

加工参数对 AZ91D 镁合金表面超疏水性能的影响

张倩倩

(大连大学, 辽宁大连 116622)

摘要: 通过优化加工参数, 在镁合金表面获得优良的超疏水性能。用激光刻蚀法获得微米结构, 结合纳米涂覆技术制备微/纳米复合结构, 再结合低表面能物质, 制得超疏水表面。系统研究了加工参数对超疏水性能的影响。通过接触角和滚动角测试, 评价镁合金表面的超疏水性, 并通过扫描电子显微镜对复合结构表面形貌进行分析。采用涂覆法在激光加工后的基体上成功获得了超疏水改性层。加工参数对AZ91D镁合金超疏水性具有重要的影响。当采用点阵形貌, 点阵间距 $50\ \mu\text{m}$, 加工电流为 $15\ \text{A}$, 纳米分散液浓度 $15\ \text{g/L}$ 时, AZ91D超疏水表面的静态接触角达到最大值 161.1° , 滑动角为 2.109° , 超疏水性能达到最佳。

关键词: 镁合金; 超疏水; 激光刻蚀; 微/纳米结构; 加工参数

作者简介:

张倩倩(1981-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为镁合金成形及表面处理。电话: 15566803316, E-mail: zqq2118@163.com

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)03-0233-07

基金项目:

辽宁省教育厅一般项目(L2015033); 大连海事大学船机修造工程交通运输行业重点实验室开放课题(2017KF01)。

收稿日期:

2019-07-04 收到初稿,
2019-12-13 收到修订稿。

镁及其合金具有比强度高、比刚度高、生物相容性好、弹性模量与人体骨骼相近等特点, 是当今极具发展潜力的医用金属材料^[1-3]。然而, 快速的腐蚀速率限制了镁合金的临床应用。镁合金与水的接触会引发腐蚀反应, 防止镁合金与水的接触, 对抑制其腐蚀具有重要意义。超疏水表面是指基底材料对水的静态接触角大于 150° 的表面, 超疏水膜技术在防腐缓蚀、表面自清洁、抗霜冻、流动减阻及微流体无损输送、生物技术等领域表现突出。当超疏水表面浸入腐蚀介质中时, 在固-液界面存在大量液封的气囊, 形成一层“气垫”, 从而起到隔绝腐蚀介质和金属基体的作用^[4-5]。因此, 在镁合金表面制造超疏水涂层可以提高镁合金的耐蚀性。通过对材料表面进行改性, 使其具有超疏水特性, 可有效降低基底材料的表面自由能, 改善和控制材料的润湿、粘着和润滑^[6], 具有良好的抗腐蚀、流体减阻和表面自清洁性能, 在医用镁合金构件制备等方面具有广泛的应用前景^[7-9]。材料表面的超疏水性可以通过在粗糙表面修饰低表面能物质来实现^[10-11]。粗糙表面的构建在过去几年中得到了很大发展, 如化学蚀刻、等离子体处理、激光加工、阳极氧化、溶胶-凝胶过程和电沉积等^[12-15]。其中激光加工的微观结构均匀, 操作简单, 是一种高效制备粗糙表面的方法。

本试验基于现有对镁合金超疏水材料性能的研究, 采用激光刻蚀结合涂覆纳米 SiO_2 颗粒和低表面能物质构建超疏水表面, 系统研究加工参数对超疏水性的影响, 从而为激光刻蚀法制备超疏水镁合金表面提供技术指导。

1 试验材料及方法

1.1 涂层制备

所用基体材料为AZ91D镁合金, 将材料使用线切割机切割成 $20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ 的试样, 经过 $400^\#$ 、 $600^\#$ 和 $1\ 000^\#$ 砂纸打磨后进行抛光处理, 依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗, 用高纯氮气吹干。使用HGL-LSY50F型激光打标机构建表面微结构, 激光波长为 $1\ 064\ \text{nm}$, 光斑直径 $20\ \mu\text{m}$ 。采用点阵和网格两种模式, 间距分别为 $50\ \mu\text{m}$ 、 $70\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \mu\text{m}$, 加工电流分别取

