

金属锌表面超疏水薄膜的耐蚀及摩擦学性能表征

石磊¹, 曹磊¹, 古毓康¹, 杨志康¹, 万勇¹, 高建国²

(1. 青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛 266001)

摘要: 目的 改善金属锌在海洋环境中的耐蚀及摩擦学性能。方法 通过简单的化学刻蚀及自组装技术在金属锌表面制备超疏水薄膜, 对薄膜的结构和润湿性进行了表征, 研究了超疏水薄膜在模拟海水 (3.5% NaCl 溶液) 中的耐蚀性能和摩擦学性能。结果 经 N,N-二甲基甲酰胺水溶液刻蚀后, 金属锌表面呈多尺度微纳的 ZnO 结构, ZnO 结构经硬脂酸修饰后, 表面呈现出超疏水特性, 表面静态接触角达 150°, 滑动角小于 5°。同时发现, 在 3.5% NaCl 水溶液中, 金属锌表面超疏水薄膜具有优异的耐蚀性能, 并能够显著降低摩擦和磨损。结论 经简单的化学刻蚀及自组装技术可在锌表面构筑超疏水薄膜, 薄膜在海洋环境下具有良好的耐蚀、减摩及耐磨性能。

关键词: 超疏水性能; 金属锌; 摩擦学性能; 耐蚀; 化学刻蚀; 自组装

中图分类号: TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0203-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.032

Characterization of Corrosion Resistance and Tribological Property of Super-hydrophobic Film on Metallic Zinc

SHI Lei¹, CAO Lei¹, GU Yu-kang¹, YANG Zhi-Kang¹, WAN Yong¹, GAO Jian-guo²

(1. School of Mechanical Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

2. Inspection and Quarantine Center of Shandong Exit & Entry Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance and tribological property of metallic zinc in marine environment. Super-hydrophobic film was prepared on metallic zinc by adopting chemical etching and self-assembly technique. Film structure and wettability of the film were characterized. Moreover, corrosion resistance and tribological property of the super-hydrophobic film on metallic zinc were studied in simulated sea water (3.5% NaCl solution). Multiscale micro-nano ZnO structure was detected on the surface of metallic zinc after being etched by aqueous solution containing N,N-dimethylformamide. The as-fabricated surface modified by a layer of stearic acid exhibited super-hydrophobicity, its water contact angle was 150° and rolling angle below 5°. Meanwhile, the super-hydrophobic film on metallic zinc in 3.5% NaCl aqueous solution exhibited excellent corrosion resistance, and could significantly reduce friction and wear. The superhydrophobic film prepared on zinc by adopting simple chemical etching and self-assembly technology exhibit excellent corrosion resistance and tribological property in marine environment.

收稿日期: 2017-04-05; 修订日期: 2017-05-01

Received: 2017-04-05; Revised: 2017-05-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51375249); 科技部质检行业公益项目 (201410083)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51375249), Ministry of Science and Technology Quality Inspection Industry Public Projects (201410083)

作者简介: 石磊 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SHI Lei (1991—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 万勇 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为润滑材料。

Corresponding author: WAN Yong (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: lubricating materials.

KEY WORDS: super-hydrophobicity; metallic zinc; tribological property; corrosion resistance; chemical etching; self-assembly

钢表面镀锌是一种被广泛认同的避免钢铁腐蚀最经济有效的方法之一。钢表面的镀锌层一方面可以阻止腐蚀性介质与钢铁基底直接接触,同时可作为牺牲阳极延缓钢基底的腐蚀。热浸镀锌层以其漂亮的外观、低廉的价格和令人满意的耐蚀性能满足了市场需求,广泛应用于建筑材料、机械零件、汽车和船舶等行业,在未来的市场中,它仍然具有巨大的应用前景和良好的增长势头。

