

# 飞秒激光刻蚀 CF/EP 表面疏水性能研究

陈苗苗, 张大斌, 文梦蝶, 陈 素  
(贵州大学机械工程学院, 贵州 贵阳 550000)

**摘要:**碳纤维/环氧树脂复合材料(CF/EP)在航空航天、交通运输、风电等领域中广泛应用,但由于长期工作在恶劣环境中,表面容易浸水、沾灰和结冰等。为改善 CF/EP 表面疏水性,先利用飞秒激光加工系统在其表面制备出乳突微结构,再采用白光干涉仪观测乳突微结构表面形貌,并结合接触角测量仪分析表面微结构的疏水性能;研究激光功率和微结构尺寸参数对乳突微结构及其疏水性的影响。研究表明:在扫描速度、脉冲频率一定的条件下,接触角与输入功率成正相关,当功率高于 1.25 W 时,接触角与输入功率成负相关;碳纤维/环氧树脂表面微结构的接触角随乳突半径的增大而减小,最大接触角达到 139.7°;使用飞秒激光刻蚀 CF/EP 表面可以提高其表面疏水性能,并且乳突半径是影响 CF/EP 表面疏水性能的重要因素。

**关键词:**飞秒激光;碳纤维/环氧树脂复合材料;微结构;疏水性

**中图分类号:** TN249 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2022.06.006

## Study on hydrophobic properties of CF/EP surface etching by femtosecond laser

CHEN Miao-miao, ZHANG Da-bin, WEN Meng-die, CHEN Su  
(School of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550000, China)

**Abstract:** Carbon fiber/epoxy resin composites (CF/EP) have been widely used in aerospace, transportation, wind power and other fields, but due to the long-term work in the harsh environment, the surface is easy to be soaked in water, ash, ice and so on. In order to improve the surface hydrophobicity of CF/EP, the mastoid microstructure is fabricated by femtosecond laser processing system, and then the surface morphology of microstructures is measured by white light interferometer and the hydrophobic properties of microstructures are analyzed by contact angle measuring instrument. The effects of laser power and microstructure dimension parameters on the microstructure and hydrophobicity of mastoid are studied. The results show that when the scanning speed and pulse frequency are constant, the contact angle is positively correlated with the input power; when the power is higher than 1.25 W, the contact angle is negatively correlated with the input power; the contact angle of the carbon fiber/epoxy resin surface microstructure decreases with the increase of the radius of the mastoid, and the maximum contact angle reaches 139.7°. Femtosecond laser etching can improve the hydrophobicity of CF/EP surface, and the radius of mastoid is an important factor affecting the hydrophobicity of CF/EP surface.

**Keywords:** femtosecond laser; carbon fiber/epoxy resin composites; microstructure; hydrophobic

**基金项目:**贵州省科技计划项目(No. 黔科合支撑[2020]2Y041号)资助。

**作者简介:**陈苗苗(1995-),女,硕士,硕士,主要从事飞秒激光与微纳制造方面的研究;E-mail:1345628051@qq.com

**通讯作者:**张大斌(1976-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要从事机械电子与激光方面的研究。

E-mail:2374179469@qq.com

**收稿日期:**2021-06-24; **修订日期:**2021-08-12

## 1 引言

碳纤维/环氧树脂复合材料(CF/EP)具有高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温等优点,被广泛应用于汽车、交通运输、航空航天、风电等领域<sup>[1-2]</sup>。但随着各领域对CF/EP的应用性能要求不断提高,如在风机叶片、机翼、卫星能源系统上对CF/EP表面结构及性能要求越来越高,如何用简单且有效的方法来提升CF/EP的性能,特别是对CF/EP表面改性的研究越来越备受关注<sup>[3]</sup>。表面改性通常是改变材料的表面形貌和化学成分<sup>[4]</sup>,不仅可以提高CF/EP的界面结合能、改善材料表面的浸润性、电化学性能和粘结性等,而且还可以拓展复合材料的应用范围。因此,碳纤维环氧树脂复合材料的表面改性越来越受到科研人员的重视<sup>[5]</sup>,如在管道上制备出超疏水表面,减缓管道表面因冷凝水而引起的腐蚀现象;又如将超疏水环氧树脂基复合材料应用于油水分离中,极大的提高了分离效率;Xiu<sup>[6]</sup>利用环氧树脂和二氧化硅纳米颗粒在基底上制备出复合涂层,经表面改性后环氧树脂被刻蚀,使得复合涂层在摩擦后仍具有很大的接触角;Yang<sup>[7]</sup>利用表面改性的技术制备出耐久性极高的油水分离表面。