12 A、13 A、14 A和15 A。激光加工后依次在丙酮、酒精和蒸馏水中超声清洗2 min。将环氧树脂溶液旋涂于具有微结构的试样表面，用高纯 N_2 吹干，室温下风干30 min。向表面滴加 SiO_2 分散液，将试样置于100 °C干燥箱中干燥3 h，取出试样，向表面滴加低表面能溶液，之后置于100 °C干燥箱中干燥5 h，完成超疏水表面的构建。

1.2 性能测试及组织观察

(1) 采用Easy-Drop型接触角测量仪测量静态接触角，取5个点的平均值，分析其润湿性能，测试环境为室温，测试所用去离子水体积为5 μ L。滚动角测试使用自制的测量仪，室温环境测试。

(2) 采用ZWISS EVO-18型扫描电子显微镜观察镁合金基体和超疏水表面形貌，用LEXT2000型激光共聚焦显微镜观察超疏水表面的三维结构。

2 结果及分析

2.1 激光加工纹理对 AZ91D 镁合金超疏水性的影响

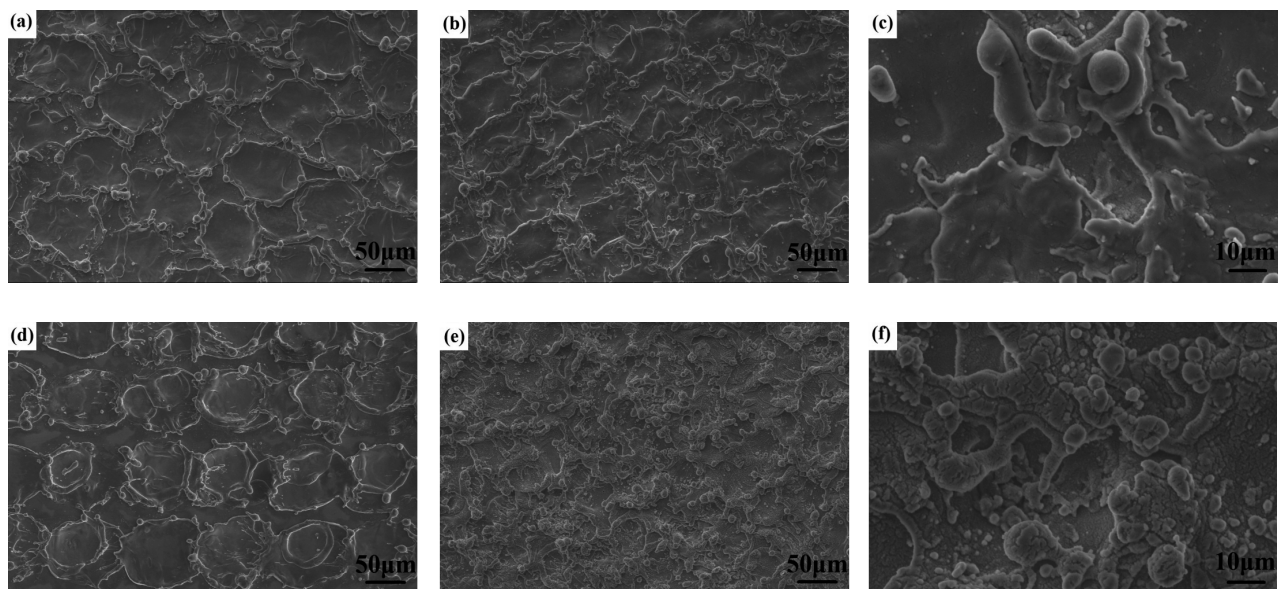
分别采用网格和点阵两种激光加工纹理和两种加工间距进行研究，加工电流选择12 A。图1所示为激光加工后的SEM形貌，表面形貌因加工纹理和加工间距改变而产生差别。当加工间距较大时（图1a、d），两种加工纹理都显示出规则的微米尺度的凹坑，微观形貌没有显示明显的差别。随加工间距减小（图1b、e），由于光点的重叠，规则的凹坑减少。当加工间距

