

激光复合加工制备超疏水金属表面的研究进展

兰铃^{1,2}, 底月兰², 王海斗², 康嘉杰¹, 邱均宏²

(1.中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083;

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)

摘要: 随着我国工业化进程的不断推进, 金属材料已经广泛应用到生产生活的各个领域。仿生超疏水金属表面不仅能够延长金属材料在各种环境下的使用寿命, 而且还能赋予材料表面自清洁、减阻、油水分离等新的性能。目前, 研究人员已采用多种工艺在金属基体上制备出超疏水表面, 超疏水金属表面的制备已经成为仿生学研究中的一个热点。首先介绍了润湿理论的发展, 引出了制备超疏水金属表面的各种工艺方法, 进一步归纳总结了激光加工制备超疏水金属表面的优势、特点和表面微结构。在此基础上, 重点论述了近年来将激光加工工艺与化学刻蚀工艺、沉积工艺、离子注入工艺、涂层工艺和氧化工艺相结合的激光复合加工工艺, 以及运用激光复合加工工艺制备的超疏水金属表面的结构和特点。激光复合加工不仅能够金属表面形成更加丰富的微/纳米复合结构, 而且能够使金属表面更快地获得超疏水性能, 从而制备出稳定持久的超疏水金属表面。此外, 复合加工能够降低对单一制备工艺的依赖性, 扩大加工范围, 降低生产成本。激光复合加工制备超疏水金属表面在实际应用中具有巨大的潜力。

关键词: 激光加工; 复合加工; 金属材料; 超疏水表面

中图分类号: TN249; O647.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0246-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.024

Research Progress on Preparation of Super-hydrophobic Metal Surface by Laser Composite Processing

LAN Ling^{1,2}, DI Yue-lan², WANG Hai-dou², KANG Jia-jie¹, QIU Jun-hong²

(1.College of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2.National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Army Armored Forces, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: With the continuous development of Chinese industrialization, metal materials have been widely used in various fields of production and life. The preparation of the biomimetic super-hydrophobic metal surface can not only extend the service life of metal materials in various environments, but also give the material surface self-cleaning, drag reduction, oil-water separation and other new properties. At present, researchers have been able to use a variety of processes to prepare super-hydrophobic

收稿日期: 2020-11-26; 修订日期: 2021-05-03

Received: 2020-11-26; Revised: 2021-05-03

基金项目: 国防科技领域基金项目 (2020-JCJQ-JJ-378)

Fund: National Defense Science and Technology Fund Project (2020-JCJQ-JJ-378)

作者简介: 兰铃 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程与再制造工程。

Biography: LAN Lin (1996—), 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, 主要研究方向为表面工程与再制造工程。

Corresponding author: DI Yue-lan (1986—), Female, Doctor, Assistant researcher, Research focus: surface engineering and remanufacturing engineering.

引文格式: 兰铃, 底月兰, 王海斗, 等. 激光复合加工制备超疏水金属表面的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 246-256.

LAN Ling, DI Yue-lan, WANG Hai-dou, et al. Research progress on preparation of super-hydrophobic metal surface by laser composite processing [J]. Surface technology, 2021, 50(12): 246-256.

surfaces on metal substrates, and the preparation of metal-based super-hydrophobic surfaces has become a hot spot in bionics research. This article firstly introduces the development of the wetting theory, leads to various methods of preparing super-hydrophobic metal surfaces, and further summarizes the advantages, characteristics and surface microstructures of laser processing to prepare super-hydrophobic metal surfaces. On this basis, this research focuses on the laser composite processing technology that combines laser processing technology with chemical etching technology, deposition technology, ion implantation technology, coating technology and oxidation technology in recent years, and the use of laser composite processing technology to prepare the structure and characteristics of the super-hydrophobic metal surface. Laser composite processing can not only form a richer micro/nano composite structure on the metal surface, but also make the metal surface obtain super-hydrophobic properties faster, thereby preparing a stable and durable super-hydrophobic metal surface. In addition, composite processing can reduce the dependence on a single preparation process, expand the processing range and reduce the production cost. The preparation of super-hydrophobic metal surfaces by laser composite processing has huge application potential in practice.

KEY WORDS: laser processing; compound processing; metallic material; super-hydrophobic surface

自然是一个神奇的世界,有着令人着迷的特性和功能,向自然学习是发展新兴技术和制备先进材料的重要源泉^[1]。荷叶表面的超疏水自清洁现象引起了研究人员的广泛关注,在 1997 年,科学家窥见了“荷叶效应”的真谛,即荷叶表面的超疏水状态是由表面的微结构和低表面能物质共同作用的结果^[2]。继而,研究人员将固-液表面接触角大于 150°、滚动角小于 10°的表面定义为超疏水表面^[3]。金属材料具有机械强度高、化学稳定性好、热性能优异等综合性能,在工程领域中得到广泛的应用。制备超疏水金属表面不仅能够提升材料表面的耐腐蚀、减阻等性能,延长金属材料的使用寿命,还能够赋予材料表面抑菌、疏血等新的理化性能,拓展金属材料在各个领域的应用^[4]。

随着科学技术的不断发展,人们已经能够通过电沉积、化学刻蚀等多种单一技术制备超疏水金属表面。单一的制备方法虽然能够极大地减少制备工艺,但是通常存在加工过程复杂、成本高、环境污染大、加工效率低等缺点^[5-6]。激光加工是一种绿色、高效、可控的加工方法,为了能够满足市场和环境的双重需求,将激光加工技术与其他技术相结合,复合制备超疏水金属表面成为研究人员日益关注的热点。激光复合加工是通过激光烧蚀技术使金属表面获得稳定微结构的同时,结合其他技术对该表面进行进一步改性处理,最终制备出结构更加稳定、性能更加优异的超疏水表面。本文重点介绍了将激光烧蚀工艺与化学刻蚀工艺、沉积工艺、离子注入工艺、涂层工艺和氧化工艺相结合,复合制备的超疏水金属表面的结构和特点,并指出了复合加工的独特优势和未来发展的方向。

1 润湿理论

1.1 润湿理论的发展

接触角作为衡量表面润湿性能的一个重要的参

数,表示固、液、气三相交界处,自固-液界面经过液体内部到气-液界面之间的夹角^[7]。此外,为了衡量液滴在固体表面的滚动性能,研究人员引入另一个参数——滚动角。滚动角表示液滴在倾斜表面刚好发生滚动时,倾斜表面与水平面所形成的临界夹角。超疏水表面要求液滴的静态接触角>150°、滚动角<10°。通过对超疏水表面润湿机制的不断分析,科学家先后提出了杨氏理论、Wenzel 理论、Cassie-Baxter 理论和 Cassie 浸渍润湿理论,各理论模型如图 1 所示。

1805 年,Young^[8]指出,在绝对光滑平整的固体表面,液体在固体表面的静态接触角与固(s)-液(l)-气(g)三相之间的表面张力有关,并推导出了相关的公式方程:

$$\cos \theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LA} \quad (1)$$

由公式(1)可知,静态接触角 θ 与固-气表面张力 γ_{SA} 成正比,与固-液表面张力 γ_{SL} 以及气-液表面张力 γ_{LA} 成反比。研究人员指出, $\theta > 90^\circ$ 时,为疏水表面; $\theta < 90^\circ$ 时,为亲水表面^[9]。

而在实际情况下,固体表面并非是绝对光滑平整的,因此需要对杨氏方程进行修正。1936 年,Wenzel^[10]指出,固体表面的粗糙度与该表面的润湿性能有着直接的关系,并在杨氏方程的基础上引入了粗糙因子 r ,将其改写为:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2)$$

