表面刻蚀粉末冶金黄铜的微观结构和防结蜡性能研究

刘琳[1]，黎力[1]，刘成臣[1]，朱立群[2]，张智睿[1]

（1.中国矿业大学（北京） 机电与信息工程学院，北京 100083；
2.北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083）

摘 要：目的 原油运输中管道结蜡问题严重影响正常的生产运输，通过表面刻蚀的方法，获得具有超亲水性的粉末冶金黄铜表面，从而达到良好的防结蜡性能。**方法** 结合不同刻蚀时间下的表面微观结构、粗糙特性和润湿特性，对防结蜡性能进行系统研究。采用 $FeCl_3$ 溶液，刻蚀粉末冶金黄铜试样不同时间，通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对刻蚀表面的成分和形貌进行分析，利用接触角测量仪测量样品表面润湿性，最后对刻蚀后的黄铜进行防结蜡测试。**结果** 表面刻蚀过程实为“脱锌”，在试样表面形成了微纳米级颗粒粗糙结构。随着刻蚀时间的延长，最大轮廓高度 *Rz* 相应增大。与未刻蚀试样相比，刻蚀后的试样表面水接触角大幅降低，防结蜡性能显著提升。当刻蚀时间为 120 min 时，水接触角远小于 30°，粉末冶金黄铜表面达到超亲水状态，防结蜡测试后，约 80%表面为干净的原始表面，几乎没有石蜡吸附。**结论** 刻蚀表面的亲水成分和棱锥状铜单质颗粒组成的微细粗糙结构，使得其在水相中形成稳定的“水膜”，这层水膜可以有效阻止油相中石蜡的析出与沉积，达到良好的防结蜡效果。

关键词：粉末冶金；黄铜；表面刻蚀；微观结构；超亲水性；防结蜡
中图分类号：TG175.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)09-0153-07
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.024

Etching-induced Variation on Microstructure and Waxing Resistance of Brass Fabricated by Powder Metallurgy

LIU Lin[1], *LI Li*[1], *LIU Cheng-chen*[1], *ZHU Li-qun*[2], *ZHANG Zhi-rui*[1]

(1.School of Mechanical Electronic and Information Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Pipeline waxing in crude oil transportation seriously affects normal production and transportation. The work aims to obtain a super-hydrophilic powder metallurgy brass surface by surface etching, so as to achieve good waxing resistance. A systematic study was done on the waxing resistance after anti-wax test by combining surface microstructure, roughness and wettability at different etching time. Ferric chloride solution was used to etch the powder metallurgy brass specimen at different etching time. Composition and morphology of the etched surface were analyzed with X-ray diffractometer and scanning electron

收稿日期：2017-03-15；修订日期：2017-04-20
Received：2017-03-15；**Revised**：2017-04-20
基金项目：国家自然科学基金青年基金项目（51304214）
Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (51304214)
作者简介：刘琳（1978—），女，博士，副教授，主要研究方向为粉末微注射成型微型零件、电化学刻蚀与化学刻蚀。
Biography：LIU Lin (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: micro powder injection molding micro-parts, electro-chemical etching and chemical etching.

microscope. Surface wettability of the specimen was measured with a contact angle meter. Surface etching was indeed a process of “dezincification”. Micro-nano particle coarse structure was formed on the surface of specimen. As the etching time prolonged, the maximum contour height *Rz* increased accordingly. Compared with untreated samples, water contact angle of the surface of specimen was greatly reduced after being etched and the waxing resistance was improved remarkably. When the etching time was 120 min, the water contact angle was far less than 30°, and powder metallurgy brass surface achieved super-hydrophilic state. About 80% of the surface was clean original surface after anti-waxing test, almost no paraffin was absorbed. Stable “water film” is formed in aqueous phase due to the fine rough structure consisting of hydrophilic composition and pyramid shaped copper particles on the etched surface. This film can effectively prevent precipitation and deposition of paraffin in oil phase, and further achieve good waxing resistance.