海洋环境下,由于海水中含有多种盐类电解质、溶解氧、海洋生物和腐殖质,导致金属锌在海水中受海洋物理、化学和生物等多方面综合作用,使得镀锌层的耐蚀性能较差^[1-2]。金属锌发生电化学腐蚀一般需要经过以下过程:首先是钢基底最外层的镀锌层发生腐蚀被部分破坏,此时锌作为牺牲阳极对钢基底提供阴极保护,但当镀锌层全部被腐蚀破坏后,钢基底开始发生快速腐蚀^[3]。在此过程中,Cl⁻对镀锌层的破坏最严重,这主要是因为氯离子更容易吸附在金属表面并转化成为水溶性的 ZnCl₂ 而加快金属锌的溶解^[4-8]。为了提高金属锌材料在海洋环境下的耐腐蚀性能,国内外研究人员进行了大量的实验研究^[9-20]。

以往的研究表明,在材料表面制备超疏水薄膜可以有效提高材料的耐腐蚀性能^[21-25]。Liu 等^[26]采用简单浸泡手段在金属锌表面制备得到超疏水薄膜,薄膜在 3%NaCl 溶液中提供的有效腐蚀保护时间可达 29 d。Wang 等^[27-28]利用恒电位电解技术在金属锌表面制备得到月桂酸及十四烷酸超疏水薄膜,并将其作为锌基底腐蚀保护的有效措施。Qiu 等^[29]利用 Cu 作为催化剂,在锌表面制备生成超疏水碳纤维薄膜,并研究其在 NaCl 溶液中的耐蚀性能。Li 等^[30]利用水热反应在金属锌表面制备 ZnO 纳米棒超亲水薄膜,再经过低表面能处理后得到超疏水薄膜,研究表明,与未经处理的锌相比,这类超疏水表面可有效降低腐蚀。然而,目前的研究大多只关注锌表面超疏水薄膜的耐蚀性能,对于这类薄膜在腐蚀性介质中减摩、耐磨性能的研究基本未见报道。基于此,本文通过简单的化学刻蚀并结合自组装技术在金属锌表面制备超疏水薄膜,重点考察了超疏水薄膜在模拟海水(3.5%NaCl 水溶液)中的摩擦学性能,以期为扩大金属锌材料在海洋环境中的应用提供一些借鉴。

1 实验

1.1 材料及超疏水薄膜的制备

试验中所用的化学试剂均为分析纯。实验材料为

纯锌,纯度高于 99.9%。

首先将金属锌试样(32 mm×32 mm×1 mm)表面用 2000 目砂纸打磨,分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 10 min,氮气吹干待用。将处理好的样品浸泡在一定体积分数的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)水溶液中,在恒温环境下保持一段时间,取出后分别用无水乙醇和去离子水超声清洗并氮气吹干。最后将刻蚀后的样品在室温下浸泡在一定浓度的硬脂酸的乙醇溶液中,静置一段时间,无水乙醇清洗,氮气吹干待用。

1.2 超疏水薄膜的性能表征

采用 LEO-1530 扫描电镜(SEM)观察刻蚀前后金属锌表面的形貌。采用 CAM101 接触角测量仪在相对湿度为 40%~50%的条件下测量样品与水的接触角,每个试样取 5 个测试点并取平均值。采用 D/MAX-RB 型 XRD 对经过处理后金属锌的表面晶体结构进行检测。采用 Nicolette iN10 红外显微镜对金属锌基底上硬脂酸薄膜进行分析。

采用 Autolab PGSTAT30 电化学工作站进行电化学测试。电解池为三电极体系,对电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解液为 3.5%NaCl 溶液,工作电极浸入面积约为 5 cm²。极化曲线测试电位范围在自然腐蚀电位附近±500 mV,扫描速度为 0.1 mV/s。

采用 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机测试样品在 3.5%NaCl 水溶液中的摩擦学性能。对偶件使用直径为 4 mm 的 GCr15 轴承钢球,载荷为 0.5 N(最大赫兹接触应力约为 0.68 GPa),频率为 2 Hz,行程为 6 mm,测试条件为室温。实验过程中由试验机自动记录实验数据。

2 结果与讨论

2.1 超疏水薄膜的表征

采用两步法在金属锌表面构筑超疏水薄膜。首先利用 DMF 刻蚀金属表面,在表面上构筑微纳结构。一般情况下,由于表面氧化物钝化层的存在,室温下金属锌表面的锌涂层在水中的氧化速度十分缓慢,但如果在水中加入 DMF,可以明显加快这一过程。这主要是因为溶液中的 DMF 可与金属锌表面形成配合物(反应方程式见式(1)),配合物随后分解即在金属锌表面形成 ZnO 薄膜^[31-32]。