表面改性常用的方法有等离子体刻蚀法、模板发、激光刻蚀法和溶胶-凝胶法等,尤其是飞秒激光技术快速发展,使得激光制备表面微结构也成为了研究的热点<sup>[8-9]</sup>。激光刻蚀法通过激光自上而下在材料表面刻蚀出周期微结构,进而可改变材料表面的浸润性能,并且飞秒激光具有较高峰值功率和更短的脉冲作用,对材料造成的热影响小。因此,目前飞秒激光刻蚀法是目前获得超疏水表面比较常用的方法<sup>[10]</sup>。

本文利用飞秒激光加工系统在CF/EP表面制备出不同底面半径的乳突微结构,在不同激光能量和扫描次数下,研究微结构对CF/EP表面疏水性能的影响,利用三维白光干涉仪与接触角测量仪对微结构进行形貌与疏水性能分析,提高了CF/EP表面的疏水性能,为飞秒激光制备环氧树脂基复合材料疏水表面提供参考。

## 2 理论模型

### 2.1 表面浸润模型

浸润性是指液体与固体表面接触的能力,通常用接触角来表征固体材料表面的浸润性<sup>[11]</sup>当表面

接触角小于 $90^\circ$ 时,材料具有亲水性,而当表面接触角大于 $90^\circ$ 时,材料具有疏水性<sup>[12]</sup>。首先提出Young's表面浸润模型,而后提出Wenzel模型,最后发展为Cassie-Baxter模型<sup>[13]</sup>,其中Young's方程是将固体表面假想为理想状态(即绝对光滑状态),但实际固体表面有杂质、灰层、微结构、化学成分等,Wenzel模型将液体与固体表面视为充分接触,不存在任何空气,如图1(a)所示;Cassie-Baxter模型提出不均匀表面存在气-液-固三相接触,即考虑液体与固体之间存在空气,并非完全接触,如图1(b)所示。当固体表面的疏水性较好时,液滴与固体表面之间存在空气,所以液滴不能与固体表面的微结构完全接触,Cassie-Baxter模型考虑了液体与残留空气的接触面积,其方程表达式为:

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 = -1 + f_1(\cos\theta_1 + 1) \quad (1)$$

式中, $f_1 + f_2 = 1$ ; $\theta_c$ 为液体对固体表面的宏观接触角; $\theta_1, \theta_2$ 分别为固-液、气-液界面的接触角;相面积分数分别为 $f_1, f_2$ ; $f$ 是指在非均匀表面上每一相的接触面积与总接触面积的比值且小于1,当 $f \rightarrow 0$ 时, $\cos\theta_c \rightarrow -1$ ,即 $\theta_c \rightarrow 180^\circ$ ,此时的液滴呈现出“坐”在“针”尖的状态,材料表面从疏水状态转变为超疏水状态。

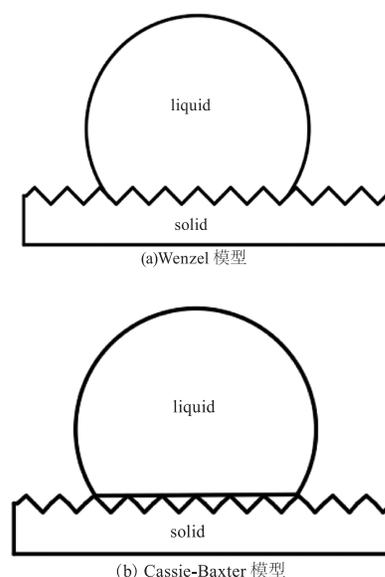


图1 Wenzel模型和Cassie-Baxter模型示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of wenzel model and Cassie-Baxter model

