

镁合金超疏水表面制备技术的研究进展

李杰, 郭浩正, 石文天

(北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘 要: 超疏水表面因其在日常生活及工农业生产等领域有巨大的应用前景而受到科研人员的广泛关注。基于镁及其合金基底超疏水表面的制备研究可以加深对材料特性的认识、扩展材料应用范围和提高材料应用性能而具有重要的意义。介绍了超疏水表面的相关理论基础和超疏水状态下的两类模型及其相互关系, 对两类模型下表面微细结构和固体表面化学成分对接触角的影响进行了讨论。从构建超疏水表面的两种途径出发, 一是在低表面能物质上构建特殊微细结构, 二是在微细结构表面利用低表面能物质进行修饰, 着重总结归纳了镁合金基底超疏水表面制备技术的研究进展, 并对镁合金超疏水表面的发展进行了展望。

关键词: 镁合金; 超疏水; 微结构; 低表面能; 接触角; 湿润性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)12-0015-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.003

Research Progress of Preparation Technology of Magnesium Alloy Super-hydrophobic Surface

LI Jie, GUO Hao-zheng, SHI Wen-tian

(School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Superhydrophobic surface with non-wetting and self-cleaning properties has raised considerable concern for its vast application prospect. Preparation study of superhydrophobic surface on magnesium and its alloy is of great significance to deepen understanding of material characteristics, expand the application scope of materials and improve application performance of materials. Relevant theoretical basis of superhydrophobic surface as well as two models in superhydrophobic state and their relationship were presented. In addition, effects of surface fine structure and solid surface chemical composition on contact angle were discussed. By exploring two constitution approaches of superhydrophobic surface: constituting special fine structure on substances of low surface energy and modifying fine structure surface by using substances of low surface energy, research progress of preparation technology of superhydrophobic surface on the substrate of magnesium alloy was summarized emphatically, and the development of superhydrophobic surface was expected.

收稿日期: 2016-01-04; 修订日期: 2016-04-06

Received: 2016-01-04; Revised: 2016-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(51205006、51505006); 北京市教委科技计划面上项目(KM201510011004, KM201410011001); 北京市委组织部优秀人才项目(2016000020124G026)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51205006, 51505006); Science and Technology Development Project of Beijing Municipal Education Commission (KM201510011004, KM201410011001); Talent Project of Beijing Municipal Party Committee Organization Department (2016000020124G026)

作者简介: 李杰(1984—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向微纳米摩擦学。

Corresponding author: LI Jie(1984—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: micro/nano-tribology.

KEY WORDS: magnesium alloy; super-hydrophobic; microstructure; low surface energy; contact angle; wettability

镁合金具有比强度高、比刚度大、切削加工性好、生物相容性能优良和高度可回收等优点,在现代工业生产制造领域被称为“21 世纪绿色工程材料”。为迎合制造业对环境保护的高度要求,诸多工业产品需进行自身轻量化,以减少能耗和有害物质排放,这使得镁合金成为了工业制造业中的热点。然而,镁的化学活性高,性质活泼,尤其在潮湿空气、含硫气氛和海洋大气环境中,镁及其合金表面极易被氧化形成疏松多孔的氧化膜,从而导致该表面的耐蚀性及耐磨性迅速降低变差,这在很大程度上阻碍了镁合金在工农业领域中的广泛应用^[1-3]。因此,如何实现镁合金表面的改性处理研究^[3]来提高其耐蚀性受到科研人员的关注。

超疏水表面是近些年来逐渐兴起并引起广大学者关注的一种特殊润湿状态的表面,它是指基底材料对水具有大于 150° 的静态接触角,同时具有小于 10° 滚动角的表面。自然生物界经亿万年的发展进化,构造出许多此类表面,如广泛存在的荷叶^[4]、水黾的腿^[5]、蜻蜓翅膀^[6]等,它们均具有超疏水性能。现有的研究报道表明,超疏水表面具有自清洁防污染特性,因其具有较低的表面自由能,能够有效地改善基底材料的润湿性,调控材料的黏附力^[7],使其在流体减阻、表面防护、防覆冰雪和功能材料^[8-9]等领域有广泛的应用前景。因此,对镁合金基底进行超疏水改性研究在加深镁合金材料特性的认识,扩展镁合金材料作为功能材料的应用范围,提高镁合金的材料使用性能等方面均有重要的指导和借鉴意义。