相同时，网格状纹理的表面光滑，点阵状加工的表面粗糙，存在许多微米级的突起（图1c、f）。

将上述激光加工后的试样经相同的超疏水处理后，测量静态接触角如图2所示。点阵状加工后制得的超疏水表面的静态接触角均远远大于网格状，且点阵间距越小，静态接触角越大，但均未达到超疏水临界值150°。静态接触角反映了液体对固体的润湿能力，接触角越大，液体与固体的接触面积越小，如图2中的水滴与表面的接触面积所示，146°接触角的接触面积约是110°接触角接触面积的一半。

2.2 激光加工点阵间距对 AZ91D 镁合金超疏水性的影响

根据2.1的结果，采用点阵状的纹理结构更有利于形成超疏水表面，因此，后续的研究均采用点阵纹理。采用13 A的电流强度，加工间距分别取50 μ m、70 μ m和100 μ m，研究点阵间距对超疏水的影响。经不同点阵间距加工后的表面形貌如图3所示，当激光间距较大时（图3a），显示出明显的激光点蚀坑，点蚀坑内表面光滑。当激光加工间距减小到50 μ m后（图3c），由于光点重合，失去了规则的点蚀坑形状，表面形成了均匀细小分散的微粒凸起，并伴有少量的纳米级细小结构。当进行单点激光加工时，对于小间距，由于飞溅出的熔融物相互堆积而形成高于表面的凸起，随着间距的逐渐增大，相互堆积作用逐渐减



(a) 网格状，间距100 μ m；(b) (c) 网格状，间距50 μ m；(d) 点阵状，间距100 μ m；(e) (f) 点阵状，间距50 μ m

图1 激光加工后的SEM形貌

Fig. 1 SEM images of laser processed alloy

小, 致使基底被熔化成圆台形凹坑, 且表面微结构的平均高度减小^[16]。表面飞溅堆积形成的凸起之间气体相互连通, 形成气垫。

三种间距的激光加工表面的三维形貌如图4所示。当点阵间距为100 μm时, 可以明显看到整齐排列的点蚀坑, 部分点蚀坑有重叠, 表面有细小熔滴飞溅, 但蚀坑内表面光滑, 飞溅较少; 当减小加工间距到70 μm时, 规则的蚀坑减少, 但出现了个别较深的蚀坑; 当加工间距为50 μm时, 加工表面变得粗糙, 看不到明显的规则凹坑, 表面被均匀尺寸的微米颗粒覆盖, 形成了微米级的类乳突结构。因此, 根据加工间距的不同, 镁合金表面形貌可分成两种类型, 一是点蚀坑加乳突, 另一种是单纯的乳突结构。

人们对超疏水表面结构的研究起源于对自然界生物的观察, Ensikat等^[17]对荷叶表面结构进行了观察, 如图5所示, 荷叶表面存在微米级乳突, 并在其上分布有纳米级纤维状结构, 这种复合结构是荷叶表面具有超疏水性的主要因素之一。图4a所示的微米级突起与荷叶表面的微米级乳突结构相似, 尺寸相近, 经纳米颗粒涂覆后, 即可形成与图5相似的微米级凸起上均匀散布纳米颗粒的微/纳米混合结构, 根据荷叶的超疏水原理, 此种结构有利于超疏水表面的形成。图4b、c在

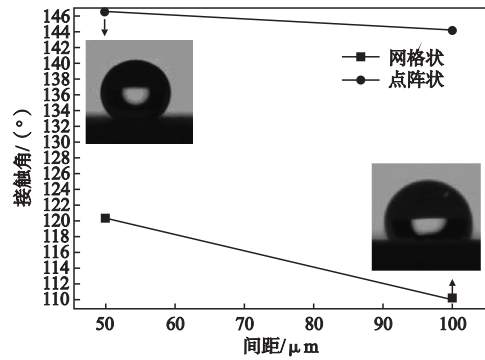
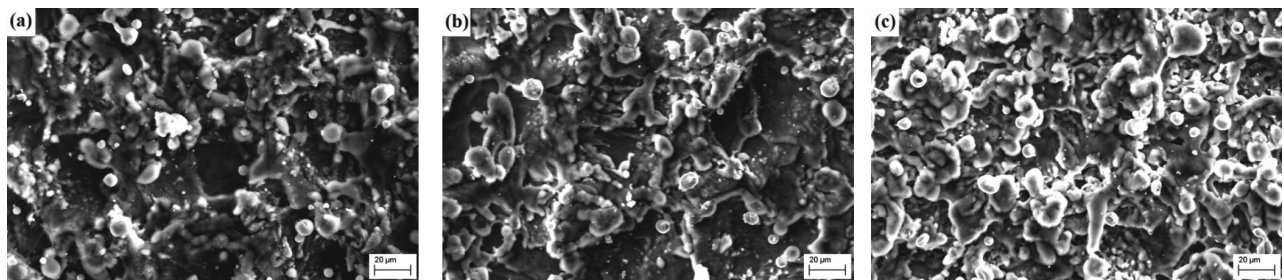