KEY WORDS: powder metallurgy; brass, surface etching; microstructure; super-hydrophilic property; anti-waxing

石油是人类社会发展所依赖的重要能源物资和工业生产原料。据统计，含蜡量超过 10%的原油几乎占整个产出原油的 90%，而且大部分开采原油的蜡含量均在 20%以上[1-3]。原油结蜡最主要的机理是分子扩散。原油在开采运输时，层流中会出现温度梯度，当温度低于蜡晶析出温度时，蜡分子以固态形式析出，此时的液态原油为蜡晶的饱和液。靠近管道内壁的原油与油流中心的原油存在温度梯度，油流中心温度高，溶解蜡晶的浓度高；而靠近管道内壁的原油温度低，溶解蜡晶的浓度低。根据扩散原理，油流中心的蜡晶会向管道内壁方向扩散，而管道内壁较低的温度导致蜡分子的析出和沉积[4]。

目前，防结蜡功能膜层已经逐渐成为研究热点。郭玉珍等[5]通过硅酸盐对镀锌碳钢进行化学处理，得到了具有亲水性的化学转化膜。经转化处理后，锌表面的微观形貌由多面体的晶粒结构转变为分布均匀的圆包状颗粒结构，该表面在水油混合环境中具有亲水疏油特性。王志伟等[6-7]通过化学转化法在碳钢表面直接涂抹磷酸乙醇溶液，并进行相关热处理后在其表面形成特殊转化膜，转化膜成分为焦磷酸亚铁，形貌呈“花朵”状。测量其水下油接触角达到 162°，防结蜡测试结果良好。黄铜在采油中的防蜡、防垢井下工具中得到了广泛使用，例如锚杆等。对于这种形状较复杂的工具，采用粉末冶金的方法能保证合金组织均匀，且可以一次成形，提高生产率，节约原材料，大大节省成本。本文对粉末冶金黄铜进行表面刻蚀，以期提高材料和工具在采油过程中的防结蜡性能。

1 实验方法

1.1 粉末冶金黄铜的制备

在铜质量分数为 80%的黄铜预合金粉（铜陵卓成）中加入 0.6%硬脂酸锌，以增加粉末颗粒的流动性，减小粉末颗粒间及压坯与模壁间的摩擦力。使用 QM-3A 高能摆振球磨机球磨混粉后进行压坯，压制压力分别为 320、480、640、800、960 MPa。烧结温度为 840、860、880 ℃，烧结气氛为 25%N_2+75%H_2，烧结时间为 60 min。

1.2 刻蚀处理

对压制压力为 800 MPa、烧结温度为 880 ℃的试样进行表面刻蚀。刻蚀液选用 30 mL 20%（质量分数）的 $FeCl_3$ 溶液，滴加 100 μL 37%的盐酸。将经过预处理的试样放入刻蚀液中，在室温下分别刻蚀 10、30、60、90、120 min，取出，依次用去离子水和无水乙醇清洗，吹干。

1.3 表面防结蜡性能测试

采用自制的结蜡测试装置进行防结蜡测试，如图 1 所示。首先通过外层容器内的加热环加热到 70 ℃，同时，机械搅拌内胆内的原油（根据 H O Bidmus 等人[8]介绍的模拟原油的方法，采用正十二烷、石蜡及水混合模拟原油成分），保证原油组分得到充分加热，使蜡分子均匀分布。保温 30 min 后关闭加热和搅拌，将冷水注入外层容器，使原油中心和试样之间形成温差。在温差的驱动下，蜡逐渐从液体中结晶析出。原油内部温度达到恒温 35 ℃后，取出试样。

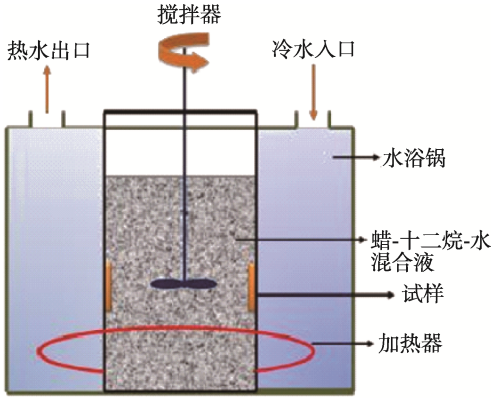


图 1 防结蜡测试装置图

Fig.1 Device of anti-wax performance test

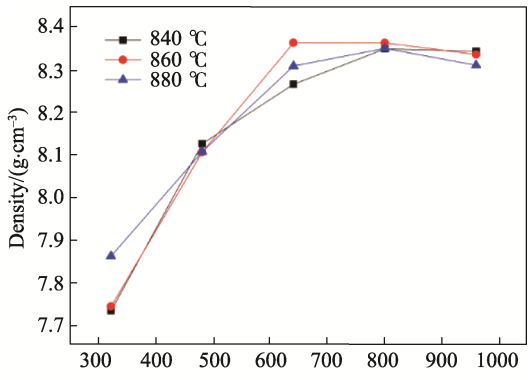
1.4　表面形貌和水接触角测试

采用扫描电子显微镜（SEM，HITACHI S-3400N，CAMBRIDGE S-360）以及场发射扫描电子显微镜（FESEM，HITACHI S-5500）观察样品表面形貌；采用数字式 KH-7700 型三维视频显微镜（日本 Hirox 公司）测量表面刻蚀粉末冶金黄铜样品的表面轮廓最大高度；使用 DSA20 视频接触角测量仪（德国 Krüss Instruments GmbH）表征表面刻蚀后粉末冶金黄铜样品的表面润湿性。