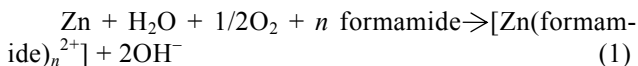


图 1 给出了金属锌经 DMF 溶液在 65 ℃恒温处理

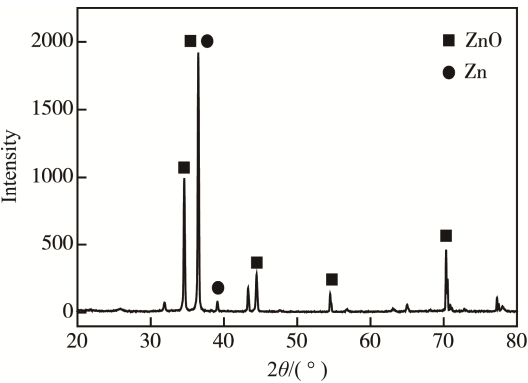


图 1 经 4%DMF 处理后金属锌的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of zinc after treated by 4%DMF solution

24 h 后的 XRD 图谱，可以看出，表面上存在着 ZnO 的衍射峰，尤其以(002)晶面衍射峰最强，这说明在样品表面生成了大量的 ZnO 纳米棒。对 DMF 水溶液处理前后金属锌（图 2b）表面的 SEM 形貌的观测也证明了这一点。如图 2a 所示，未处理的金属锌表面无明显的特征，但处理后的金属锌表面由微米棒组成，棒的长度多在 2~3 μm，棒的直径在 100 nm 左右，同时在纳米棒上还存在着一些小颗粒，也就是说金属锌经 DMF 水溶液处理后，在表面生成了一层多尺度微纳分形结构。

图 3 为刻蚀并经硬脂酸修饰后的锌样品表面的 IR 光谱图，存在 2918 cm⁻¹ 的特征吸收峰，表明样品表面形成了一层有序硬脂酸薄膜^[34-36]。对水的接触角实验发现，刻蚀并经硬脂酸修饰后的样品表面表现出明显的超疏水特性，水的静态接触角达到 150°，滚动角约为 5°（图 4）。根据 Cassie 公式^[37]可知，这主要是因为经低表面能物质改性后，锌表面 ZnO 微纳织构中截留的空气会阻止液滴渗入表面沟槽，导致其接触角变大，从而表现出超疏水性能。

2.2 超疏水薄膜的耐蚀性能

动电位扫描得到的极化曲线可以直观评价金属锌基底及表面超疏水薄膜的腐蚀行为。如图 5 所示，在金属锌表面制备的超疏水薄膜在 3.5%NaCl 溶液中对金属锌基底具有较好的腐蚀防护能力。金属锌基底

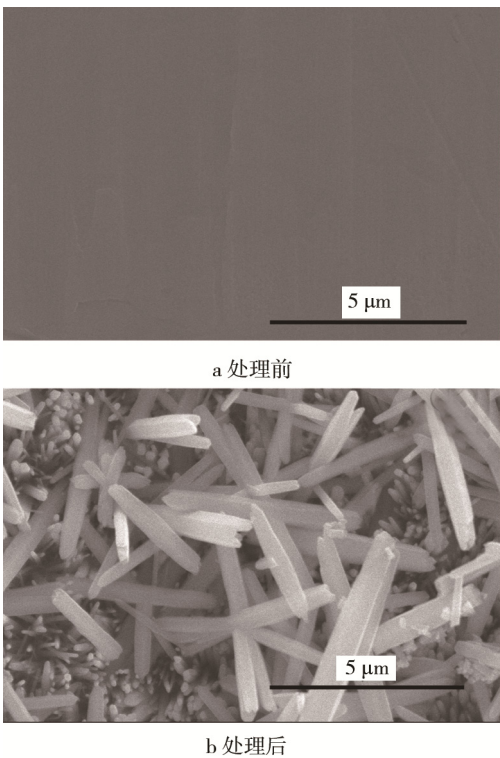


图 2 DMF 水溶液处理前后金属锌表面的 SEM 图
Fig.2 Surface morphology of zinc (a) before and (b) after treated by DMF solution