### 2.2 微结构乳突模型

本文采用微结构为乳突状的数学模型,乳突的尺寸远远小于液滴的尺寸,所以乳突的底部可视为

一条直线,周期排列的乳突简化后的二维结构如图 2 所示,将乳突视为方程  $y = kx^2$  的抛物线,其乳突底面半径为  $a$ ,间距为  $b$ ,高度为  $h$ 。

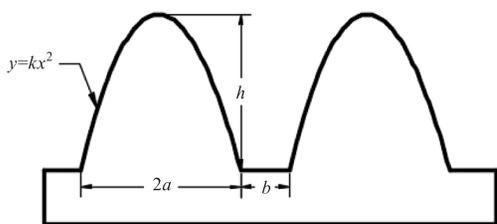


图 2 乳突微结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of mastoid microstructure

通过建立飞秒激光加工 CF/EP 表面微结构模型,推导出液滴与乳突微结构的接触面积,根据 2.1 节中  $f$  的定义以及文献[14]可知:

$$f = \frac{12 \tan^3 \theta_Y}{12k(2 + b/a)^2 - \pi \tan^2 \theta_Y (3 + 4 \tan \theta_Y)} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)可得出 Cassie-Baxter 状态下的静止接触角和乳突微结构之间的参数关系为:

$$\cos \theta_{CB} = -1 + \frac{12 \tan^3 \theta_Y}{12k(2 + b/a)^2 - \pi \tan^2 \theta_Y (3 + 4 \tan \theta_Y)} (1 + \cos \theta_Y) \quad (3)$$

在 Cassie-Baxter 状态下,乳突之间存在一定的空气,使液滴不能与微结构表面充分接触,由式(3)可知,接触角与乳突的底面半径成负相关与间距  $b$  正相关并且与乳突的陡峭程度( $k$ )有关。

### 3 实验

#### 3.1 实验条件

实验采用的材料为碳纤维环氧树脂复合材料,抗拉强度为 3450 Mpa,抗拉模量为 230 Gpa。本次实验采用的样品尺寸为 20 mm × 20 mm × 2 mm,实验前对样品进行预处理,先将样品放入无水乙醇中超声清洗 15 min 后,再利用冷风吹干去除表面的灰层与杂质,避免影响材料表面对激光的吸收以及测量材料表面数据时的准确性。

实验使用的飞秒激光系统型号为 FemtoYL™,其加工示意图如图 3 所示,该系统的总功率  $P = 50$  W,脉宽  $t_p = 500$  fs,波长  $\lambda = 1030$  nm,重复频率  $f = 25$  kHz,聚焦光斑直径  $D = 36 \mu\text{m}$ ,光路中加入直径  $d = 2$  mm 光阑增加光斑圆度。飞秒激光扫描路径如图 4 所示,扫描间距  $d = 30 \mu\text{m}$ ,并采用单向扫描的方式。

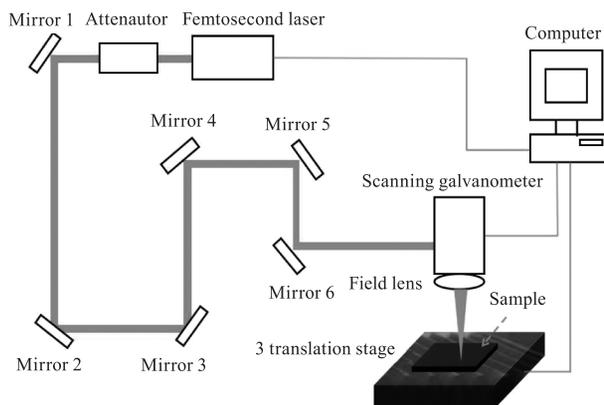


图 3 飞秒激光加工示意图

Fig. 3 Schematic diagram of femtosecond laser processing

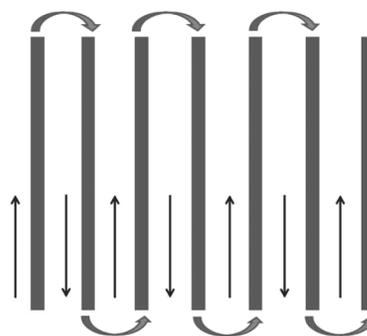


图 4 飞秒激光扫描路径

Fig. 4 Femtosecond laser scanning path

样品加工参数脉宽  $t_p = 500$  fs,聚焦光斑直径  $D = 36 \mu\text{m}$ ,功率  $P = 1.25$  W,振镜扫描速度  $v = 5000$  mm/s,扫描次数为 1 次和 2 次。经飞秒激光加工后,所得样品尺寸参数如表 1 所示。