本文首先介绍了超疏水表面的理论基础,并对两种模型下表面微细结构对接触角的影响进行了讨论,着重总结归纳目前镁合金基底超疏水表面制备技术的研究进展,并对镁合金超疏水表面的发展进行了展望。

1 理论基础

1.1 静态接触角

作为表征固体表面理化性能重要特征的表面润湿性,通常用液滴在材料表面上形成的静态接触

角 θ_e 来表征。静态接触角简称接触角,是指液滴在固体表面上形成热力学平衡时所持有的角度。该角度具体是指从固液气三相共同交叉点分别做固液界面交界线和气液界面的切线,两条线之间的夹角即为静态接触角,它反应了固、液、气界面间表面张力平衡的结果,故也称为本征接触角或平衡接触角。如图 1。

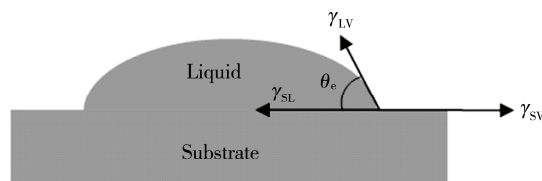


图1 接触角角度示意

Fig.1 Schematic diagram of contact angle

通常固体材料表面湿润性按照接触角 θ_e 的大小可分为： $0^\circ < \theta_e < 5^\circ$ 时，表面表现出超亲水性； $5^\circ < \theta_e < 90^\circ$ 时，表面表现出亲水性。 $\theta_e = 90^\circ$ 是区分材料亲水还是疏水的一个界限， $90^\circ < \theta_e < 150^\circ$ 时，表面表现出疏水性； $150^\circ < \theta_e < 180^\circ$ 时，表面表现出超疏水性。当 $\theta_e = 0^\circ$ 和 $\theta_e = 180^\circ$ 时，分别称为完全湿润状态和完全不湿润状态。一般超疏水表面定义之一为静态接触角大于 150° 的表面^[10-11]。

1.2 动态接触角

随着人们对固体表面润湿状态的研究发现,静态接触角只是表征固体表面热力学平衡状态下的液滴静止状态,而通过研究液滴在固体表面上的动力学特性,能够更加深入地分析固体表面的润湿性能。液滴的动态性能通常用滚动角来表征,它是指能使一定体积液滴在固体表面上开始滚动时的滚动面与水平面之间的倾斜角度,通常用 α 表示,如图 2 所示。

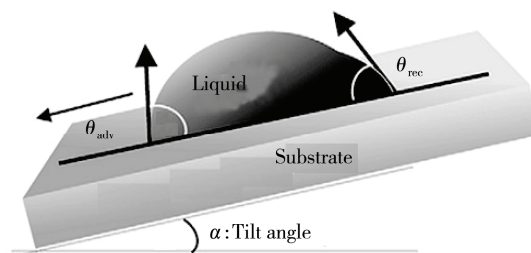


图2 前进角、后退角与滚动角^[12]

Fig.2 A water droplet on a titled surface^[12]

此时固体表面处于非水平面,液滴因受重力作用会发生形貌的改变。如当增加倾斜表面上液滴的体积后,处于液滴下沿(即图2中液滴左侧部分)的表观接触角就会大于本征接触角,此时的表观接触角被称为前进角(因其处于前进方向),用 θ_{adv} 表示;当减小处于倾斜状态的液滴体积后,处于液滴上沿(即图2中液滴右侧部分)的表观接触角就会小于本征接触角,此时的表观接触角被称为后退角(因其处于后退方向),用 θ_{rec} 表示。研究表明,处于倾斜表面上液滴的前进角始终大于后退角。