图2 不同加工纹理和间距的接触角
Fig. 2 Contact angles with different processing textures and spacings

涂覆纳米颗粒时, 乳突部分形成了与荷叶表面类似的结构, 而蚀坑部分达不到此种形貌, 因此可以推断, 激光加工间距越小, 越有利于超疏水结构的形成。

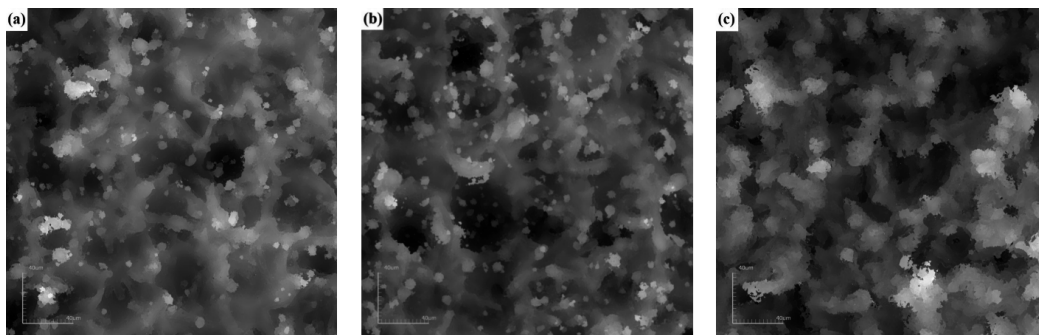
将上述试样采用相同的后续加工获得超疏水性表面, 测量其接触角, 如图6所示。当点阵间距为50 μm时, 超疏水表面的静态接触角达到最大值161.7°。当点阵间距增大后, 接触角降低, 不能形成良好的超疏水表面。



(a) 100 μm (b) 70 μm (c) 50 μm

图3 不同点阵间距的激光加工表面形貌

Fig. 3 Morphologies of laser processed surfaces with different lattice spacings



(a) 100 μm (b) 70 μm (c) 50 μm

图4 不同点阵间距的激光加工表面三维形貌

Fig. 4 3D morphologies of laser processed surfaces with different lattice spacings

图7为经过不同点阵间距加工后,涂覆浓度为15 g/L的纳米颗粒和低表面能物质后的表面形貌。图7a中,纳米颗粒均匀分散于整个表面。微/纳米复合结构是材料具有超疏水特性的重要原因,因而得到了最大的静态接触角。当点阵间距为70 μm 时(图7b),纳米颗粒分布不均匀,在激光点蚀坑中没有纳米颗粒存在,从而导致其静态接触角最低。当点阵间距为100 μm 时(图7c),纳米颗粒出现了大块的团聚现象,没有充分起到表面纳米化的作用。由此可见,当点阵间距较大时将获得尺寸为20~30 μm 的较大激光点蚀坑,而很少5 μm 以下的微米级乳突,由于点蚀坑内部光滑,或导致纳米颗粒无法附着,或造成大量纳米颗粒团聚,都无法起到很好的纳米化作用。

2.3 纳米 SiO₂ 颗粒的浓度对 AZ91D 镁合金表面超疏水性的影响

纳米SiO₂颗粒的表面存在大量残键和不同键合状态的羟基可与硅烷偶联剂上的硅氧乙基发生醇解、脱水、缩合反应^[18],如图8所示,以-CF₃基团呈六角形周期性排列的固体表面被认为具有最低表面自由能,结合粗糙结构,可以获得超疏水性。纳米分散液浓度对接触角和滑动角的影响如图9所示。随着纳米分散液浓度的增加,试样表面接触角先增加后减小,在纳米分散液浓度为15 g/L时达到最大值。

