# 激光快速加工梯度润湿性表面的实验研究

叶云霞1,2\*, 刘远方1,2, 杜婷婷1,2, 花银群1, 符永宏1, 李祥阳1, 黄煊1

1江苏大学机械工程学院,江苏镇江 212013;

2江苏大学微纳光电子与太赫兹技术研究院, 江苏 镇江 212013

**摘要** 梯度润湿性表面能够自主驱动液滴进行可控的定向流动,具有重要的应用价值。采用纳秒激光在 304 不锈 钢表面加工微结构,并辅以低温热处理方法,获得了激光快速加工梯度润湿性表面。采用扫描电子显微镜、能谱分 析和接触角测量仪分别观察和表征了加工表面的微结构、化学成分及接触角,采用高速相机观察液滴在梯度润湿 性表面的流动状态。实验结果表明:采用激光加工后,表面 C 元素含量是影响表面亲疏水性的重要因素;对于 304 不锈钢,激光加工后通过 200 ℃的短时加热,可以促进表面 C 元素含量发生快速变化,实现接触角的快速固化;合 理设计靶材表面的微结构,可以获得具有不同接触角的均匀润湿性表面;通过合理设计表面微结构的分布,可以获 得不同润湿性梯度的表面;通过改变表面微结构的分布,可以控制靶材表面液滴的流动距离和流速。

关键词 激光技术;激光微织构;润湿性;热处理;梯度;流体流速;化学成分
 中图分类号 TN249
 文献标识码 A
 dc

doi: 10.3788/CJL201946.1002001

# Experimental Study on Gradient Wettable Surface Fabricated by Laser Rapid Processing

Ye Yunxia<sup>1,2</sup>\*, Liu Yuanfang<sup>1,2</sup>, Du Tingting<sup>1,2</sup>, Hua Yinqun<sup>1</sup>, Fu Yonghong<sup>1</sup>, Li Xiangyang<sup>1</sup>, Huang Xuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China; <sup>2</sup>Institute of Micro-Nano Optoelectronic and Terahertz Technology, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract A gradient wettable surface can make a droplet autonomously flow in a pre-determined direction. Therefore, this method is important for various applications. In this study, a method is developed to quickly fabricate a gradient wettable surface on the surface of 304 stainless steel using nanosecond laser ablation and heat treatment. The surface microstructure, chemical composition, and contact angle are observed and characterized via scanning electron microscopy, energy spectrum analyzer, and contact angle measuring instrument. A high-speed CCD camera is used to observe the flow of liquid on the gradient wettable surface. The experimental results show that the content of the carbon (C) on the surface is an important factor that affects surface hydrophobicity after laser processing. For 304 stainless steel, short-time heat treatment at temperature of 200  $^{\circ}$ C accelerates the increase of the C content, realizing fast curing of contact angle. The uniformly wettable surfaces with different wettability gradients can be obtained by designing the surface microstructure of the target. Then, the surfaces with different wettability gradients can be obtained by designing the surface microstructure distribution. The flow distance and velocity of the liquid droplet on the target surface can be controlled by changing the surface microstructure distribution.

Key words laser technique; laser microstructure; wettability; heat treatment; gradient; fluid flow rate; chemical composition

OCIS codes 140.3390; 140.6810

\* E-mail: yeyunxia@mail.ujs.edu.cn

收稿日期: 2019-03-20; 修回日期: 2019-05-19; 录用日期: 2019-05-28

基金项目: 江苏省自然科学基金(BEK20171297)、江苏省六大人才高峰项目(GDZB-020)、江苏省工业支撑前瞻性项目 (BE2017001-2)

# 1 引 言

固体材料表面的润湿性在许多领域均有重要应 用。随着科技与时代的发展,人们在实际生产生活过 程中,对润湿性的需求不再仅限于传统的亲疏水性。 由于梯度润湿性表面在无需外力辅助的前提下,便能 使液滴自发、定向移动,所以其在冷凝换热<sup>[1]</sup>、微流 控<sup>[2]</sup>、生物吸附<sup>[3-4]</sup>等领域具有广阔的应用前景。

