

表面失效及防护

钢铁表面超疏水复合涂层的制备 及其耐蚀性能研究

王九华, 郑大江, 宋光铃

(厦门大学 材料学院, 厦门 361005)

摘 要: **目的** 在钢铁表面制备超疏水复合涂层, 提高其耐蚀性能。**方法** 利用两步法, 将 45# 钢片放在简单的镀锌溶液中 (40 g/L ZnCl_2 , 200 g/L KCl , 20 g/L HBO_3) 进行直流电沉积, 调节电沉积时间和电流密度, 在钢片表面获得具有一定结构差异的镀锌层, 然后使用 0.05 mol/L 的硬脂酸改性得到复合涂层。测试该涂层与水的接触角, 使用 SEM、XRD 和 FT-IR 等技术对它们的形貌和化学组成进行表征和分析, 通过测试极化曲线评价涂层的耐蚀性能。**结果** 随电沉积时间的延长和电流密度的增大, 45# 钢表面水的接触角先升高后降低。当电流密度为 6 A/dm², 电沉积时间为 20 min 时, 在钢片表面成功获得团簇颗粒状的微纳结构镀锌层, 平均颗粒大小 < 20 μm , 镀层厚度为 40~50 μm 。改性之后得到具有超疏水性能的复合涂层, 水的接触角达 155.4°, 复合涂层的自腐蚀电流密度降低了一个数量级。**结论** 通过调节电沉积时间和电流密度可以在简单的镀锌溶液中制备得到具有微纳粗糙结构的锌镀层, 经改性后获得具有超疏水性能的复合涂层。该复合涂层兼具牺牲阳极和超疏水性能, 耐蚀性得到有效提高, 可保护钢铁基体。

关键词: 超疏水; 微纳结构; 两步法; 电沉积; 牺牲阳极; 腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0165-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.022

Preparation and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Composite Coating on Steel Surface

WANG Jiu-hua, ZHENG Da-jiang, SONG Guang-Ling

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare superhydrophobic composite coating on steel surface and improve its corrosion resistance. The two-step method was used to put the 45# steel sheet in a simple galvanized solution (40 g/L ZnCl_2 , 200 g/L KCl and 20 g/L HBO_3) for direct current electrodeposition. The electrodeposition time and current density were adjusted to obtain zinc coatings with certain structural difference on the surface of the steel sheet. Then the composite coating was obtained by the stearic acid of 0.05 mol/L through modification. The water contact angle of the coating was tested. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were employed to investigate the

收稿日期: 2018-07-08; 修订日期: 2018-09-13

Received: 2018-07-08; Revised: 2018-09-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0702100)

Fund: The National Key Research and Development Program of China (2017YFB0702100)

作者简介: 王九华 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀防护。

Biography: WANG Jiu-hua (1991—), Male, Master student, Research focus: corrosion prevention.

通讯作者: 宋光铃 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀防护。邮箱: guangling.song@hotmail.com

Corresponding author: SONG Guang-ling (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and prevention. E-mail: guangling.song@hotmail.com

morphology and chemical composition of the coating. The corrosion resistance of the coating was evaluated by testing the polarization curve. The water contact angle of the surface of 45[#] steel increased first and then decreased with the extension of electrodeposition time and increase of current density. When the current density was 6 A/dm² and the electrodeposition time was 20 min, the micro/nano structure galvanized layer on the steel sheet was successfully obtained. The average particle size was < 20 μm, the thickness of the coating was 40~50 μm. The hydrophobic coating obtained after modification had the water contact angle of 155.4 degrees, and the self-corrosion current density of the composite coating was reduced by an order of magnitude. The zinc coating with micro/nano roughness structure can be prepared in a simple galvanized solution by adjusting the electrodeposition time and current density. The composite coating with super hydrophobic properties is obtained after modification. The composite coating has both sacrificial anode and superhydrophobic properties and can effectively improve the corrosion resistance of the coating and protect the steel.

KEY WORDS: superhydrophobicity; micro/nanostructure; two-step method; electrodeposition; sacrificial anode; corrosion

金属以其优异的工艺和力学性能广泛,应用于工业生产和日常生活中。其中碳钢是一种最常用的工程材料,由于其价格低廉,易于切削加工和冶炼,调质后具有较好的综合力学性能,所以广泛地应用于建筑、桥梁、铁道、车辆、船舶和各种机械制造工业等,而且在近代的石油化工等方面,也得到大量使用。铁的化学性质活泼,在空气中极易发生腐蚀,使得使用寿命大幅缩短,也产生了巨大的资源浪费。磷化处理和铬酸盐处理被广泛应用于金属防腐领域,此两种传统方法虽然能显著提高金属寿命,但同时也造成了严重的环境问题^[1]。金属镀层也是应用广泛的防护层,除了可以在表面形成耐蚀层,还可以镀上比基体更活泼的金属作为牺牲阳极保护基体,其中电镀是实现这一目的最为经济实用的手段。传统电镀会造成严重的环境污染,寻求更加环保的电镀技术一直是研究者们探索的一个重要方向。