表 1 飞秒激光加工样品参数

Tab. 1 Femtosecond laser processing sample parameters

| Sample number | microstructure    | Radius of mastoid/ $\mu\text{m}$ | Periodic spacing/ $\mu\text{m}$ |
|---------------|-------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1-1           | Mastoid structure | 15                               | 15                              |
| 1-2           | Mastoid structure | 17                               | 15                              |
| 2-1           | Mastoid structure | 15                               | 15                              |
| 2-2           | Mastoid structure | 17                               | 15                              |

#### 3.2 微结构表面形貌观察与接触角测量

采用三维白光干涉仪(GTK-19-1030)对刻蚀后的样品表面进行形貌观察,并利用接触角测量仪(SPCX3)测量其表面接触角。首先,利用三维白光干涉仪对不同激光参数下刻蚀的表面微结构进行形貌分析,以探究飞秒激光作用于 CF/EP 的作用方式以及规律;其次,利用接触角测量仪测量乳突微结构

表面的接触角,测量三个点并取其平均值,以保证测量数据的可靠性。

## 4 结果与分析

### 4.1 微结构表面质量分析

飞秒激光刻蚀 CF/EP 时,聚焦物镜将激光的脉冲能量汇聚在 CF/EP 表面,致使材料表面产生气化和烧蚀现象。由白光干涉仪观测到飞秒激光刻蚀 CF/EP 后形成的表面乳突形貌如图 5 所示。

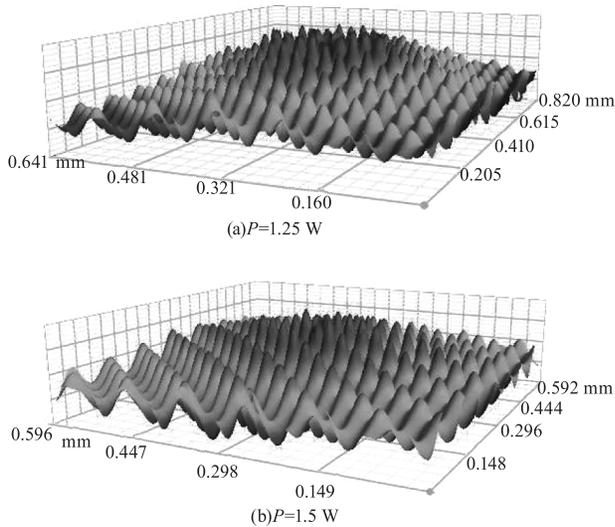


图 5 CF/EP 表面微结构三维形貌

Fig. 5 Three-dimensional morphology of CP/EP surface microstructure

从图 6 可知,CF/EP 表面经飞秒激光刻蚀后,形成规则的周期乳突微结构,当单脉冲峰值功率足够大的激光作用于 CF/EP 材料表面时,材料发生非线性吸收造成雪崩电离,气化的材料将剩余的能量带走,对周边材料影响较小,因此,对材料表面造成不可恢复性的破坏。由于飞秒激光的能量呈高斯分布,光斑中心的能量要高于边缘的能量,即中心温度高于边缘温度,熔融的材料从高温区域向低温区域移动,并且向边缘移动的熔融物冷却结晶后形成图 5 中的突起,而飞溅出的微粒则会附着在乳突的周围,从而造成乳突的结构不均匀,尺寸大小不一致的问题。

### 4.2 功率对疏水性的影响

飞秒激光的能量为高斯分布如图 6 所示。其中  $F_0$  为聚焦光斑中心的能量密度,聚焦光斑直径为  $2\omega_0$ , $\omega_0$  为束腰半径,即激光能量振幅减小到  $F_0/e^2$  时的光束半径。由文献[15]可知飞秒激光与所烧蚀点坑直径的平方与功率之间的关系为:

$$D^2(N) = 2\omega_0^2 \left( \ln P + \ln \frac{2}{\pi\omega_0^2 f F_{th}} \right) \quad (4)$$