固体表面的润湿性由表面化学组成和表面微观 形貌共同决定,因此,目前制备梯度润湿性表面的方 法大量集中于构建表面化学组成梯度或构建表面微 观形貌梯度。Morgenthaler 等<sup>[5]</sup>先在硅基底上涂 覆金,然后将基底置于十二硫醇和羟基十一硫醇溶 液中,通过控制溶液的浓度与基底在溶液中的浸润 时间,在金的表面利用自组装技术构建了化学组成 梯度表面,其接触角可由 85°变化到 20°;廖强等<sup>[6]</sup> 利用化学气相沉积的方法,使用十二烷基三氯硅烷 试剂,在硅表面形成了单分子层,通过控制沉积时间 获得了表面能梯度材料;周亚丽等[7]使用正十二烷 基硫醇与润湿性单一的银表面进行自组装,通过控 制溶液与基底的反应时间,在银表面制备了润湿性 从疏水性到超疏水性的化学组成梯度表面;王刚 等<sup>[8]</sup>采用碱辅助氧化法,以一定的速度向装有金属 铜的烧杯中滴入氢氧化钠与过硫酸铵的混合溶液, 在金属铜表面制备了接触角由 89.5°到 27.5°连续变 化的微观形貌梯度表面。

激光加工技术具有加工速度快、对环境条件要 求较低、热效应低等显著优势。Sun 等<sup>[9]</sup>利用准分 子激光在抛光的硅片上建立了粗糙度梯度表面,产 生了从超疏水性到疏水性的润湿性梯度表面,通过 控制水滴的运动,使水滴在这个梯度表面自发地向 设计路线移动,实现了液体的定向转移。

当靶材为金属材料时,激光加工过程中伴随的 光-靶材-环境之间复杂的物理化学作用过程,会使 激光加工在改变金属靶材表面形貌的同时,诱导被 加工表面的自由能发生变化,由此导致一些复杂的 亲疏水演化现象。通常情况下,金属靶材的表面能 较高,未经处理时表面表现为亲水性,金属表面经激 光加工后,由于加工过程中产生了金属氧化物<sup>[10-13]</sup>, 表面会变得超亲水,接触角接近为 0°,将金属靶材 放置在空气中数十天后,靶材表面会发生一些化学 变化,并在表面微结构的作用下,由超亲水表面转变 为疏水甚至超疏水表面。Ta 等<sup>[14]</sup>使用纳秒激光, 通过倾斜试样来改变激光作用在黄铜表面的焦点位 置,在金属铜表面制备了微观形貌梯度,经激光初步 加工后的铜表面表现为亲水性,放置在空气中后,表 面接触角随时间延长逐渐增大,20 d 后达到超疏水 状态。

目前,制备梯度润湿性表面的方法大多存在工 艺复杂或时间漫长的问题,因此开发简单高效的制 备工艺对梯度润湿性表面的研究与应用具有重要的 推进作用。本文以不锈钢为靶材,以纳秒激光作为 加工源扫描靶材表面,调控靶材表面的亲疏水性能。 首先,在分析空气中亲疏水演变时效影响机制的基 础上,提出采用低温加热的方法快速固化激光加工 表面的接触角,在此基础上通过设计靶材表面结构, 获得了一系列梯度润湿性表面,并动态观察水滴在 梯度润湿性表面的流动状态,量化分析润湿梯度对 流体流速的影响规律。

### 2 实 验

#### 2.1 材 料

实验所研究的材料为镜面 304 不锈钢,试样尺 寸为 20 mm×20 mm×1 mm。加工前,使用乙醇 溶液对试样表面进行清洗,并用吹风机吹干。

#### 2.2 激光表面加工

使用纳秒光纤激光器对样品表面进行激光烧蚀 加工,激光波长为 1064 nm,最大重复频率为 1000 kHz,脉冲宽度为 4~200 ns,最大扫描速度为 8000 mm/s,最大功率为 20 W。激光加工过程在空 气中进行,加工过程中靶材表面的光斑直径为 50 μm。

#### 2.3 试样的处理

激光加工后,将样品分为两组,一组放置于室温为 25 ℃、空气相对湿度为 40%~50%的环境中,用 以研究试样在空气中自然时效的演化规律;另一组 置于 101-0BS 电热鼓风干燥箱中,温度分别设置为 50,100,150,200 ℃,在每种温度下设置不同的加热 时间,以研究加热温度和加热时间对样品表面润湿 性的影响规律。

