

表面强化及功能化

# 金属表面疏水性研究进展

王亮亮, 赵波, 殷森

(河南理工大学 机械与动力工程学院, 河南 焦作 454003)

**摘要:** 表面疏水性是近年来科学研究的热点。在生活中观察到荷叶表面上的水滴呈现圆球状, 并能在荷叶上滚动而带走灰尘。研究发现荷叶表面具有优越的疏水性和自清洁特性, 主要是由其表面微观的粗糙结构和低表面能物质共同引起的。概述了荷叶表面疏水性产生的原因, 指出由于荷叶表面存在大量的微米级乳突, 在这些微米级乳突上还有一些纳米级结构, 这种纳米级结构正是引起荷叶表面超疏水的根本原因。归纳了疏水性表面的重要理论, 其中, Young 方程针对平整、光滑表面, 将液滴在光滑表面上的张力和接触角联系起来; Wenzel 模型是在 Young 方程的基础上引入了粗糙度因子, Wenzel 模型中液滴形成的是一种非复合式的润湿状态, 液滴和固体表面完全接触; Cassie 方程是 Wenzel 模型的延伸, 液滴和固体之间不再是单纯的非复合式接触, 而是混有一定空气的复合式接触。在此基础上, 综述了近年来表面疏水性的制备方法, 包括化学法、特种加工法和微切削法等, 最后展望了疏水性表面目前存在的问题。

**关键词:** 金属; 疏水性; 接触角; 微结构

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0153-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.025

## Hydrophobicity of Metal Surface

WANG Liang-liang, ZHAO Bo, YIN Sen

(School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**ABSTRACT:** Surface hydrophobicity is the hotspot of scientific research in recent years. In daily life, spherical water droplets can be observed on the surface of the lotus leaf, they can roll on the lotus leaf and take away dust as well. It was found that the surface of lotus leaf exhibited excellent hydrophobicity and self-cleaning characteristics, mainly due to its surface microscopic rough structure and low surface energy substances. Causes of the hydrophobicity on lotus leaf were summarized, and it was pointed out that there were a number of micrometer mastoids on lotus leaf under some nanoscale structures. This nanostructure was the root cause of super-hydrophobicity. The important theories of hydrophobic surface were concluded. The Young equation associated tension with contact angle of droplets on flat and smooth surface. Wenzel model introduced roughness factor based on the Young equation. The droplets in the Wenzel model formed a non-compound wetting state in which the droplets were in complete contact with solid surface. The Cassie equation was an extension of the Wenzel model, contact between the droplets and solid surface was complex type which was mixed with a certain amount of air. On this basis, the preparation methods of surface

收稿日期: 2017-06-22; 修订日期: 2017-09-26

Received: 2017-06-22; Revised: 2017-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51475148); 河南联合基金 (U1604225)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51475148), Henan Joint Fund(U1604225)

作者简介: 王亮亮 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为精密超精密加工技术与装备。

Biography: WANG Liang-liang(1989—), Male, Master, Research focus: precision ultra-precision machining technology and equipment.

通讯作者: 赵波 (1956—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为精密超精密加工技术与装备。

Corresponding author: ZHAO Bo(1956—), Male, Doctor, Professor, Research focus: precision ultra-precision machining technology and equipment.

hydrophobicity in recent years were reviewed, including chemical method, special processing method and micro-cutting method. Finally, existing problems in hydrophobic surfaces were expected.

**KEY WORDS:** metal; hydrophobicity; contact angle; microstructure

疏水性表面是指水滴的静态接触角大于  $150^\circ$ , 滚动角小于  $10^\circ$  的表面<sup>[1-5]</sup>。在自然界中存在着许多疏水现象, 如水稻、蝉翼、鸭子的羽毛等。其中, 最具有代表性的是荷叶表面的疏水现象。生活中我们常见水滴在荷叶表面来回滚动, 并能带走其表面的尘土<sup>[6]</sup>, 经研究发现水滴在荷叶表面呈圆球状, 接触角  $(161.0 \pm 2.7)^\circ$ , 滚动角  $2^\circ$ 。这主要是由荷叶表面的微观结构和低表面能物质引起的<sup>[7]</sup>。

将疏水性应用在金属表面, 通过一些特有的方式使金属表面具有疏水性能, 具有很好的应用前景。如应用在船舶或者飞机机翼上, 可以减少阻力<sup>[8-9]</sup>并提高抗冰霜的能力<sup>[10-13]</sup>; 应用在输送油料的管道内<sup>[14-15]</sup>, 可以减少输送时的阻力<sup>[16]</sup>和油料的浪费。文中介绍了金属表面疏水性研究进展并对疏水性理论作了简要介绍。

## 1 疏水性表面的特征

液体滴在水平面时, 随着时间的推移会往外铺展, 当铺展到一定角度时达到平衡, 通常称之为接触角  $\theta$  (液滴在固液接触边缘的切线与固体平面间的夹角)。一般情况下, 接触角作为液体在固体表面润湿性的一个量度。固体表面的润湿性<sup>[17-19]</sup>是由表层的化学物质和微观结构共同作用的<sup>[20]</sup>, 不同润湿性的表面, 液滴在其上面会出现不同的结构形状。