分析认为,表面接触角的变化与微/纳米复合微结构的变化存在一定的关系。水滴在微/纳米复合超疏水表面上的接触是一种复合接触,水滴一部分与粗糙的固体表面相接触,另一部分与微结构中的“气垫”相接触,所以实际上的固液接触是由固液接触面和气液接触面共同组成,示意图如图10所示。接触角满足式(1)的关系,接触角与固液面积百分数成反比,与气液面积百分数成正比。

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_0 - f_2 \quad (1)$$

式中: f_1 为固液接触面积占整个接触面积的百分比; f_2 为固气接触面积占整个接触面积的百分比; $f_1 + f_2 = 1$; θ_0 为平滑表面接触角。

图11所示为不同SiO₂纳米分散液浓度的超疏水表面形貌,当纳米分散液浓度较低时(图11a),微/纳

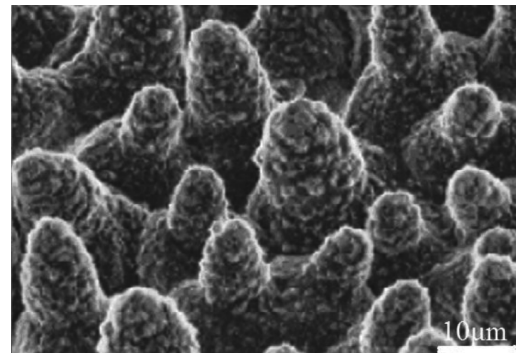


图5 荷叶表面微观结构

Fig. 5 Surface microstructure of lotus leaf

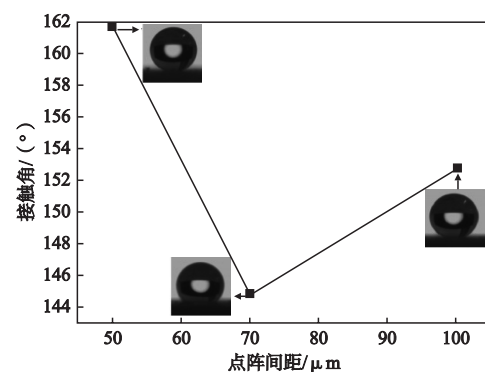
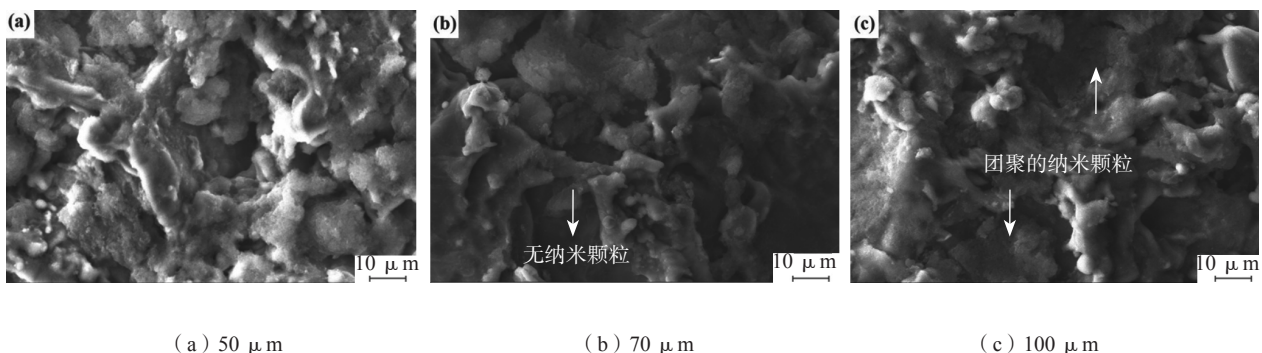


图6 静态接触角随点阵间距的变化

Fig. 6 Variation of contact angle with lattice spacing



(a) 50 μm

(b) 70 μm

(c) 100 μm

图7 不同点阵间距的超疏水表面形貌

Fig. 7 Morphologies of super-hydrophobic surfaces with different lattice spacings