#### 2.4 润湿性测量

将热处理后的试样放在自然环境下冷却至室 温。使用 LC2000C1 接触角测量仪对试样表面的接 触角进行测量,液滴体积约为 5 μL,每个试样选取 5 个测量点,测量其接触角,取其平均值。

#### 2.5 表面表征

使用 JSM 7800F 场发射扫描电子显微镜观察样 品的表面形貌;在试样表面的绒毛结构上选取相同大 小的矩形区域,使用 OCTANE SUPER-A 能谱分析 仪(EDS)对试样表面进行化学成分的测量与分析。

#### 2.6 观察液滴的运动

为了观察润湿性梯度对液滴流动速度的影响, 使用 Phantom v2511 高速摄像机拍摄液滴在梯度 润湿表面的运动过程。

3 结果分析和讨论

#### 3.1 接触角在空气中的时效演化规律

不锈钢材料经激光加工后不做处理,直接放置 在空气中时,材料的润湿性会随着时间变化由超亲 水状态转变为超疏水状态,通常耗时数十天。如图 1所示:激光加工后,试样表面的接触角为0°,表现 为超亲水状态;将试样放置在空气中10d后,试样 表面的接触角变为15.62°;放置在空气中20d后, 试样表面的接触角变为69.18°;放置在空气中30d 后,试样表面的接触角变为151.48°,已达到了超疏 水状态;放置在空气中40d后,接触角为151.82°; 放置在空气中50d后,接触角为152.11°。由此可 见,激光加工后的试样在空气中会发生自然时效演 化,当接触角达到一定值时,基本不再随着时间的延 长而变化,试样表面的润湿性保持稳定。

固体表面的润湿性由表面微观形貌与表面化学 成分两个因素共同决定。图 2 给出了激光加工刚结 束后试样的表面形貌以及该试样置于空气中 30 d 后的表面形貌,可见,两者无太大差别,都具有微纳 米级的绒毛结构,据此可推断表面微结构不是导致 不锈钢表面亲疏水性发生时效演化的主要原因。

使用 EDS 对时效前后试样的表面化学成分进 行了表征,结果见表 1。由表 1 可以发现,试样在空 气中放置 30 d后,除了 C 元素以外,其他元素含量 的变化并不明显<sup>[15]</sup>。试样表面经过激光加工后,表 面 C 元素的质量分数为 5.73%,将其放置在空气中 30 d后,C 元素的质量分数增加到 11.48%,增长幅 度约为 100.34%。由此推断,C 元素含量增加,是接 触角变化的主要原因<sup>[16-17]</sup>。Kietzig 等<sup>[11]</sup>也曾观察 到类似的现象。激光作用区域内复杂的热传递以及 氧化过程会使工件表面生成大量的铁氧化物<sup>[11]</sup>, 铁氧化物具有亲水特性。根据 Wenzel 理论,激光 刻蚀后所得的粗糙表面进一步放大了亲水性,因此 激光加工后材料表面立即呈现出超亲水性。此外, 铁氧化物又会催化空气中的 CO<sub>2</sub>解离为 CO 和零价 C,吸附在材料表面的零价 C 会促使试样表面向疏 水性转变。激光加工刚结束初期的分解反应产生的 C 不足以覆盖整个材料表面,无法完全隔离表面的 铁氧化物。随着时间的推移,C 元素逐渐累积,材料 表面的亲水性越来越弱,最终转变为疏水表面。



图 1 激光加工后试样表面的接触角随时间的变化。 (a) 0 d;(b) 10 d;(c) 20 d;(d) 30 d;(e) 40 d;(f) 50 d Fig. 1 Variation in specimen surface contact angle with time after laser processing. (a) 0 d; (b) 10 d; (c) 20 d; (d) 30 d; (e) 40 d; (f) 50 d



- 图 2 同一试样在空气中放置不同时间后的表面微结构。 (a) 0 d;(b) 30 d
  - Fig. 2 Surface microstructures of same sample in air for different time. (a) 0 d; (b) 30 d