由公式(2)可知,液体的实际接触角 θ_w 与粗糙因子 r 和本征接触角 θ 成正比。粗糙因子 r 为实际表面积与固-液接触表面积的比值。

根据上述公式得出,固体的实际表面积大于固-液接触表面积,故 $r > 1$ 。因此,亲水材料表现为 $\theta_w < \theta < 90^\circ$,疏水材料表现为 $\theta_w > \theta > 90^\circ$ 。与此同时, r 的引入会使材料表面呈现出“亲者更亲,疏者更疏”的情况。

Cassie 和 Baxter 在 Wenzel 理论的基础上,进一

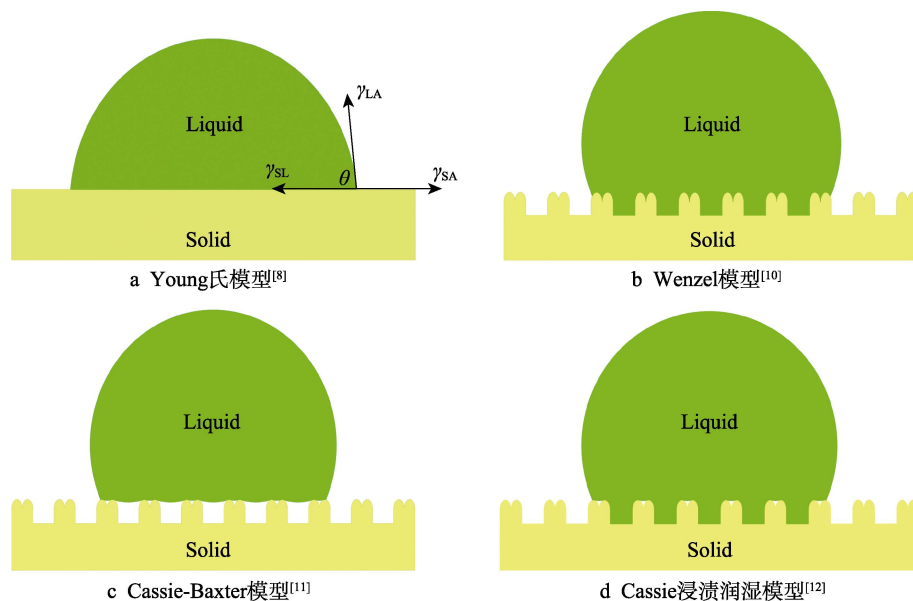


图 1 4 种润湿模型

Fig.1 4 types of wetting models: a) Young model^[8]; b) Wenzel model^[10]; c) Cassie-Baxter model^[11]; d) Cassie impregnating wetting model^[12]

步讨论了孔隙率和非均匀性的影响，并引入了固-液-气复合界面。在 1944 年，Cassie 和 Baxter 提出，液滴与粗糙表面接触时，接触表面以固-液-气三相复合的形式存在，即 Cassie-Baxter 理论^[11]，其方程为：

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

由公式(3)可知，实际接触角 θ_{CB} 同固-液接触面积与总面积的比值 f_1 、气-液接触面积与总面积的比值 f_2 、固-液本征接触角 θ_1 以及气-液本征接触角 θ_2 相关。

Genne 等^[12]提出了一种介于 Wenzel 理论和 Cassie-Baxter 理论的新润湿理论，即 Cassie 浸渍润湿理论。Cassie 浸渍润湿状态是指，在液体接触固体表面时，固体表面的裂隙被液体润湿，而固体表面的凸起却没有被液体润湿的一种状态。在这种状态下的液体呈现出不同于“荷叶效应”的“大接触角、高粘附”特性，研究人员将其命名为“花瓣效应”^[13]。

从杨氏理论的提出，到 Cassie-Baxter 理论的建立，再到 Cassie 浸渍润湿理论的补充，研究人员对润湿理论不断进行丰富。在 Wenzel 理论中，由于液体与固体的完全接触，使得制备的超疏水表面展现出长期的稳定性和强有力的粘附性，能够很好地提高材料表面的集水性能，但是这也限制了其疏水和自清洁性能的提升。在 Cassie-Baxter 理论中，由于空气层的引入，增大了液滴在材料表面的滚动特性。当超疏水表面处于 Cassie-Baxter 理论模型时，材料表面的自清洁、减阻等性能得以显著提高，但是其稳定性将会明显降低，极容易转变为 Cassie 浸渍润湿状态甚至 Wenzel 状态。Cassie 浸渍润湿状态介于 Wenzel 状态和 Cassie-Baxter 状态之间，不仅具有极大的接触角，而且能够实现较强的粘附性能。在 Wenzel 状态、Cassie-Baxter 状态和 Cassie 浸渍润湿状态中，Wenzel

状态最稳定但其疏水性相对较弱，Cassie-Baxter 状态的疏水性最强但其稳定性相对较差。因此，通过对润湿理论的深入研究，我们能够依据不同的润湿理论制备出具有特定粘附性能或稳定性能的超疏水表面。

1.2 超疏水表面的特征

研究人员发现，低表面能和微/纳米粗糙表面结构是金属表面达到超疏水状态的两个必要因素^[14-15]。

对于金属材料而言，其表面大多因暴露在空气中而形成了一层极性的金属氧化层。根据相容性原理，水分子很容易在金属表面铺展开来，因此绝大多数金属材料均表现出亲水性质。这使得在制备超疏水金属表面时，低表面能处理变得必不可少。大量的实验研究表明，在制备超疏水金属表面的过程中，能够通过多种方法降低金属材料的表面能，其中最常见的是利用化学试剂对材料表面进行修饰处理，常用的化学试剂有氟硅烷、硬脂酸等^[16-17]。此外，还有一些研究人员采用自然修饰^[18]的方法降低表面能，Long 等^[19]认为，将金属样品放在空气中一段时间，金属氧化物会自然吸附空气中的有机物，继而使材料表面由亲水状态转变为疏水状态甚至超疏水状态。然而，自然修饰通常需要较长的时间周期，不利于生产制造。Ma 等^[20]采用回火热处理的方法，缩短了金属氧化物吸附有机物的时间，缩短了超疏水金属表面的加工时长。

而对于所有固体材料而言，其光滑表面的水滴静态接触角不会大于 120° ^[21]。根据 Cassie 和 Baxter 理论，想要制备出接触角大于 150° 的超疏水表面，就必须增加固体表面的粗糙度。因此，必须在金属材料表面构筑微/纳米粗糙表面结构。通过构筑微/纳粗糙表面结构可以将空气捕捉在固体表面，使表面形成固-

液-气三相的复合表面，增大液体在固体表面的接触角，继而获得超疏水性能。

金属材料作为一种典型的亲水材料，想要获得超疏水性能，不仅需要对表面进行化学改性以降低其表面能，还需要在表面制备出微/纳米结构以增加粗糙度。由于在化学改性过程中很难直接改变材料的微观结构，且化学试剂的使用存在较大的不稳定性以及环境污染等问题，因此人们普遍将微/纳米复合结构的制备作为研究的重点。

2 激光加工

超疏水金属表面因其在自清洁^[22]、防冰附^[23]、流体减阻^[24]、抗菌^[25-26]、减反射^[27]和耐腐蚀^[28]等方面的应用潜力，已成为当前仿生学中的一项研究热点。