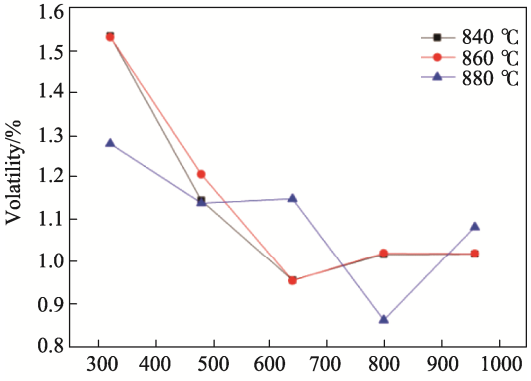
2　结果与分析

2.1　压制、烧结工艺对粉末冶金黄铜性能的影响

锌含量是影响粉末冶金黄铜性能的重要因素，其有自然除气和脱氧作用，可以提高合金的强度和硬度。锌的熔点较低，在黄铜烧结过程中容易挥发，造成锌损。在烧结过程中，采用固体填料，并优化烧结参数，可以控制锌损。图 2 为压制压力、烧结温度对试样密度和挥发率的影响。由图 2a 可知，随着压制压力增大，试样密度先增大后小幅降低。这是由于压力较小时，“拱桥效应”明显，压力稍微增加可使“拱桥”遭到一定程度破坏，密度随之增加。随着压力继续增大，密封空隙增多。烧结时，粉末中的金属氧化物与还原气氛反应生成的水蒸气不易排出，造成材料体积略有膨胀，密度下降。当压制压力为 800 MPa，烧结温度为 860 ℃时，试样密度达到最大，为 8.36 g/cm^3。图 2b 显示随着压制压力增大，三种烧结温度下，试样挥发率都呈先降低后升高的趋势。当压制压力为 800 MPa，烧结温度为 880 ℃时，试样挥发率达到最低，为 0.85%。研究结果表明，在一定范围内增加压制压力，有助于提高压坯的致密化程度，减少孔隙度，增加粉末颗粒间的联结，增加试样密度，减少 Zn 的挥发量。综合比较，当压制压力为 800 MPa，烧结温度为 880 ℃时，试样有最低的挥发率和较高的密度。



a 与样品密度的关系



b 与样品挥发率的关系

图 2　压制压力、烧结温度与试样物理性能的关系

Fig.2 Relationship among compaction pressure, sintering temperature and physical properties of the sample: a) density of the sample, b) volatility of sample

2.2　刻蚀表面的成分和形貌

通过 XRD 分析 $FeCl_3$ 溶液刻蚀后粉末冶金黄铜的表面成分。如图 3 所示，经过 $FeCl_3$ 溶液刻蚀 90 min 后，粉末冶金黄铜在 43.3°、50.4°和 74.1°检测出衍射峰。推测刻蚀反应后，粉末冶金黄铜表面生成了铜单质。根据优先溶解机制[9]，当试样浸入 $FeCl_3$ 溶液中时，因为锌比铜更活泼，合金表面的锌会从黄铜中优先溶解，留下较稳定呈疏松多孔结构的铜层。由于锌溶解的电位远低于铜的阳极溶解电位，“脱锌”这一过程总是优先发生。随着溶液中锌浓度的上升，脱锌速度将会下降，铜可能缓慢溶解。

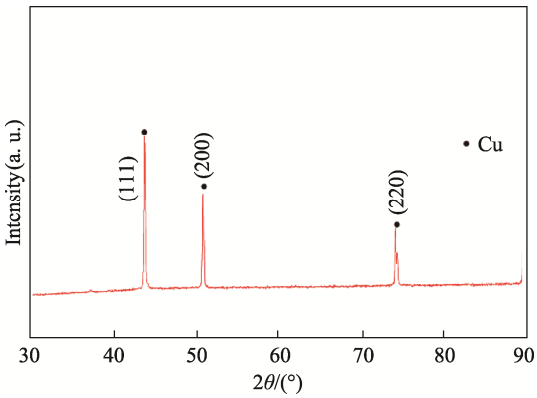


图 3　刻蚀 90 min 后粉末冶金黄铜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of PM brass etched 90 min