近年来,超疏水表面用于腐蚀防护引发了人们的广泛关注^[2],在钢铁表面制备超疏水涂层是提高钢铁耐蚀性的有效途径之一。通过在金属表面构造超疏水结构,可以减少 H₂O 的附着,达到自清洁效果,从而降低发生电化学腐蚀的几率。随着人们对超疏水形成机理的认识越来越清晰,发展了多种制备超疏水表面的方法和技术,例如印制^[3]、模制^[4]、飞秒激光脉冲^[5]、刻蚀^[6]、溶胶-凝胶技术^[7]、化学气相沉积^[8]和电化学工序^[9]等。其中的一些方法和技术存在造价昂贵或应用场景受到限制的弊端,使得其不能大规模应用于制备所需超疏水表面。比较简单、低成本、易规模化的方法,如电沉积,可应用于广泛的基底材料,是一种获得超疏水涂层的理想途径,受到人们的青睐。现有的电沉积制备超疏水的方法主要有以下三类^[10]:一步法,涂层具有固有的电沉积产生的分层粗糙结构形成的非润湿性能;分步法,涂层表面有一定粗糙度,进一步改性可得到低表面能超疏水表层;共沉积惰性和疏水性颗粒,可得到超疏水复合涂层。

目前,许多科学工作者对电沉积获得超疏水表面的工作进行了报道,Liu 等人^[11-15]分别在 Fe、Cu、

Al、Mg 和 Zn 等金属及其合金基体上通过不同电沉积工艺一步获得了超疏水表面,通过改进工艺提高了金属表面的力学性能和耐蚀性能。Zhang 等人^[16-22]在基体上电沉积金属镀层后,分别研究了后期不同的改性方法对得到超疏水表面的影响,通过改性降低了金属镀层的表面能,促进了表面的超疏水性能。Huang 等人^[23-27]分别在不同基体上利用第二相颗粒与沉积层复合获得了超疏水表面,超疏水第二相颗粒可以较明显地改善膜层疏水性能。在上述获得超疏水表面的过程中,电沉积使用的镀液,大多数因成分复杂,含有各种添加剂,导致废液处理困难。为了避免这些困难,最好采用简单的镀液,因为镀液的简化,会使废液的成分也相对简单,处理方便。

文中利用成分最为简单的电沉积镀液,通过两步法制得一种兼具牺牲阳极保护和超疏水表面性能的复合涂层。该技术相对其他类似的超疏水表面制备方法而言,具有简易、实用、环保、性能可调和功能多样的优点。

1 试验

1.1 材料和试剂

实验基体材料为 45[#]钢,主要化学成分为:C 0.37%~0.45%、Si 0.17%~0.37%、Mn 0.5%~0.8%、S 0.17%~0.3%、P ≤ 0.035%、Cr ≤ 0.25%、Ni ≤ 0.25%、Cu ≤ 0.25%、Fe 余量。将试样尺寸加工为 20 mm×20 mm×10 mm。所用的化学试剂有:氯化锌、氯化钾、硼酸、乙醇、0.1 mol/L HNO₃ (均为分析纯),硬脂酸(化学纯),去离子水。改性溶液为 0.05 mol/L 的硬脂酸乙醇溶液。

1.2 超疏水涂层的制备

用直流电源(Keithley 2260B, 泰克科技(中国)有限公司)在室温条件下(25℃)进行基体表面电沉积。将 10 g 氯化锌、50 g 氯化钾和 5 g 硼酸溶解在 250 mL 的去离子水中,搅拌均匀,制备得到电沉积

溶液, 用 1 mol/L 盐酸溶液调节 pH 至 4.0。将 45[#]钢 (20 mm×20 mm×10 mm) 用 400[#]、800[#]和 1200[#]砂纸依次打磨, 然后放入无水乙醇中超声清洗 10 min, 再置入 0.1 mol/L 的 HNO₃ 溶液中浸泡 10 s, 取出用去离子水清洗吹干。室温下 (25 ℃) 将基体试样放入电沉积镀液中, 分别采用不同电流密度和不同电沉积时间得到不同的镀层。将电沉积获得的试样放入干燥箱中 80°干燥 1h, 取出放入改性溶液中浸泡 3 h, 再取出放入真空干燥箱中 80°干燥 30 min, 得到超疏水表面。

1.3 测试与表征

用场发射扫描电子显微镜 (SU-70, SEM, 日本株式会社日立高新技术) 进行镀层形貌观察, 加速电压为 10kV。用 X 射线衍射仪 (DB-A25, XRD, 布鲁克公司) 和傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet is10, FT-IR, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司) 分析改性前后的镀层化学组成, 比较分析硬脂酸在镀层表面的存在状态。在室温条件下, 用接触角测定仪 (DSA20, 德国克吕氏有限公司) 进行不同条件参数所制备镀层对水的接触角测试, 分析涂层的润湿性。每个样品取 5 个不同的点测试, 取平均值作为最终的测量值。用电化学工作站 (AutoLab, 瑞士万通) 测