随着科学技术的发展, 直到 20 世纪 90 年代, 德国两位生物学家分别通过扫描电镜对荷叶表面观察, 发现荷叶表面具有粗糙的微纳米结构 (图 1), 这种特有的微结构正是荷叶表面实现疏水自清洁特性的重要原因<sup>[21]</sup>。随着研究的深入, 江雷<sup>[22]</sup>等利用超高分辨率显微镜观察疏水性材料表面, 发现荷叶表面存在大量的微米级乳突, 在这些微米级乳突上还有一些纳米级结构, 其平均直径为  $(124.3 \pm 3.2)$  nm, 他们认为微米与纳米结构共同作用使水滴与叶片的接触面积减少, 并从理论上证明了这种微米和纳米复合的结构正是引起荷叶表面超疏水的根本原因<sup>[23]</sup>。

自然界中, 除了荷叶, 还有很多生物具有类似的疏水性能。植物界的水稻及西瓜叶片就具有疏水性<sup>[24]</sup>。通过扫描电子显微镜发现, 水稻叶片表面具有类似于荷叶表面的微米级凸体, 其直径约为  $5 \sim 8 \mu\text{m}$ , 在这些凸体表层分布有  $20 \sim 50$  nm 的针状纤毛结构; 而西瓜叶面则分布有微米级光滑丝状物。在动物界, 水黾可以毫不费力地站在水面上, 并能在水面上自由

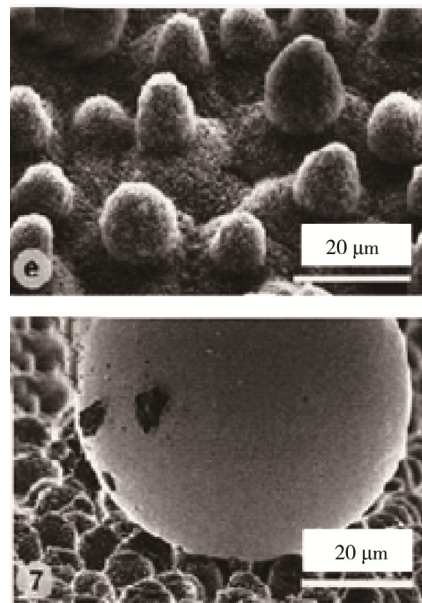


图 1 荷叶表面的微纳米结构  
Fig.1 Micro-nano structure of lotus leaf surface

走动, 这与水黾腿的超疏水密切相关。研究发现, 水黾腿表面有许多直径小于  $3 \mu\text{m}$  的微米刚毛, 刚毛上含有螺旋状的纳米级沟槽, 这种微米与纳米级复合的结构使水黾腿表面的接触角达到  $(167.6 \pm 4.4)^\circ$ 。另外一些昆虫, 如蝴蝶、蜻蜓、蝉等, 其翅膀表面都具有很好的疏水性和自清洁性。科学家对蝉的表面进行观察研究, 发现蝉的翅膀表面均匀地分布着许多直径约为  $70$  nm 的柱状结构, 也正是这种排列规则的纳米结构使蝉表面的接触角可达  $156^\circ$ 。

## 2 表面疏水性理论

通常用接触角来衡量液体对固体表面的浸润程度<sup>[21-25]</sup>。接触角越小, 表明液体对该固体表面的润湿性越好。当  $\theta > 90^\circ$  时, 为疏水材料; 当  $\theta < 90^\circ$  时, 为亲水材料; 当  $\theta > 150^\circ$  时, 为超疏水材料。

润湿过程与界面张力有关, 当液滴滴在水平固体表面时, 达到平衡后, 接触角与各界面张力符合 Young 方程<sup>[26]</sup>:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta_w$$

其中,  $\theta_w$  是 Young 模型中的平衡接触角, 也是固体表面的本征接触角;  $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{sl}$ 、 $\gamma_{lv}$  分别是固-气、固-液、液-气界面张力 (图 2)。

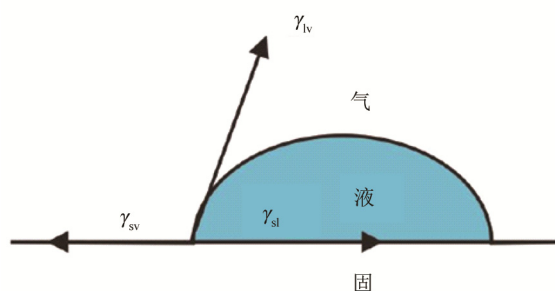


图 2 水滴在光滑表面示意图

Fig.2 Schematic diagram of water droplets on a smooth surface

Young 方程针对的是光滑、平整表面, 其是将液滴在光滑表面上的张力和接触角相互联系起来, 同时也体现了界面张力对本征接触角的决定作用<sup>[27]</sup>。在实际中, 绝对光滑、平整的表面是不存在的, 绝大多数的表面实际上都是粗糙的, 并且会有一定的杂质。所以, 在实验中所测得的接触角和理论上的计算值有一定的出入是不可避免的。液滴在粗糙表面的润湿状态有两种: 一种是复合式的接触, 即液滴并不是完全和固体表面接触, 其间会混有一定的空气; 另一种则是液滴和固体表面完全接触。

针对固体表面存在一定粗糙度, 而其又不可避免地影响液滴在固体表面润湿状态的问题, Wenzel 引入粗糙度因子对 Young 方程进行了修正。Young 方程描述的是液滴在理想光滑表面的润湿状态, 但是由于表面粗糙度的存在, 使实际的润湿状态由非复合式的润湿状态变成了复合式的润湿状态, 同时也改变了固-气界面和固-液界面张力对整个系统的能量贡献, 这才最终导致了粗糙表面接触角与理想表面接触角不同。Wenzel<sup>[28]</sup>模型中, 液滴平衡时 (图 3), 表观接触角  $\theta_w$  与本征接触角  $\theta$  之间的方程<sup>[29]</sup>为:

$$\cos \theta_w = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos \theta$$