米复合结构倾向于形成微米级结构，较少形成纳米级结构，激光加工表面大部分裸露于外，固体表面分数大，因而接触角小于150°，但由于激光加工微米级结构上修饰了低表面能物质，因而其接触角接近147°。随着纳米分散液浓度增加（图11b），纳米SiO₂颗粒均匀分布于整个微米结构表面，形成类荷叶的微/纳米复合结构，当水滴滴到此复合表面时，纳米级空隙提供了气体存留的空间，由于“气垫”作用，截留气体的分数增加，从而使接触角增大，达到超疏水。然而，继续增加纳米分散液浓度（图11c），接触角反而降低，这是由于纳米颗粒的大量团聚，板结成大块状，减少了此表面与水滴在接触过程中截留气体的百分数，因此，接触角趋于减小，但此时仍会保留纳米级间隙，因此而保留的气体百分数仍然可以满足超疏水表面的获得。因此，均匀分散的纳米颗粒是产生较好的超疏水性能的重要条件，过大或过小的纳米颗粒浓度都会使超疏水性能下降。另一方面，从超疏水的形状因素考虑，当纳米颗粒均匀分散时，大大增加了材料表面的实际表面积，有利于超疏水的产生；而当纳米颗粒团聚后，材料的实际表面积减小，因此，超疏水性能下降。

2.4 激光加工电流强度对 AZ91D 镁合金表面超疏水性的影响

当点阵间距为50 μm，SiO₂纳米颗粒分散液浓度为15 g/L时，改变电流强度，其接触角和滚动角的变化分别如图12所示。随着电流强度的增加，接触角增大，且由12 A增加到13 A时变化较大，而后影响减小。随着电流强度的增加，滚动角呈下降的趋势。镁合金表面经微加工后，修饰低表面能物质可以获得大于90°的接触角，则在此条件下，表面粗糙度越大，接触角越大。激光加工电流强度可改变加工点阵的深度，随

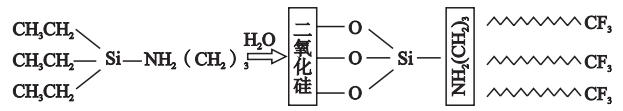


图8 化学反应示意图

Fig. 8 Schematic diagram of chemical reaction

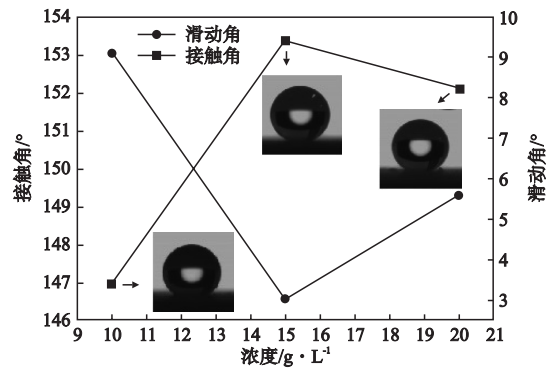


图9 不同SiO₂纳米分散液浓度的接触角和滑动角

Fig. 9 Variation of contact angle and roll angle with nano

SiO₂ particles concentration

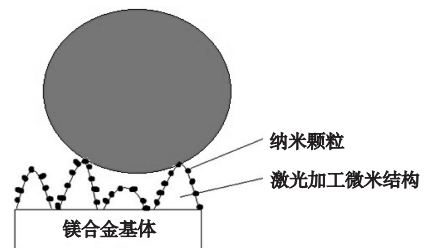
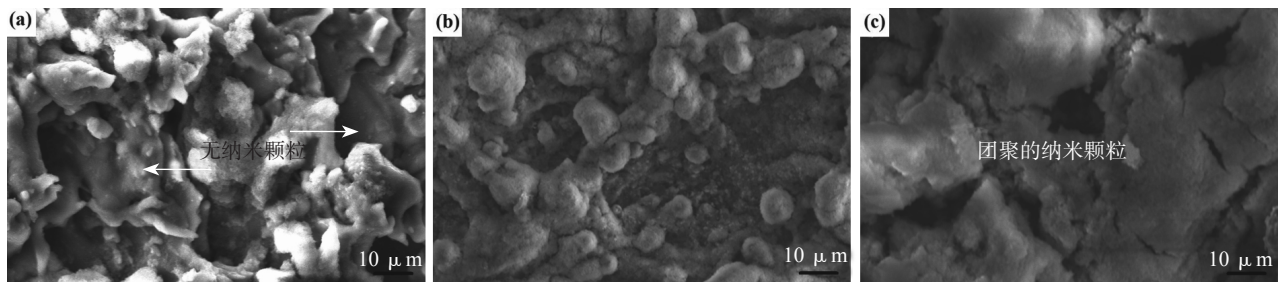