制备超疏水金属表面的加工方法主要有：电沉积^[29]、化学气相沉积^[30]、水热法^[31]、溶胶-凝胶法^[32]、喷涂^[33]和电刷镀^[34]、阳极氧化^[35]、喷砂^[36]、机械加工^[37]、化学蚀刻^[38]和激光加工^[39]等。相较于其他加工方法，激光加工是一种高精度、非接触的加工方法，在制备超疏水表面的过程中，具有清洁无污染、加工范围广泛、操作简单、成本低、避免使用危险物质以及制备过程可控等优点。因此，激光加工已成为绿色、快捷、简便制备超疏水表面的一种重要方法^[40]。

2.1 激光加工的特点

在激光制备超疏水金属表面过程中，根据激光器脉冲响应时间的不同，可以分为纳秒激光加工、皮秒激光加工以及飞秒激光加工。各种激光器的加工特点见表 1。

表 1 不同激光器的加工特点
Tab.1 Processing characteristics of different lasers

Processing type	Pulse time	Processing characteristics	Craft characteristics
Nanosecond laser processing	Short pulse	Reliable processing, high processing efficiency, fast processing speed, simple processing process, large energy spread, and obvious processing heat effect	Stable can be efficiently prepared pits, trenches, and other micron-scale grid array structure; low processing costs, simple equipment maintenance, and suitable for large-scale preparation of super-hydrophobic metal surfaces
Picosecond laser processing	Ultrashort pulse	High instantaneous power, small heat-affected area, the proliferation of small energy, good controllability, and high machining accuracy	Compared with nanosecond laser processing, picosecond lasers can not only process micron array structures, but also striped sub-micron structures, which are often used in batch processing
Femtosecond laser processing		Almost no energy spread, extremely high processing accuracy, low repetition frequency, low processing efficiency and reliability	Not suited for large area processing array structure microns, and can prepare complex and controllable nanostructures on metal surfaces; not suitable for thermal processing such as cutting and welding; suitable for precision machining

2.2 激光加工的结构

激光加工主要是通过改变材料表面的微观结构来实现超疏水。目前，人们已经通过激光烧蚀技术在

金属材料上构筑许多不同形貌的微/纳米仿生表面结构，主要有微凹坑结构^[44]、微沟槽结构^[45]、微网格结构^[46]以及刺柏状微结构^[47]等（图 2）。随着科学技

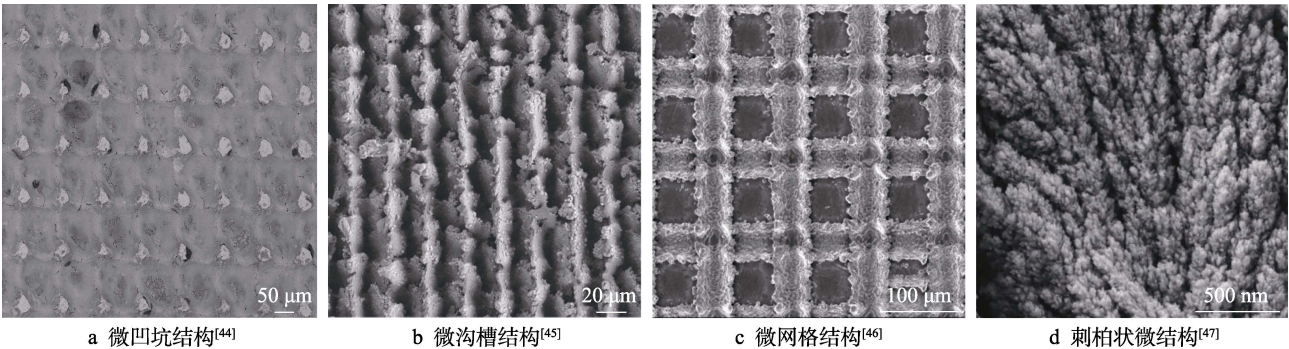


图 2 激光织构的微结构图案

Fig.2 Laser-textured microstructure pattern: a) micro-pit structure^[44], b) micro-grid structure^[45]; c) micro-groove structure^[46]; d) juniper-like microstructure^[47]

术的发展以及激光器的普及,研究人员已经可以根据自身需求,运用不同的激光加工方法制备超疏水表面。为了降低生产成本,甚至可以混合使用多种激光器制备超疏水金属表面^[48]。激光加工正引领超疏水金属表面的制备朝向高效、绿色、可控的方向不断发展。

在激光烧蚀制备超疏水金属表面的过程中,虽然能够获得稳定持久的微结构,但是由于金属表面往往都是亲水性表面,通常需要降低材料的表面能才能实现超疏水性能。化学修饰剂的使用不仅污染环境,而且化学分子层与基体之间的结合强度低,极大地降低了超疏水金属表面的使用寿命和性能,从而抑制了其在实际生产中的应用。因此,将激光烧蚀技术与其他技术相结合,复合制备出高效稳定的超疏水金属表面已成为新的研究方向。

3 激光复合加工制备超疏水金属表面的方法

激光加工能够在金属基体表面制备稳定的微米结构,对于表面的纳米结构而言,通常是被动诱导形成的。单一的激光加工难以制备出细微且致密的纳米结构。此外,激光加工通过构筑微结构对金属材料表面进行物理改性的同时,高能激光束会使大部分金属发生氧化反应,使新制备金属表面的表面能增加,从而呈现出亲水甚至超亲水状态。通过延长金属表面老化时间,可以使其由超亲水状态转变为超疏水状态^[49],但是这不利于超疏水金属表面的生产制造。激光复合加工可以对金属表面进行物理和化学的联合改性,不仅能够在短时间内制备出高效稳定的超疏水表面,还能够赋予金属材料表面新的理化性能。常见的复合加工工艺有:激光-化学刻蚀、激光-沉积、激光-离子注入、激光-涂层工艺以及激光-氧化工艺。以下将分别对各种复合加工工艺进行论述。

3.1 激光-化学刻蚀复合加工

细微的纳米结构是化学刻蚀工艺制备超疏水金属表面的一大显著优势^[50]。通过激光-化学刻蚀复合加工能够制备出更加复杂且致密的微纳米复合结构,从而提高材料表面的超疏水性能。与此同时,复合加工能够减少在化学刻蚀过程中化学试剂的使用剂量以及刻蚀时间,对生态环境也起到了一定的保护作用。

Dong 等^[51]将纳秒脉冲激光烧蚀技术和化学刻蚀技术相结合,在铜表面制备了约 10 μm 的规则可调节微结构和小于 100 nm 的纳米结构,经十二烷基硫酸修饰后,获得超疏水表面,液滴接触角达到 153° (图 3)。徐雷秋等^[52]采用盐酸-激光复合刻蚀工艺,在 AZ91 镁合金表面制备出深度约为 80~100 μm 的点状凹坑和有序密集排列的凸起复合结构,并伴随生成许多亚微米颗粒;经过十八烷酸(SA)修饰后,合

金表面结构更加致密粗化,并产生了一层纳米尺度的绒毛结构。经复合刻蚀和 SA 修饰后,试样表面形成了微米-亚微米-纳米的多级复合粗糙结构并呈现超疏水状态,接触角达 157°。实验结果表明,复合加工表面表现出良好的抗水滴粘附性能和抗腐蚀性能。Liu 等^[53]首先利用激光烧蚀技术在铝合金表面制备出中心间距约为 60 μm 、深度为 10~15 μm 的凹坑阵列结构,再利用 $\text{HNO}_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液对样品表面进行化学刻蚀,并成功制备出纳米网状结构。复合加工表面经过 DTS 化学改性后,实现了高粘附超疏水性能,液滴接触角达到 $(158.8\pm 2)^\circ$ 。

