文章编号:1001-5078(2024)04-0516-06

·激光应用技术 ·

# 激光微织构表面水滴撞击动力学行为特性研究

石 博<sup>1</sup>, 王一凡<sup>1</sup>, 白 娟<sup>2</sup>, 杨广峰<sup>1</sup>, 崔 静<sup>1</sup> (1. 中国民航大学航空工程学院, 天津 300300; 2. 山西通用航空职业技术学院, 山西 大同 037304)

摘 要:为了探究低韦伯条件下,微织构超疏水表面的液滴撞击动力学行为特性,利用激光微 织构技术在航空用材 Ti-6AI-4V 试样表面用不同扫描速度的纳秒激光制备出三角纹理微纳织 构,借助高速摄像实验平台研究水滴撞击水平表面和倾斜表面动力学行为特性。实验结果表 明,水滴冲击平表面高度越高,空气越不容易进入片层,使最大铺展系数增加;与平表面相比,相 同高度的斜表面滑移时更多空气进入片层,最大铺展系数最小;其中在扫描速度为 100 mm/s 的 工况下,表面凸起占比达到 64.611 %,表面纳米颗粒最大,微米颗粒最多,表面的静态接触特 性与动态接触特性最优。受表面结构和表面能协同作用共同影响水滴弹离表面的状态。本实 验可为航空领域制备超疏水、主动防除冰表面提供一定参考。

关键词:TC4(Ti6Al4V) 钛合金; 激光刻蚀; 液滴撞击; 平表面; 倾斜表面 中图分类号:TN249; 0436 文献标识码: A DOI: 10.3969/j. issn. 1001-5078.2024.04.005

# Experimental study on dynamic behavior of laser-induced droplet impact on microtextured superhydrophobic surface

SHI Bo<sup>1</sup>, WANG Yi-fan<sup>1</sup>, BAI Juan<sup>2</sup>, YANG Guang-feng<sup>1</sup>, CUI Jing<sup>1</sup>

(1. School of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;2. Shanxi General Aviation Polytechnic, Datong 037304, China)

**Abstract**: In order to explore the dynamic characteristics of droplet impact on micro textured superhydrophobic surfaces under low Weber conditions, the triangular texture micro-nano-weave is prepared on the surface of Ti-6Al-4V specimens for aerospace applications using laser micro-weave technology with nanosecond lasers at different scanning speeds, and the dynamical behavior of water droplets impacting on flat and oblique surfaces is investigated with the help of a high-speed camera experimental platform. The experimental results show that the higher the height of the water droplet impact flat surface, the less air enters into the lamella, which increases the maximum spreading coefficient. Compared with the flat surface, more air enters into the lamella when sliding on the slanting surface of the same height and the maximum spreading coefficient is the smallest. Among them, at a scanning speed of 100 mm/s, the proportion of the surface bump reaches 64. 611 %, the surface nanoparticles are the largest, the micron particles are the most, and the static and dynamic contact characteristics of the surface are optimal. The synergistic effects of surface structure and surface energy jointly affect the state of water droplets bouncing off the surface. This experiment can provide a reference for the preparation of superhydrophobic and active anti-icing surfaces in the aerospace field.

Keywords:TC4 (Ti6Al4V) titanium alloy; laser etching; droplet impact; flat surface; oblique surface

1 引 言

近年来,国内外学者通过模仿植物<sup>[1]</sup>或动物器

官<sup>[2]</sup>制备出形式各样的超疏水表面,其中激光加工 作为一种直接制备超疏水表面的一种方法,直接赋

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 52076212);中国民航大学研究生科研创新项目(No. 2022SKYZ359)资助。 作者简介:石 博(1982-),女,硕士,研究员,主要研究方向为结冰抑冰机理研究及抑冰功能型表面设计制备。E-mail:bshi@