表 1 304 个锈钢表面的成分	面的成分
------------------	------

Tabl	le ]		Measurement	of	surface	composition	of	304	stainless	steel
------	------	--	-------------	----	---------	-------------	----	-----	-----------	-------

204 stainlass steel			Mass tra	action / %		
504 stanness steel	С	Ο	Si	Cr	Fe	Ni
0 d after laser processing	5.73	31.22	0.72	12.22	47.08	3.04
30 d after laser processing	11.48	33.44	0.7	10.49	41.23	2.66
Amplitude of variation / %	100.34	7.11	2.78	14.16	12.43	12.5

## 3.2 低温热处理对激光加工后表面润湿性演化的 影响规律

3.2.1 加热温度的影响

对在 50,100,150,200 ℃这 4 种加热温度下,对 均加热 40 min 的试样进行分析。图 3 给出经过不 同温度热处理后试样表面的接触角以及表面 C 元 素含量的表征结果,可以看出:在加热时间相同的情 况下,C 元素的含量随着加热温度的升高而增大;与 之相对应,升高加热温度,接触角会随之增大。由此 进一步证明,C 元素含量是影响表面润湿性的重要 因素<sup>[18-19]</sup>。但与激光加工后未经热处理的试样相 比,在 50 ℃与 100 ℃的温度下,接触角的变化不显 著,而在 150 ℃与 200 ℃的加热温度下,接触角则发 生了较大变化,分别达到 148.55°与 156.49°。所以, 适当升高温度,有利于促进 CO<sub>2</sub> 的分解反应,加快 试样表面接触角的转变。





通过对表面微观形貌进行观测可以发现,在4 种温度下加热后的表面微观结构都呈现出相似的纳 米级绒毛结构,说明温度的变化不会对材料表面的 微观形貌产生影响。SEM 与 EDS 的测量结果显 示,绒毛结构的表面上C含量分布均匀,但沿深度 方向逐渐递减。当材料表面达到超疏水时,水滴与 材料表面的接触角符合 Cassie 模型<sup>[18]</sup>。根据 Cassie 模型,表面粗糙结构使液体不能直接大范围 地与固体表面接触,固液之间存在空气,考虑到这种 情况,在水滴与不锈钢材料表面接触时,表面粗糙结 构主要起作用的部分为绒毛结构顶部的位置,因此 在检测 C 含量时,主要选取绒毛结构表面的位置进 行测量。测量后发现,C元素的质量分数由 50 ℃时 的 7.27%增加到 200 ℃时的 9.58%,因此适当升高 热处理温度,有利于表面C含量的增加,可促进激 光加工后表面向超疏水性演变。

3.2.2 加热时间的影响

为了研究试样表面接触角随热处理时间的变化 规律,设置了4种加热时间:10,20,30,40 min,观察 不同热处理时间下对应的接触角大小。由图 4 可以 看出:在50℃和100℃温度下,随着热处理时间延 长,接触角略有增大,但变化得并不明显,可见在低 温热处理时,温度对接触角的影响较小;当热处理温 度为 150 ℃时,随着加热时间从 10 min 延长到 40 min,接触角由 23.23°增大到 148.55°,即表面由 亲水状态转变为疏水状态,变化显著:当热处理温度 升高到 200 ℃时,10 min 时对应的接触角已经达到 151.42°,实现了超疏水状态;随着热处理时间继续 延长到40 min,接触角基本无变化。这一现象与将 试样放置在空气中 30 d 后的表现一致,即当试样表 面的润湿性达到超疏水状态后,接触角不再随时间 的变化而变化,同时也可以说明,当热处理温度达到 200 ℃时,材料表面的接触角可以被快速固定,且不 会再随着热处理时间的延长而增大,表面最终达到 一种润湿性稳定的状态。



图 4 热处理时间对接触角的影响



表 2 不同热处理温度下热处理时间对表面 C 含量的影响 Table 2 Effect of heat treatment time on surface C

content at different heating temperatures

II time	Mass fracti	on of C / ½
Heating	Heating time	Heating time
temperature / C	of 10 min	of 40 min
50	6.21	7.27
100	5.21	7.66
150	7.01	9.18
200	8.81	9.58