式中,  $r$  为固体表面的粗糙度因子<sup>[30]</sup> (粗糙表面实际的固-液接触面积与表面接触面积之比)。对于粗

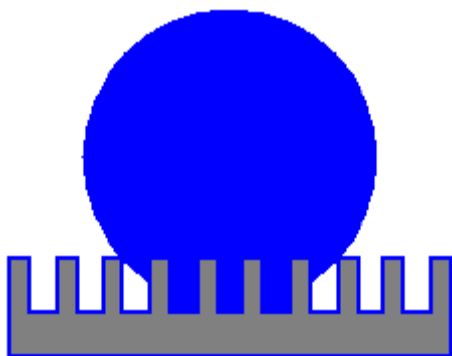


图 3 Wenzel 模型

Fig.3 Wenzel model

糙的表面,  $r > 1$  恒成立。在 Wenzel 模型中, 液滴形成的是一种非复合式的润湿状态, 液滴完全和固体表面接触。倘若让液滴在固体表面能够自由地滚动, 就必须克服由于粗糙度存在而造成的势能; 如若液滴不足以克服势能, 那么液滴就不会滚动, 就不会形成疏水性能的表面。

Cassie 等<sup>[31-32]</sup>认为在 Wenzel 模型中, 空气不可避免地会进入固体凹槽中, 液体和固体之间会形成复合式的润湿状态。此时, 液滴并未完全与固体表面接触, 还有一部分是与凹槽中的空气接触<sup>[24,33]</sup>。所以, 表观上的固-液接触面实际上由固-液接触面和气-液接触面共同组成<sup>[34]</sup>, 如图 4 所示, 于是得到 Cassie-Baxter 方程:

$$\cos \theta_c = -1 + \Phi_s (\cos \theta + 1)$$

式中,  $\Phi_s$  为固-液界面所占的比例。

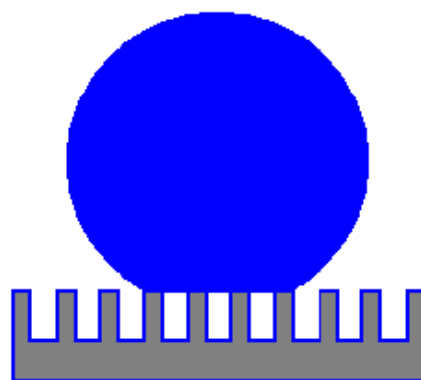


图 4 Cassie 模型

Fig.4 Cassie model

液滴在同一固体表面时, Wenzel 模型和 Cassie 模型所得到的接触角不同。在某一特定条件下, 比如对液滴进行挤压或振动时, 液滴的润湿状态会从 Cassie 模型向 Wenzel 模型转化。

### 3 疏水性金属表面的制备

对疏水性表面进行研究分析, 发现其疏水性能主要是由表面物理结构和化学成分决定。构建疏水性表面的途径有两种: 一是在疏水材料表面构造粗糙结构, 二是在粗糙结构表面采用低表面能物质进行修饰<sup>[35-37]</sup>。表面自由能越低的物质, 所达到的接触角也就越大<sup>[36]</sup>。研究表明含氟材料及硅氧烷两种物质具有较低的表面能, 特别是含氟材料的表面能更低<sup>[38]</sup>。制备疏水性表面, 更倾向于构建合适的表面微细结构<sup>[39]</sup>。

目前, 已经提出了多种表面疏水性的制备方法, 大致可以分为以下几种途径:

Duparre<sup>[40]</sup>等在玻璃基体上采用蒸发技术沉积了一层粗糙的  $ZrO_2$  膜, 然后用低表面物质进行表面修饰, 得到超疏水膜。赵坤<sup>[41]</sup>等将抛光的铝合金进行清



洗,干燥后放入刻蚀液中进行化学刻蚀一段时间,而后再用一定浓度的三氯硅烷-甲苯溶液进行表面修饰,得到铝合金基体超疏水表面。李艳峰<sup>[42]</sup>等对铝基体进行化学刻蚀,然后用低表面能物质氟硅烷进行表面化学修饰,得到铝合金表面的接触角达到约 $156^{\circ}$ 。Qing<sup>[43]</sup>等将改性 $\text{TiO}_2$ 颗粒(由亲水到疏水改性)和氟化聚甲基氢硅烷混合,当二者质量比为7:3时,用喷枪将混合液喷到钢基体上,钢基体表面会出现大量不规则的花瓣状微细结构,接触角可达到 $160^{\circ}$ 。L. Belsanti<sup>[44]</sup>等将碳纳米管和三甲基硅烷氧基硅酸酯加入到乙醇溶液中,再将二者的混合液喷到铝板上,在铝基体表面形成大量纳米级多孔结构,接触角约达 $160^{\circ}$ 。田菲菲<sup>[45]</sup>等人用电化学沉积法,以纯铜为基材,在不同条件下制备镍表面,通过改变电镀时间获得了不同尺寸的镍针表面。通过研究发现,随着电镀时间的逐步增加(图5),镍针的尺寸逐渐变大,并且接触角也随着增大;当电镀达到一定的时间,接触角趋于稳定,没有明显变化。

单纯地在铜上电镀并不能获得很好的疏水性薄膜<sup>[16]</sup>,如果将电镀与化学镀结合起来,表面的疏水性能会有较大提高。随着化学镀时间的增加,镍针的形状也会有所改变;当化学镀时间充足时,镍针头部的形状趋于半球状结构(图6),这种半球状结构会使表面具有良好的疏水性。