通过 EDS 进一步分析试样表面成分。图 4 为刻蚀后单个凸起颗粒的 EDS 分析图，表 1 为未刻蚀、刻蚀后试样表面的 EDS 分析结果。由表可知，未刻蚀试样的 Cu 含量为 82.84%，经 $FeCl_3$ 溶液刻蚀试样的 Cu 含量上升到了 84.12%，单个凸起颗粒的 Cu 含量为 85.16%。这说明经 $FeCl_3$ 溶液刻蚀的粉末冶金黄铜表面存在脱锌反应，而且铜单质在试样表面沉积。

表 1　未刻蚀表面及刻蚀后表面 EDS 分析
Tab.1 EDS analysis of etched and unetched surface

wt%

试样	Cu	Zn
未刻蚀样	82.84	17.16
刻蚀样	84.12	15.88
单个凸起颗粒	85.16	14.84

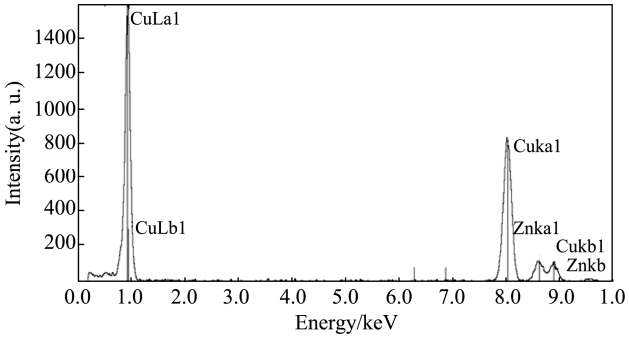


图 4　刻蚀后单个凸起颗粒 EDS
Fig.4 EDS of single particles on etched PM brass

图 5 为不同刻蚀时间下的粉末冶金黄铜表面形貌。经过 $FeCl_3$ 溶液处理，粉末冶金黄铜表面出现了微细粗糙形貌。刻蚀时间为 10 min 时，试样表面分布着平均尺寸为 200 nm 的细小颗粒及尺寸为 1 μm 左右的三角形薄片。此时黄铜中的锌迅速溶解，但由于反应时间尚短，只露出部分铜单质（三角形薄片）。随着刻蚀时间延长，反应进一步进行。刻蚀时间为 30 min 时，试样表面的细小颗粒逐渐消失，此时表层相中的锌已经被完全溶解，只剩下铜颗粒，如图 5b 所示。刻蚀时间为 60 min 时，试样表面颗粒形貌进一步棱锥化、立体化，颗粒平均尺寸为 500 nm 左右，如图 5c 所示。这些纳米颗粒不仅均匀地分布在试样表面，而且随着刻蚀反应向深层发展，细小颗粒开始明显地相互堆积。刻蚀时间增至 90 min 时，由于上层颗粒重力较大，下层颗粒结构较疏松，导致了表面结构坍塌，颗粒变得更为紧密。刻蚀时间增至 120 min 后，通过图 5e 可以观察到，试样表面分布着尺寸为 1 μm 左右的较大棱状颗粒。根据溶解-再沉积机制[10]，粉末冶金黄铜表面上的锌优先溶解后，铜也被氧化而溶于溶液。达到一定程度后，锌将留在溶液中，而铜在靠近溶解处的表面上析出，重新沉积在基体上，图中表现为在较大棱状颗粒的周围又分布着几百纳米大小的细小颗粒。这两种颗粒在试样表面构成了微细粗糙形貌。