cauc. edu. cn

**通讯作者:**崔 静(1982 – ),女,博士,教授,主要研究方向为新型防抑冰功能性表面开发制备。E-mail:j\_cui@ cauc. edu. cn **收稿日期**:2023-06-20

予结构金属和合金表面独特功能性,被认为是一种 高效、低成本、很有前途的方法。在众多合金中,Ti-6Al-4V(TC4)作为一种主要由  $\alpha$  相和  $\beta$  相组成、开 发最早、使用最多的合金,已有研究表明激光刻蚀的 超疏水钛或钛合金金属表面某一方面的性能提 升[3],因此被广泛地应用于航空航天领域,但是在 这些工程中会存在不同强度的液滴撞击,因此研究 液滴在不同情况下的撞击动力学特性,对设计下一 代鲁棒超疏水表面有重要意义。前人主要通过数值 模拟建立了仿生模型,通过改变液体的物理性质、表 面微结构等,研究了多种因素对液滴撞击固体表面 的影响;通过巧妙设计表面的宏观结构,促进液滴反 弹,减少液滴接触时间;通过改变韦伯数,对不同韦 伯撞击进行研究来建立预测模型。如 Wen Li<sup>[4]</sup>等 人通过数值模拟了新的韦伯数和雷诺数控制的超疏 水表面液滴冲击扩散、飞溅模型;Digvijay Singh<sup>[5]</sup>等 人通过数值模拟液滴撞击基板时空气截留的不同阶 段,Zhang<sup>[6]</sup>等人利用水滴在大直径、大速度范围内 (200 μm < D0 < 600 μm,50 < We < 3000)实验,建 立水滴飞溅阈值预测模型,来表达表面润湿性对水 滴溅起的影响。目前的研究主要集中在液滴的操纵 及预测<sup>[7]</sup>,对钛合金微织构超疏水表面小韦伯数<sup>[8]</sup> 下的液滴动力学行为特性的实验研究较少。

本文主要通过利用激光刻蚀方法,构造新型三 角纹理超疏水微纳织构表面,通过实验的方法对小 韦伯条件下水滴撞击不同高度的常温平表面和常温 斜面动力学行为特性进行研究,期望对鲁棒超疏水 表面设计提供基础指导。

## 2 材料及实验设计

# 2.1 实验材料

选用钛合金 Ti-6Al-4V 作为基材,线切割机以 15 mm×15 mm×5 mm 的尺寸切割基材备用,用 240 目、600 目、1200 目、1500 目砂纸依次打磨致光 滑,用乙醇清洗表面备用。

# 2.2 实验过程

使用杰普特 YDFLP-C-20-M7-S-X 型纳秒激光 器对表面进行加工。激光器入射光源的中心波长 1064 nm,聚焦在材料表面的光斑直径大小为 37 µm,激光器脉冲宽度 45 ns,重复频率 75 kHz、激 光平均功率 7 W、激光的扫描间距均为 80 µm。本 实验通过改变扫描速度来控制刻蚀表面形貌,扫描 速度过小容易造成熔融过量,扫描速度过大会导致 刻蚀深度不足,参照 Cui<sup>[9]</sup>等人研究并通过实践最 终选定扫描速度为 100 mm/s、150 mm/s、200 mm/s 和 250 mm/s。如图 1 所示,采用"三角"型扫描路 径,激光按蓝、红、紫路径依次刻蚀,虚线代表空程行 进至下一刻蚀点路径。



Fig. 1 Laser scanning path

## 2.3 实验方法

(1)通过扫描电镜(Gemini SEM 500,Zeiss,德国)表征微观形貌,EDS 能谱分析仪表征表面元素 含量。使用共聚焦显微镜(OLYMPUS 4100)对表面 进行三维轮廓成像,并对表面粗糙度进行测量。

(2)利用接触角测量仪(JC2000D4M型,中晨, 中国)对黑暗、室温条件中存储30天后的试件表面 的接触角、滚动角进行测试。每次测试均利用5μL 液滴重复测量5次并取平均值。

(3)利用高速摄像机实验平台(Fastcam SA-Z, Photron,日本)记录液滴撞击常温表面的过程。设定帧率为5000 f/s,水滴大小为15 μL。

# 3 分析与讨论

本实验只改变激光扫描速度,因此不同扫描速 度作用于材料表面的能量密度均为17.37 J/cm<sup>2</sup>。 能量密度相同的情况下,材料表面形貌是由激光的 累积效应决定的。由光斑重叠率计算公式求得扫描 速度由小增大对应的光斑重叠率为96.4 %, 94.6 %,92.8 %,90.1 %。光斑重叠率随着扫描速 度的增大呈等差减小。