从式(4)可知,功率的对数值  $\ln P$  与烧蚀点坑直径的平方  $D^2$  成线性关系,斜率为  $k = 2\omega_0^2$ 。功率与烧蚀点坑直径正相关关系,当功率增大时,材料烧蚀的蚀程度增加,点坑直径也随之变大,而材料烧蚀产生的点坑直径与乳突半径成负相关,因而乳突半径相对应地变小,其变化过程的示意图如图 7 所示。

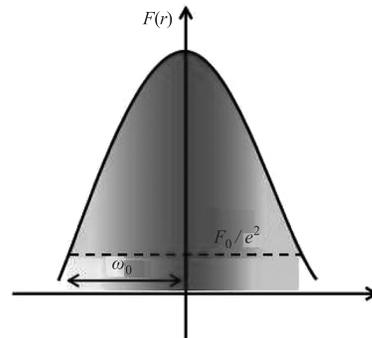


图 6 飞秒激光能量分布图

Fig. 6 Femtosecond laser energy distribution

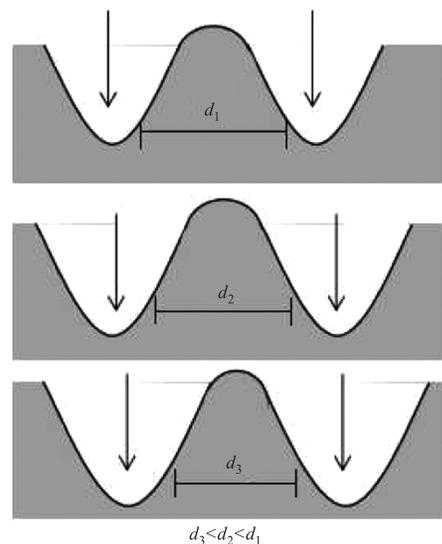


图 7 乳突半径变化示意图

Fig. 7 Schematic of change of radius of mastoid process

飞秒激光作用于材料表面主要发生烧蚀作用,当激光能量达到使材料发生永久损伤时,材料开始发生烧蚀现象。不同的输入功率对刻蚀的微结构表面疏水性具有重要影响,测量不同功率下的接触角,如图 8 所示。

由图 8 可知,当激光功率达到 0.5 W 时,CF/EP 表面开始发生烧蚀现象,表层的环氧树脂开始发生裂解气化现象,随着功率增加至 1.25 W,CF/EP 表面产生丰富的微结构使表面的接触角明显增大,而当激光功率继续增加至 1.5 W 时,CF/EP 表面的接

触角明显减小,这一现象是由于能量过高使 CF/EP 表面发生熔化和气化程度增加,喷溅物大量的堆积在乳突底面使其半径增加,并且喷溅的残渣覆盖了乳突微结构表面的微纳米颗粒,从而使微结构表面接触角减小。

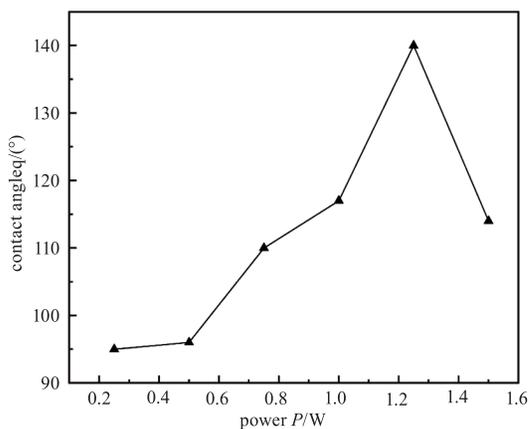


图8 功率对微结构表面疏水性影响

Fig. 8 Influence of power on hydrophobicity of microstructure surface

#### 4.3 微结构对疏水性的影响

根据三维白光干涉仪观测可知,由飞秒激光刻蚀后的 CF/EP 表面微结构的形貌与荷叶表面微结构形貌类似。用接触角测量仪测量刻蚀前后的材料表面接触角,测量结果如图9所示。