前进角与后退角的差值反应了液滴从固体表面脱离的难易程度,称为接触角滞后,即粘滞性。在数值上 $\alpha = \theta_{adv} - \theta_{rec}$,所以滚动角也用来描述固体表面接触角的滞后情况。当固体表面滚动角较小时,液滴的下沿和上沿部分受重力作用对液滴形貌改变的影响程度较低,此时液滴基本保持原有的球冠形态,滚动角可以表述为:

$$\pi\gamma_{LV}l(\cos\theta_{adv} - \cos\theta_{rec}) = \rho g V \sin\alpha \quad (1)$$

式中: γ_{LV} 为气液两相界面张力; l 为沿斜面上方向上的固体接触状态长度; ρ 为液体密度; g 为重力加速度; V 为液滴体积^[13]。滚动角越小,说明其粘滞性越小,此表面具有优异的超疏水性能。因此,超疏水表面定义的另一层表述为滚动角小于 10° ^[10-11]。

1.3 接触角模型

接触角作为衡量固体表面疏水性的重要标准,其数值的大小直接反映了固体表面的润湿状态。前人对固体表面上液滴所具有的接触角大小的研究指出,固液气三相界面张力两两平衡时,此时的系统能量处于最低水平^[14]。对处于此种状态下的接触角而言,接触角与三相界面张力满足如下关系,此方程最早由 Young 提出,因此被称为 Young 方程^[15]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_e \quad (2)$$

式中: γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别为固气、固液、液气两两界面张力,其状态如图1所示。此方程的假设条件为理想固体表面,即绝对单一均匀平整光滑固体表面。而对实际固体表面而言,绝对单一均匀平整光滑固体表面是不可能存在的,必须考虑实际固体表面具有的粗糙结构对接触角的影响。

考虑到实际固体表面必然存在一定的微细结构,后人在 Young 方程的基础上提出微细结构对固体表面润湿性的影响可以用 Wenzel^[16]模型和

Cassie^[17]模型进行讨论。学者 Wenzel 提出,实际固体表面所具有的一些微小凹槽会被液体润湿而完全浸满该微结构,从而使实际的固液接触面积小于固液接触的投影面积(投影面积即为不存在凹槽的光滑表面上的接触面积),如图3所示。Wenzel 模型下接触角与固体表面微细结构之间的关系如下:

$$\cos\theta_c = r \cos\theta_e \quad (3)$$

式中: θ_c 为液滴在粗糙固体表面上的接触角; r 为粗糙表面的实际表面积与投影面积的比值。对亲水性材料而言(θ_e 属于 0° 到 90° 范围),此时 θ_c 会随着 r 的增加而减小,因此通过提高亲水性材料的粗糙程度会使此表面更加亲水;对疏水性材料而言(θ_e 属于 90° 到 180° 范围),此时 θ_c 会随着 r 的增加而增大,说明提高疏水性材料的粗糙程度会使此表面更加疏水。由此可见,提高固体表面的粗糙程度是获取超疏水表面的有效方法之一。

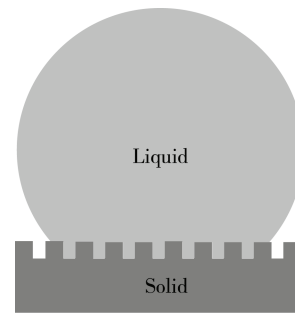


图3 Wenzel 模型示意

Fig.3 Wenzel model of the superhydrophobic surface

在 Cassie 超疏水表面模型中,由于微细结构的表面尺寸远小于液滴,此时的液滴无法将微小粗糙结构中的凹坑填满浸湿,即在液滴和固体之间会有一部分空气存在(也有学者称之为“气垫”),此时的接触被认为是一种复合接触形式(实际接触面是由固液接触面和气液接触面两部分组成),如图4所示。该模型服从 Cassie 方程:

$$\cos\theta_c = r(\cos\theta_e + 1) - 1 \quad (4)$$

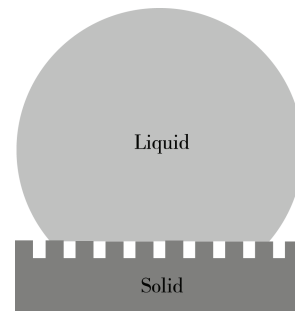


图4 Cassie 模型示意

Fig.4 Cassie model of the superhydrophobic surface

式中： r 为占比系数，即固液接触面积占整个复合接触面积的百分比。由此可知，通过调控复合接触形式下固体表面的微细结构，减少固液接触面积占整个接触面积的百分比 r ，可获得更大的接触角。