3.1 表面微纳织构形貌

图 2 为表面微观形貌,图 2(a)~(d)给出了不同扫描速度下激光加工后表面的扫描电镜图,分别 为放大 5000 倍和放大 500 倍(右上)。可以看到, 不同扫描速度下的乳凸表面附着许多大小不一的纳 米颗粒,扫描速度为 100 mm/s、150 mm/s 的表面凸 起较大,凸起和沟槽界限清晰,而扫描速度为 200 mm/s、250 mm/s 的表面凸起逐渐减小,凸起形 状逐渐由类球状凸起变为分层脊状凸起。随着扫描 速度的增加,沟槽的深度变浅,纳米颗粒由 652 nm 逐渐减小。扫描速度低时,距离相近的类球状发生 融合,形成较多融合凸起。随着扫描速度的增加,激 光烧蚀的微米沟槽宽度大小依次为47.37 µm、 31.58 µm、31.58 µm、28.95 µm,逐渐减小。综上, 表面均形成由微米级沟槽和纳米级微粒构成的,较 为明显的微纳双尺度结构<sup>[10]</sup>。

用三维形貌的俯视图计算凸起的表观面积占

比,激光扫描速度由小至大,凸起的表观面积占比依 次为 64. 611 %、50. 691 %、47. 589 %、39. 144 %。 就不同尺度可以将表面归纳为微、纳多尺度耦合结 构,其中微米级尺度包含微米级的凸起、孔洞、沟槽, 纳米级尺度指乳凸表面的纳米颗粒。归纳为微、纳 多尺度耦合结构,其中微米级尺度包含微米级的凸 起、孔洞、沟槽,纳米级尺度指乳凸表面的纳米颗粒。



3.2 超疏水性及表面的化学成分分析

众所周知,激光作用金属表面呈现先亲水后疏 水的转变,在阴暗环境存放一个月后测得表面的接 触角和滚动角(图3(a))。随着扫描速度的增加, 不同的表面接触角呈逐渐减小趋势,滚动角呈逐渐 变大的趋势,接触角的整体变化趋势与线粗糙度和 面粗糙度变化趋势一致,即越粗糙的表面疏水性能 越佳。其中扫描速度为 100 mm/s 表面粗糙度最 大,对应的表观接触角为156°,滚动角为4.5°,达到 超疏水的要求,并且疏水性能最佳。扫描速度为 100 mm/s 表面的疏水角比梅宏昆<sup>[10]</sup>等人采用激光 刻蚀、保温有机吸附两步法得到的最优超疏水表面 疏水角小于3°,也近一步说明成型激光刻蚀是一种 有效的获得超疏水表面的方法。表面粗糙的微纳织 构对表面复合表观接触角的贡献较大,但单纯依靠 表面的微纳织构难以使不同表面达到最终的疏水效 果,说明表面的疏水性除了与表面微纳织构形貌有 关,还与其表面的化学性质有关。

图 3(b)给出了放置 30 天后不同表面元素质量 含量百分比,不同扫描速度的表面 Al 和 V 质量分 数差别不大,其 Ti、O、C 的质量分数相差较大,随着 扫描速度的增加,O/Ti 质量百分比为0.4807、0.3633、



Fig. 3 Surface contact angle and element content

0.28、0.2457, 0/Ti 原子个数百分比为 1.44、1.09、 0.84、0.74, 与未加工试件(0/Ti = 0.026、C/Ti = 0.0207)相比表面的 O 和 C 含量明显增加。说明表 面氧化物中不仅包含 TiO、TiO2、Ti2O3 钛的氧化物 也包含一定量未被氧化的金属。O/Ti 质量百分比 随扫描速度的增加逐渐减小,说明表面被氧化的程 度逐渐减弱。金属氧化物本身具有高的表面能,因 此激光作用后的不同新鲜表面先会呈现亲水特性。 随着扫描速度的增加,C/Ti质量百分比为0.0697、 0.0713、0.0733、0.1058。不同表面的碳主要来源于 两部分:在激光作用时,空气中的碳发生原位反应生 成 TiC,因此一部分碳来源于 TiC 中所含的碳:另一 部分为激光作用后的表面化学吸附空气中的碳。由 于氢氧化物表面自由能相对于氧化物降低,此时疏 水角得到缓慢的上升。但氢氧化物对水依然具有高 的粘附性,难以达到真正的疏水。表面完成羟基化 又经过长时间暴露容易吸附空气中的羟酸盐如甲 酸、乙酸等有机物,它们含有 C-C(H)非极性链 R 就 吸附在外表层,再一次降低表面的自由能最终实现 表面疏水性的彻底转变。但这种去极化的过程相当 缓慢,也解释了超亲水向超疏水的转变需要在空气 中长时间的放置才可以完成的原因。