通过其他化学方法也可以制备疏水性表面<sup>[46]</sup>,常用的有化学腐蚀法、化学沉积法、化学气相沉积法等。

虽然这些化学方法的处理方式不同,但本质都是在基体表面制备一层微纳米结构。与其他方法相比,这些化学方法效率高、容易实现,并且也可以实现大规模生产<sup>[47]</sup>。

在基体表面制备微纳米结构的方法,除了化学方法外,还有一种新颖的加工方法:特种加工法。常用的特种加工法主要有模板法、激光加工法、光刻蚀法和离子束刻蚀法等。Michael Thieme<sup>[48]</sup>等在纯铝表面复制荷叶的微观形貌,然后对复制的表面进行低表面能物质修饰,最终获得的耦合界面接触角达到 $161^{\circ}$ <sup>[49-51]</sup>。特种加工法的加工效率高,但是加工设备成本昂贵,加工的材料受限。

随着机床和切削机理的深入研究,目前各零部件的加工精度和分辨率也在提高。各种微小型零部件应运而生,刀具也在朝微小型方向发展,这就对现有的技术和工艺提出了较高要求。微切削不仅加工精度高,而且还能加工复杂形状的零件<sup>[47]</sup>。现有微切削加工的表面已经能达到微纳米结构,这为构筑疏水性表面又提出了一种新的可能。

Kong等<sup>[52]</sup>在塑料上通过铣削加工出了微结构,并研究了微结构表面的自清洁性能以及不同尺寸微结构对接触角大小的影响。Rahman等<sup>[53]</sup>仿造荷叶表面的疏水性结构在黄铜上加工出了一系列的凹槽,并研究了不同尺寸凹槽对接触角和滚动角的影响,另外还考虑了不同液滴体积对接触角的影响。弯艳玲<sup>[54]</sup>在铝合金表面利用微铣削机床加工出了微阵列结构,并研究

