

3Cr13 不锈钢微纳表面制备及疏水机理分析

刘韬^{1,2}, 刘莹¹, 底月兰², 王海斗², 郑博源^{2,3}

(1.南昌大学 机电工程学院, 南昌 330000; 2.陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 3.中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100084)

摘要: **目的** 构筑具有疏水性能的 3Cr13 不锈钢微纳结构表面, 并分析表面微纳结构与疏水性能之间的关系。**方法** 试验设计了喷砂与化学刻蚀结合的两步构筑方法, 通过对喷砂与刻蚀工艺的不同参数优化, 制备了具有疏水性能的 3Cr13 不锈钢微纳表面。从表面形貌参数推测了亲水与疏水试样表面微结构的差异, 并从微结构面积分布的不同对推测进行了证明。**结果** 经过处理后, 不锈钢基体表面呈现由微米孔洞与纳米颗粒组成的微-纳双重结构分布, 喷砂与刻蚀参数会影响基体表面微纳结构粗糙度因子, 同时表面微孔洞的尺寸、分布会影响疏水性能。疏水试样表面 200~1000 μm^2 孔洞占孔洞总面积的比值大于 39%, 而 1000 μm^2 以上孔洞占孔洞总面积的比值小于 30%, 即疏水试样表面微结构更多的是由密集的小面积孔洞组成。**结论** 通过喷砂与化学刻蚀的方法可使 3Cr13 不锈钢表面产生具有疏水性能的微-纳双重结构, 且疏水性能与微结构面积密切相关, 当 1000 μm^2 以上孔洞面积小于 30% 时, 试样呈疏水性。

关键词: 3Cr13 不锈钢; 喷砂; 化学刻蚀; 疏水性能; 表面形貌

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0112-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.014

Preparation and Hydrophobic Mechanism Analysis of 3Cr13 Stainless Steel Surface with Micro-Nano Structure

LIU Tao^{1,2}, LIU Ying¹, DI Yue-lan², WANG Hai-dou², ZHENG Bo-yuan^{2,3}

(1.School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330000, China; 2.Key Laboratory of National Defense Science and Technology for Equipment Remanufacturing Technology, Academy of Army Armored Forces, Beijing 100072, China; 3.School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100084, China)

ABSTRACT: Stainless steel is a widely used engineering material and improving its hydrophobic property can provide self-cleaning property and reduce corrosion. Parameters such as the size and quantity of surface morphology have an important influence on the contact angle. The work aims to construct the micro-nano structure of 3Cr13 stainless steel with hydrophobic property to analyze the relationship between the micro-nano structure and hydrophobic property. Besides, a two-step method combining sandblasting and chemical etching was designed. The micro-nano surface of 3Cr13 stainless steel with hydrophobic

收稿日期: 2019-10-22; 修订日期: 2019-12-26

Received: 2019-10-22; Revised: 2019-12-26

基金项目: 国防科技创新特区项目支持; 装备预先研究项目基金

Fund: Supported by National Defense Science and Technology Innovation Special Zone Project; Equipment Pre-research Project Fund

作者简介: 刘韬 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为表面工程与再制造工程。

Biography: LIU Tao (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering and remanufacturing engineering.

通讯作者: 底月兰 (1986—), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为表面工程与再制造工程。邮箱: dylxinjic031@163.com

Corresponding author: DI Yue-lan (1986—), Female, Doctor, Research assistant, Research focus: surface engineering and remanufacturing engineering. E-mail: dylxinjic031@163.com

引文格式: 刘韬, 刘莹, 底月兰, 等. 3Cr13 不锈钢微纳表面制备及疏水机理分析[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 112-119.

LIU Tao, LIU Ying, DI Yue-lan, et al. Preparation and hydrophobic mechanism analysis of 3Cr13 stainless steel surface with micro-nano structure[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 112-119.

property was prepared by optimizing different parameters of sand blasting and chemical etching processes. The difference between the surface microstructure of hydrophilic and hydrophobic samples was inferred from the surface morphology parameters, and the prediction was proved from the different area distribution of the microstructure. The surface of stainless steel substrate was distributed by micro-nano structures composed of micro-pores and nano-particles. Sandblasting and etching parameters affected the roughness factors on the micro-nano structure of the substrate. The size and distribution of the surface micro-pores affected the hydrophobic property. The ratio of 200~1000 μm^2 pores to the total pores area on the surface of hydrophobic samples was more than 39%, while the ratio of the pores larger than 1000 μm^2 to the total pores area was less than 30%. That was to say, the surface micro-structures of hydrophobic samples were mostly composed of dense small pores. By sandblasting and chemical etching, the surface of 3Cr13 stainless steel can produce micro-nano double structure with hydrophobic property, and the hydrophobic property is closely related to the area of microstructure. When the area of pore above 1000 μm^2 is less than 30%, the sample is hydrophobic.