超疏水表面上的两种状态在一定条件下可以发生转变，已有学者证实，利用外界作用力的影响（如物理挤压作用），可以实现液滴在固体表面上的润湿状态从 Cassie 态向 Wenzel 态的过渡转变^[18-19]。如图 5 所示，此时固体表面的润湿状态处于 Wenzel 模型和 Cassie 模型的中间过渡状态。同时也有学者进一步研究指出，处于 Wenzel 态和 Cassie 态的两类超疏水表面实际上是系统能量等级状态不同造成的，通过外界刺激影响（如物理挤压）或进行能级调控（如真空状态下的控温调节），处于两态下的能量梯度限制被打破后，两种超疏水状态可相互转化^[20-21]。

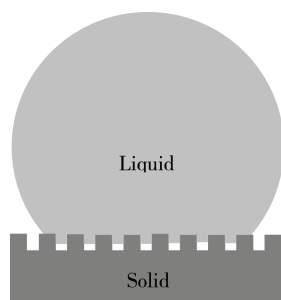


图 5 超疏水过渡模型

Fig.5 Transition model of the superhydrophobic surface

2 镁合金超疏水表面制备工艺

随着人们对超疏水表面的研究发现，超疏水表面具有自清洁特性源于其表面微细粗糙结构和低表面能物质的共同作用^[22]。受此启发，对镁合金基底超疏水表面的制备主要从构建特殊微细结构和低表面能物质修饰两种途径^[23]出发。目前，主要有微弧氧化、刻蚀、电沉积、水热法和化学成膜等工艺，其中微弧氧化、刻蚀和电沉积技术借助特制的溶液或某些微粒来构建特定的表面微结构，水热法和化学成膜技术以制备具有低表面物质为主要目的，或两种工艺相结合来实现镁合金超疏水表面的制备。

2.1 微弧氧化法

微弧氧化工艺是指借助电解液和相应的电参数，在轻金属（如镁铝钛等）及其合金试样上利用

微弧放电生成的高温高热来作用于金属表面，从而在该试样表面生成一层陶瓷膜层（也被称为微弧氧化层）。该膜层可有效改善镁合金表面的耐磨、耐蚀和摩擦学等性能^[24-25]，已成为镁合金改性研究的重要手段。

Hou 等^[26]采用微弧氧化工艺在 Mg-Li 合金基体表面制备出的膜层为超亲水膜层，之后再用包含低表面自由能含氟官能团的三噁硫醇有机化合物钠盐单体（ATP）进行镀膜，制得了接触角达 161°、滚动角为 3°的超疏水表面。研究表明，该表面具有良好的耐蚀性。李杰等^[27]对 MB8 镁合金进行了微弧氧化处理并获得超亲水性的微米级粗糙结构，再利用环氧树脂偶联纳米二氧化硅颗粒实现对微弧氧化层表面进行涂覆处理，形成了具有微纳二元结构的粗糙表面，最后利用 1H,1H,2H,2H-全氟癸烷基三氯硅烷改性修饰，得到了具有超疏水性的复合膜层。该表面的静态接触角最大值为 161°，且该表面对不同 pH 值的水溶液均呈现出超疏水特性。康志新等^[28]采用微弧氧化技术和有机镀膜技术相结合的处理方法实现了对 Mg-Mn-Ce 镁合金表面改性，获得了超疏水复合膜层，接触角达 173°，研究表明该表面的耐蚀性得到了明显提高。Wang 等^[29]以微弧氧化为预处理构建微米级粗糙结构，之后利用溶胶-凝胶和浸渍-提拉相结合的工艺得到经甲基疏水基团修饰的 SiO₂ 膜层，构建出具有微纳分级结构的表面，实现了 NZ30K 镁合金表面的超疏水改性。在溶胶-凝胶工艺过程中，当 TEOS/乙醇摩尔比为 1/30 时，通过提高 MTES 添加量（MTES/TEOS 摩尔比）可使 SiO₂ 薄膜表面的静态接触角增大，当 MTES/TEOS 摩尔比为 1 时，其静态接触角可达 153°。Liang 等^[30]在镁合金表面利用微弧氧化技术构造微米级粗糙结构，再利用化学修饰工艺构造出类似荷叶的微纳分级表面结构，该表面上液滴呈球形且易于滑动。