3.3 液滴撞击不同高度平表面现象分析

利用15 µL的液滴在25 ℃的常温条件下,从 25 mm 高度垂直撞击平表面,水滴的冲击速度为 0.707 m/s,对应的液滴惯性力与表面张力比值(韦 伯数 We =  $\rho RV_{\gamma}/\sigma$ ) 为 20, 对应的水滴惯性力与黏性 力比值(雷诺数 Re =  $\rho RV/\mu$ )为 2373。由图 4 液滴 (距表面 25 mm)撞击平表面全过程图,可将整个撞 击过程分为铺展、回弹、震荡、着附四个动态变化行 为。由图4(a) 液滴(距表面 25 mm) 撞击平表面发 现,液滴在回弹过程中会自发偏向黏附性大的一方, 本实验水滴在整个动态变化过程没有产生移位,说 明疏水表面各向黏附力一致。把液滴刚要接触表面 作为0时刻,四组实验中,扫描速度为100 mm/s的 激光作用表面的液滴弹跳性能最佳,完成两次完全 离底回弹,第一次回弹离底时间为28 ms,第二次离 底回弹时间为4 ms,第一次回弹高度为 3.125 mm (液滴圆心与表面的垂直距离),第二次回弹液滴回 弹高度为 1.5 mm, 恰好离开表面。扫描速度为 150 mm/s时,液滴完成一次离底回弹,离底时间为 10 ms,最大回弹高度为 2.1875 mm,扫描速度为 200 mm/s和 250 mm/s 时, 液滴扎钉收缩, 无离底回 弹过程。



液滴撞击表面主要为势能、动能、表面张力、黏 性耗散之间能量转换过程,水滴初始最大势能 Eh 为 3.75 mJ,扫描速度为 100 mm/s 表面的液滴第一 次离底回弹到最大高度时势能 Eh 为 0.469 mJ,则这 个过程中液滴的黏性耗散能约为 3.281 mJ,其他扫 描速度下相同时间内液滴的黏性耗散均大于 3.281 mJ。

液滴第一次回弹时,扫描速度为100 mm/s的激光作用表面液滴撞击表面时出现液滴射流分裂弹射小水珠现象。这是因为当水滴撞击表面铺展为片层水饼时,片层水饼边缘与周围的空气相互作用,片层周围的空气流场如图4(b)所示。由于扫描速度为100 mm/s的表面疏水性最佳、滚动角最小,因而空气更容易通过薄片边缘进入液滴形成气泡。液滴回缩过程中,空气受到挤压,提供了足够大的压力,产生射流弹射现象。

图 4(c)给出铺展系数 $\beta(\beta = D/D_0)$ 拉伸系数 $\gamma(\gamma = H/D_0)$ 随时间的变化趋势。不同扫描速度下, 液滴的最大铺展系数与铺展所需时间相同,但扫描 速度为 100 mm/s 的表面扩展后收缩最快,最先弹 离表面。扫描速度为 100 mm/s、150 mm/s 表面的 液滴仍于离底回弹期时,扫描速度为 200 mm/s、 250 mm/s表面已进入再铺展状态。扫描速度为 100 mm/s、150 mm/s 表面黏性耗散总时长约为 0.95 s,扫描速度为 200 mm/s、250 mm/s 表面黏性 耗散总时长约为 0.8 s,因此疏水差的表面黏性耗散 平均速率为疏水性好的表面的 119 %。