试镀层的电化学腐蚀性能。电化学测试采用三电极体系进行, 大小为 20 mm×20 mm 的样品作为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极。测试前样品先浸泡在 3.5%NaCl 溶液中静置 5 min, 使开路电位达到稳定。测试在室温下进行, 扫描速率为 10 mV/s, 获得动电位极化曲线。用可控湿度循环腐蚀盐雾箱 (Q-FOG CRH600-HSC, 美国 Q-Lab 公司) 评价涂层的耐蚀稳定性和疏水稳定性。

2 结果与讨论

2.1 电沉积参数对镀层表面形貌和疏水性的影响

图 1 为不同电流密度下经过 20 min 沉积得到的镀 Zn 层表面结构 SEM 图。当电流密度为 3 A/dm² 时, 镀层较为平整, 基本没有粗糙结构, 如图 1a 所示。随着电流密度的增大, 表面逐渐出现一些团簇球状颗粒结构, 导致表面结构变得较为粗糙。当电流密度达到 5 A/dm² 后, 其表面形貌基本不再发生变化, 只是团簇颗粒的大小和均匀性有所差别, 此时颗粒最大。随电流密度的进一步升高, 颗粒大小有所下降, 如图 1c—f 所示。

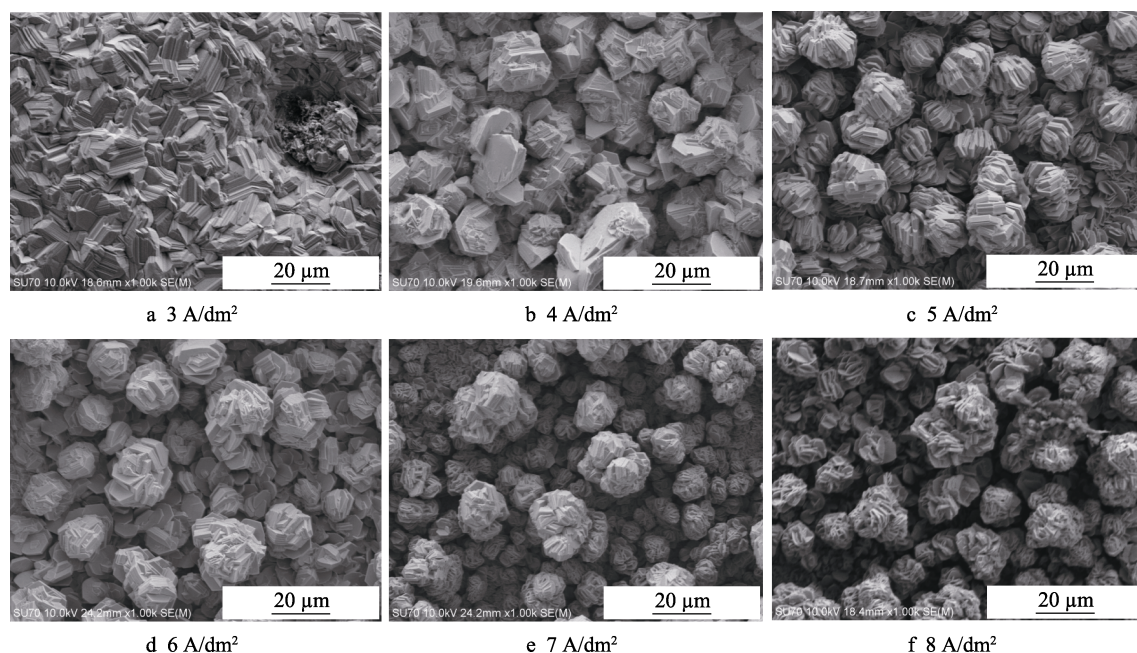


图 1 不同电流密度下沉积 20 min 得到的镀 Zn 层结构 SEM 图

Fig.1 SEM images of the zinc coatings obtained at different electroplating current densities after a deposition time of 20 min

图 2 为以 6 A/dm² 电流密度进行不同时间的电沉积得到的镀 Zn 层结构 SEM 图。电沉积时间在 5~20 min 时, 表面都分布有团簇球状颗粒结构, 且团簇颗粒随时间逐渐增大, 使镀 Zn 层表面结构越来越粗糙, 如图 2a—d 所示。当沉积时间超过 20 min 后, 颗粒团聚现象加剧, 镀膜粗糙表面均匀性下降, 如图

2e—f 所示。

将以上不同参数沉积得到的镀 Zn 层及经硬脂酸处理后的镀层进行接触角测试, 相应的变化规律如图 3 所示。结果显示, 固定沉积时间时, 随着电流密度的增大, 获得的镀层表面接触角先增加后降低。电流密度为 3 A/dm² 时, 改性后的镀层表面仅为疏水结构,