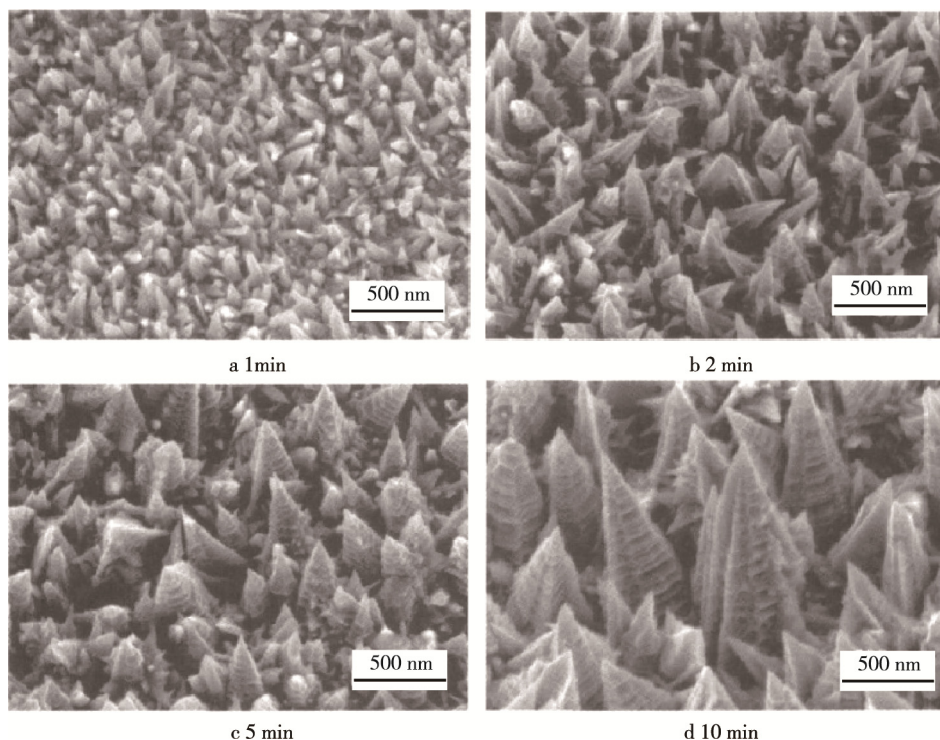


图5 不同电镀时间下镍层的SEM图

Fig.5 SEM images of nickel layers at different electroplating time

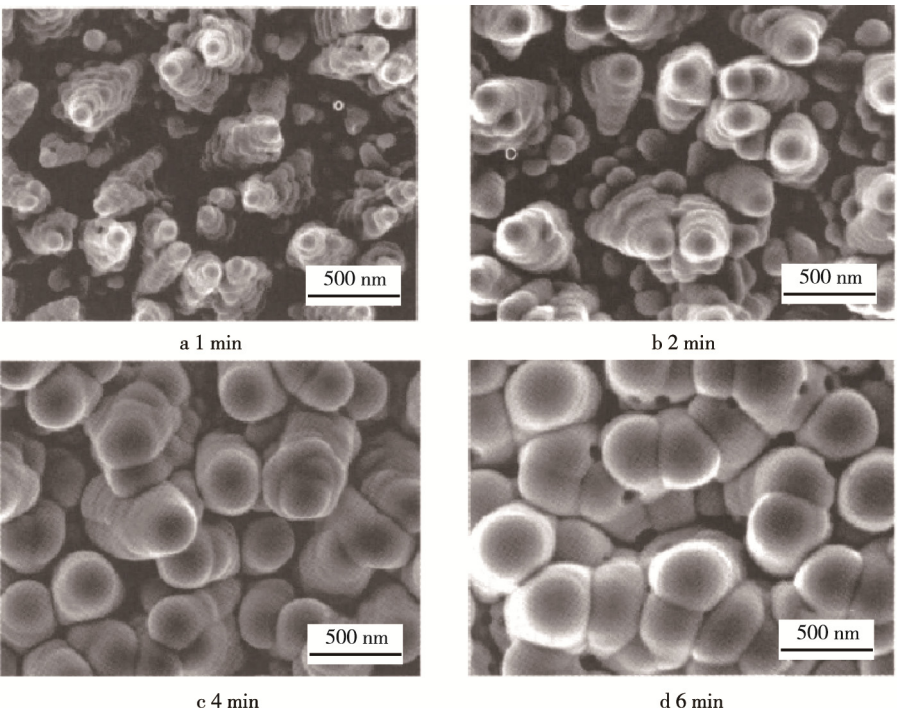


图 6 电镀镍片表面经不同时间化学镀后的 SEM 图  
Fig.6 SEM diagram of electroless plating on electroplated nickel sheet at different time

了液滴在不同尺寸时的微阵列结构和不同粗糙度表面的接触角<sup>[55]</sup>，并对其疏水机理进行了分析。

另外，运用超声振动辅助铣削加工时，表面所形成的网纹状结构排列均匀，且较为致密<sup>[56]</sup>，这些网纹状结构面积约为  $20 \sim 100 \mu\text{m}^2$ （图 7b）。其中，凸起和凹槽交错排列，虽表现出一定的亲水性，但其疏水性增强<sup>[57]</sup>。普通铣削加工表面有明显的刀具划痕和隆

起的块状结构（图 7a），使加工表面区域变得相对比较光亮。当施加超声辅助振动铣削后，每齿进给量较小的条件下，相对转速一定时，低振幅加工表面所测量的接触角大于高振幅加工表面所测量的接触角；当转速达到一定量时，高振幅和低振幅所加工零件表面的接触角几乎无差别。

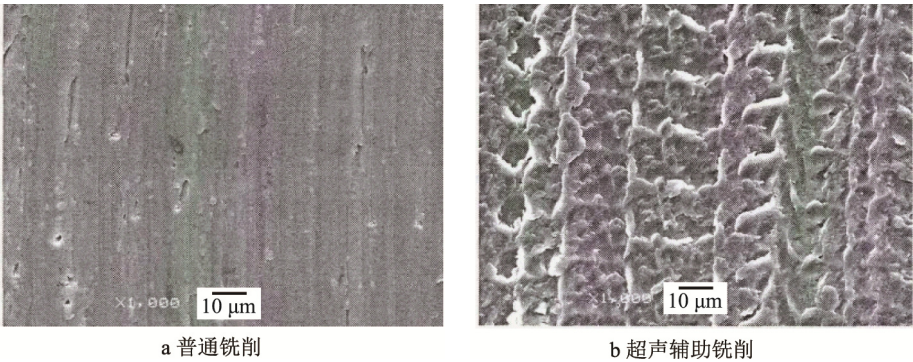


图 7 普通铣削和超声辅助铣削下的 SEM 图  
Fig.7 SEM image of normal milling (a) and ultrasonic-assisted milling (b)

4 金属疏水性表面的应用

随着对荷叶表面疏水特性研究的深入，人们对疏水性和自清洁特性也有了一定认识。现如今，疏水性表面在不同领域中的应用也越来越广泛。

将疏水性材料运用到门窗和汽车前挡风玻璃上，凭借其自清洁特性，可以减少门窗的反复清洁和汽车

挡风玻璃水雾的粘附。在轮船运输领域中，轮船壳体表面的疏水性能可以减少海水的腐蚀<sup>[58-59]</sup>，避免船体表面附着生长的海洋有机物，同时也能减少在行驶过程中由于海水而形成的阻力，提高轮船的行驶速度。

在油料输送时，长距离的输送管道会粘附燃料，造成油料的浪费。用超疏油表面进行输送时，可以大大减少由于表面的粘附而造成的浪费。李艳峰等<sup>[42]</sup>



在铝制管道内壁上采用疏水性表面,通过亲水性微通道中流动压降对比实验,得出水在疏水性通道内的流动阻力最大可降低 25%。

在生物医学领域,材料表面常常会附有微生物。利用疏水性表面的自清洁特性,可以有效抑制生物生长,减少细菌的感染。在临床治疗方面,超疏水性表面表现出抗细胞粘性的特性。实验研究表明,相对于普通聚氨基甲酸酯表面,对血小板强烈的粘附作用,具有超疏水性能的表面,对血小板几乎没有任何粘附作用。

在日常生活中,冬天使用空调时,外机会经常结霜,不利于空调运行,还会造成电力浪费。陈志明等<sup>[60]</sup>研究发现在空调换热器表面使用疏水性材料后,不仅能避免结霜的问题,还降低了空调的噪声,延长了空调的使用周期。疏水性材料还可以用于户外电线等设备上,不仅能有效地防止积雪、结霜、结冰等现象,还能保证接受信号的稳定性。

## 5 结语

金属表面的疏水性在自清洁、防腐缓蚀、流动减阻及微流体无损输送领域均表现出极大的应用价值<sup>[61-62]</sup>。目前,疏水性的理论研究很多,但并不能广泛应用于生活中,其制备过于依赖精密的设备,且成本较大,不能大规模生产。在加工疏水性表面时,需要有特定的设备,有时要求制备的条件比较苛刻,很难大面积生产。其次,制备的疏水性表面稳定性不够,难以长时间工作,对工作条件也会有所限制。制备的疏水性表面受到破坏时,很难得到修复,不可以重复性实现疏水性能。另外,采用微切削加工表面结构的几何形貌、尺寸和表面润湿性相关联系没有直接定量研究,有待进一步深入探究。