KEY WORDS: 3Cr13 stainless steel; sand blasting; chemical etching; hydrophobic property; morphology

材料表面的疏水性能由表面微观形貌与表面化学组成共同决定^[1-2]。一般将水接触角大于 90°的表面称为疏水表面,水接触角大于 150°的表面称为超疏水表面。疏水表面因其巨大的潜在价值而受到广泛的关注。人工制备超疏水表面的方法一般分为两种,一是在材料表面构筑有疏水功能的粗糙微结构;二是降低材料的表面能^[3]。

不锈钢是一种应用广泛的工程材料,目前有多种使不锈钢表面具有疏水性能的方法,如电化学腐蚀法^[4]、化学刻蚀法^[5-8]、激光织构^[9-11]等。不同型号的不锈钢成分及其含量有所差异,使其物理与化学性能也不相同,因此研究者们针对不同不锈钢表面构筑疏水结构的方法不能完全通用。

Yan Liu^[12]采用激光刻蚀与化学刻蚀结合的两步法,在镁合金表面构筑了具有疏水性能的微结构,但这种方法对激光雕刻机的精度有一定要求。另外,化学刻蚀的过程又会使原本设计好的激光雕刻图形发生严重的变形,因此雕刻图形形状和分布设计需与化学刻蚀的时间、刻蚀液的浓度等多个要素之间密切协调。喷砂获得的微结构虽然精度较低,但微结构分布较为广泛,同时可通过对喷砂目数、压力、时间的调控实现微结构形貌的控制,简化了激光雕刻方法中图形设计、功率调控、扫描速度调节等一系列参数的协同设计过程。

3Cr13 不锈钢常被用作医疗手术器械材料,提高其表面疏水性能,对于减少手术器械清洗时间,提高清洗合格率具有重要意义。本文采用喷砂与化学刻蚀结合的两步法构筑 3Cr13 不锈钢表面微-纳双重结构,使其具备良好的疏水性能。该方法可克服不锈钢耐蚀性对刻蚀效果产生的不利影响,同时具有制备方法简单、制备周期短、调控因素少等优点。

1 试验

1.1 预处理

试样为 3Cr13 不锈钢 (Cr 12.74%, Si 34%, C

30.1%, Mn 22%, P 2.4%, Ni 26%, S 0.3%), 尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。将试样块分别在 600#、800#、1000#、1500#、2000#的砂纸上打磨,去除表面加工痕迹及油污等杂质,再将打磨后的试样浸入无水乙醇 (99.7%, Beijing Chemical Works, China) 中超声振荡清洗 5 min,后吹干。

1.2 工艺参数

选用喷砂作为基体前处理工艺,喷砂工艺参数设置如表 1 所示。

表 1 喷砂工艺参数
Tab.1 Sandblasting process parameters

Mesh number	Sandblasting pressure/MPa	Sandblasting time/s
20	0.8	180
40	0.8	180
60	0.8	180
80	0.8	180
150	0.8	180
150	0.8	30
150	0.8	60
150	0.8	120
150	0.8	200

试验分别设置砂的目数,喷砂时间为变量。在 0.8 MPa 的喷砂压力下,分别使用目数为 20、40、60、80、150 的白刚玉砂 (Al_2O_3),将经过预处理的试样进行表面喷砂 180 s,探究目数对试样表面形貌的影响;使用 150#、0.8 MPa 的喷砂参数,分别对试样进行 30、60、120、180、200 s 喷砂处理,喷砂枪口距试样约 5 cm,喷砂后将试样置于无水乙醇中超声振荡清洗 5 min,探究喷砂时间对试样表面形貌的影响。

将试样浸入由 40 mL 37%盐酸 (Beijing Chemical Works, China) +2.5 mL 40%氢氟酸 (Tian in Fuyu Fine Chemical Co., China) +12.5 mL 蒸馏水配制成的位错刻蚀液中^[13],刻蚀一定时间后,用大量蒸馏水清洗,

以停止残留刻蚀液在试样表面的反应。将处理后的试样在无水乙醇中超声振荡清洗 10 min, 去除反应后附着在表面的杂质。用蒸馏水对各组试样进行接触角测量 (测量液滴大小 2 μL), 每次在试样表面不同位置测量 3 组数据, 取平均值。

2 结果及分析

2.1 喷砂对基体表面的影响

由于 3Cr13 不锈钢材料的硬度较大, 因此选择较大的喷砂压力 (0.8 MPa), 使用不同喷砂目数, 喷砂

180 s 处理, 基体表面三维形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 经过喷砂处理后, 原本光滑的试样表面产生了微米级的沟壑结构。

试样表面接触角与喷砂目数的关系如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 随着喷砂目数的提高, 砂的粒径减小, 喷砂后试样表面微结构尺寸更小, 分布更加密集。相较于较小目数的喷砂处理, 当目数达到 150 目时, 试样表面起伏剧烈, 形成了一些分布密集的沟壑结构。正是由于表面结构的差异, 使得不同试样的接触角有所不同, 如图 2 所示, 经过 150 目喷砂处理后的试样表面接触角为 73.2°, 为三组试样的最大值。