2.2 刻蚀法

刻蚀法是指利用溶液、反应离子或其他手段来实现材料分离、去除的工艺统称，其广泛应用于微加工制造领域。该工艺在超疏水表面制备领域已成功应用。目前主要有激光加工刻蚀、化学刻蚀、光刻、等离子刻蚀和其他机械刻蚀等。

张会臣课题组^[32-33]利用激光预处理在镁合金表面构建微米级粗糙结构，再通过自组装技术制备

低表面能物质,从而构造出镁合金基超疏水表面。Liu 等^[42]在镁合金表面利用激光构造出微米级粗糙结构,再利用 AgNO_3 水溶液刻蚀该表面,从而构造出仿生的微纳分级粗糙结构,最后通过 DTS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 修饰,制备出疏水性镁合金表面。此表面虽未达到超疏水性,但通过仿生学制备得到的该表面具有良好的耐蚀性能。Jia 等^[31]利用刻蚀(草酸溶液)、镀银(电化学)、自组装(硬脂酸修饰)三步工艺处理后,在镁合金 AZ31 表面制备出接触角为 153° 、滚动角为 4° 的超疏水表面,且该表面置于液氮中长时间存放后,其超疏水特性未发生明显变化。Takahiro 等^[35]对镁合金试样进行浸泡刻蚀,使其生长出具有纳米片层结构的二氧化铈薄膜,经三甲基硅烷钛和氟硅烷混合溶液修饰后得到镁合金超疏水表面,经电化学极化曲线测试表明,制备的超疏水膜层比镁合金基底具有更好的抗蚀性。随后,该课题组利用超纯水在 120°C 条件下浸泡处理镁合金试样,使微纳米片状结构物^[36]在该试样表面垂直生成,经过十八烷基三甲氧基硅烷化学修饰后,该表面呈现超疏水性。电化学测试表明该试样具有良好的耐蚀性,且该表面对纯水、酸、碱和盐的水溶液均呈现较高的疏水性能。

Feng 等^[37]用硫酸和 AgNO_3 水溶液处理 AZ91 镁合金表面,再用十二烷硫醇进行修饰,制备得到的超疏水表面呈现良好的耐蚀性。Yin 等^[38]利用化学刻蚀和低表面能物质修饰制备得到镁合金基超疏水膜层,该表面在 150°C 下持续加热 1 h 依然具有超疏水性。张光明等^[39]采用刻蚀(硝酸溶液)、镀银(电化学)和自组装技术(硬脂酸修饰)改性处理,在 AZ91D 镁合金表面上成功制备出了超疏水膜层。Wang 等^[40]首先将镁合金试样浸入 0.1 mol/L 的尿素溶液中, 150°C 保持 12 h,随后用去离子水冲洗干燥,再浸入 1.0% 的 FAS 乙醇溶液中 12 h,最后取出,在 100°C 的烘箱中干燥 2 h,制备得到超疏水涂层。Liu 等^[41]在 Mg-Li 合金表面通过稀盐酸刻蚀合金表面,再经 FAS ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 乙醇溶液的浸泡来实现低表面能的微纳米表面结构,达到超疏水性。Nitant 等^[34]利用稀硫酸和双氧水溶液先后对 AZ31 镁合金进行化学刻蚀处理,使镁合金试样表面生成了具有花朵状微结构物,研究表明该表面具有超疏水性,试样表面的微结构物为氢氧化镁,且该物质的出现提高了镁合金试样的耐蚀性能。