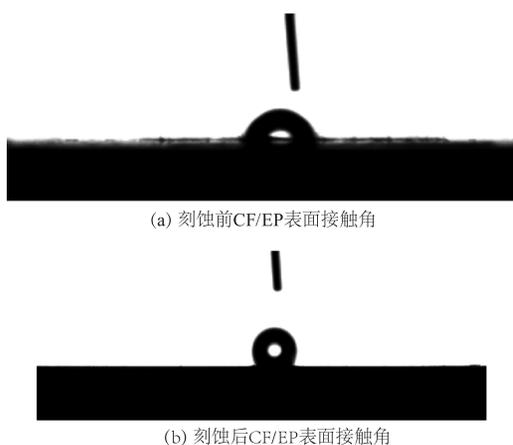


图9 飞秒激光刻蚀前后 CF/EP 表面接触角

Fig. 9 CF/EP surface contact Angle before and after femtosecond laser etching

从图9中不难发现,水滴与乳突微结构表面之间存在间隙,刻蚀前 CF/EP 表面接触角小于  $90^\circ$  处于亲水的状态,飞秒激光刻蚀后 CF/EP 表面形成乳突微结构平均接触角大于  $135^\circ$ ,刻蚀后材料表面微结构粗糙度增加使其呈疏水状态。

在一定扫描速度、脉冲频率等参数下,不同的扫描次数对 CF/EP 表面乳突微结构的接触角有影响,

分别测量扫描1次和2次下的接触角如图10所示。

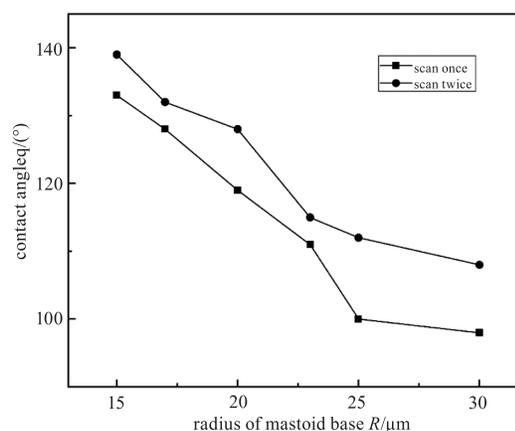


图10 不同扫描次数下乳突微结构表面接触角

Fig. 10 Surface contact angles of mastoid microstructures with different scanning times

由图10可知,激光刻蚀后 CF/EP 表面疏水性能明显提升,扫描1次与扫描2次相比,扫描2次的表面接触角更大,扫描次数增加使乳突微结构表面获得更加丰富的微纳米结构,CF/EP 表面接触角与乳突半径成负相关,乳突半径大液滴不易形成球体,固液界面的张力大液滴易流动,所以接触角减小,微结构的疏水性能减弱,乳突半径越小,被困在乳突与液滴之间的空气越多,液滴与微结构表面的接触面积越小,CF/EP 表面可获得更大的接触角。当乳突半径为  $15 \mu\text{m}$  时,刻蚀的微结构表面疏水性能最好,有利于满足 CF/EP 表面疏水性能的要求。

#### 5 结论

本文采用飞秒激光加工系统,在不同的加工参数下制备 CF/EP 表面微结构。通过飞秒激光直接烧蚀微结构的方式,实现了提高 CF/EP 表面的疏水性能;通过分析微结构的形貌与测量接触角,研究了 CF/EP 表面微结构尺寸参数对疏水性能的影响,得出以下结论:

1) 随着输入功率增加,CF/EP 表面开始发生烧蚀现象,当功率增加至  $1.25 \text{ W}$  时 CF/EP 表层的环氧树脂开始发生裂解气化在其表面形成微纳米颗粒,微结构表面接触角明显增大,当功率继续增加至  $1.5 \text{ W}$  时,由于喷溅的残渣覆盖了激光所诱导出的微纳结构,使 CF/EP 表面的接触角减小。