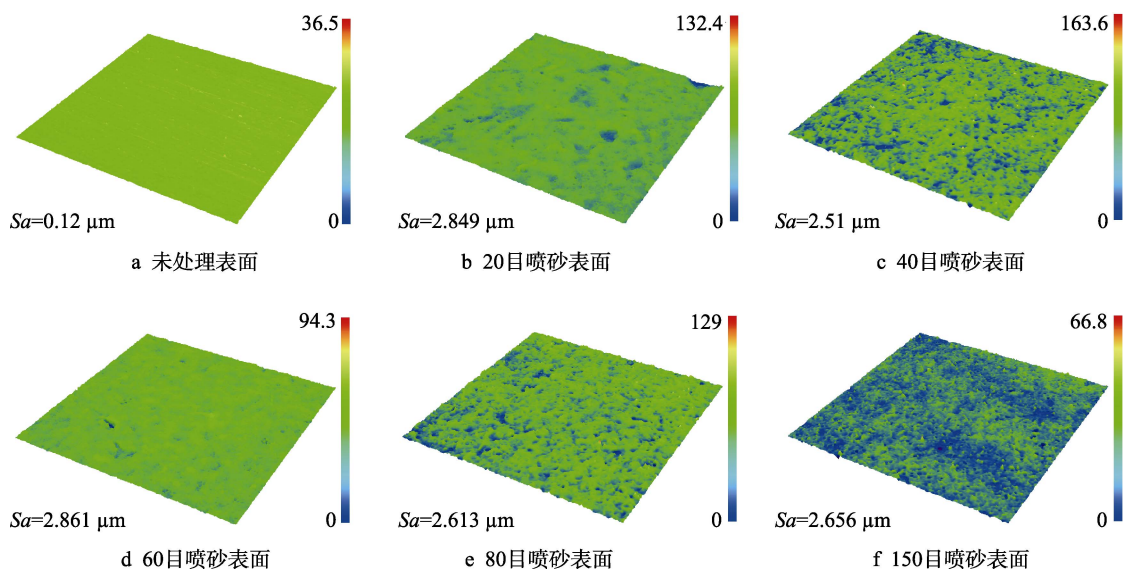


图 1 砂的目数对表面形貌的影响

Fig.1 Effect of mesh number on surface morphology: (a) Unprocessed surface; (b) Processed surface with 20 meshes; (c) Processed surface with 40 meshes; (d) Processed surface with 60 meshes; (e) Processed surface with 800 meshes; (f) Processed surface with 150 meshes

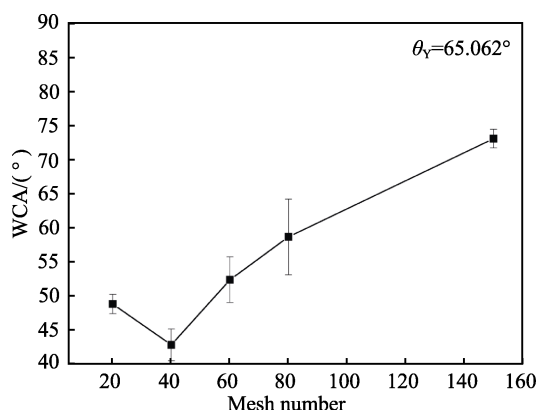


图 2 喷砂处理后的接触角

Fig.2 Contact angle after sandblasting

选择 150 目、0.8 MPa 喷砂压力参数, 分别喷砂加工 30、60、120、180、200 s, 试样表面形貌变化如图 3 所示。

随着喷砂时间的延长, 试样表面的平整度降低, 微观形貌更加复杂。喷砂时间与接触角的关系如图 4 所示, 在 180 s 内, 喷砂时间与接触角大小基本呈正

相关关系。由于砂砾撞击形成的大量沟壑结构更有利于将空气存储在其中, 提高了气-液接触面积, 较长的喷砂时间使得沟壑结构的分布更加密集, 从而提高了接触角。但当喷砂时间达到 200 s 时, 如图 3e 所示, 原本密集的微结构被破坏, 微结构分布的稀疏以及过大的尺寸使得表面接触角开始下降。

2.2 基体表面刻蚀结果分析

由 2.1 节分析确定使基体表面接触角最大的喷砂工艺为: 150 目、喷砂压力 0.8 MPa、喷砂时间 180 s。对经过喷砂前处理的试样进行刻蚀, 刻蚀时间分别为 20、30、40、60、90 min, 接触角变化如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 在前 30 min, 接触角随刻蚀时间的延长而增加, 并在刻蚀 30 min 时达到最大值 109.67°, 30 min 后, 随着刻蚀时间的延长, 接触角数值快速减小, 而在 40 min 后, 接触角数值呈现较稳定的状态。