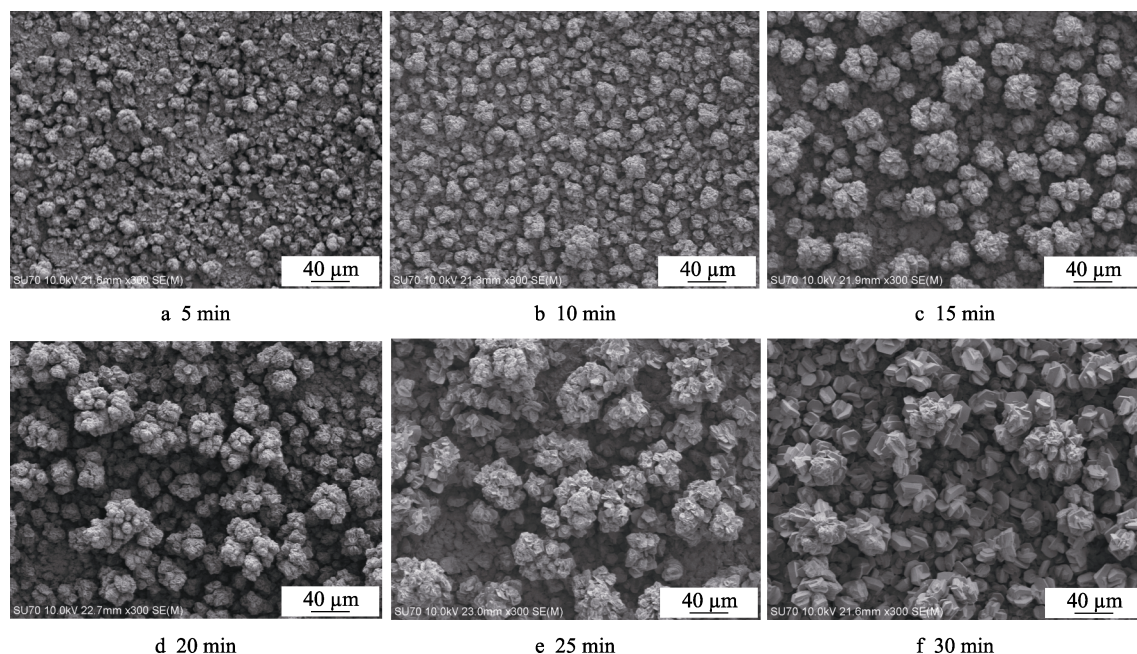
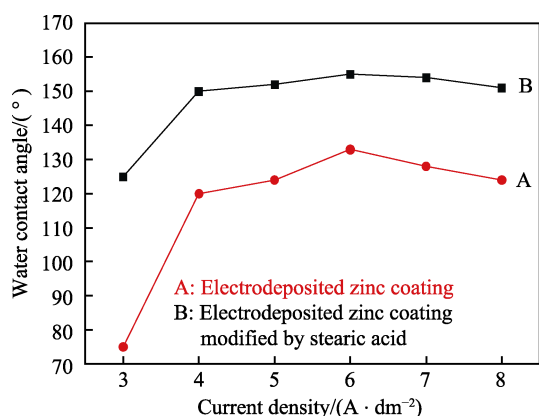
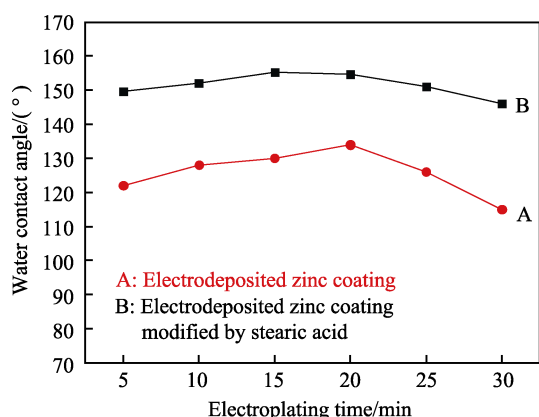


图2 以 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度电沉积不同的时间得到的镀 Zn 层结构 SEM 图

Fig.2 SEM images of the zinc coatings deposited at an electroplating current density of $6\text{A}/\text{dm}^2$ after different electroplating time



a 接触角-电流密度



b 接触角-沉积时间

图3 水的接触角随电流密度和沉积时间的变化关系

Fig.3 Variation of contact angle along with electroplating time and the current density: a) contact angle-current density; b) contact angle- electroplating time

提高电流密度后沉积的样品均为超疏水结构。沉积电流密度为 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 时, 接触角达到最大, 这与图1中

的 SEM 表面形貌相对应。电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 时, 沉积层较为平整, 没有粗糙结构。随着电流密度的增大, 表面逐渐出现团簇颗粒结构, 这导致平整表面结构变粗糙, 随后表面结构团簇颗粒大小越来越不均匀, 这可能导致了空隙中的空气支撑表面水滴的作用受到影响, 从而导致整体疏水性能下降。