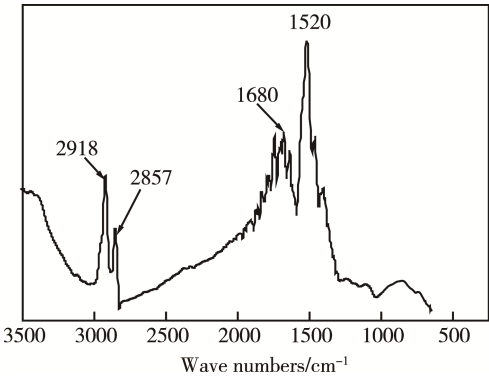


图 3 DMF 处理后金属锌基底硬脂酸薄膜的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of stearic acid film on zinc after DMF treatment



图 4 金属锌表面超疏水薄膜的动态接触角
Fig. 4 Dynamic contact angle images of superhydrophobic film on zinc

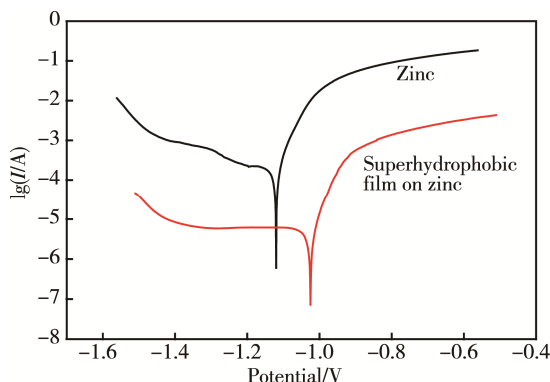


图 5 未处理及涂覆超疏水薄膜金属锌的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of zinc with and without superhydrophobic film

的自腐蚀电位为 -1.046 V ，而超疏水薄膜的自腐蚀电位为 -0.957 V ，相对于基底自腐蚀电位正移 0.089 V ，这说明超疏水薄膜的存在明显降低了金属锌发生腐蚀的倾向。同时观察到金属锌基底与超疏水薄膜在阴极区的极化曲线形状极为类似，但超疏水薄膜的阴极极化电流密度比金属锌基底的降低 2 个数量级，由于在阴极区发生的电极反应主要为吸附在金属锌表面的氧气发生的还原反应，因此表面超疏水薄膜可以有效阻止 O_2 的扩散，减缓电化学腐蚀过程中的电子的转移速度。在阳极区，金属锌基底与表面超疏水薄膜的极化曲线形状也基本相同，但前者的极化电流密度比后者至少高 1 个数量级。由于在阳极区的电极反应主要为锌的氧化反应，阳极极化电流密度越高，则材料发生腐蚀的速率就越快，即超疏水薄膜的存在有效地阻碍了腐蚀过程中的电荷转移和电极腐蚀，降低了阳极溶解速率。

金属锌表面超疏水薄膜的良好耐腐蚀性与其表面独特的微纳结构有关。在水环境中，表面粗糙结构驻留大量空气形成的“空气垫”，起到物理屏障作用，在一定程度上减小了表面与周围水等腐蚀性介质的直接接触，从而降低了金属基底的腐蚀^[21,26,37]。

2.3 超疏水薄膜的摩擦学性能

使用 UMT-3 型多功能摩擦磨损实验机对金属锌基底以及表面涂覆超疏水薄膜的金属锌在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中的摩擦学性能进行了表征，实验结果示于图 6。对于金属锌基底，滑动一开始，摩擦系数迅速跃升到 0.5 左右，这主要是由于在 Cl^- 等腐蚀性离子的存在下，表面氧化物涂层迅速被破坏后，导致锌基底与对偶直接接触造成的。而对于涂覆超疏水薄膜的金属锌，滑动开始后，摩擦系数保持在 0.08 左右，随着滑动的进行，摩擦系数缓慢上升，但在整个试验时间内，摩擦系数也维持在 0.18 左右。这说明，金属锌表面的超疏水薄膜在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中具有极为优异的减摩和耐磨性能。