不同刻蚀时间表面形貌变化如图 6 所示, 随着刻蚀时间的延长, 表面结构的复杂程度增加, 并出现明

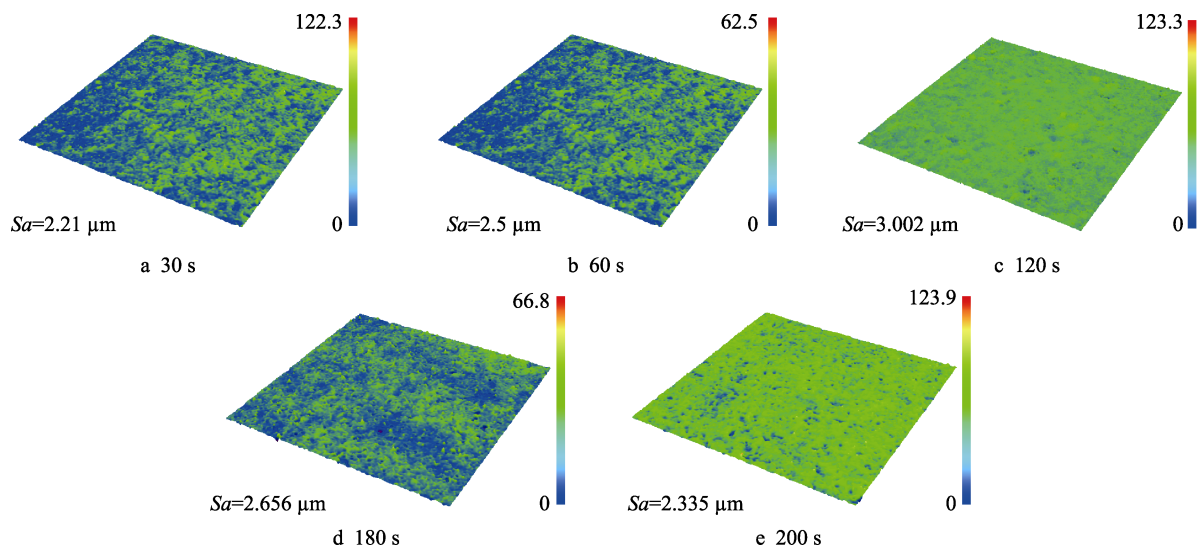


图 3 经过不同喷砂时间的表面形貌
Fig.3 Surface morphology after different sandblasting time

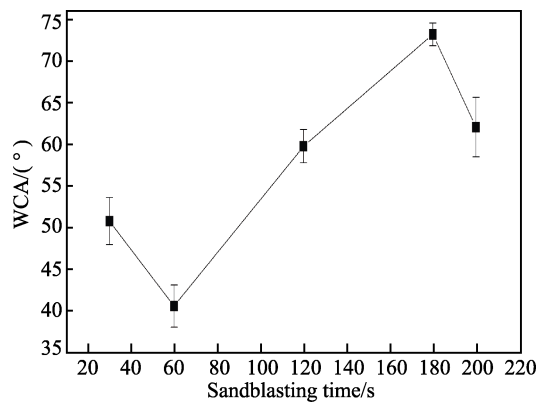


图 4 喷砂时间与接触角的关系
Fig.4 Relationship between sandblasting time and contact angle

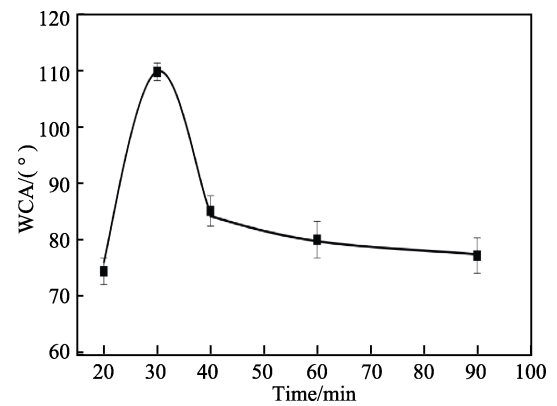


图 5 刻蚀时间与接触角的关系
Fig.5 Relationship between etching time and contact angle

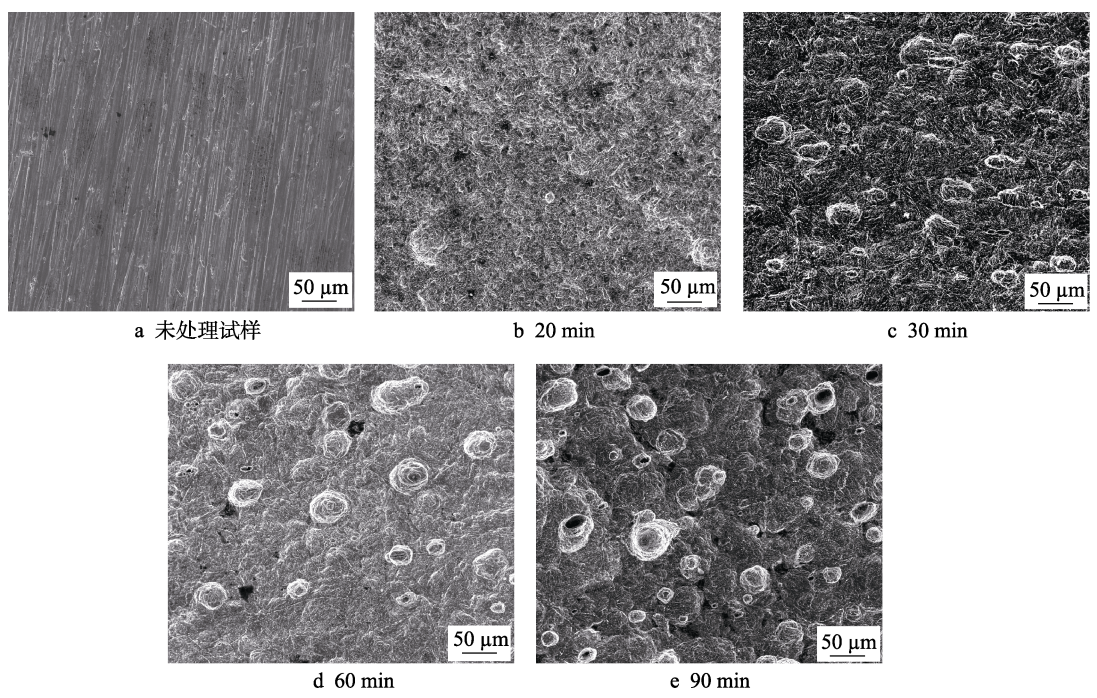


图 6 不同刻蚀时间表面形貌对比
Fig.6 Comparison of surface morphologies after different etching time: (a) Unprocessed surface