固定沉积电流密度时, 随着沉积时间的增加, 获得的镀层表面接触角先增加后降低。15~20 min 时, 接触角达到最大, 这与图2中的 SEM 表面形貌相对应。电沉积时间在 5~30 min, 表面都分布有团簇颗粒结构, 只是团簇颗粒随时间在逐渐长大。这导致了表面结构越来越粗糙, 且团簇大小不均匀性增大, 从而可能导致表面结构空隙中的空气逐渐失去支撑表面水滴的作用, 使疏水性能下降。

2.2 样品表面结构的表征

图4显示了最佳参数(电流密度为 $6\text{A}/\text{dm}^2$, 电沉积时间为 20 min)下沉积前后样品的 SEM 表面形貌和截面图。在最佳的电沉积工艺条件下, 得到了均匀分布的团簇颗粒粗糙结构, 平均粒径小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ (图4b和c), 沉积层厚度约为 $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ (图4d), 相较于抛光基体的接触角 76.2° , 颗粒状结构表面的接触角提高到了 155.4° , 达到了超疏水, 表明此镀层具有良好的疏水性。按照 ISO1514 使用 QFH 型百格刀对改性前的镀层进行结合力测试, 切口的边缘完全光滑, 粘上胶带再揭开, 格子边缘没有任何剥落, 说明镀层结合力优异, 为 ASTM-5B 等级。

由图5可以看出, 改性前后镀层的表面结构在扫描电镜下观察无显著差异, 说明附着于镀锌层上的硬

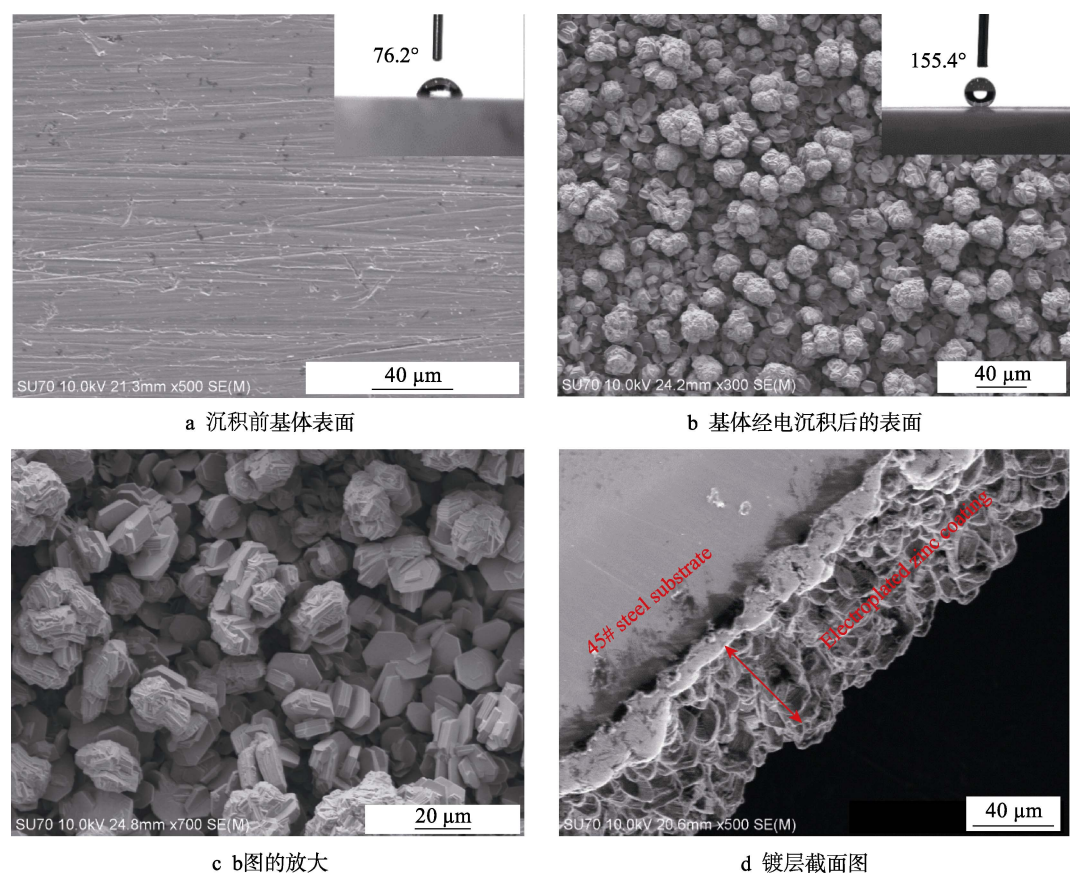


图 4 基体经电沉积前后表面的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of the substrate surface before and after electroplating: a) substrate surface before electroplating; b) substrate surface after electroplating; c) magnified image of (b); d) cross-sectional image of (b)