图10 实际接触角模型

Fig. 10 Actual contact angle model



(a) 10 g/L

(b) 15 g/L

(c) 20 g/L

图11 不同SiO₂纳米分散液浓度的超疏水表面形貌

Fig. 11 SEM images of super-hydrophobic surfaces with different concentrations of SiO₂ nanoparticles dispersion

电流强度的增大,表面微凸起的深度增加,从而增加截留气体的分数,使接触角增大,滑动角随电流强度增大而减小,超疏水性能达到了一致。综合分析,当电流强度在13~15 A的范围内时都能得到较大的静态接触角和较小的滑动角,均能满足超疏水加工的需要。

2.5 激光刻蚀法超疏水表面最优化加工参数分析

经过对AZ91D镁合金超疏水加工参数的系统研究,当激光纹理采用点阵形式、加工间距 $50\ \mu\text{m}$ 、加工电流13~15 A、分散液浓度15 g/L时,加工后表面形貌均匀,微米颗粒上分布着纳米凸起结构,如图13所示。最大接触角为 161.1° ,平均接触角 159.04° ,最小滑动角 2.109° ,平均滑动角 2.813° 。根据对超疏水性的要求,接触角大于 150° ,滑动角小于 10° ,显示此条件可以使镁合金获得很好的超疏水性能。

3 结论

(1) 通过激光刻蚀,结合纳米颗粒和低表面能涂覆的方法能够在AZ91D镁合金基体上成功制备超疏水表面,此方法可用于其他成分镁合金的超疏水表面制备。

(2) 激光加工纹理、加工间距、电流强度及纳米分散液浓度都对AZ91D镁合金超疏水性具有影响。当采用点阵形貌,点阵间距 $50\ \mu\text{m}$ 、加工电流为15 A、纳米分散液浓度15 g/L时,AZ91D超疏水表面的静态接触角达到最大值 161.1° ,滚动角为 2.109° ,超疏水性能达到最佳。

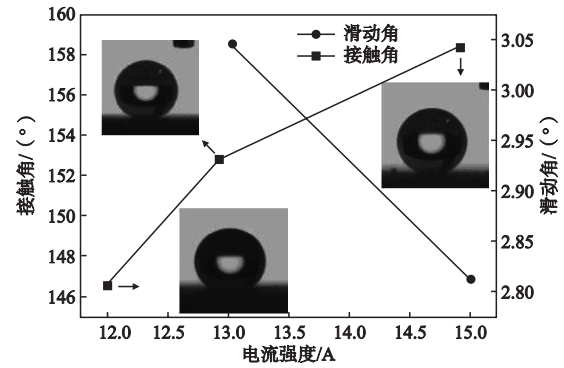


图12 不同电流强度的接触角和滑动角

Fig. 12 Variation of contact angle and roll angle with current intensity

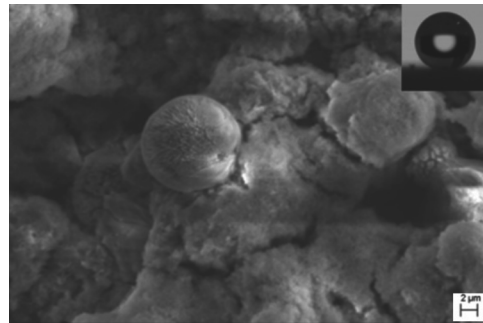


图13 点阵纹理、加工间距 $50\ \mu\text{m}$ 、加工电流15 A、分散液浓度15 g/L的超疏水表面形貌

Fig. 13 SEM image of super-hydrophobic surface when applying lattice texture, process spacing of $50\ \mu\text{m}$, current intensity of 15 A and nano SiO_2 particles concentration of 15 g/L