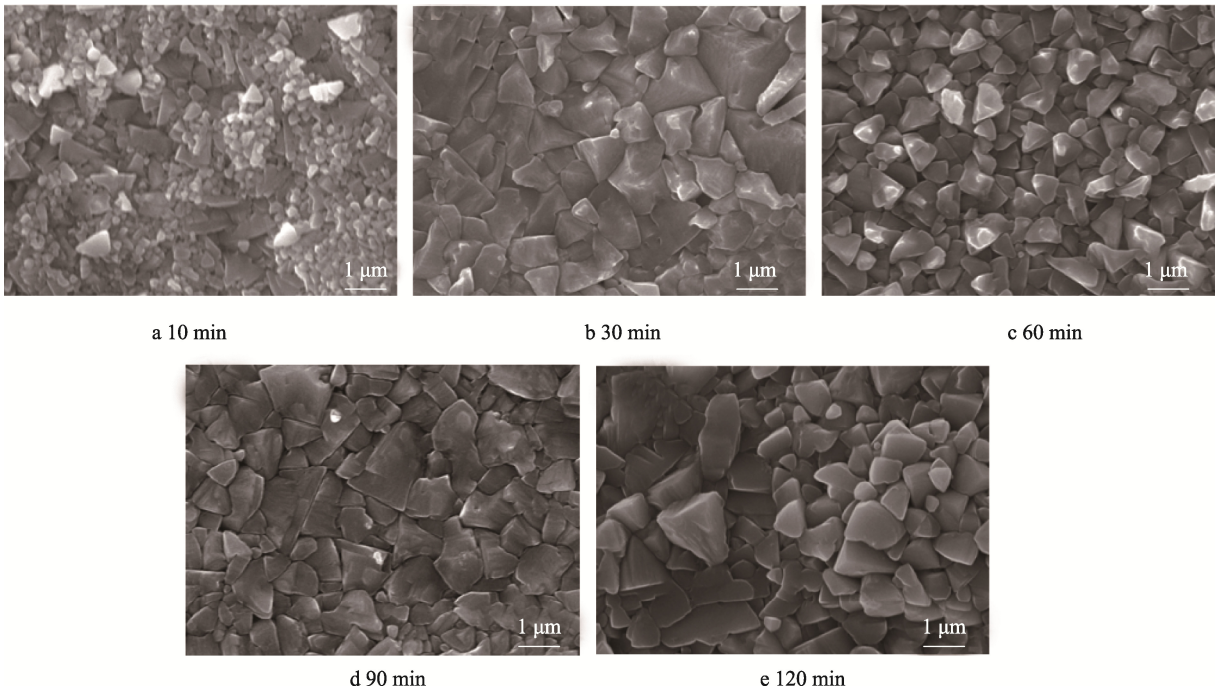


图 5　不同刻蚀时间下粉末冶金黄铜 SEM 形貌图
Fig.5 SEM topography of etched PM brass

2.3　粗糙特性和润湿特性

图 6 为不同刻蚀时间下，粉末冶金黄铜的最大轮廓高度。如图所示，刻蚀后试样表面的最大轮廓高度较未刻蚀试样均有所增大。且随着刻蚀时间的延长。最大轮廓高度 *Rz* 也相应增大。刻蚀初期（10 ~ 60 min），由于脱锌反应速率较快，导致最大轮廓高度 *Rz* 在此阶段增长程度较大。

图 7 为刻蚀时间与粉末冶金黄铜表面水接触角的关系图。由图可见，原始表面经打磨后水接触角为 85°。对试样进行表面刻蚀后，试样表面的水接触角大幅度减小。当刻蚀时间为 120 min 时，水滴迅速在试样表面铺展，水接触角远小于 30°。此时，粉末冶金黄铜表面达到超亲水状态[11]。

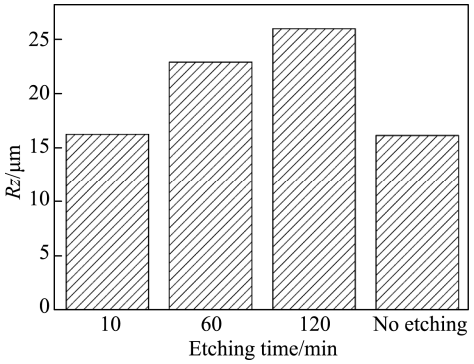


图 6　刻蚀时间与粉末冶金黄铜最大轮廓高度 *Rz* 关系图
Fig.6 The relationship between etching time and *Rz* of PM brass

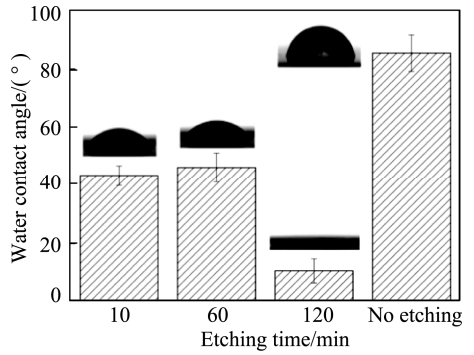


图 7　刻蚀时间与粉末冶金黄铜表面水接触角关系图
Fig.7 The relationship between etching time and water contact angle of PM Brass

材料表面的化学成分和粗糙结构是影响材料表面亲水性的主要因素[12]。根据 Wenzel 理论，粗糙表面固液之间的真实接触面积要大于表观接触面积，从而放大了固体表面的润湿作用。