显的孔洞结构。

对比图 6c 与图 6d 发现, 刻蚀时间的延长使得表面孔洞结构的体积和数量增加。产生这种形貌的原因是由于砂砾在基体表面的撞击使其产生形变, 喷砂后, 基体表面产生许多微孔洞, 在化学刻蚀作用下, 微孔洞体积显著增加, 在水平和纵深方向上尺寸增加, 宏观上表现为孔洞结构更加明显。但在水平和纵深方向上微孔洞的扩展速度存在差异, 一味延长刻蚀时间并不能使试样表面出现大而深的孔洞, 如图 6c 所示。当刻蚀时间达到 90 min 时, 孔洞结构中出现了一些大而浅的坑, 相较于图 6c, 孔洞结构较为模糊。因此推断: 在刻蚀作用下, 孔洞水平方向上的刻蚀速度大于纵深方向上的刻蚀速度。分析原因在于, 喷砂会使基体表面发生微小的形变, 形成连续的残余应力分布层。当试样浸入位错刻蚀液后, 由于这些缺陷部位有更高的能量, 在反应过程中优先被刻蚀^[14], 表现为孔洞结构发生扩展, 当扩展超过形变缺陷的深度后, 不锈钢基体表现出耐蚀性, 在深度方向上的刻蚀速率快速减小, 在水平方向上的刻蚀速率仅受刻蚀液浓度变化的影响, 降低较缓慢, 最终表现为孔洞在水平方向的扩展大于深度方向, 在试样表面形成大而浅的坑洞。其过程如图 7 所示, 在形变区域水平刻蚀速率为 V_1 , 该速率受到刻蚀液浓度的影响。随反应的进行, 刻蚀液浓度降低, 该速率缓慢降低。在纵深方向上, 当刻蚀深度超过形变区域后, 基体表现出耐蚀

性, 刻蚀速率快速降低, 如 V_2 曲线所示。

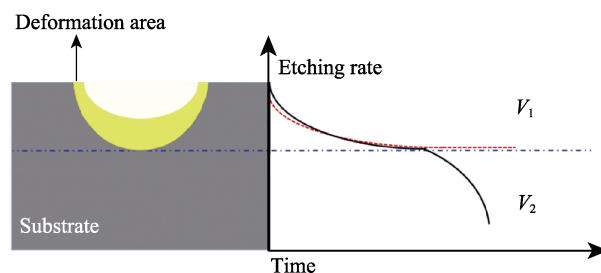


图 7 刻蚀速率变化曲线
Fig.7 Changes in the etching rate

2.3 基体表面微纳结构分析

刻蚀后, 试样表面均出现多面体形状的纳米颗粒, 如图 8 所示, 这些纳米颗粒密布在试样表面, 分布较均匀, 经 EDS 分析为 Fe 与 Cr 的碳化物。这种形貌的形成是由于刻蚀使得试样中的 Fe 被溶解到刻蚀液中, 试样表面 Fe 的缺失使得弥散分布在 3Cr13 中, 且耐蚀性较强的纳米 Cr_3C_2 颗粒露出表面。在经过喷砂与刻蚀两步处理后, 试样表面形成了微孔洞结构与纳米颗粒密布的微-纳双重结构。

试验通过喷砂处理在试样表面形成形变缺陷部位, 再经过化学刻蚀过程, 使得形变部位形成孔洞结构, 并扩大、加深, 同时结合材料自身特性构筑出纳米级的颗粒结构。经过两步工艺的处理使试样表面获得了微-纳双重结构, 如图 9 所示。

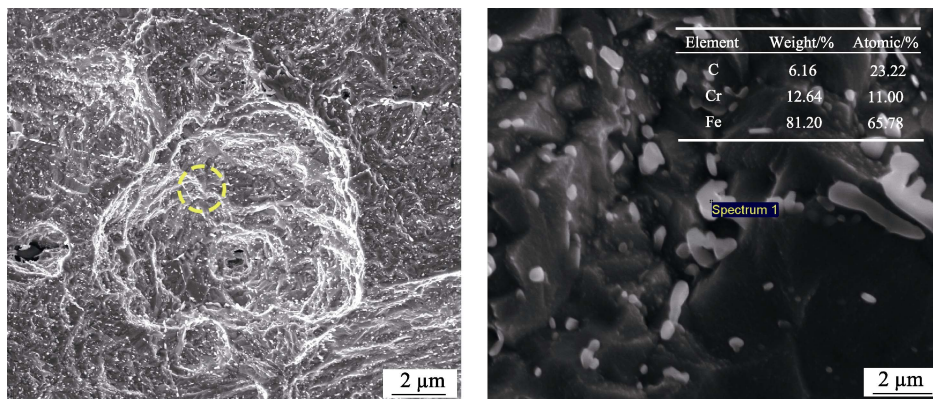


图 8 试样表面纳米颗粒
Fig.8 Nanoparticles on the sample surface

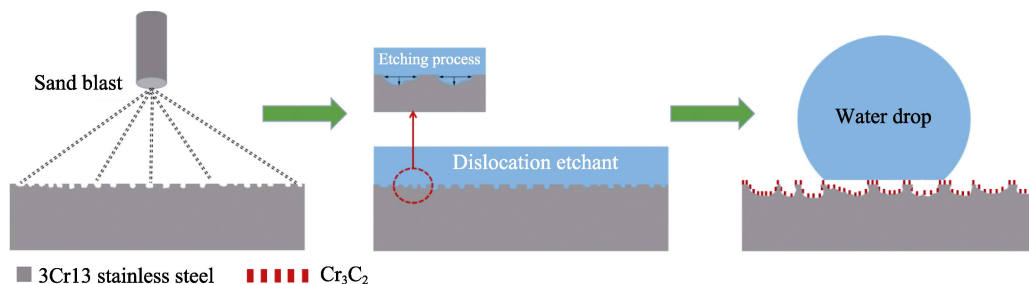


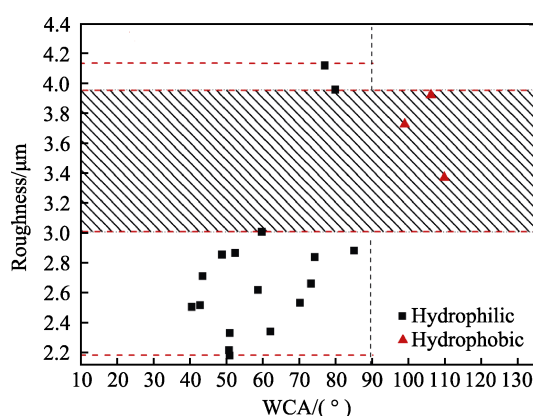
图 9 微-纳双重结构形成过程
Fig.9 Formation of the micro-nano structure