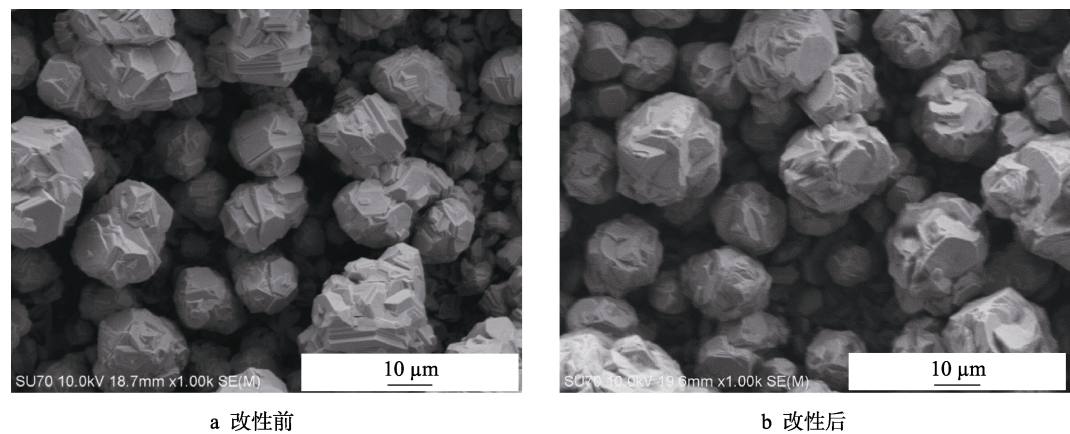


图 5 样品表面镀锌层改性前后的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of zinc coating on sample surface before(a) and after(b) modification

脂酸膜极薄。图 6 给出了 45#钢基体、镀锌层和经硬脂酸改性之后的镀锌层的 XRD 图谱。可以看出，经硬脂酸改性之后的镀锌层出现了基体 45#钢（110）和（112）晶面的峰，而刚沉积的镀锌层不存在基底峰，可以判断锌层会逐渐被硬脂酸溶解，使得小面积基体铁裸露到表面。由于锌是活泼金属，极易与酸发生反应，虽然硬脂酸是弱酸，可能依然会导致金属的少量溶解。因此制备该超疏水涂层时，对镀锌层改性的时间不宜过长，而且还需要在保证表面具有超疏水性

能的情况下，尽量延长电沉积时间。这样可以使镀锌层厚度增加，以免留下空隙，影响涂层的防腐。

图 7 为硬脂酸改性前后的镀锌层的傅里叶变换红外光谱。可以看出，在 2848 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} 处出现的两个吸收峰分别为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 —CH_3 的对称和反对称伸缩振动吸收峰，在 1465 cm^{-1} 和 1541 cm^{-1} 出现了 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO—}$ 基团中 —COO— 的伸缩振动吸收峰^[28]。这表明经过硬脂酸改性后，镀锌层表面出现了 —CH_3 ，是构成低表面能的关键。

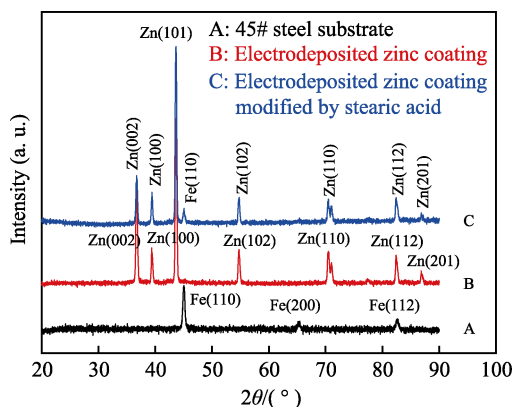


图6 45#钢基体、沉积锌层和经硬脂酸改性之后的沉积锌层的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of the 45# steel substrate/electrodeposited zinc coating and electrodeposited zinc coating modified by stearic acid

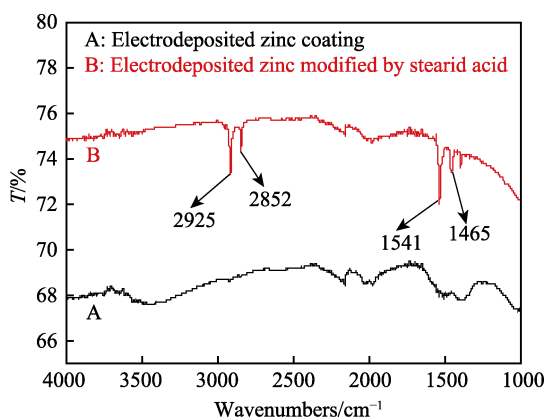


图7 样品表面镀锌层改性前后的FT-IR谱图

Fig.7 FT-IR spectrum of electrodeposited zinc coating on sample surface before and after modification