表 2 给出了不同加热时间下试样表面 C 含量 的测量结果。在 200 ℃下对激光加工试样进行热处 理时,在刚开始加热的前 10 min 之内,C 含量快速 增加,并达到一个稳定值;继续加热,C 含量有少许 变化,但是变化不明显;在 50,100,150 ℃下进行热 处理时,在刚开始加热的 10 min 内,C 含量增加,当 热处理时间延长到 40 min 时,C 含量继续增长。上 述 C 含量随加热时间的演变规律与图 4 中接触角 的演变规律完全一致。由此,也进一步验证了表面 C 含量是导致不锈钢材料表面润湿性随时间变化的 主要原因,同时也证明了可以通过选择合适的温度 快速固定不锈钢激光加工表面的接触角。

#### 3.3 构建梯度润湿性表面

为了获得梯度润湿性表面,改变激光在工件表 面的扫描间距,研究表面微结构对最终接触角的影 响规律,找出接触角与表面微结构的对应关系。首 先,采用扫描速度为 10 mm/s、功率为 1.7 W、频率 为 2 kHz、脉宽为 10 ns 的激光对不锈钢表面进行加 工,加工过程中改变激光的扫描间距,扫描间距由 100 µm 增加到 700 µm,激光加工后在 200 ℃下对 试样进行 20 min 的热处理,获得具有稳定接触角的 表面。图 5(a)给出不同激光扫描间距下试样表面 的接触角,可见:随着扫描间距增大,接触角变小,当 扫描间距为 700 µm 时,试样表面已经达到了亲水 状态。由此可见,改变扫描间距可以获得具有不同 程度疏水性的表面。

在上述研究的基础上,可以加工具有一定微结 构分布的试样表面,并辅以热处理方法,快速构建出 梯度润湿性表面。利用梯度润湿性表面伴随的不平 衡表面张力,促使液滴定向移动。图 5(b)给出了本 文设计的5种梯度润湿性表面的加工结果,其扫描 间距分布设计见表 3,使用相同的激光加工参数与 热处理方法加工出这 5 种不同的表面形貌分布 试样。



图 5 调整激光扫描间距制备的梯度润湿性表面。 (a)接触角随激光扫描间距的变化;(b)梯度润湿性表面 Fig. 5 Gradient wettable surface prepared by adjusting laser scanning interval. (a) Variation of contact angle with laser scanning spacing; (b) gradient wettable surface

对上述 5 种梯度润湿性表面,采用高速摄像机 观察液滴按预期方向的定向流动情况,但是由于不 同试样表面的接触角分布梯度不同,液滴在不同试 样表面的运动情况不同。图 6 给出了与表 3 对应的 不同试样表面上液滴的运动情况。

表 3 梯度润湿性表面不同区域的扫描间距

Γabl	le 3	Scanning	interval of	different	regions	on gradient	wettable	surface
------	------	----------	-------------	-----------	---------	-------------	----------	---------

Semula No			Scanning in	nterval /µm		
Sample No.	Region 1	Region 2	Region 3	Region 4	Region 5	Region 6
1 #	100	200	300	500	600	700
2 #	100	300	500	600	700	_
3 #	100	300	500	700	—	—
4 #	100	300	700	—	—	—
5 #	100	500	700	—	—	—

Note: Width of each region is set to be 1 mm.

由图 6 可以看出:在1\*试样表面,从 0 ms 至 80 ms 液滴几乎无滚动;而 2\*试样与 3\*试样表面 上液滴的移动距离接近,约为 2 个单位;4\*试样表 面上液滴的运动距离最远,接近 3 个单位;5\*试样 表面上液滴的运动距离只有约 1.4 个单位,运动距 离较短。