表观接触角满足公式（1）[13-14]。

$$\cos\theta_a = r\cos\theta \quad (1)$$

式中，r 为粗糙因子，等于实际固液界面接触面积与表观固液界面接触面积的比值；θ_a 为表观接触角，θ 为本征接触角。

从公式可以看出，对于亲水表面，提高表面粗糙度，即增加固液界面的真实接触面积，可以减小水接触角，提高表面亲水性。对于疏水表面，提高表面粗糙度，将会提高表面疏水性。而粉末冶金黄铜的主要成分为铜锌合金，刻蚀后表面的主要成分为铜单质，金属表面一般具有高能亲水性[15]。原始表面（铜锌合金）经打磨后的水接触角为 85°，具有一定的亲水性。一般来说，金属键能越大，化学键越强，表面张力越大，具有越好的亲水性。Cu 单质的金属键能比铜锌合金金属键能更大，故刻蚀后的试样表面，仅从化学角度而言表现为亲水性。又由于表面粗糙度增加会放大表面润湿作用，所以粉末冶金黄铜经刻蚀后，亲水性能将显著提升。从实验结果可以看出，粉末冶金黄铜经表面刻蚀后的亲水性变化基本符合 Wenzel 理论。随着粗糙度的增加，实际固液接触面积随之增加，表面的润湿作用增大，使得表面对水的吸附力提高，水接触角减小。

在水-油-固三相体系中，水由极性无机小分子组成，容易吸附和润湿亲水的高表面能转化膜表面。而油相由以非极性烷烃为主的有机大分子组成，由于黏度较高，吸附和润湿转化膜的速度比水慢，所以亲水表面更易形成水膜，阻止油与表面的接触。

图 8 为刻蚀 10 min 粉末冶金黄铜表面在水相下与石蜡-十二烷液滴的接触角实验图。液滴接触角为 122°，为疏油状态。这是因为试样表面由于亲水性能在水相中形成一层水膜，由于水膜几乎不能被液滴润湿，从而阻止了石蜡-十二烷液滴与试样表面的接触。

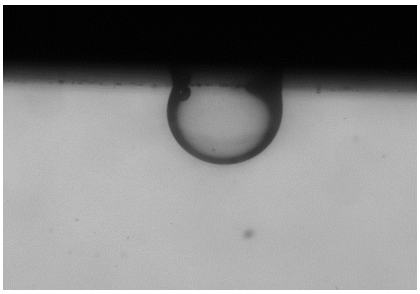


图 8　刻蚀 10 min 表面水相下石蜡-十二烷液滴接触角
Fig.8 Paraffin-dodecane droplet contact angle on etching 10 min PM brass in water

2.4　防结蜡测试结果分析

对未刻蚀及刻蚀后的粉末冶金黄铜试样进行了防结蜡测试。图 9 为不同刻蚀时间下试样防结蜡测试前后的对比图。由图可见，未刻蚀试样在防结蜡测试后表面覆盖了一层蜡膜，部分表面由于蜡的析出沉积较厚而呈现白色。刻蚀 10、60、120 min 后的试样表面在防结蜡测试后，仅在部分表面粘附有半透明的蜡膜，极小部分表面上析出了白色石蜡晶体。其中，刻蚀 120 min 后的试样表面在防结蜡测试后，约 80%表面为干净的原始表面，几乎没有石蜡吸附。

图 10 为刻蚀时间与试样结蜡量的关系图。由图可见，未刻蚀试样的结蜡量为 0.64 mg/cm^2。刻蚀 10、60、120 min 后，试样表面结蜡量分别为 0.41、0.06、0.03 mg/cm^2。可以发现，在 0 ~ 120 min 的时间范围内，刻蚀时间越长，结蜡量越少。综合分析图 6、7、10，刻蚀 10 min 的样品与未刻蚀样品相比，*Rz* 值仅增加 0.7%，水接触角却减小了 49%，结蜡量减少了约 36%。这是因为在刻蚀初期，表面生成了铜单质，提高了表面的亲水性，从而在水相中形成一层稳定的水膜，阻挡蜡分子的析出和沉积，提高了防结蜡性能。比较刻蚀 10、60 min 的样品可以发现，在两者最大轮廓高度 *Rz* 相差较大的情况下，两者水接触角的差异较小。刻蚀 60 min 样品的水接触角略有增大，而