2.3 涂层的腐蚀性能测试

为了评价该超疏水涂层的防腐性能,对基体45#钢试样、镀锌层试样和改性复合涂层试样进行了极化曲线测试,结果如图8所示。可以看出,45#钢表面镀上一层锌金属后,其腐蚀电位负移,在腐蚀环境中存在优先腐蚀的倾向,可以对45#钢基底起到牺牲阳极的阴极保护作用。经硬脂酸改性后的镀锌层样品(C)相比于未改性的镀锌层样品(B),虽然开路电位有所正移,对基底碳钢的阴极保护效应有略微的减弱(仅100 mV),但自腐蚀电流密度(J_{corr})却降低了1个数量级。说明硬脂酸改性后,镀锌层自身的抗腐蚀性或寿命大大提高,可为基底提供更长时间的保护。从极化曲线上看,45#碳钢在负于-800 mV时就已经出现电流急剧增大析氢,更负的保护实际上并没有必要。因此硬脂酸使镀锌层电位正移,不仅可延长镀锌层寿命,而且有益于降低其对基底的过保护。

按照GB/T10125—1997进行盐雾试验。结果表明,经过涂层保护的基体在5.0%NaCl溶液连续喷雾48 h之后才出现局部腐蚀,如图9所示。该超疏水复

合涂层可以显著提高45#钢基体的耐蚀性能。在盐雾试验条件下,涂层表面形貌变化明显,疏水稳定性不是很理想。为了得到疏水性能更加稳定的涂层,还需进一步探索。

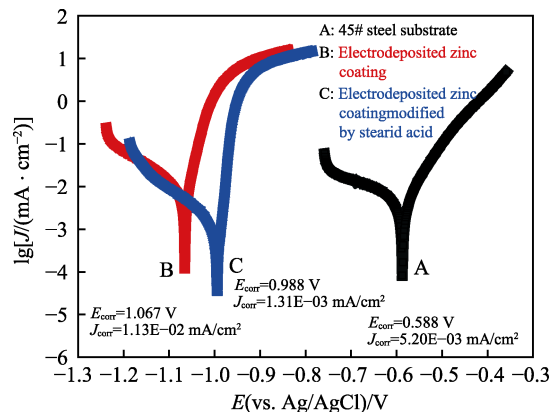


图8 45#钢基体、镀锌层试样和复合涂层试样的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of the 45# steel substrate, 45# steel substrate with electrodeposited zinc coating and 45# steel substrate with composite coating

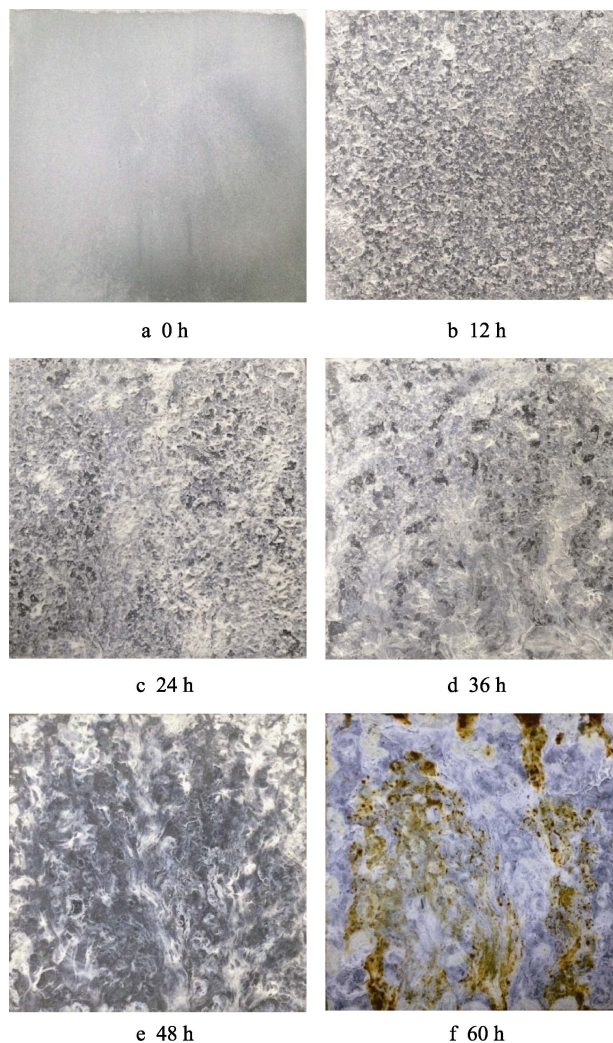


图9 盐雾试验不同时间涂层表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of coatings at different time during salt spray test

3 结语

文中利用两步法在 45# 钢表面成功制备了一层兼具牺牲阳极和超疏水性能的复合涂层。首步镀 Zn 层制备工艺简单, 电镀溶液简单环保, 不含任何有机添加剂。该镀锌层不仅可以作为牺牲阳极, 且具有一定的疏水性, 可保护基体免受腐蚀。对该镀锌层进行硬脂酸改性, 可获得具有超疏水性能的表面, 进一步提高对自身的耐蚀性, 改善对钢基体的保护性。

参考文献:

