhydrophobic; Resistance to freezing; Surface wettability

(责编 大漠)