表 4 给出了试样表面接触角梯度分布情况及高

速相机记录的液滴运动情况,并根据液滴运动总距 离和总时间,计算出液体在 5 种梯度表面的平均速 度。由表 4 可见:在 1<sup>#</sup>试样表面,液滴几乎未发生 移动,这是由于 1<sup>#</sup>试样表面的第一梯度(从 Region 1 到 Region 2)的接触角差值为 2.74°,差值较小,所 以未能驱动液滴移动;2<sup>#</sup>试样和 3<sup>#</sup>试样的第一梯 度接触角差值相同,且比 1<sup>#</sup>试样的第一梯度接触角 差值大,所以液体在润湿性梯度驱动下可以从 Region1滚动到 Region2;此外,尽管 2\*试样和 3\* 试样的第一梯度接触角差值与第二梯度(从 Region 2 到 Region 3)接触角差值相同,但 3\*试样表面第 三梯度(从 Region 3 到 Region4)的接触角差值比 2\*试样大很多,因此两个表面上液滴的移动时间虽 然接近,但 3\*试样的移动距离更远,液滴的平均移 动速度也相对较大;对比 2\*试样、3\*试样、4\*试样 的表面可知,第一梯度的接触角差值都为 29.31°, 2\*试样、3\*试样第二梯度的接触角差值为 9.36°,但 4\*试样第二梯度的接触角差值为 46.69°,比 2\*试 样、3\*试样大 37.33°,且比其自身第一梯度的接触 角差值还大,因此,液滴在 4\*试样表面运动的距离 最远,平均移动速度也最大;对比 2\*试样、3\*试样、 5\*试样表面可知,5\*试样第一梯度的接触角差值为 38.67°,与 2\*试样、3\*试样的差别不大,虽然 5\*试 样的第二梯度的接触角差值为 37.33°,比 2\*试样、 3\*试样的第二梯度接触角大,但由于 5\*试样表面 并无第三梯度的接触角差驱动液滴进一步移动,所 以与 2\*试样、3\*试样相比,液滴的移动时间与移动 距离均较短,但平均移动速度与 2\*试样、3\*试样 接近。



图 6 在梯度表面上随时间变化的液滴位置

Fig. 6 Droplet position on gradient surface varying with time

表 4 液滴随时间运动情况的分析结果

Sample	First	Second Third		Marin dina /a	Actual	Velocity /
	gradient /(°)	gradient $/(^{\circ})$	gradient $/(^{\circ})$	Moving time / s	range /mm	$(mm \cdot s^{-1})$
1 #	2.74	26.57	9.36	0	0	0
2 #	29.31	9.36	9.79	0.060	2.70	45.00
3 #	29.31	9.36	37.33	0.062	2.85	45.97
4 #	29.31	46.69	_	0.080	4.05	50.63
5 #	38.67	37.33	—	0.050	2.10	42.00

Table 4 Analysis results on droplet motion with time

对于梯度润湿性表面来说,相邻区域的润湿性 梯度值越大,液滴的移动速度越大,移动距离越远, 但液滴的总移动时间、移动距离与表面整体的润湿 性梯度分布设计有关,具体的运动规律还需要进一 步探索。由此可见,通过合理设计试样的表面形貌 的分布,可以获得合理的润湿性梯度,进而可以实现

液滴的定向流动;同时,进一步控制试样表面形貌, 就可以控制液滴的流动速度。

## 4 结 论

经激光烧蚀后的不锈钢材料表面的接触角在空 气中会随着时间的变化而变化,润湿性由超亲水状 态转变为超疏水状态,并且在达到超疏水状态后趋 于稳定,不再随时间变化,一般这个变化过程需要数 十天。对激光加工后的不锈钢表面进行热处理可以 加快材料表面接触角的变化速度,减少润湿性稳定 的时间,且温度越高,需要的时间越少。当在200 ℃ 下对304 不锈钢进行热处理时,只需要约10 min,材 料表面的润湿性便可达到稳定的、可长期保持的超 疏水状态。因此,利用激光加工结合热处理的方法, 可以在不锈钢表面制备一系列均匀润湿性表面,将 这些均匀润湿性表面按照接触角由大到小的顺序进 行组合排列,可以在同一基底上制备出梯度润湿性 表面,实现液滴在梯度润湿表面的定向运动,再对润 湿性表面的接触角梯度进行合理设计,就可以控制 液滴的流速。

#### 参考文献

Liao Q, Gu Y B, Zhu X, et al. Dropwise condensation heat transfer on surface with gradient surface energy [J]. CIESC Journal, 2007, 58(3): 567-574.
 > 顾民 顾坛 桃 生物 笨 样昨美可能材料表面上演

廖强,顾扬彪,朱恂,等.梯度表面能材料表面上滴 状凝结换热[J].化工学报,2007,58(3):567-574.