## 参考文献:

- [1] 周蕊,金海云,高乃奎,等. 表面粗糙度对硅橡胶材料表面超疏水性的影响[J]. 中国表面工程, 2009(6): 30-35.  
ZHOU Rui, JIN Hai-yun, GAO Nai-kui, et al. Influence of Surface Roughness on Superhydrophobicity of Silicone Rubber Surface[J]. China Surface Engineering, 2009(6): 30-35.
- [2] 余斌,吴学忠,肖定邦. 仿生超疏水表面技术及其军事应用[J]. 国防科技, 2015(5): 42-45.  
YU Bin, WU Xue-zhong, XIAO Ding-bang. The Bionic Superhydrophobic Surface Technology and Its Military Application[J]. National Defense Science and Technology, 2015(5): 42-45.
- [3] 赵利,张丽东,徐文华,等. 碳纳米管超疏水表面的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013(3): 155-157.  
ZHAO Li, ZHANG Li-dong, XU Wen-hua, et al. Research Progress in Preparing of Superhydrophobic Surface by Carbon Nanotubes[J]. New Materials for Chemical Engineering, 2013(3): 155-157.
- [4] 卢士香,师晓峰,苏丹,等. 锌基底上含金属锡的超疏水表面的制备[J]. 北京理工大学学报, 2012, 32(3): 327-330.  
LU Shi-xiang, SHI Xiao-feng, SU Dan, et al. Preparation of Tin-containing Superhydrophobic Surfaces on Zinc Substrate[J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 2012, 32(3): 327-330.
- [5] 张万强,陈新华,沈大成,等. 置换反应制备锌表面超疏水薄膜[J]. 广州化工, 2015(11): 72-73.  
ZHANG Wan-qiang, CHEN Xin-hua, SHEN Da-cheng, et al. Preparation of Super-hydrophobic Films by Displacement Reaction on the Surface of Zinc [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015(11): 72-73.
- [6] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. Advanced Materials, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [7] CALLIES M, QUÉRÉ D. On Water Repellency[J]. Soft Matter, 2005, 1(1): 55.
- [8] 宋保维,任峰,胡海豹,等. 表面张力对疏水微结构表面减阻的影响[J]. 物理学报, 2014(5): 290-298.  
SONG Bao-wei, REN Feng, HU Hai-bao, et al. Drag Reduction on Micro-structured Hydrophobic Surface due to Surface Tension Effect[J]. Acta Physical Sinica, 2014(5): 290-298.
- [9] 高鹏,耿兴国,欧修龙,等. 人工构建二维准晶复合结构的减阻特性研究[J]. 物理学报, 2009(1): 421-426.  
GAO Peng, GENG Xing-guo, OU Xiu-long, et al. Drag-reduction Property of Composite Structure Surface with Planar Quasicrystal[J]. Acta Physical Sinica, 2009(1): 421-426.
- [10] MISHCHENKO L, HATTON B, BAHADUR V, et al. Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets[J]. ACS Nano, 2010, 4(12): 7699-7707.
- [11] 周荃卉,余新泉,张友法,等. 喷砂-阳极氧化-氟化处理构筑铝合金超疏水表面[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 456-462.  
ZHOU Quan-hui, YU Xin-quan, ZHANG You-fa, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surface on Aluminum Alloy by Sandblasting-Anodizing-Fluorination[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(3): 456-462.
- [12] 柳迎春,李洪伟,谢镇波. 基于纳米 TiO<sub>2</sub> 添加的新型航空涂料性能研究[J]. 装备环境工程, 2017(4): 72-76.  
LIU Ying-chun, LI Hong-wei, XIE Zhen-bo. Properties of New Aerospace Coating Based on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Added[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017(4): 72-76.
- [13] 胡超,白清顺,白锦轩,等. 疏水性微结构表面的抗