2) 乳突微结构在 CF/EP 表面改性中起着重要作用,周期排布的乳突微结构将空气困在微结构中,减小液滴与微结构的接触,从而增加微结构表面接

触角,并且乳突底面半径越小,表面接触角越大。

3) 在扫描速度与频率一定的条件下,增加扫描次数会使 CF/EP 表面获得丰富的微纳米结构,使 CF/EP 表面微结构的接触角增大。

4) 本文研究的 CF/EP 表面微结构制备对碳纤维复合材料疏水表面的制备提供了参考,实际接触角与理论接触角存在一定的误差,因为飞秒激光加工的过程中气化产生的残渣由于对流堆积在乳突底面,但实际接触角变化趋势与预期一致。

#### 参考文献:

- [1] Enhancement of interface strength of carbon fiber/epoxy resin composites filled with low-dimensional materials [J]. *Composite Interfaces*, 2021, 28(3): 1-4.
- [2] Li Min, Zhang Zuoguang, Sun Zhijie, et al. Wetting characteristics of carbon fiber epoxy resin [J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(1): 75-80. (in Chinese)  
李敏, 张佐光, 孙志杰, 等. 碳纤维的环氧树脂浸润特性[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(1): 75-80.
- [3] Liu Jing, Cao Yilin, Li Gang, et al. Effect of laser on the properties of carbon fiber and carbon fiber/epoxy resin composites [J]. *Acta Materialia Sinica*, 2018, 35(11): 2979-2986. (in Chinese)  
刘静, 曹意林, 李刚, 等. 激光对碳纤维及碳纤维/环氧树脂复合材料性能影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 2979-2986.
- [4] Li Jianglan, Wang Bangfu, Wang Zhongwang, et al. Fabrication of hydrophobic surface of PMMA by femtosecond laser [J]. *Laser & Infrared*, 2021, 51(2): 149-155. (in Chinese)  
李江澜, 汪帮富, 王中旺, 等. PMMA 疏水性表面的飞秒激光制备研究[J]. *激光与红外*, 2021, 51(2): 149-155.
- [5] Naveen K P, Nalam S A, Kumar G M, et al. Filament induced surface modification of composite Material [C]. 2017 IEEE Workshop on Recent Advances in Photonics (WRAP), 2017.
- [6] Xiu Y, Liu Y, Balu B, et al. Robust superhydrophobic surfaces prepared with epoxy resin and silica nanoparticles [J]. *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology*, 2012, 2(3): 395-401.
- [7] Yang J, Tang Y, Xu J, et al. Durable superhydrophobic/superoleophilic epoxy/attapulgite nanocomposite coatings for oil/water separation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 272: 285-290.
- [8] Baldacchini T, Carey J E, Zhou M, et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2006, 22(11): 4917-9.
- [9] Li M, Yang Q, Chen F, et al. Integration of great water repellence and imaging performance on a superhydrophobic PDMS microlens array by femtosecond laser microfabrication [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019.
- [10] Tuo Y, Zhang H, Rong W, et al. Drag reduction of anisotropic superhydrophobic surface prepared by laser etching [J]. *Langmuir*, 2019, 35(34): 11016-11022.
- [11] Bai W, Lai N, Guan M, et al. Petal-effect superhydrophobic surface self-assembled from poly(p-phenylene)s [J]. *European Polymer Journal*, 2018: S0014305717321699.
- [12] Long Jiangyou, Fan Peixun, Gong Dingwei. Fabrication of biomimetic surfaces with special wetting properties by ultra-fast laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(8): 7-24. (in Chinese)  
龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面[J]. *中国激光*, 2016, 43(8): 7-24.
- [13] Bo H, Lee J, Patankar N A. Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 248(1-3): 101-104.
- [14] Huang Zongming. Study on superhydrophobic surface of polytetrafluoroethylene induced by femtosecond laser [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2010. (in Chinese)  
黄宗明. 飞秒激光诱导聚四氟乙烯超疏水表面研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
- [15] Yang Qihu, Zhang Hong, Zhou Wei, et al. Effect of femtosecond laser induced surface accumulation on cement carbide YG6 [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(6): 70-76. (in Chinese)  
杨奇彪, 张弘, 周维, 等. 飞秒激光诱导硬质合金 YG6 表面累积效应[J]. *光子学报*, 2019, 48(6): 70-76.