参考文献:

- [1] 李杰, 张会臣. MB8镁合金表面超疏水复合膜层的制备与表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 166-171.
- [2] 高亚丽, 马广超, 张海波, 等. AZ91HP镁合金激光熔凝层的耐蚀性和生物相容性[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(1): 147-149.
- [3] 曾荣昌, 孔令鸿, 陈君, 等. 医用镁合金表面改性研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 35-40.
- [4] 王青芬, 陈吕, 龙鑫远, 等. 基于水热处理的镁合金超疏水表面制备及其腐蚀防护性能研究[J]. 江西化工, 2013, 66: 1-3.
- [5] EJENSTAM L, SWERIN A, PAN J S, et al. Corrosion protection by hydrophobic silica particle-polydimethylsiloxane composite coatings[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 89-97.
- [6] BHUSHAN B. Nanotribology and nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices [J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84(3): 387-412.
- [7] CUI J, LI W Z, LAM W H. Numerical investigation on drag reduction with superhydrophobic surfaces by lattice-Boltzmann method [J]. Computers & Mathematics with Applications, 2011, 61(12): 3678-3689.
- [8] ZHANG X, SHI F, NIU J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(16): 621-633.
- [9] 李杰, 刘玉德, 黄雅婷, 等. 基于微/纳二元结构镁合金超疏水膜层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1707-1713.
- [10] LI W, KANG Z X. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 253: 205-213.

- [11] MOHAMED A M A, JAFARI R, FARZANEH M. An optimization of superhydrophobic polyvinylidene fluoride/zinc oxide materials using Taguchi method [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 288: 229–237.
- [12] LIANG M M, WEI Y H, HOU L F, et al. Fabrication of a super-hydrophobic surface on a magnesium alloy by a simple method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 656: 311–317.
- [13] WANG H Y, WEI Y H, LIANG M M, et al. Fabrication of stable and corrosion-resisted super-hydrophobic film on Mg alloy [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 2016, 509: 351–358.
- [14] REZAYI T, ENTEZARI M H. Achieving to a superhydrophobic glass with high transparency by a simple sol-gel-dip-coating method [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2015, 276: 557–564.
- [15] HAN D, MOON S Y. Development of superhydrophobic surface on glass substrate by multi-step atmospheric pressure plasma treatment [J]. *Thin. Solid. Films.*, 2015, 587: 34–38.
- [16] 连峰, 谭家政, 张会臣. 超疏水钛合金表面制备及其抗海洋生物附着性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43 (9): 2267–2271.
- [17] MOHAMED A M A, ABDULLAH A M, YOUNAN N A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review [J]. *Arabian J. Chemis.*, 2015, 8 (6): 749–765.
- [18] JUVASTE H, IISKOLA E I, PAKKANEN T T. Aminosilane as a coupling agent for cyclopentadienyl ligands on silica [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, 587 (1): 38–45.

Effect of Machining Parameters on Superhydrophobic Properties of AZ91D Magnesium Alloy Surface

ZHANG Qian-qian

(Dalian University, Dalian 116622, Liaoning, China)

Abstract:

By optimizing the processing parameters, excellent superhydrophobic performance was obtained on the surface of magnesium alloy. Firstly, the micron structure was obtained by laser etching, then the surface was coated with SiO₂ nanoparticles to obtain the micro/nano composite structure, and finally the superhydrophobic surface was obtained by coating the low-energy surface materials. Static contact angles test and rolling angles test were taken to value the superhydrophobic and corrosion resistance of magnesium alloy surface, respectively. The surfaces of composite structures morphologies were studied by SEM. The superhydrophobic modified layer was obtained by coating method on the matrix after laser machining. The process parameters had significant effects on the superhydrophobic properties of AZ91D magnesium alloy. When the optimal process parameters: lattice texture, 50 μm of lattice spacing, 15 A of current intensity and 15 g/L of nanoparticles dispersion concentration, were applied, maximal static contact angle of 161.1° and minimum rolling angle of 2.109° could be obtained. Consequently, the superhydrophobic performance was optimal.

Key words:

magnesium alloy; superhydrophobic; laser etching; micro-nano structure; process parameters