综上所述,激光-化学刻蚀复合加工能够在金属材料表面制备微米-亚微米-纳米的多级复合结构,相对于单一制备方法,激光-化学刻蚀复合加工制备材料的表面结构更加复杂,具有更好的润湿性能。然而,激光-化学刻蚀复合加工虽然能够丰富金属材料表面的微观形貌,但仍需进行化学修饰才能达到超疏水状态,在增加工艺步骤的同时,还增加了制造成本。因此,将化学刻蚀与化学修饰相结合,同时制备超疏水表面是研究人员下一步应该关注的焦点。

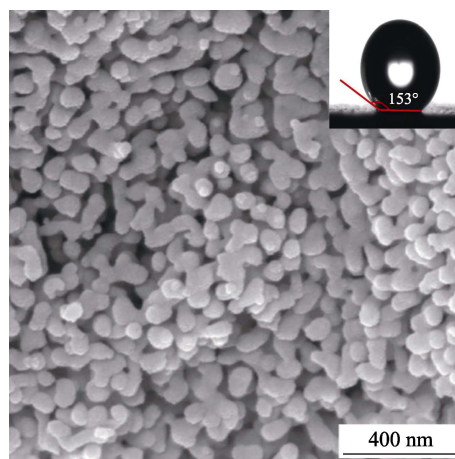


图3 化学刻蚀后的纳米结构和液滴接触角^[51]

Fig.3 Nanostructure and droplet contact angle after chemical etching^[51]

3.2 激光-沉积复合加工

沉积工艺是制备超疏水金属表面的主要工艺方法之一,主要可以分为电沉积、化学沉积、气相沉积等。将激光烧蚀技术与沉积技术相结合,不仅能够丰富金属表面的微观结构,还能够利用沉积物质对表面进行改性处理,从而获得更加高效稳定的超疏水表面。

电沉积因其制备过程简单、沉积过程可控而被广泛运用于激光复合加工制备超疏水金属表面中。顾秦铭等^[54]首先通过皮秒激光烧蚀技术在铜表面制备出约 20 μm 的微圆锥阵列结构,并诱导形成约 2 μm 的波纹结构;其次通过电沉积技术在波纹表面沉积了一

层纳米镍棱锥结构层。复合加工表面在空气中放置 30 d 后, 达到超疏水状态, 在常温 (25 °C) 和低温 (5 °C) 下的接触角分别为 161° 和 151°, 滚动角分别为 1° 和 5°, 展现出良好的温度适应性。Min 等^[55]将纳秒激光烧蚀与电沉积相结合, 在不锈钢表面烧蚀出间距为 280 μm 的微柱阵列结构, 通过控制电流密度梯度, 按比例电沉积铜, 成功地在微柱表面制备出更致密的纳米铜团簇结构 (图 4)。在无化学修饰的情况下, 复合加工表面可以实现超疏水, 水滴静态接触角达到 153°。Wang 等^[56]通过激光烧蚀技术构筑微结构以提高沉积层与不锈钢基体之间的结合强度, 再通过电沉积技术依次沉积镍结构层和疏水功能层, 并获得大量的纳米团簇结构。复合加工表面在空气中放置一周后, 达到超疏水状态, 液滴静态接触角为 152.3°, 展现出良好的化学稳定性和耐蚀性。Zhang 等^[57]利用皮秒激光在铜表面制备出周期为 20 μm、平均高度为 26.6 μm 的微圆锥阵列结构, 并诱导形成周期约为 3 μm 的波纹结构; 其次, 通过电沉积技术在波纹结构表面沉积出平均高度为 800 nm、宽度为 400 nm 的镍棱锥结构。复合加工表面在空气中自然修饰 14 d 后, 达到超疏水状态, 液滴接触角为 (160±1)°, 滚动角为 (1.1±0.4)°, 并表现出优异的长期耐久性。

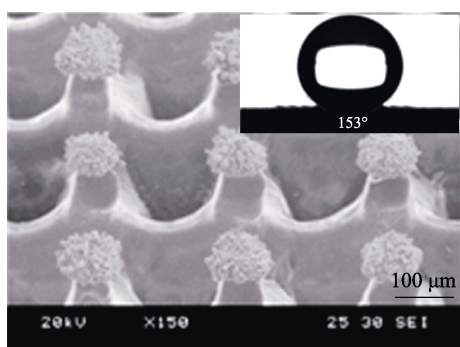


图 4 激光-电沉积铜表面的 SEM 形貌和水滴静态接触角^[55]
Fig.4 Laser-electrodeposited copper surface SEM image and water droplet static contact image^[55]

近年来, 研究人员除了将激光烧蚀技术与电沉积技术相结合以外, 还将其与气相沉积技术结合。Li 等^[58]通过纳秒激光烧蚀技术在不锈钢基体上制备多孔表面, 并通过磁过滤阴极真空电弧沉积 (FCVAD) 技术在多孔表面沉积厚度约为 2.4 μm 的 ta-C 薄膜, 得到了接触角为 (151.4±1.4)°、滚动角为 (14.1±2.2)° 的超疏水表面 (图 5), 并展现出优异的抗血清粘附能力。

与电沉积、气相沉积相比, 化学沉积由于其反应过程不可控、加工成本高等问题, 而不适用于激光复合加工。将激光烧蚀技术与沉积技术相结合, 不仅能够进一步丰富金属表面的微结构, 还能够提升沉积层与金属表面的结合强度, 从而获得更加坚固的超疏水表面。与此同时, 通过改变沉积层的物质成分, 还能够使超疏水金属表面获得抗菌、疏血等特殊的理化性

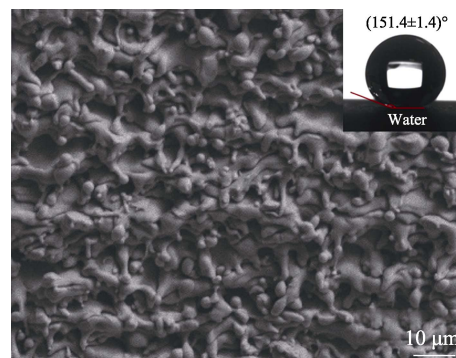


图 5 激光-气相沉积不锈钢表面的 SEM 图像和水滴接触角^[58]

Fig.5 Laser-vapor deposited SEM image of stainless steel surface and water drop contact angle^[58]

能, 继而拓展超疏水金属表面的使用范围。因此, 激光-沉积复合加工制备超疏水金属表面在工业、医疗等领域具有广泛的应用前景。

3.3 激光-离子注入复合加工

离子注入技术被认为是一种在不破坏表面原有性能的情况下对表面进行改性处理的加工方法。将激光加工与离子注入技术相结合, 能够进一步增加材料表面的粗糙度, 提升表面超疏水性能。更重要的是, 离子注入可以通过物理改性而使金属材料表面直接达到超疏水状态, 避免了因在使用化学试剂对表面进行修饰处理的过程中存在的环境污染以及安全风险等问题。