- 结冰特性仿真研究[J]. 表面技术, 2016(9): 145-153.  
HU Chao, BAI Qing-shun, BAI Jin-xuan, et al. Simulation Research of the Anti-icing Micro-structured Surface[J]. Surface Technology, 2016(9): 145-153.
- [14] TUTEJA A, CHOI W, MABRY J M, et al. Robust Omniphobic Surfaces[J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2008, 105(47): 18200-18205.
- [15] 余祖新, 牟献良, 王玲, 等. 超疏水表面在提高镁合金耐蚀性能上的研究进展[J]. 装备环境工程, 2016(6): 120-129.  
SHE Zu-xin, MOU Xian-liang, WANG Ling, et al. Research Progress of the Superhydrophobic Surfaces for Improving the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016(6): 120-129.
- [16] 曹京宜, 张寒露, 张锋, 等. 不同防污涂层下 5083 铝合金的海水腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2016(4): 28-34.  
CAO Jing-yi, ZHANG Han-lu, ZHANG Feng, et al. Seawater Corrosion Performances of 5083 Aluminum Alloy under Antifouling Coating Systems[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016(4): 28-34.
- [17] 韩志武, 邱兆美, 王淑杰, 等. 植物表面非光滑形态与润湿性的关系[J]. 吉林大学学报(工学版), 2008(1): 110-115.  
HAN Zhi-wu, QIU Zhao-mei, WANG Shu-jie, et al. Relationship between Non-smooth Appear and Wettability of Plant Leaf Surface[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2008(1): 110-115.
- [18] 喻华兵. 仿生超疏水纳米材料/聚氨酯涂层的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.  
YU Hua-bing. The Study on Biomimetic Superhydrophobic Nano-materials/Polyurethane Coating[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [19] 蒋官澄, 李颖颖, 宣扬, 等. 气润湿性岩石表面吸附气体性能[J]. 大庆石油地质与开发, 2014(1): 92-95.  
JIANG Guan-cheng, LI Ying-ying, XUAN Yang, et al. Gas Adsorbing Capacity for the Surface of Gas-wetted[J]. Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing 2014(1): 92-95.
- [20] JIANG L, WANG R, YANG B, et al. Binary Cooperative Complementary Nanoscale Interfacial Materials [J]. Pure & Applied Chemistry, 2000, 72(1-2): 73- 81.
- [21] 张泓筠. 超疏水表面微结构对其疏水性能的影响及应用[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.  
ZHANG Hong-jun. Influence of Microstructures for Superhydrophobic Surface on Superhydrophobicity and Its Application[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013.
- [22] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
JIANG Lei, FENG Lin. Bionic Intelligent Nano-interface Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [23] 贺承相, 李建, 陈修宁, 等. 超疏水自洁涂料研究进展[J]. 有机硅材料, 2015(3): 256-259.  
HE Cheng-xiang, LI Jian, CHEN Xiu-ning, et al. Research Progress on Super-hydrophobic Self-cleaning Painting[J]. Silicion Materials, 2015(3): 256-259.
- [24] 王宪. 超疏水铜表面的制备及润湿性研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.  
WANG Xian. Preparation and Wettability of Superhydrophobic Copper Surface[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2014.
- [25] 王晓龙. 钢材仿生多尺度疏水功能表面的制备及性能[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.  
WANG Xiao-long. Preparation and Properties of Multi-scale Hydrophobic Functional Surface of Steel Bionic[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2012.
- [26] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids[J]. Royal Society of London Philosophical Transactions, 1805(95): 65-87.
- [27] 胡定增. 材料表面与界面[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008.  
HU Ding-zeng. Material Surface and Interface[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2008.
- [28] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8): 988-994.
- [29] 杨钦, 罗莊竹, 谭生, 等. 超疏水自清洁涂层防结冰技术的研究进展[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 10-22.  
YANG Qin, LUO Zhuang-zhu, TAN Sheng, et al. Research Progress in Anti-icing Technology of Superhydrophobic Self-cleaning Coating[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 10-22.
- [30] 隋涛, 汪家道, 陈大融. Cassie 状态到 Wenzel 状态转换的能量分析[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1352-1357.  
SUI Tao, WANG Jia-dao, CHEN Da-rong. Energy Analysis for Transition from Cassie State to Wenzel State[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 62(5): 1352-1357.
- [31] CASSIE A B D. Contact angles[J]. Discussions of the Faraday Society, 1948, 3(5): 11-16.
- [32] WENZEL R N. Surface Roughness and Contact Angle[J]. Journal of Physical & Colloid Chemistry, 1949, 53(9): 1466-1467.
- [33] 陈钰. 仿生超疏水表面制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.  
CHEN Yu. Study on the Preparation and Properties of Bionic Superhydrophobic Surface[D]. Wuhan: Wuhan University of Engineering, 2012.
- [34] 徐文骥, 宋金龙, 孙晶, 等. 金属基体超疏水表面制备及应用的研究进展[J]. 材料工程, 2011(5): 93-98.  
XU Wen-ji, SONG Jin-long, SUN Jing, et al. Progress in Fabrication and Application of Superhydrophobic Surface on Metal Substrates[J]. Materials Engineering, 2011(5): 93-98.
- [35] 曹玲. 微-纳结构金属薄膜的制备与仿生超疏水性能