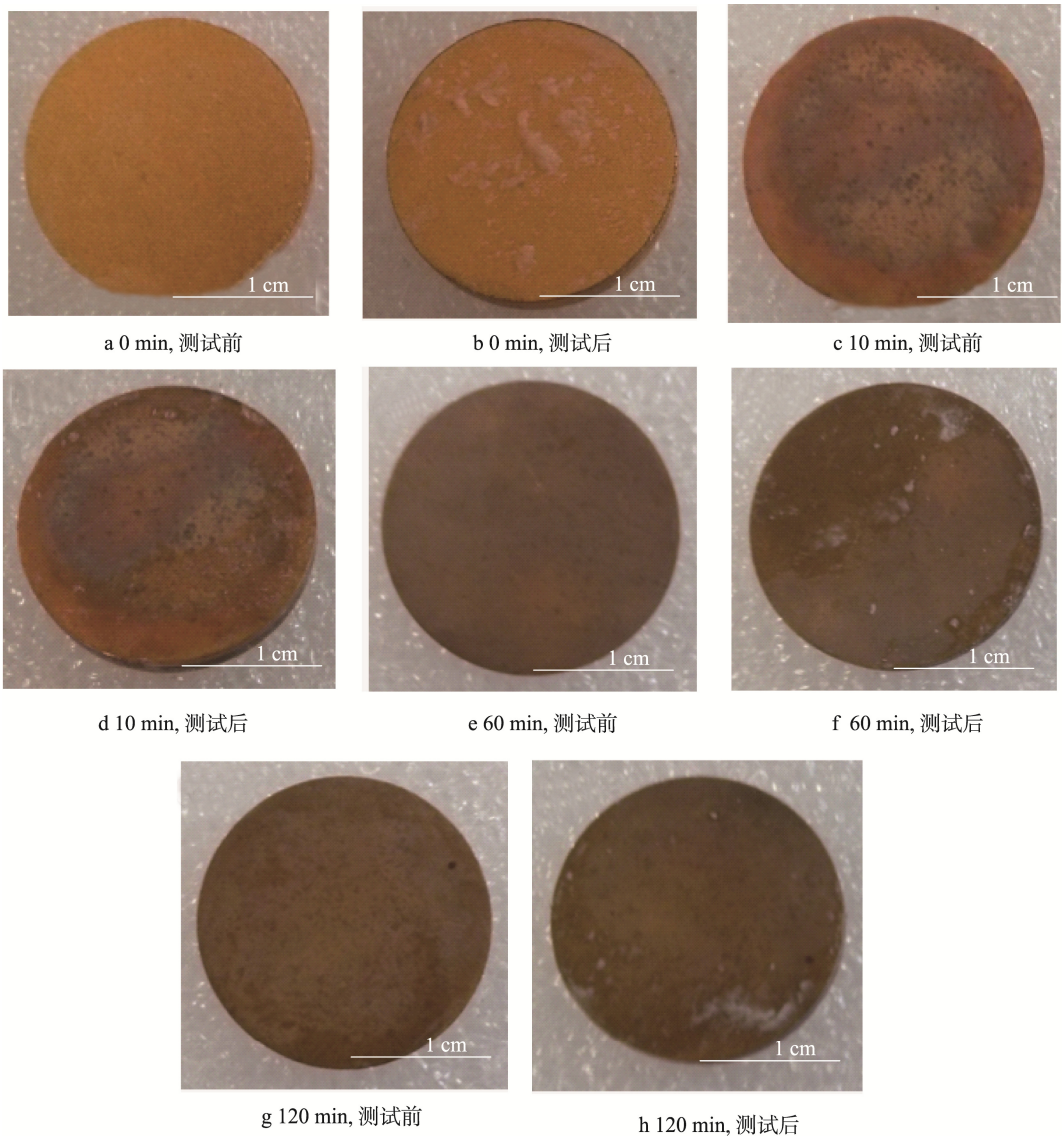


图 9　不同刻蚀时间的试样防结蜡测试前后宏观图

Fig.9 Surface topography of etched PM brass before (a, c, e, g) and after (b, d, f, h) anti-wax

结蜡量却减少了约 85%。究其原因可能是，刻蚀前期，刻蚀反应在局部应力集中区域迅速进行，产生的表面粗糙结构分布不均匀，从而对水滴的铺展有一定的阻碍作用，导致接触角有少许增大。但是由于刻蚀形成的表面微细粗糙结构对水的吸附作用变强，水滴渗入并堆积于粗糙结构中。*Rz* 越大，水在其表面铺展时受吸附力越大，在水相中形成的水膜越稳定，从而减少了蜡的沉积。在刻蚀后期（60 ~ 120 min），*Rz* 值增加了 13%，水接触角减小了 78%。可以看出，此时的水接触角有显著减小。这是因为在刻蚀后期，表面 *Rz* 值不仅变得更大，而且微细粗糙结构分布更加均匀，更有利于水滴在表面的铺展，此时形成的水膜也更加稳定。因此在刻蚀后期，结蜡量已经非常小的情况下，刻蚀 120 min 时比刻蚀 60 min 时的结蜡量仍减小了 50%。总的来说，刻蚀表面亲水性能的改变是表面成分和表面粗糙结构综合作用的结果。刻蚀时间越长，表面越容易形成稳定的水膜，防结蜡性能越好。