Wang 等^[59]采用纳秒激光烧蚀和碳离子注入相结合的方法, 在镍钛合金表面制备了荷叶状分级超疏水表面结构。通过激光烧蚀合金表面, 形成了约 75 μm 的微栅格结构 (图 6a), 并附着大量微米级颗粒 (图 6b)。碳离子注入后, 在微米级颗粒表面生长出 100~300 nm 的纳米级隆起结构 (图 6d)。复合加工表面在空气中放置 16 h 后, 达到接触角为 (156.2±2.3)°、滚动角小于 10° 的超疏水状态。力学和热力学性能研究表明, 复合加工能够提高材料表面显微组织的力学性能并且达到与化学修饰相当的热稳定性。Li 等^[60]将纳秒激光烧蚀和金属蒸汽真空电弧 (MEVVA) 离子注入碳相结合, 对铜表面进行联合改性。通过纳秒激光烧蚀铜表面, 形成了约 50 μm 的微栅格结构, 并在微栅格结构表面覆盖有大量的微米和纳米颗粒 (图 7)。碳离子注入后, 复合加工表面在没有进行任何化学修饰的前提下实现了超疏水性能, 液滴静态接触角达到 (152.1±1)°、滚动角达到 (6.7±1)°。实验结果表明, 复合加工表面能够延缓液滴的冷冻过程, 进而延长霜层的生长时间, 展现出良好的防霜适用性。

激光-离子注入复合加工与纯激光加工相比, 能够在不改变金属材料传热性能的情况下丰富表面微观形貌, 提升表面的力学性能, 使制备的超疏水金属表面具有更好的稳定性和耐久性。此外, 激光-离子

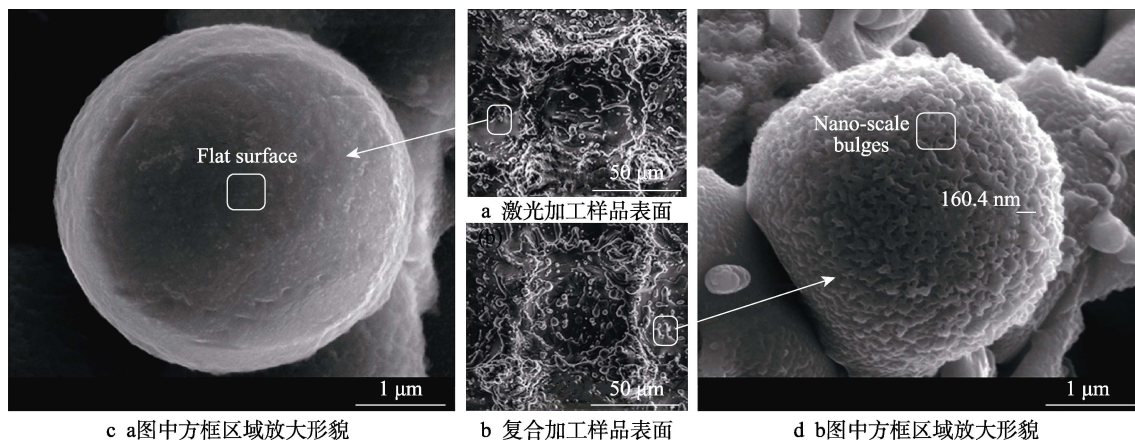


图6 激光加工和复合加工表面 SEM 形貌

图6 SEM images of laser processed samples and composite processed samples^[59]: a) surface of laser processed sample; b) surface of composite processed sample; c) enlarged shape of the box area in the fig.a; d) enlarged shape of the box area in the fig.b

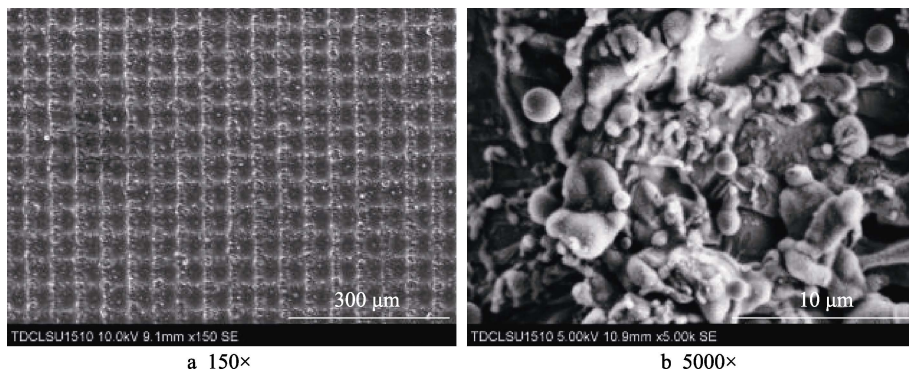


图7 复合表面的 SEM 形貌^[60]
Fig.7 SEM image of composite surface^[60]

注入复合加工能够使金属表面直接达到超疏水状态,避免了因化学试剂修饰而带来的环境污染问题,保证其制备过程的绿色健康,在医疗器械等领域具有重要的应用价值。

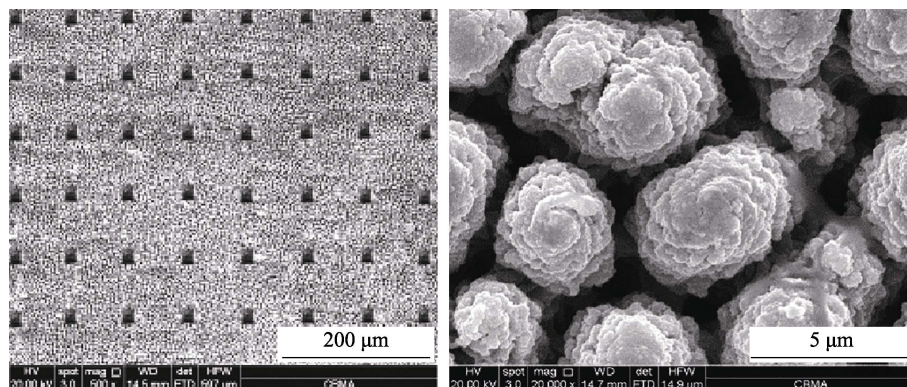
3.4 激光-涂层复合加工

激光-涂层复合加工是利用激光刻蚀技术在金属材料表面制备微/纳米复合结构,再结合涂层工艺降低其表面自由能,继而使材料表面获得超疏水性能。

将激光刻蚀与具有低表面能的硅烷化涂层相结合是复合制备超疏水金属表面的常用方法^[61]。He 等^[62]利用纳秒激光技术分两步烧蚀钛合金表面,制备了具有单尺度的微米级粗糙表面,随后在该表面进行硅烷化修饰,得到了接触角为 $155^{\circ}\sim 162^{\circ}$ 的超疏水表面。Xia 等^[63]通过纳秒激光烧蚀和硅烷化处理相结合,制备了具有柱状微结构的超疏水铝合金表面,接触角高达 $(158.2\pm 2.0)^{\circ}$ 、滚动角低至 $(3\pm 1)^{\circ}$ 。

除了直接使用硅烷化修饰的低表面能涂层外,研究人员还将激光刻蚀与其他涂层工艺相结合。Pradheebha 等^[64]首先通过纳秒激光烧蚀在不锈钢表面构筑网格状微/纳结构,然后再运用浸渍镀膜技术将溶胶-凝胶低表面能纳米涂料涂敷到激光毛化基板