诸多研究表明^[15-19], 微-纳双重结构能显著提高表面的接触角。粗糙表面的孔洞结构能够将空气存储在其中, 形成一个气体层, 从而避免了液体与固体基体直接接触^[20]。由 Cassie-Baxter 模型可知, 接触面积中气体含量的增加能够提高表观接触角, 这种带有起伏的复杂孔洞结构能够很好地将空气存储在孔洞中, 从而增加气体含量, 提高接触角。

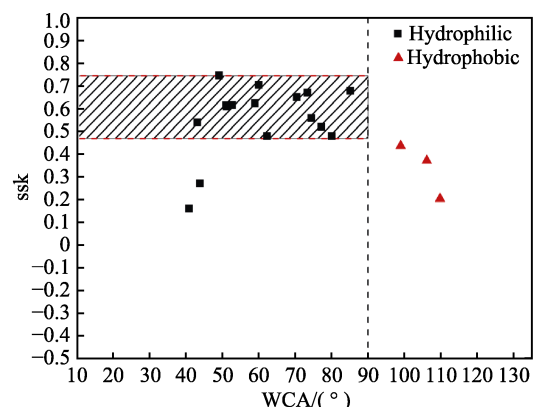
在经过两步法处理后, 试样表面均形成了微米孔洞与纳米颗粒结合的微-纳双重结构, 但并非所有的试样接触角都有所提高, 因此仅具有微-纳双重结构并不一定能够使接触角增加, 接触角的大小还与这些微结构的尺寸、形貌有关。下文将从粗糙度、偏斜度以及孔洞分布特征等方面进行讨论, 寻找这些参数与接触角之间的关系。

2.4 表面形貌参数与接触角的关系

统计了不同喷砂工艺参数及刻蚀时间条件下, 基体表面粗糙度和接触角的大小, 如图 10a 所示。对于亲水表面, 粗糙度在 3.0~3.9 μm 区间外呈两极分布特征。



a 粗糙度与接触角的关系



b 偏斜度与接触角的关系

图 10 表面形貌参数与接触角的关系

Fig.10 Relationship between surface morphology parameters and contact angle: (a) Relationship between roughness and contact angle; (b) Relationship between skewness and contact angle

粗糙度是表面凸起与凹陷面积的绝对值之和, 反

映了试样表面起伏程度。喷砂与刻蚀结合的方法在表面构筑的是孔洞形状的凹陷结构, 因此表面凹陷结构的面积对粗糙度数值的影响较大, 从亲水试样粗糙度的分布可以看出, 当表面孔洞结构体积过大或分布稀疏时, 都会使接触角数值较小。这种情况的出现, 使得试样表面的微结构中无法存储空气, 产生将液滴推出孔洞的拉普拉斯压力, 液滴受重力作用浸入微结构之间形成固-液两相接触状态, 因此接触角较低^[21-22]。

从偏斜度 (ssk) 的数值进行分析, 如图 10b 所示。当偏斜度大于 0 时, 高度分布相对于平均面偏下; 当偏斜度小于 0 时, 高度分布相对于平均面偏上。相较于疏水试样, 亲水试样的偏斜度集中分布于 0.45~0.75 区间, 而疏水试样的偏斜度分布在 0.45 以下。因此, 从形貌上来说, 亲水表面的高度分布相对于平均面更偏下, 表现为更多大面积的沟壑结构, 这与上述推论基本吻合。

粗糙度与偏斜度的大小与表面形貌密切相关, 而表面形貌和表面的化学组成共同影响材料表面的接触角, 因此亲水、疏水表面粗糙度与偏斜度分布的差异正是其疏水性能差异的间接体现。

2.5 表面孔洞分布特征

对将经过不同参数处理试样的 SEM (150 \times) 图片经过灰度值处理后, 孔洞面积、数量分布特征与接触角的关系如图 11 所示。从图 11 中可以看出, 试样表面孔洞数量分布特征具有共性, 从数量上观察, 所有试样表面的孔洞结构基本由 200 μm^2 以下的小面积孔洞组成。虽然几组实验表面小面积孔洞数量分布特征具有共性, 但疏水性能差异较大。因此, 还将对孔洞的面积特征进行分析。