利用15 µL的液滴在25 ℃的常温条件下,从 50 mm高度垂直撞击常温平表面,水滴将接触表面 时的冲击速度为1 m/s,对应的液滴惯性力与表面 张力比值(韦伯数 We =  $\rho RV2/\sigma$ )为 41.7, 对应的水 滴惯性力与黏性力比值(雷诺数 Re =  $\rho RV/\mu$ )为 3337。由图5 液滴(距表面50 mm)撞击平表面全过 程,可将液滴撞击后整个过程分为铺展、未完全回 弹、震荡、着附四个动态变化行为。图5(a)液滴(距 表面 50 mm) 高度撞击平表面时, 扫描速度为 100 mm/s、150 mm/s 的表面液滴的未完全回弹过程 类似,在23~42 ms 液滴逐步从基底面脱离,在未完 全脱离时再次铺展。扫描速度为 200 mm/s、250 mm/s的表面液滴的未完全回弹过程类似,液滴回 弹至23 ms时,发生射流分离大液珠现象。图5(b) 液滴铺展系数及拉伸系数,给出铺展系数 $\beta(\beta = D/$  $D_0$ ) 拉伸系数  $\gamma(\gamma = H/D_0)$  随时间的变化趋势, 对比 液滴从25 mm 高度撞击平表面的铺展系数,可以明 显观察到不同表面的液滴铺展系数均明显增大,特 别是扫描速度为100 mm/s的铺展系数由1.84 增大 至2.5,增幅最大。这可能由两方面原因中造成的, 首先相较于其他扫描速度的表面,扫描速度为 100 mm/s的表面疏水性最佳,液滴在撞击表面产生 的浸润最小,阻碍液滴扩展的黏附力最小,致使液滴 产生较大铺展;另外由于水滴较大的冲击速度,使空 气难以从边缘卷入片层阻碍铺展,这两个原因综合 导致扫描速度为100 mm/s的铺展系数增大。由图5 (b)水滴拉伸系数变化趋势,液滴回弹到开始震荡的 时长随着扫描速度的增大而减小,说明疏水性好的表 面能保持更久的空中动态运动时间(未完全离地)。



图 5 常温液滴(距表面 50 mm)撞击平表面全过程 Fig. 5 Whole process of droplet impacting flat surface at room temperature(50 mm from surface)

3.4 液滴撞击倾斜表面现象分析

利用 15 µL 的液滴在 25 ℃ 的常温条件下,从 25 mm 高度垂直撞击倾斜角为 22.5° 的常温斜表 面。把液滴刚要接触表面作为0 时刻,由图6 液滴 (距表面 25 mm)撞击斜表面全过程图,将撞击分 为铺展、回弹、弹离表面三个动态变化行为。由图 6(a)液滴(距表面 25 mm)撞击斜表面观察到,液 滴在扫描速度为 100 mm/s 的表面经过 22 ms 从表 面分离,在扫描速度为 150 mm/s 的表面经过 30 ms从表面分离,在扫描速度为 200 mm/s 和 250 mm/s的表面未发生完全分离。以斜面为基准 面,液滴在扫描速度为 100 mm/s 的表面弹跳距离 为17.07 mm, 弹跳最大高度为3.67 mm(基准面 垂直方向)。在扫描速度为150 mm/s的表面弹跳 距离为7.24 mm, 弹跳最大高度为2.39 mm。与相 同高度水滴撞击平面后回弹高度相比, 斜面液滴 弹跳的最大高度变大。这是因为液滴在铺展、回 弹过程中出现了明显的沿斜表面向下滑移现象如 图6(b)所示。如图6(c)给出扫描速度为100 mm/s 典型代表表面的液滴滑移过程, 在滑移过程 中, 液滴的前进角明显大于后退角。因此滑移过 程中致使更多的空气进入片层, 与液滴撞击水平 表面相比气流对液滴作用加剧, 弹跳高度提升。 总之, 扫描速度为100 mm/s、高度为25 mm的超 疏水表面的动态接触性能最佳, 表面黏附力最 小, 水滴接触表面总时长最短。随着韦伯数的增大



(We = 41.7),由于液滴冲击表面的速度增加,液滴 在表面的浸润程度增加,此时液滴的铺展系数主要 受疏水表面的黏附力影响,表面液滴的最大铺展系 数均增加。液滴撞击不同高度的常温表面0时刻到 铺展最大所对应的时间均为4 ms 左右,猜测其可能 只液体张力相关,与其他因素无关。