- [2] Zheng D M. Study on surface tention driving and self-motion behaviors of a liquid droplet [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2010.
  郑冬梅. 微液滴的表面张力驱动及其自运动行为研究[D]. 青岛:青岛理工大学, 2010.
- [3] Ueda-Yukoshi T, Matsuda T. Cellular responses on a wettability gradient surface with continuous variations in surface compositions of carbonate and hydroxyl groups [J]. Langmuir, 1995, 11 (10): 4135-4140.
- [4] Loos K, Kennedy S B, Eidelman N, et al. Combinatorial approach to study enzyme/surface interactions[J]. Langmuir, 2005, 21 (12): 5237-5241.
- [5] Morgenthaler S, Lee S, Zürcher S, et al. A simple, reproducible approach to the preparation of surfacechemical gradients [J]. Langmuir, 2003, 19 (25): 10459-10462.
- [6] Liao Q, Wang H, Zhu X, et al. Droplet motation on the surface with horizontal gradient surface energy
  [J]. Science in China (Series E: Technology Science), 2007, 37(3): 402-408.
  廖强, 王宏, 朱恂, 等.水平梯度表面能材料表面上 的液滴运动[J]. 中国科学(E辑:技术科学), 2007, 37(3): 402-408.
- [7] Zhou Y L, Li M. Fabrication of wettability gradient

surface by silver mirror reaction [J]. Materials Review, 2009, 23(4): 21-23, 30.

周亚丽,李梅.利用银镜反应制备梯度润湿性表面 [J]. 材料导报,2009,23(4):21-23,30.

- [8] Wang G, Xu S P, Pi P H, et al. Directional spreading of droplet on copper surface with wettability gradient [J]. China Sciencepaper, 2016, 11(6): 659-662, 669.
  王刚,徐守萍,皮丕辉,等.液滴在梯度润湿铜表面上的定向铺展[J].中国科技论文, 2016, 11(6): 659-662, 669.
- [9] Sun C, Zhao X W, Han Y H, et al. Control of water droplet motion by alteration of roughness gradient on silicon wafer by laser surface treatment [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 4059-4063.
- [10] Gregorčič P, Šetina-Batič B, Hočevar M. Controlling the stainless steel surface wettability by nanosecond direct laser texturing at high fluences [J]. Applied Physics A, 2017, 123(12): 766.
- [11] Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P.
   Patterned superhydrophobic metallic surfaces [J].
   Langmuir, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [12] Ta D V, Dunn A, Wasley T J, et al. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications [J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 248-254.
- [13] Trdan U, Hočevar M, Gregorčič P. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance [J]. Corrosion Science, 2017, 123: 21-26.
- [14] Ta V D, Dunn A, Wasley T J, et al. Laser textured surface gradients[J]. Applied Surface Science, 2016, 371: 583-589.
- [15] Yang Q B, Liu S J, Wang Y T, et al. Superhydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser [J]. Laser &. Optoelectronics Progress, 2017, 54(9): 091406.
  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.
- [16] Yang Q B, Deng B, Wang Y T, et al. Superhydrophobic surface of aluminium base induced by femtosecond laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(10): 101408.
  杨奇彪,邓波,汪于涛,等.飞秒激光诱导铝基的超 疏水表面[J].激光与光电子学进展, 2017, 54(10): 101408.
- [17] Zhang J Z, Chen F, Yong J L, et al. Research progress on bioinspired superhydrophobic surface induced by femtosecond laser [J]. Laser &.

Optoelectronics Progress, 2018, 55(11): 110001. 张径舟,陈烽,雍佳乐,等.飞秒激光诱导仿生超疏 水材料表面的研究进展[J].激光与光电子学进展, 2018, 55(11): 110001.

[18] Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43 (8): 0800001.

龙江游,范培迅,龚鼎为,等.超快激光制备具有特

殊浸润性的仿生表面[J].中国激光,2016,43(8): 0800001.

[19] Liu D, Wu Y G, Hu Y T, et al. Fabrication of super-hydrophobic aluminum surface by picosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(10): 101408.
刘顿, 伍义刚, 胡勇涛, 等. 皮秒激光制备铝基超疏 水表面[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(10): 101408.