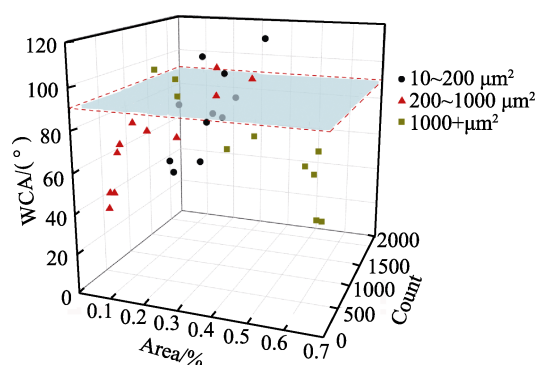


图 11 孔洞面积、数量与疏水性能的关系

Fig.11 Relationship between area and quantity of pores and hydrophobic property

相较疏水试样, 亲水试样 1000 μm^2 以上的孔洞占孔洞总面积的比值更大, 超过 30% 以上, 也就是说, 亲水试样表面孔洞结构的面积更多的是由 1000 μm^2 以上的大面积孔洞组成。亲水试样孔洞结构主要为大面积孔洞结构, 且在表面分布较多, 这与上述假设基本吻合。当表面的孔洞结构的面积更多的是由大面积

孔洞组成时,液滴在表面接触时更易于与这些大孔洞面积区域接触,而过大的孔洞面积不利于形成 Cassie-Baxter 接触状态,则试样表面将表现出亲水状态。而对于疏水试样,大孔洞面积占比更少,同时 $200\sim 1000\ \mu\text{m}^2$ 的小孔洞占孔洞总面积的比值大于 39%,远高于亲水试样。

对于 Cassie-Baxter 方程(式(1)),式中 $\theta_s=\theta_Y$, $\cos\theta_a=-1$, 则可得式(2)。

$$\cos\theta_c = f_s\cos\theta_s + f_a\cos\theta_a \quad (1)$$

$$\cos\theta_c = \cos\theta_Y - f_a(\cos\theta_Y + 1) \quad (2)$$

对于疏水试样,若简单地将这些孔洞的面积认为是液-气接触的面积,将表 2 中孔洞总面积/观察面积的数值带入 Cassie-Baxter 方程(试样的 $\theta_Y=65.062^\circ$)中的 f_a ,则计算数值 θ_c 都低于实际测量的接触角数值,因此影响基体表面接触角大小的因素除了微米结构的孔洞的尺寸、密度及结构等因素之外,还与纳米颗粒结构的分布有关,或是与刻蚀形成的表面微小的沟壑结构有关。当这些结构中也能够存储空气时,则增加了实际 f_a 的数值,从而产生接触角计算值与实际值的差异。

表 2 WCA 计算值与测量值的差异
Tab.2 Difference between the calculated value and measured value of WCA

Parameters	(Total pore areas/sample area)%	The calculated value of WCA/(°)	The measured value of WCA/(°)
20#-0.8 MPa-180 s-E30 min	22.66	84.274	98.846
60#-0.8 MPa-180 s-E30 min	31.9	91.812	106.048
180#-0.8 MPa-180 s-E30 min	37.1	96.06	109.67

3 总结

1) 通过 SEM 图片与三维形貌观察到,经过喷砂与刻蚀两步处理的试样表面,微米级孔洞数量增加,且与刻蚀后密布在试样表面的纳米 Cr_3C_2 颗粒形成微-纳双重结构,孔洞的大小、分布密度会对试样表面的疏水性能产生极大影响。

2) 喷砂处理使得试样表面在一定深度上产生形变,形成参与应力分布层,当浸入位错刻蚀液后,形变区域能量较高而被优先刻蚀,喷砂形成的微孔洞结构发生扩展。由于不锈钢材料有一定的耐蚀性,当刻蚀深度超过形变深度后,刻蚀速率减慢,这时水平方向的刻蚀速率大于纵深方向的刻蚀速率,因此随着刻蚀时间的增加,基体表面出现孔径大、深度浅的微坑。

3) 表面形貌与接触角大小密切相关,因此对表面形貌参数进行分析,亲水试样和疏水试样的粗糙度与偏斜度分布差异正是两者疏水性能差异的体现。从

表面孔洞结构分布特征可以看出,疏水表面为 $200\sim 1000\ \mu\text{m}^2$ 的孔洞占孔洞总面积的百分比大于 39%,而 $1000\ \mu\text{m}^2$ 以上孔洞占孔洞总面积的百分比小于 30%,即试样表面微结构由密集的小面积孔洞组成时,其疏水性能更好。

参考文献:

- [1] THOMAS R R, LLOYD K G, STIKA K M, et al. Low free energy surfaces using blends of fluorinated acrylic copolymer and hydrocarbon acrylic copolymer latexes[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(23): 8828-8841.
- [2] ZHANG Ji-lin, HAN Yan-chun. Topography/chemical composition gradient polystyrene surface: Toward the investigation of the relationship between surface wettability and surface structure and chemical composition[J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 796-801.
- [3] MA M, HILL R M. Superhydrophobic surface[J]. *Curr opin colloid interf sci*, 2006, 11(4): 193-202.
- [4] ZHAO Er-ling, LI Yan-qiang, GAO Li-guo, et al. Anti-corrosion properties of a bioinspired superhydrophobic surface on stainless steel[J]. *International journal of electrochemical science*, 2017, 12: 9855-9864.
- [5] CHOI W T, OH K, SINGH P M, et al. Wettability control of stainless steel surfaces via evolution of intrinsic grain structures[J]. *Journal of materials science*, 2016, 51(11): 5196-5206.
- [6] QI Yi, CUI Zhe, LIANG Bin, et al. A fast method to fabricate superhydrophobic surfaces on zinc substrate with ion assisted chemical etching[J]. *Applied surface science*, 2014, 305: 716-724.
- [7] PAN L, DONG H, BI P. Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO_3 etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication[J]. *Applied surface science*, 2010, 257(5): 1707-1711.
- [8] WU R, LIANG S, PAN A, et al. Fabrication of nano-structured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method[J]. *Applied surface science*, 2012, 258(16): 5933-5937.
- [9] GARCIA-GIRON A, ROMANO J M, BATAL A, et al. Durability and wear resistance of laser-textured hardened stainless steel surfaces with hydrophobic properties[J]. *Langmuir*, 2019, 35: 5353-5363.
- [10] ROMANO J M, GULCUR M, GARCIA-GIRON A, et al. Mechanical durability of hydrophobic surfaces fabricated by injection moulding of laser-induced textures[J]. *Applied surface science*, 2019, 476: 850-860.
- [11] SONG Y Y, LIU Y, JIANG H B, et al. Biomimetic super hydrophobic structured graphene on stainless steel surface by laser processing and transfer technology[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 328: 152-160.
- [12] LIU Y, YIN X, ZHANG J, et al. Biomimetic hydrophobic