上,继而制备出超疏水表面。复合加工表面在抗菌活性测试中的抑菌率高达 $(89\pm 2)\%$,在生物医学应用中具有较大的潜力。Zheng 等^[65]将飞秒激光烧蚀和喷涂涂层相结合,制备了超疏水钛合金表面。首先利用飞秒激光烧蚀在基体上制备出平均柱宽为 $10\ \mu\text{m}$ 、柱间距为 $30\ \mu\text{m}$ 、柱高为 $45\ \mu\text{m}$ 的微方柱状阵列结构,其次通过喷射沉积技术喷涂具有纳米结构和低表面能的双层涂层,得到接触角为 165° 、滚动角为 1.2° 的荷叶状超疏水表面(图8)。实验结果表明,复合加工表面具有显著的机械耐久性、化学稳定性和低的冰粘附性能。Hu 等^[66]首先通过纳秒脉冲激光烧蚀技术,在钛合金表面制备出微/纳米层次化结构,然后在表面喷涂 OPZ-ZnO 复合涂层,获得了接触角约为 164.1° 、滚动角约为 1.5° 的超疏水复合表面。该复合表面具有良好的耐蚀性、抗菌性能和血液相容性,在临床应用方面具有很大的潜力。李晶等^[67]首先通过电刷镀技术在铝合金表面制备出菜花状凸包簇状结构,再通过激光扫描烧蚀制备出相邻间距约为 $100\ \mu\text{m}$ 、宽度约为 $50\ \mu\text{m}$ 的微沟槽结构。复合加工表面在没有进行化学修饰的情况下达到超疏水状态,其静态接触角达到 155.1° 、滚动角小于 5.6° 。在激光刻蚀和电刷镀的共同作用下,表面的物相成分得以改变,晶粒得以细化,

图 8 复合加工表面的低倍和高倍率 SEM 形貌^[65]Fig.8 Low-magnification and high-magnification SEM images of the composite processing surface^[65]

晶界生长更加完整,从而提高了超疏水铝合金表面的抗腐蚀性能。

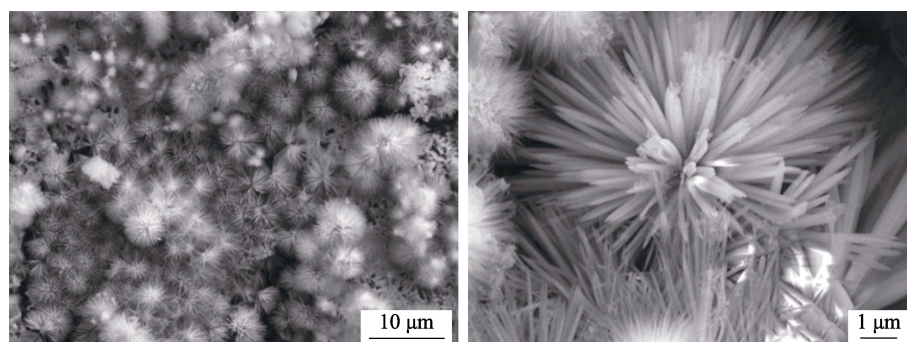
在激光加工技术与涂层工艺相结合制备超疏水金属表面的过程中,通过激光加工技术丰富金属材料表面的微观结构,有利于提高基体与涂层之间的结合强度,使得制备的超疏水表面能够保持长效的稳定性。此外,表面涂层能够赋予基体材料特殊的理化性能,从而扩大超疏水金属表面的应用范围。但是,单纯的硅烷化修饰涂层与金属基体的结合性能较差,极易受到破坏而丧失超疏水性能。其他涂层工艺的引入又会在一定程度上降低材料表面的整体粗糙度,从而直接影响材料表面的疏水性能。因此,在复合加工过程中,应当精确控制涂层的制备参数,使金属材料与低表面能涂层保持良好结合性能的同时,还具有能够达到超疏水性能的表面粗糙度。

3.5 激光-氧化复合加工

激光-氧化复合加工是通过激光刻蚀技术在金属表面制备稳定微结构,再利用溶液氧化或加热氧化的方法生成具有疏水性能或是能够加速环境中疏水物质吸附的金属氧化物,最终使金属材料表面快速达到

超疏水状态。

Li 等^[68]将纳秒激光烧蚀技术与溶液氧化技术相结合,一步法制备出接触角为 158.5° 、滚动角为 4.3° 的超疏水锌基表面。在能量密度为 1 J/cm^2 的激光烧蚀和过氧化氢水溶液的相互作用下,加工 20 s,锌片表面不仅出现了簇状的纳米针形微结构(图 9),还生成了具有疏水性能的 ZnO 和 Zn(OH)_2 物质。实验结果表明,在簇状微结构、 ZnO 、 Zn(OH)_2 的共同作用下,锌片表面达到超疏水状态。Ngo 等^[69]首先利用纳秒激光在铜表面刻蚀出 $195.1 \mu\text{m}$ 的微栅格图案,随后将加工表面在 150°C 条件下处理 120 min,生成具有疏水性能的 Cu_2O ,从而使得铜表面由亲水状态转变为超疏水状态。此外,随着热处理时间的延长,水滴在铜表面的滚动角逐渐减小,超疏水表面由“花瓣效应”状态转变为“莲花效应”状态。Feng 等^[70]将皮秒激光烧蚀和热氧化处理相结合,首先在铜表面刻蚀出约 $50 \mu\text{m}$ 的周期性山丘状微结构,其次在 480°C 的大气环境中氧化 2 h,生成能够加速疏水挥发性有机物吸附的纳米 CuO ,最终获得了具有稳定性和重复使用性能的超疏水铜表面,其表面静态接触角约为 160° 。

图 9 激光-氧化复合加工锌表面 SEM 形貌^[68]Fig.9 SEM images of zinc surface processed by laser-oxidation composite^[68]

激光-氧化复合加工制备超疏水金属表面能够显著缩短金属表面润湿状态的转化时间,极大地降低了生产成本,并且加工过程基本实现了对环境的零污染,

有效地保护了生态环境。此外,激光-氧化复合加工制备的超疏水金属表面还能够实现自愈性和重复使用性,从而延长超疏水金属表面的使用寿命。但是,

并不是所有的金属氧化物都具有疏水性能或是具有加速环境中疏水物质吸附的能力,因此这种复合加工方法受基体材料自身性质的限制,只能适用于锌、铜等一些特殊的金属材料。

4 结论及展望

超疏水金属表面在航天军事、船舶制造以及工程建设领域都有着广泛的应用前景。随着超疏水金属表面研究的不断深入,研究人员已经能够通过多种加工工艺在金属基体上制备超疏水表面。本文主要介绍了超疏水金属表面的激光复合加工工艺,并对各种复合加工的结构和特点进行了分类论述,总结如下:

1) 激光加工超疏水金属表面属于无接触式绿色加工,具有操作可控、耗材少和加工精度高等特点。激光加工能够在金属表面制备出持久、可控的微米级结构,但是却难以加工细微的纳米级结构,从而降低了超疏水表面的稳定性和耐久性。此外,激光烧蚀后的金属表面很难迅速达到超疏水状态,因此需要将激光加工技术与其他技术相结合,复合制备超疏水金属表面。

2) 激光复合加工以激光加工工艺为基础,结合化学刻蚀、沉积、离子注入、涂层工艺以及氧化工艺,在金属表面制备出稳定且致密的微/纳米复合结构的同时,对其进行表面改性处理,从而使金属表面获得超疏水性能。相对于单一加工工艺而言,复合加工不仅提升了超疏水金属表面的稳定性和耐久性,延长表面的使用寿命,还能够赋予金属表面特殊的理化性能,继而拓展超疏水金属表面的应用范围。值得注意的是,复合加工大多不需要使用化学修饰剂对金属表面进行低表面能处理,极大地减少了环境污染问题。此外,复合加工还能够降低对单一制备工艺的依赖性,并降低生产成本。

3) 虽然能够通过激光复合加工工艺制备出稳定且性能优异的超疏水金属表面,但是复合加工在材料适用性以及制备的可靠性方面还有待进一步提升。面对资源节约型和环境友好型社会,激光复合加工制备超疏水金属表面必然会成为未来研究的主要方向。