采用 SEM 对滑动结束后的磨痕表面进行观察，图 7 分别给出了金属锌基底和涂覆超疏水薄膜的金属锌基底的磨痕表面形貌，可以看出，对于金属锌基底，由于腐蚀介质的作用，在摩擦过程中，基底发生了严重的腐蚀磨损，磨斑内部较粗糙，在磨痕边缘出现了类似点蚀状的腐蚀坑。而对于涂覆超疏水薄膜的金属锌，磨痕表面较光滑，并未观察到明显的腐蚀现象，表明超疏水薄膜在 NaCl 溶液存在下表现出良好的减摩和耐磨作用。

超疏水材料在腐蚀性介质中的摩擦学特性的研究目前还未见文献报道。分析发现金属锌表面超疏水薄膜在 $3.5\%\text{NaCl}$ 水溶液中表现出良好的减摩耐磨性能，这可能是由于金属锌表面超疏水薄膜一方面阻止

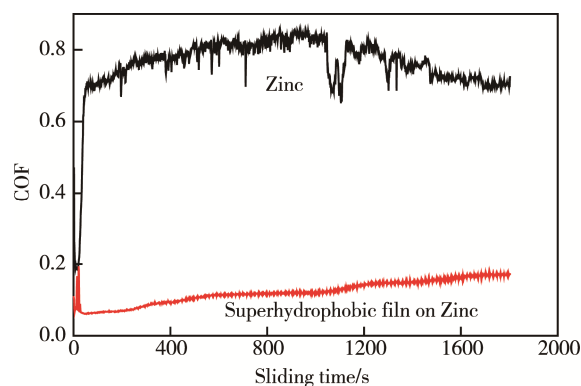
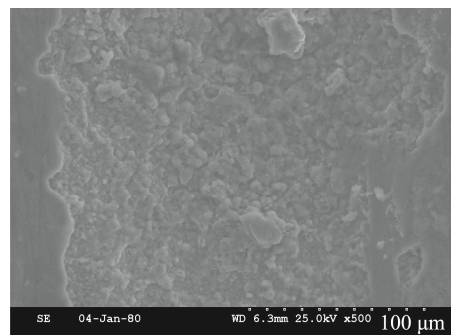
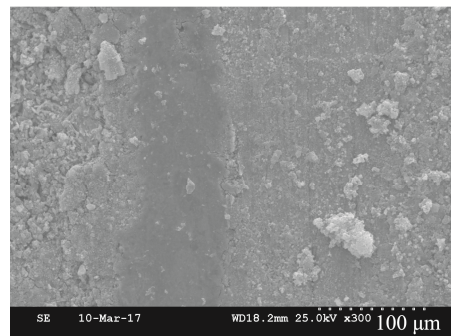


图 6 摩擦系数随滑动时间的变化曲线
Fig.6 The evolution of friction coefficient with sliding time.



a 锌基底



b 涂覆超疏水薄膜的锌

图 7 摩擦后磨痕的表面形貌
Fig.7 The morphologies of worn scar by SEM

了金属锌基底与周围含氯腐蚀性介质的直接接触,减轻了腐蚀对金属锌基底产生的破坏,从而减轻了由于腐蚀而造成的金属锌的磨损。另一方面,经DMF刻蚀后,在金属锌表面形成了ZnO薄膜,而ZnO一直被认为是一种良好的固体润滑剂^[38],而且在ZnO表面上吸附的脂肪酸薄膜也被认为具有良好的减摩特性^[39],因此,两者结合形成的超疏水薄膜明显地减轻了金属锌的摩擦和磨损。

3 结论

通过化学刻蚀并结合自组装技术在金属锌基底表面制备得到超疏水薄膜。实验发现,在3.5%NaCl溶液环境中,超疏水薄膜呈现优异的耐蚀性能,并可有效减轻金属锌基底的摩擦和磨损。该实验技术简单易行,为改善金属锌在海洋环境中的摩擦学和耐腐蚀性能提供了有效的借鉴。