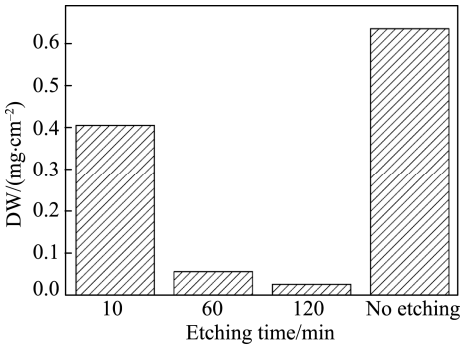


图 10　刻蚀时间与试样结蜡量关系图

Fig.10 The relationship between the etching time and the wax content of the specimens

3　结论

采用 800 MPa 压制压力和 880 ℃烧结温度制备

的粉末冶金黄铜试样具有最低的挥发率和较高的密度。通过化学刻蚀法，可以在粉末冶金黄铜表面构造主要成分为铜的微细粗糙结构来增加表面亲水性。在一定时间范围内，刻蚀时间越长，表面最大轮廓高度越大，防结蜡性能越好。刻蚀时间达到 120 min 时，表面形成尺寸为 1 μm 左右的较大棱锥形颗粒和几百纳米不等的细小颗粒，此时表面达到超亲水状态。刻蚀表面的超亲水成分和棱锥状铜单质颗粒组成的微细粗糙结构，使得其在水相中形成稳定的“水膜”，这层水膜可以有效阻止油相中石蜡的析出与沉积，达到良好的防结蜡效果。因此，在含有水的原油中，可以制备亲水性表面，利用其亲水的性质在表面形成水膜，达到防止蜡在表面沉积的目的。

参考文献：

[1] 林民, 王贤清. 石油蜡的开发和利用[J]. 石油与天然气化工, 1995, 24(4): 219-225.
LIN Min, WANG Xian-qing. Development and Application of the Petroleum Wax[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1995, 24(4): 219-225.

[2] 王彪. 油井结蜡和清防蜡剂[J]. 精细石油化工, 1994(6): 64-71.
WANG Biao. Paraffin Precipitation in Oil Well and Anti-wax Agent[J]. Speciality Petrochemicals, 1994 (6): 64-71.

[3] 陈馥, 曲金明, 王福祥, 等. 油井清防蜡剂的研究现状及发展方向[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(4): 243-245.
CHEN Fu, QU Jin-ming, WANG Fu-xiang, et al. Research Status and Development Direction of Anti-wax Agent in Oil well[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2003, 32(4): 243-245.

[4] AZEVEDO L F A, TEIXEIRA A M. A Critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanisms[J]. Petroleum Science and Technology, 2003, 21(3-4): 393-408.

[5] GUO Y, LI W, ZHU L, et al. An Excellent Non-wax-stick Coating Prepared by Chemical Conversion Treatment[J]. Materials Letters, 2012, 72: 125-127.

[6] WANG Z, ZHU L, LIU H, et al. A Conversion Coating on Carbon Steel with Good Anti-wax Performance in Crude Oil[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 112: 266-272.

[7] WANG Z, ZHU L, LI W, et al. Bioinspired in Situ Growth of Conversion Films with Underwater Superoleophobicity and Excellent Self-cleaning Performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 10904-10911.

[8] BIDMUS H O, MEHROTRA A K. Heat-transfer Analogy for Wax Deposition from Paraffinic Mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(3): 791-803.

[9] LANGENEGGER E E, ROBINSON F P A. Investigation of Tensile Stress Induced by Dezincification Layer during Corrosion of Brass[J]. Corrosion, 1969, 25(3): 137.

[10] LUCEY V F. The Mechanism of Dezincification and the Effect of Arsenic. II[J]. British Corrosion Journal, 1965, 1(2): 53-59.

[11] DRELICH J, CHIBOWSKI E, MENG D D, et al. Hydrophilic and Superhydrophilic Surfaces and Materials[J]. Soft Matter, 2011, 7(21): 9804-9828.

[12] JIANG L, WANG R, YANG B, et al. Binary Cooperative Complementary Nanoscale Interfacial Materials [J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72(1-2): 73-81.

[13] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.

[14] WENZEL R N. Surface Roughness and Contact Angle [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1949, 53(9): 1466-1467.

[15] 乔卫, 朱定一, 温鸿英, 等. H62 黄铜疏水表面的制备及疏水机理研究[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(24): 7319-7324.
QIAO Wei, ZHU Ding-yi, WEN Hong-ying, et al. Fabrication of a Hydrophobic Surface on H62 Brass and Study on Hydrophobic Mechanics[J]. Sci Tech Eng, 2009, 9(24): 7319-7324.