参考文献:

- [1] RAUT H K, RANGANATH A S, BAJI A, et al. Bio-inspired hierarchical topography for texture driven fog harvesting [J]. *Applied surface science*, 2019, 465: 362-368.
- [2] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [3] YAN Y Y, GAO N, BARTHOLOTT 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.
- [4] ZHU Huan, GUO Zhi-guang, LIU Wei-min. Adhesion behaviors on superhydrophobic surfaces[J]. *Chemical communications*, 2014, 50(30): 3900.
- [5] SALEH T A, BAIG N. Efficient chemical etching procedure for the generation of superhydrophobic surfaces for separation of oil from water[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 133: 27-32.
- [6] LIRAVI M, PAKZAD H, MOOSAVI A, et al. A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction[J]. *Progress in organic coatings*, 2020, 140: 105537.
- [7] GU Yun-qing, ZHANG Wen-qi, MOU Jie-gang, et al. Research progress of biomimetic superhydrophobic surface characteristics, fabrication, and application[J]. *Advances in mechanical engineering*, 2017, 9(12): 1-13.
- [8] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [9] LAW K Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5(4): 686-688.
- [10] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & engineering chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [11] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546.
- [12] GENNES P, BROCHARD-WYART F, QUÉRÉ D, et al. Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves[J]. *Choice reviews online*, 2004, 41(9): 41-49.
- [13] FENG Lin, ZHANG Ya-nan, XI Jin-ming, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [14] LI Jian, WEI Yuan, HUANG Zheng-yong, et al. Electrohydrodynamic behavior of water droplets on a horizontal super hydrophobic surface and its self-cleaning application[J]. *Applied surface science*, 2017, 403: 133-140.
- [15] ZHANG Xi, SHI Feng, NIU Jia, et al. Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application [J]. *Journal of materials chemistry*, 2008, 18(6): 621-633.
- [16] MA Ning, CHEN Yang, ZHAO Shu-guo, et al. Preparation of super-hydrophobic surface on Al-Mg alloy substrate by electrochemical etching[J]. *Surface engineering*, 2019, 35(5): 394-402.
- [17] ZENG Yan-wei, QIN Zhen-lan, HUA Qian-hui, et al. Sheet-like superhydrophobic surfaces fabricated on copper as a barrier to corrosion in a simulated marine system[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 362: 62-71.
- [18] ZHENG Bo-yuan, KANG Jia-jie, DI Yue-lan, et al. Study of the wettability of laser-built 3Cr13 stainless steel[J]. *Surface engineering*, 2020: 1-12.
- [19] LONG Jiang-you, ZHONG Min-lin, FAN Pei-xun, et al. Wettability conversion of ultrafast laser structured copper surface[J]. *Journal of laser applications*, 2015, 27(S2): S29107.
- [20] MA Lin-xu, WANG Li-na, LI Cheng-ying, et al. Hybrid nanosecond laser processing and heat treatment for rapid

- preparation of super-hydrophobic copper surface[J]. *Metals*, 2019, 9(6): 668.
- [21] 陈新华, 孟庆祥. 超疏水固体表面的形态特征[J]. 许昌学院学报, 2005, 24(5): 49-57.
CHEN Xin-hua, MENG Qing-xiang. On the morphologic character of the superhydrophobic solid surfaces[J]. *Journal of Xuchang University (social science edition)*, 2005, 24(5): 49-57.
- [22] WAN Yan-ling, XI Chuan-wen, YU Hua-dong. Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on stainless steel by nanosecond laser[J]. *Materials research express*, 2018, 5(11): 115002.
- [23] VOLPE A, GAUDIUSO C, DI VENERE L, et al. Direct femtosecond laser fabrication of superhydrophobic aluminum alloy surfaces with anti-icing properties[J]. *Coatings*, 2020, 10(6): 587.
- [24] TUO Yan-jing, ZHANG Hai-feng, RONG Wan-ting, et al. Drag reduction of anisotropic superhydrophobic surfaces prepared by laser etching[J]. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*, 2019, 35(34): 11016-11022.
- [25] PAN Qiao-fei, CAO Yu, XUE Wei, et al. Picosecond laser-textured stainless steel superhydrophobic surface with an antibacterial adhesion property[J]. *Langmuir*, 2019, 35(35): 11414-11421.
- [26] JALIL S A, AKRAM M, BHAT J A, et al. Creating superhydrophobic and antibacterial surfaces on gold by femtosecond laser pulses[J]. *Applied surface science*, 2020, 506: 144952.
- [27] LI Jia-ru, XU Jin-kai, LIAN Zhong-xu, et al. Fabrication of antireflection surfaces with superhydrophobic property for titanium alloy by nanosecond laser irradiation[J]. *Optics & laser technology*, 2020, 126: 106129.
- [28] EMELYANENKO K A, SANZHAROVSKY N A, CHULKOVA E V, et al. Superhydrophobic corrosion resistant coatings for copper via IR nanosecond laser processing[J]. *Materials research express*, 2018, 5(11): 115001.
- [29] DEY S, CHATTERJEE S, SINGH B P, et al. Development of superhydrophobic corrosion resistance coating on mild steel by electrophoretic deposition[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 341: 24-30.
- [30] SUN Wen, WANG Li-da, YANG Zheng-qing, et al. Fabrication of polydimethylsiloxane-derived superhydrophobic surface on aluminium via chemical vapour deposition technique for corrosion protection[J]. *Corrosion science*, 2017, 128: 176-185.
- [31] TUO Yan-jing, CHEN Wei-ping, ZHANG Hai-feng, et al. One-step hydrothermal method to fabricate drag reduction superhydrophobic surface on aluminum foil[J]. *Applied surface science*, 2018, 446: 230-235.
- [32] RAO A V, LATTHE S S, MAHADIK S A, et al. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(13): 5772-5776.
- [33] WANG Chun-ze, TANG Fei, LI Qi, et al. Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2017, 514: 236-242.
- [34] WANG Long-gang, XING Ying-jie, LIU Xin, et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces on stainless steel mesh substrates via electro-brush flow plating technology[J]. *Procedia CIRP*, 2018, 68: 232-236.
- [35] ZHANG Xiao, WAN Yi, REN Bing, et al. Preparation of superhydrophobic surface on titanium alloy via micro-milling, anodic oxidation and fluorination[J]. *Micromachines*, 2020, 11(3): 316.
- [36] SUN Ruo-yu, ZHAO Jing, LI Zhen, et al. Preparation of mechanically durable superhydrophobic aluminum surface by sandblasting and chemical modification[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 133: 77-84.
- [37] ZHU Ji-yuan, HU Xiao-fang. A new route for fabrication of the corrosion-resistant superhydrophobic surface by milling process[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2019, 16(1): 249-255.
- [38] ZHANG Ze-ting, CHEN Ying, GU Qiang, et al. Preparation and corrosion resistance of 304 super-hydrophobic stainless-steel surface[J]. *IOP conference series: Materials science and engineering*, 2019, 493: 012057.
- [39] LONG Jiang-you, PAN Lin, FAN Pei-xun, et al. Cassie-state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 1065-1072.
- [40] YANG Zhen, TIAN Yan-ling, ZHAO Yue-chao, et al. Study on the fabrication of super-hydrophobic surface on inconel alloy via nanosecond laser ablation[J]. *Materials*, 2019, 12(2): 278.
- [41] 杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 等. 纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(9): 091406.
YANG Qi-biao, LIU Shao-jun, WANG Yu-tao, et al. Superhydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser[J]. *Laser & optoelectronics progress*, 2017, 54(9): 091406.
- [42] MA Chen-bin, KANG Min, WANG Xing-sheng, et al. Fabrication of regular hierarchical structures with superhydrophobic and high adhesion performances on a 304 stainless steel surface via picosecond laser[J]. *Journal of bionic engineering*, 2019, 16(5): 806-813.
- [43] SONG Yu-xin, WANG Cong, DONG Xin-ran, et al. Controllable superhydrophobic aluminum surfaces with tunable adhesion fabricated by femtosecond laser[J]. *Optics & laser technology*, 2018, 102: 25-31.
- [44] CAI Yu-kui, CHANG Wen-long, LUO Xi-chun, et al. Superhydrophobic structures on 316L stainless steel surfaces machined by nanosecond pulsed laser[J]. *Precision engineering*, 2018, 52: 266-275.
- [45] HUANG Chao, YE Xia, YANG Xiao-hong, et al. Preparation of a superhydrophobic aluminium alloy surface by UV laser[J]. *Surface engineering*, 2020, 36(6): 558-564.
- [46] HUANG Jun-yuan, WEI Song-bo, ZHANG Li-xin, et al. Preparation of superhydrophobic 35CrMo surface and its tribological properties in water lubrication[J]. *JOM*, 2020, 72(1): 368-372.
- [47] BOINOVICH L B, EMELYANENKO K A, DOMANTOVSKY A G, et al. Pulsed laser induced triple layer copper oxide structure for durable polyfunctionality of