参考文献:

- [1] TOPA V, DEMETER A S, HOTOIU L, et al. A Transient Multi-ion Transport Model for Galvanized Steel Corrosion Protection[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 339-347.
- [2] DONG S G, ZHAO B, LIN C J, et al. Corrosion Behavior of Epoxy/Zinc Duplex Coated Rebar Embedded in Concrete in Ocean Environment[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28(1): 72-78.
- [3] 李焰, 邢少华, 李鑫, 等. 热浸镀层在青岛站的海水腐蚀行为对比(I)—全浸区[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2083-2091.
LI Yan, XING Shao-hua, LI Xin, et al. Seawater Corrosion Behavior of Hot Dip Coatings at Qingdao Test Station (I)—Immersion Zone[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2083-2091.
- [4] SILVA P S G D, COSTA A N C, MATTOS O R, et al. Evaluation of the Corrosion Behavior of Galvannealed Steel in Chloride Aqueous Solution and in Tropical Marine Environment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, 36(3): 375-383.
- [5] AALEEA E. On the Pitting Corrosion Currents of Zinc by Chloride Anions[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(1): 37-49.
- [6] ASSAF F H, REHIEM S S A E, ZAKY A M. Pitting Corrosion of Zinc in Neutral Halide Solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 58(1): 58-63.
- [7] LI M C, JIANG L L, ZHANG W Q, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Zinc Coatings in 3.5% NaCl Solutions[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, 11(9): 1319-1325.
- [8] YADAV A P, NISHIKATA A, TSURU T. Degradation Mechanism of Galvanized Steel in Wet-Dry Cyclic Environment Containing Chloride Ions[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(2): 361-376.
- [9] FEDEL M, OLIVIER M, POELMAN M, et al. Corrosion Protection Properties of Silane Pre-treated Powder Coated Galvanized Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66(2): 118-128.
- [10] TRABELSI W, TRIKI E, DHOUBI L, et al. The Use of Pre-treatments Based on Doped Silane Solutions for Improved Corrosion Resistance of Galvanized Steel Substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(14): 4240-4250.
- [11] TITTARELLI F, MORICONI G. The Effect of Silane-based Hydrophobic Admixture on Corrosion of Galvanized Reinforcing Steel in Concrete[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9): 2958-2963.
- [12] 吴海江, 杨飞英. 热镀锌表面硅烷膜的腐蚀电化学性能[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(5): 66-69.
WU Hai-jiang, YANG Fei-ying. Electrochemical Corrosion Behavior of Silane Coatings on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(5): 66-69.
- [13] MONTEMOR M F, CABRAL A M, ZHELUDKEVICH M L, et al. The Corrosion Resistance of Hot Dip Galvanized Steel Pretreated With Bis-functional Silanes Modified with Microsilica[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(9): 2875-2885.
- [14] LIN B L, LU J T, KONG G. Effect of Molybdate Post-sealing on the Corrosion Resistance of Zinc Phosphate Coatings on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4): 962-967.
- [15] LU J T, WU H J, KONG G, et al. Growth and Corrosion Behavior of Rare Earth Film on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(6): 1397-1401.
- [16] HARA M, ICHINO R, OKIDO M, et al. Corrosion Protection Property of Colloidal Silicate Film on Galvanized Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169: 679-681.
- [17] ZIN I M, LYON S B, POKHMURSKII V I. Corrosion Control of Galvanized Steel Using a Phosphate/ Calcium Ion Inhibitor Mixture[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(4): 777-788.
- [18] RAMEZANZADEH B, ATTAR M M. Studying the Effects of Micro and Nano Sized ZnO Particles on the Corrosion Resistance and Deterioration Behavior of an Epoxy-polyamide Coating on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 71(3): 314-328.
- [19] KARTSONAKIS I A, BALASKAS A C, KOUMOULOS E P, et al. Incorporation of Ceramic Nanoparticles Into Epoxy Coatings for the Corrosion Protection of Hot Dip Galvanized Steel[J]. *Corrosion science*, 2012, 57: 30-41.
- [20] GONZALEZ S, GIL M A, HERNANDEZ J O, et al. Resistance to Corrosion of Galvanized Steel Covered