- surface fabricated by chemical etching method from hierarchically structured magnesium alloy substrate[J]. *Applied surface science*, 2013, 280: 845-849.
- [13] FOROOSHANI H M, ALIOFKHAZRAEI M, ROUHAGHDAM A S. Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 72: 220-235.
- [14] YAN Y Y, GAO N, BARTHLOTT W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in colloid and interface science*, 2011, 169(2): 80-105.
- [15] WANG G Y, SHEN Y Z, TAO J, et al. Facilely constructing micro-nanostructure superhydrophobic aluminum surface with robust ice-phobicity and corrosion resistance[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 329: 224-231.
- [16] SHI T, KONG J, WANG X, et al. Preparation of multifunctional Al-Mg alloy surface with hierarchical micro/nanostructures by selective chemical etching processes[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 335-343.
- [17] GRAY-MUNRO J, CAMPBELL J. Mimicking the hierarchical surface topography and superhydrophobicity of the lotus leaf on magnesium alloy AZ31[J]. *Materials letters*, 2017, 189: 271-274.
- [18] ZHANG H, LI W, ZHANG X, et al. Determination of the second step microstructure for superhydrophobic surfaces[J]. *Surface and interface analysis*, 2013, 45(5): 919-929.
- [19] XI J, JIANG L. Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2008, 47(17): 6354-6357.
- [20] QIAN B, SHEN Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates[J]. *Langmuir*, 2005, 21(20): 9007.
- [21] PIAO L, PARK H. Two-dimensional analysis of air-water interface on superhydrophobic grooves under fluctuating water pressure[J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 8022.
- [22] XIANG T, ZHANG M, LI C, et al. A facile method for fabrication of superhydrophobic surface with controllable water adhesion and its applications[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 704: 170-179.

(上接第 97 页)

- [41] 刘爽. TiN 基纳米复合膜的微结构、力学及摩擦磨损性能影响研究[D]. 江苏: 江苏科技大学, 2018.
LIU Shuang. Study on microstructure, mechanics and friction and wear properties of TiN-based nanocomposite films[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology, 2018.
- [42] 管斌. TiSiN、Ti-Al-N 和 TiSiN-Ag 复合膜的结构及性能研究[D]. 江苏: 江苏科技大学, 2017.
GUAN Bin. Structure and properties of TiSiN, Ti-Al-N and TiSiN-Ag composite films[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology, 2017.
- [43] 赵永生, 李伟, 刘平, 等. TiSiN 纳米复合结构涂层的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2013, 37(6): 6-10.
ZHAO Yong-sheng, LI Wei, LIU Ping, et al. Research progress of TiSiN nanocomposite coating[J]. *Materials for mechanical engineering*, 2013, 37(6): 6-10.
- [44] 王振玉. TiSiN 纳米复合硬质涂层的制备与物性研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2014.
WANG Zhen-yu. Preparation and physical properties of TiSiN nanocomposite hard coatings[D]. Ningbo: Ningbo University, 2014.
- [45] KUO Y C, WANG C J, LEE J W. The microstructure and mechanical properties evaluation of CrTiAlSiN coatings: effects of silicon content[J]. *Thin solid films*, 2017, 638: 220-229.
- [46] CAO F, MUNROE P, ZHOU Z, et al. Influence of substrate bias on microstructural evolution and mechanical properties of TiAlSiN thin films deposited by pulsed-DC magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2017: S00406090-1730634X.
- [47] KONG M, ZHAO W J, WEI L, et al. Investigations on the microstructure and hardening mechanism of TiN/Si₃N₄ nanocomposite coatings[J]. *Phys D Appl Phys* 2007, 40: 2858-2863.
- [48] HULTMAN L, BARENO J, FLINK A, et al. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: film growth experiments and ab initio calculations[J]. *Phys rev B*, 2007, 75(155437): 1-6.
- [49] LI Wei, LIU Ping, ZHAO Yong-sheng, et al. New understanding of hardening mechanism of TiN/Si_xN_{4-x}-based nanocomposite films[J]. *Nanoscale research letters*, 2013, 8: 427(1-7).
- [50] LI Wei, LIU Ping, XUE Zeng-hui, et al. Microstructures, mechanical behavior and strengthening mechanism of TiSiCN nanocomposite films[J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 1-10.
- [51] 陈朋灿, 李伟, 刘平, 等. NbSiN 纳米复合膜的显微结构、超硬效应和机理的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(6): 649-653.
CHEN Peng-can, LI Wei, LIU Ping, et al. Synthesis and characterization of mechanical properties of superhard NbSiN nanocomposite coatings[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2016, 36(6): 649-653.