图 6(d)给出铺展系数 $\beta(\beta = D/D_0)$ 拉伸系数 $\gamma(\gamma = H/D_0)$ 随时间的变化趋势。最大铺展系数随扫描速度的增加而增加,说明随着扫描速度的增加,进入液滴的空气减少,空气对片层提升的作用逐渐减弱,液滴铺展面积逐渐增加。与相同韦伯数下液滴撞击平面相比,不同表面的最大铺展系数均明显变小。

因此,对比液滴撞击不同高度的常温表面和斜 面实验发现,低韦伯数(We=20)时,由于液滴冲击 表面的相对速度较低,液滴铺展系数主要受进入片 层的空气影响。相较于平表面,具有一定斜度表面 的液滴最大铺展直径变小;表面的滚动角越小的表 面,液滴减小最大铺展直径越大。

#### 4 结 论

本文使用纳秒脉冲激光对钛合金进行表面微织 构加工,通过改变激光扫描速度,探究水滴撞击水平 和倾斜表面动力学行为特性。得到以下结论:

(1)扫描速度不同的激光作用表面,由于累积效应不同引起的应力的动态松弛和表面下的空化不同,在马兰戈尼收缩效应影响下表面形成不同的沟脊形貌,并在反复羽流沉积作用下,凸起表面形成纳米颗粒。

(2)液滴在扫描速度 100 mm/s 表面复合表观接触角理论计算值为 132.605°。因此激光作用表面的超疏水性是空气吸附 C-C(H)非极性链 R 和表面微纳织构协同作用的结果,扫描速度为 100 mm/s 表观疏水角最大,达到 156°。

(3)液滴(距表面 25 mm)撞击平表面第一次触底回弹的粘性耗散均大等于 3.281 mJ。液滴撞击 同高度的常温斜液与其相比,滴滴滑移促使更多的 空气进入水滴,触底回弹粘性耗散减小,液滴弹跳高 度增加,液滴接触表面总时长减小。 (4)低韦伯数(We=20)时,液滴最大铺展系数 主要受进入片层的空气影响;随着韦伯数的增大 (We=41.7),空气对水滴铺展的影响减小,液滴的 最大铺展系数主要受疏水表面的粘附力影响,液滴 的回弹效应减弱。

# 参考文献:

- Muhammad Zaman Khan, et al. Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: a review
   [J]. European Polymer Journal, 2022, 178:111481.
- [2] W S W Harun, et al. A review of powdered additive manufacturing techniques for Ti-6Al-4V biomedical applications[J]. Powder Technology, 2018, 331:74 - 97.
- [3] Guo Chunfang, Zhang Meiju, Hu Jun. Icing delay of sessile water droplets on superhydrophobic titanium alloy surfaces [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 621:126587.
- [4] Wen Li, et al. Numerical investigation of droplet impact on a solid superhydrophobic surface [J]. Physics of Fluids, 2022, 33(6):063310.
- [5] Digvijay Singh, et al. Numerical analysis of air entrapment during water droplet impact on a substrate [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 77(3):933-940.
- [6] Zhang Haixiang, et al. Effect of wettability on droplet impact:spreading and splashing[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2021, 124:110369.
- [7] Zhao Y Q, GeP, Xin S W, et al. Progresses of R&D on ti-Alloy materials in recent 5 years [J]. Materials China, 2020,39(Z1):527-534,557-558.
- [8] Li Yuqi, et al. Dynamic simulation on laser-metal interaction in laser ablation propulsion considering moving interface, finite thermal wave transfer, and phase explosion [J]. Acta Astronautica, 2023, 208:27-35.
- [9] Cui Jing, et al. Study on microstructure of TC4 surface induced by femtosecond laser. [J]. Laser & Infrared, 2020, 50(9):1035-1042. (in Chinese)
  崔静. 飞秒激光诱导 TC4 表面微观组织研究[J]. 激光 与红外, 2020, 50(9):1035-1042.
- [10] Vorobyev A Y, Guo C, et al. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications [J]. Laser & Photonics Reviews, 2013,7(3):385-407.