- superhydrophobic coatings[J]. *Advanced materials interfaces*, 2018, 5(21): 1801099.
- [48] CARDOSO J T, AGUILAR-MORALES A I, ALAMRI S, et al. Superhydrophobicity on hierarchical periodic surface structures fabricated via direct laser writing and direct laser interference patterning on an aluminium alloy[J]. *Optics and lasers in engineering*, 2018, 111: 193-200.
- [49] EXIR H, WECK A. Mechanism of superhydrophilic to superhydrophobic transition of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 378: 124931.
- [50] 刘韬, 底月兰, 王海斗, 等. 化学刻蚀法制备金属超疏水表面的方法及机理研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(11): 226-235.
- LIU Tao, DI Yue-lan, WANG Hai-dou, et al. Method and mechanism of preparing metal superhydrophobic surface by chemical etching[J]. *Surface technology*, 2019, 48(11): 226-235.
- [51] DONG Chang-sheng, GU Yu, ZHONG Min-lin, et al. Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching[J]. *Journal of materials processing technology*, 2011, 211(7): 1234-1240.
- [52] 徐雷秋, 万晓峰, 董蓓, 等. 盐酸-激光复合刻蚀+SA 修饰制备镁合金表面超疏水结构的耐腐蚀性能[J]. *机械工程材料*, 2019, 43(10): 6-10.
- XU Lei-qi, WAN Xiao-feng, DONG Jing, et al. Corrosion resistance of superhydrophobic structure on magnesium alloy surface prepared by hydrochloric acid-laser composite etching and SA modification[J]. *Materials for mechanical engineering*, 2019, 43(10): 6-10.
- [53] LIU Yan, LIU Jin-dan, LI Shu-yi, et al. Biomimetic superhydrophobic surface of high adhesion fabricated with micronano binary structure on aluminum alloy[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(18): 8907-8914.
- [54] GU Qin-ming, ZHANG Zhao-yang, ZHOU Hui, et al. An investigation into preparation and cassie state stability analysis of superhydrophobic copper surface produced by laser ablation and electrodeposition[J]. *Journal of mechanical engineering*, 2020, 56(1): 223.
- [55] KWON M H, SHIN H S, CHU C N. Fabrication of a super-hydrophobic surface on metal using laser ablation and electrodeposition[J]. *Applied surface science*, 2014, 288: 222-228.
- [56] WANG Zhan-wen, SHEN Li-da, JIANG Wei, et al. Superhydrophobic nickel coatings fabricated by scanning electrodeposition on stainless steel formed by selective laser melting[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 377: 124886.
- [57] ZHANG Zhao-yang, GU Qin-ming, JIANG Wen, et al. Achieving of bionic super-hydrophobicity by electrodepositioning nano-Ni-pyramids on the picosecond laser-ablated micro-Cu-cone surface[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 363: 170-178.
- [58] LI Kai-kai, XIE Ying-xi, LIANG Lin-sheng, et al. Wetting behavior investigation of a complex surface prepared by laser processing combined with carbon films coating[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 378: 124989.
- [59] WANG Meng, YANG Zhen, YANG Cheng-juan, et al. The investigation of mechanical and thermal properties of super-hydrophobic nitinol surfaces fabricated by hybrid methods of laser irradiation and carbon ion implantation[J]. *Applied surface science*, 2020, 527: 146889.
- [60] LI Ying-ling, LI Min-xia, UTAKA Y, et al. Effect of copper surface modification applied by combined modification of metal vapor vacuum arc ion implantation and laser texturing on anti-frosting property[J]. *Energy and buildings*, 2020, 223: 110132.
- [61] LI Bao-jia, LI Huang, HUANG Li-jing, et al. Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 585-593.
- [62] HE Hai-dong, HUA Ri-sheng, LI Xuan, et al. Fabrication of superhydrophobic Ti-6Al-4V surfaces with single-scale micotextures by using two-step laser irradiation and silanization[J]. *Materials*, 2020, 13(17): 3816.
- [63] XIA Zhen-yan, XIAO Yu-he, YANG Zhen, et al. Droplet impact on the super-hydrophobic surface with micro-pillar arrays fabricated by hybrid laser ablation and silanization process[J]. *Materials*, 2019, 12(5): 765.
- [64] PRADHEEBHA S, UNNIKANNAN R, BATHE R N, et al. Effect of plasma pretreatment on durability of sol-gel superhydrophobic coatings on laser modified stainless steel substrates[J]. *Journal of adhesion science and technology*, 2018, 32(21): 2394-2404.
- [65] ZHENG Hai-kun, CHANG Shi-nan, MA Guo-jia, et al. Anti-icing performance of superhydrophobic surface fabricated by femtosecond laser composited dual-layers coating[J]. *Energy and buildings*, 2020, 223: 110175.
- [66] HU Le-yong, ZHANG Ling, WANG De-ren, et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface based on nanosecond laser-treated titanium alloy surface and organic polysilazane composite coating[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2018, 555: 515-524.
- [67] 李晶, 赵言辉, 于化东, 等. 电刷镀-激光加工法制备耦合结构及复合特性研究[J]. *材料工程*, 2016, 44(12): 28-34.
- LI Jing, ZHAO Yan-hui, YU Hua-dong, et al. Fabrication of coupling structure and composite properties by electrobrush plating and laser processing[J]. *Journal of materials engineering*, 2016, 44(12): 28-34.
- [68] LI Bao-jia, HUANG Li-jing, REN Nai-fei, et al. Laser ablation processing of zinc sheets in hydrogen peroxide solution for preparing hydrophobic microstructured surfaces[J]. *Materials letters*, 2016, 164: 384-387.
- [69] NGO C V, CHUN D M. Effect of heat treatment temperature on the wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic on laser-ablated metallic surfaces[J]. *Advanced engineering materials*, 2018, 20(7): 1701086.
- [70] YAN Xiao, HUANG Zhi-yong, SETT S, et al. Atmosphere-mediated superhydrophobicity of rationally designed micro/nanostructured surfaces[J]. *ACS nano*, 2019, 13(4): 4160-4173.