- [1] WU L K, ZHANG X F, HU J M. Corrosion protection of mild steel by one-step electrodeposition of superhydrophobic silica film[J]. *Corrosion science*, 2014, 85: 482-487.
- [2] ZHANG D, WANG L, QIAN H, et al. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: A review of recent progresses and future directions[J]. *Journal of coatings technology & research*, 2016, 13(1): 11-29.
- [3] BHUSHAN B, KOCH K, JUNG Y C. Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self-cleaning[J]. *Ultramicroscopy*, 2009, 109(8): 1029-1034.
- [4] VICTORJ J, FACCHINI D, ERB U. A low-cost method to produce superhydrophobic polymer surfaces[J]. *Journal of materials science*, 2012, 47(8): 3690-3697.
- [5] 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): 4917-4919.
- [6] QIAN B, SHEN Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2005, 21(20): 9007.
- [7] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M, et al. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams[J]. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5626-5631.
- [8] LEE C, DRELICH J, YAP Y. Superhydrophobicity of boron nitride nanotubes grown on silicon substrates[J]. *Langmuir: the ACS journal of surfaces & colloids*, 2009, 25(9): 4853-4860.
- [9] DARMANIN T, TAFFIN D, AMIGONI S, et al. Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes[J]. *Advanced materials*, 2013, 25(10): 1378-1394.
- [10] TAM J, PALUMBO G, ERB U. Recent advances in superhydrophobic electrodeposits[J]. *Materials (Basel)*, 2016, 9(3): 1-27.
- [11] YU Q, ZENG Z, ZHAO W, et al. Fabrication of adhesive superhydrophobic Ni-Cu-P alloy coatings with high mechanical strength by one step electrodeposition[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2013, 427: 1-6.
- [12] KHORSAND S, RAEISSI K, ASHRAFIZADEH F. Corrosion resistance and long-term durability of superhydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process[J]. *Applied surface science*, 2014, 305: 498-505.
- [13] HUANG Y, SARKAR D, CHEN X G. Fabrication of corrosion resistance micro-nanostructured superhydrophobic anodized aluminum in a one-step electrodeposition process[J]. *Metals*, 2016, 6(3): 47.
- [14] CHEN Z, HAO L, CHEN A, et al. A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 59: 168-171.
- [15] HAO Y, SOOLAMAN D M, YU H Z. Controlled wetting on electrodeposited oxide thin films: From hydrophilic to superhydrophobic[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2013, 117(15): 7736-7743.
- [16] XIANG T, DING S, LI C, et al. Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon steel[J]. *Materials & design*, 2017, 114: 65-72.
- [17] HE G, LU S, XU W, et al. Fabrication of durable superhydrophobic electrodeposited tin surfaces with tremella-like structure on copper substrate[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 309: 590-599.
- [18] ZHANG Y, TANG S, HU J, et al. Formation mechanism and corrosion resistance of the hydrophobic coating on anodized magnesium[J]. *Corrosion science*, 2016, 111: 334-343.
- [19] ZHANG X F, CHEN R J, HU J M. Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited silica films by two-step method for corrosion protection of mild steel[J]. *Corrosion science*, 2016, 104: 336-343.
- [20] ZHANG B, LU S, XU W, et al. Controllable wettability and morphology of electrodeposited surfaces on zinc substrates[J]. *Applied surface science*, 2016, 360: 904-914.
- [21] WANG H, ZHU Y, HU Z, et al. A novel electrodeposition route for fabrication of the superhydrophobic surface with unique self-cleaning, mechanical abrasion and corrosion resistance properties[J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 303: 37-47.
- [22] GUO J, YANG F, GUO Z. Fabrication of stable and durable superhydrophobic surface on copper substrates for oil-water separation and ice-over delay[J]. *J colloid interface science*, 2016, 466: 36-43.
- [23] HUANG Y, SARKAR D K, CHEN X G. Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process[J]. *Applied surface science*, 2015, 327: 327-334.
- [24] ZHAO G, XUE Y, HUANG Y, et al. One-step electrodeposition of a self-cleaning and corrosion resistant Ni/WS₂ superhydrophobic surface[J]. *RSC advances*, 2016, 6(64): 59104-59112.
- [25] HEJAZI I, SEYFI J, HEJAZI E, et al. Investigating the role of surface micro/nano structure in cell adhesion behavior of superhydrophobic polypropylene/nanosilica surfaces[J]. *Colloids and surf B: Biointerfaces*, 2015, 127: 233-240.
- [26] ARUNA S T, MUNIPRAKASH M, WILLIAM V K. Effect of titania particles preparation on the properties of Ni-TiO₂ electrodeposited composite coatings[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2013, 43(8): 805-815.
- [27] HUANG S, HU Y, PAN W. Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition[J]. *Surface and coatings technology*, 2011, 205(13-14): 3872-3876.
- [28] WANG Y, LI B, XU C. Fabrication of superhydrophobic surface of hierarchical ZnO thin films by using stearic acid[J]. *Superlattices & microstructures*, 2012, 51(1): 128-134.