- 研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2014.
- CAO Ling. Study on the Preparation of Micro-Nano Structured Metal Surfaces and Their Bionic Superhydrophobic Properties[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2014.
- [36] 陈文庭. 低粘附超疏水表面涂层的制备及其性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- CHEN Wen-ting. Study on Fabrication and Preparation of Low-adhesive Superhydrophobic Surface Coatings [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [37] 代学玉. 铜基底上具有特殊润湿性的双功能薄膜的制备[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.
- DAI Xue-yu. Fabrication of Bifunctional Thin Films with Unusual Wettability on Copper Substrate[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.
- [38] 高玉泽. 超疏水/超双疏钛合金表面制备及其减阻性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- GAO Yu-ze. Preparation of Superhydrophobic/ Superamphiphobic Titanium Alloy Surface and Research on Drag Reduction[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [39] 郭春芳. 超疏水性材料的研究现状及应用[J]. 材料研究与应用, 2010(3): 161-163.
- GUO Chun-fang. Research Progress and Application of Super-hydrophobic Materials[J]. Materials Research and Application, 2010(3): 161-163.
- [40] DUPARRE A, FLEMMING M, STEINERT J, et al. Optical Coatings with Enhanced Roughness for Ultra-hydrophobic, Low-scatter Applications[J]. Appl Opt, 2002, 41(16): 3294-3298.
- [41] 赵坤, 杨保平, 张俊彦. 铝合金基体上超疏水表面的制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2010(3): 448-452.
- ZHAO Kun, YANG Bao-ping, ZHANG Jun-yan. Preparation and Performance of Super-hydrophobic Surface on an Aluminum Alloy[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2010(3): 448-452.
- [42] 李艳峰, 于志家, 于跃飞, 等. 铝合金基体上超疏水表面的制备[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(1): 6.
- LI Yan-feng, YU Zhi-jia, YU Yue-fei, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy[J]. Journal of Chemical Engineering of China Universities, 2008, 22(1): 6.
- [43] QING Y, YANG C, SHANG Y, et al. Facile Approach in Fabricating Hybrid Superhydrophobic Fluorinated Polymethylhydrosiloxane/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings[J]. Colloid & Polymer Science, 2015, 293(6): 1809-1816.
- [44] BELAANTI L, OGIHARA H, MAHANTY S, et al. Electrochemical Behaviour of Superhydrophobic Coating Fabricated by Spraying a Carbon Nanotube Suspension[J]. Bulletin of Materials Science, 2015, 38(2): 579-582.
- [45] 田菲菲. 电化学沉积法制备超疏水镍薄膜[J]. 复旦学报(社会科学版), 2012, 51(2): 163-167.
- TIAN Fei-fei. Superhydrophobic Nickel Films Fabricated by Electro/Electroless Deposition[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2012, 51(2): 163-167.
- [46] 季梅. 仿生超疏水金属表面应用研究进展[J]. 装备环境工程, 2017(10): 98-104.
- JI Mei. Researching Advances in Application of Bio-inspired Superhydrophobic Metallic Surface[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017(10): 98-104.
- [47] 宋昊. 疏水表面微结构设计 with 微铣削加工技术研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
- SONG Hao. Investigations on Design and Micro-milling of Micro-textured Hydrophobic Surface[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [48] THIEME M, STRELLER F, SIMON F. Superhydrophobic Aluminium-based Surfaces: Wetting and Wear Properties of Different CVD-generated Coating Types [J]. Applied Surface Science, 2013, 283(20): 1041-1050.
- [49] 娄俊. 超疏水金属表面的制备技术及润湿机理分析[D]. 长春: 长春理工大学, 2014.
- LOU Jun. Fabrication Technology of Superhydrophobic Metallic Surface and Analysis of Wetting Mechanism[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014.
- [50] 车媛. 几种不同基底上超疏水表面的制备与表征[D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.
- CHE Yuan. Preparation and Characterization of Super-hydrophobic Surfaces on Several Different Substrates[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2014.
- [51] 孟建兵, 董小娟, 黄雪梅, 等. 金属基橡塑模具抗黏附表面制备的研究进展[J]. 河北科技大学学报, 2013(3): 173-181.
- MENG Jian-bing, DONG Xiao-juan, HUANG Xue-mei, et al. Research Development of Anti-adhesion Surface of Metal Matrix Rubber and Plastic Mold[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013(3): 173-181.
- [52] KONG L B, CHEUNG C F, TO S, et al. Modeling and Characterization of Generation of 3D Micro-structured Surfaces with Self-cleaning and Optical Functions[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2013, 124(17): 2848-2853.
- [53] ASHIQUR R M, JACOBI A M. Wetting Behavior and Drainage of Water Droplets on Microgrooved Brass Surfaces[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(37): 13441-13451.
- [54] 弯艳玲, 张学蕊, 张留新. 高速微铣削构建疏水性铝合金表面[J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 37-42.
- WAN Yan-ling, ZHANG Xue-rui, ZHANG Liu-xin. Hydrophobic Aluminum Alloy Surface Fabricated by High Speed Micro-milling Technology[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(5): 37-42.



- [55] 弯艳玲, 张学蕊, 于化东, 等. 高速微铣削铝合金表面粗糙度的多指标正交试验研究[J]. 中国机械工程, 2013(24): 3278-3282.  
WAN Yan-ling, ZHANG Xue-rui, YU Hua-dong, et al. An Multi-index Orthogonal Test Study of Aluminum Alloy Surface Roughness Using High Speed Micro-milling Process[J]. China Mechanical Engineering, 2013(24): 3278-3282.
- [56] 邢栋梁. 超声振动辅助铣削加工表面的摩擦学性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.  
XING Dong-liang. Study on Tribological Properties of Ultrasonic Vibration Assisted Milling Surface[D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [57] 陶国灿. 超声振动辅助铣削鱼鳞状表面成形机理及表面性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.  
TAO Guo-can. Study on the Forming Mechanism and Surface Properties of Ultrasonic Vibration Assisted Milling for Squamous Surface[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [58] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Non-adhesion, Energy, Green Engineering[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2009, 14(4): 270-280.
- [59] 王庆成. 超疏水生物水面超大承载机制及其仿生研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2013.  
WANG Qing-cheng. The Mechanism of the Super-supporting Force of Super-hydrophobic Biological and Its Bionic Research[D]. Changchun University of Science and Technology, 2013.
- [60] 陈志明. 国内纳米材料研究寓意于创新[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(12): 47.  
CHEN Zhi-ming. National Nano-materials Research Implied in Innovation[J]. Microelectronics Technology, 2003, 40(12): 47.
- [61] 范友华. 超疏水涂层的制备及其在模拟环境中的防腐性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
FAN You-hua. Study on Preparation of Superhydrophobic Coatings and Its Anticorrosive Property in the Simulated Environment[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [62] 吴洁, 张友法, 余新泉. 金属仿生超疏水表面的制备及应用[C]//纪念《金属制品》创刊 40 周年暨 2012 年金属制品行业技术信息交流会论文集. 济源: [出版者不详], 2012.  
WU Jie, ZHANG You-fa, YU Xin-quan. Preparation and Application of Metal Bionic Superhydrophobic Surface[C]//Commemorate the 40th Anniversary of the Founding of Metal Products and 2012 Technical Information Exchange of Metal Products Industry. Jiyuan: [s. n.], 2012.