- with an Epoxy-polyamide Primer Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41(1): 167-170.
- [21] 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(3): 15-30.
QIAN Hong-chang, LI Hai-yang, ZHANG Da-wei. Research Progress of Superhydrophobic Surface Technologies in the Field of Corrosion Protection[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(3): 15-30.
- [22] BOINOVICH L B, EMELIANENKO A M, MODESTOV A D, et al. Synergistic Effect of Superhydrophobicity and Oxidized Layers on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Surface Textured by Nanosecond Laser Treatment[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(34): 19500-19508.
- [23] 袁志庆, 黄娟, 彭超义, 等. 透明超疏水玻璃表面的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 11-14.
YUAN Zhi-qing, HUANG Juan, PENG Chao-yi, et al. Investigation on Preparation and Properties of Transparent Superhydrophobic Glass Surface[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 11-14.
- [24] 陈小娇, 武卫东, 汪德龙. 超疏水表面抑制结霜研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(2): 87-92.
CHEN Xiao-jiao, WU Wei-dong, WANG De-long. Research Progress in Antifrosting Performance of Superhydrophobic Surfaces[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(2): 87-92.
- [25] 仇伟, 刘见祥, 曾舒, 等. 超疏水涂料的制备及其防覆冰性能[J]. *表面技术*, 2012, 41(6): 108-110.
QIU Wei, LIU Jian-xiang, ZENG Shu, et al. Preparation and Anti-icing Properties of Superhydrophobic Coating[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(6): 108-110.
- [26] LIU H Q, SZUNERITS S, XU W G, et al. Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(6): 1150-1153.
- [27] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic Film Prepared on Zinc and Its Effect on Corrosion in Simulated Marine Atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 23-30.
- [28] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic Film Prepared on Zinc as Corrosion Barrier[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2080-2086.
- [29] QIU R, ZHANG D, WANG P. Superhydrophobic-carbon Fibre Growth on a Zinc Surface for Corrosion Inhibition[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 350-359.
- [30] LI L J, ZHANG Y Z, LEI J L, et al. A facile Approach to Fabricate Superhydrophobic Zn Surface and Its Effect on Corrosion Resistance[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 174-182.
- [31] ZHANG Z P, YU H D, SHAO X Q, et al. Near Room Temperature Production of Diameter Tunable ZnO Nanorod Arrays through Natural Oxidation of Zinc Metal[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2005, 11(10): 3149-3154.
- [32] WAN Y, WANG Z, LIU Y F, et al. Reducing Friction and Wear of a Zinc Substrate by Combining a Stearic Acid Overcoat with a Nanostructured Zinc Oxide Underlying Film: Perspectives to Super-hydrophobicity[J]. *Tribology Letters*, 2011, 44(3): 327.
- [33] RAMAN A, QUINONES R, BARRIGER L, et al. Understanding Organic Film Behavior on Alloy and Metal Oxides[J]. *Langmuir*, 2010, 26(3): 1747.
- [34] RAMAN A, GAWALT E S. Self-assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition[J]. *Langmuir*, 2007, 23(5): 2284-2288.
- [35] SHUSTAK G, DOMB A J, MANDLER D. Preparation and Characterization of n-alkanoic Acid Self-assembled Monolayers Adsorbed on 316L Stainless Steel[J]. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7499-7506.
- [36] CASSIE A, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [37] LIU T, CHEN S, CHENG S, et al. Corrosion Behavior of Super-hydrophobic Surface on Copper in Seawater[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8003-8007.
- [38] ZHANG J, ZHANG J Y. Surfactant Inducing Phase Change of ZnO Nanorods to Low Friction[J]. *Tribology Letters*, 2012, 49(1): 77-83.
- [39] HU Z S, HSU S M, WANG P S. Tribochemical and Thermochemical Reactions of Stearic Acid on Copper Surfaces Studied by Infrared Microspectroscopy[J]. *Tribology Transaction*, 1992, 35(1): 189-193.