2.3 电沉积法

电沉积法是通过外加电流,在一定的电解质和操作条件下从化合物水溶液或熔盐中来获取金属或化合物的工艺,该工艺近年来在材料学领域获得了广泛应用,目前已成功应用于制备超疏水表面。

Liu 等^[43]利用电沉积技术在镁合金表面制备出具有菜花状结构的镍涂层,通过硬脂酸修饰后,得到接触角高达 160° 、滚动角低至 2° 的超疏水表面,该表面在户外环境中显示出良好的耐久性,且在 3.5% 的 NaCl 溶液中表现出优良的耐蚀性。Liu 等^[44]利用含有硝酸铈六水化合物和肉豆蔻酸的乙醇溶液,在 Mg-Mn-Ce 合金表面电沉积制备出超疏水性表面。极化和电化学阻抗谱测试表明,该超疏水表面在 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaClO_3 和 NaNO_3 的水溶液中与镁合金基底相比,其耐蚀性均得到提高。Tan 等^[45]利用电沉积技术将镍、铜等金属在镁合金表面生成特殊微细粗糙结构,再利用硬脂酸修饰制备得到超疏水表面。通过调控硬脂酸在制备混合溶液中的比率,可以控制制备表面对水滴的滚动角从小于 10° 到接近 180° ,该研究为制备超疏水表面粘附力的可调控提供了新方法。黄艳萍等^[46]利用硫酸刻蚀和电沉积法相结合的工艺,在 AZ31 镁合金试样上制备出低粘附超疏水表面,电化学测试结果表明,与镁合金基底相比,硫酸刻蚀-电沉积法制备的镁合金超疏水表面的耐蚀性明显提高。

Wang 等^[47]首先利用含 Ni 溶液化学反应在 AZ91D 表面沉积一层 Ni 作为对合金的预处理,然后通过电沉积方法将含 Cu 的盐溶液中的 Cu 沉积到经镍处理过的合金表面,从而构建出表面微纳结构。最后利用月桂酸进行表面低能化处理,得到超疏水表面。超疏水的 AZ91D 试样在不同腐蚀介质中均表现出优异的耐蚀性能。Han 等^[48]通过稀盐酸将镁试样浸蚀 2 min 以粗化镁表面,再浸入 NiSO_4 水溶液中,通过化学反应使金属 Ni 沉积在镁表面,进一步构建出微/纳分级结构,最后在脂酸水溶液中浸泡 50 min,使表面形成硬脂酸来降低表面自由能,此时接触角增至 144.5° ,接近超疏水表面。Wang 等^[49]通过电沉积工艺在镁合金表面沉积粗糙锌层,再通过硬脂酸修饰,得到了静态接触角为 154° 、滚动角为 3° 的超疏水表面,该表面呈现良好的耐蚀性。

She 等^[50]采用电沉积技术在 AZ91D 镁合金表

面获得接触角高达 167° 的花状复合微结构的 Ni-Co 合金镀层超疏水表面, 研究表明, 该表面可将镁合金试样在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀速率大大降低, 呈现出良好的耐蚀性和自清洁性能。Liu 等^[51]利用一步工艺将 Mg-Mn-Ce 合金放置在含有硝酸铈和肉豆蔻酸的乙醇溶液中, 制备出最大接触角为 160° 、滚动角小于 2° 的超疏水表面, 且最短沉积时间为 1 min, 其耐蚀性大大提高。She 等^[52]利用电沉积制备出了接触角可达 163° 和滚动角仅为 2° 的镁合金超疏水表面, 该表面在 3.5%NaCl 溶液中呈现出耐蚀性明显提高的性质。

2.4 水热法

水热法又称为热液法^[53], 是指在密封的压力容器中, 以高温高压的水溶液作为反应介质, 使待处理工件与溶液之间发生化学反应或重结晶, 从而获得所需性能的工艺。目前此工艺已成功用于制备超疏水膜层。

Gao 等^[54]在过氧化氢环境中进行快速水热反应, 不使用任何模板和表面活性剂, 可以获得 AZ31 镁合金超疏水表面, 而经 FAS 修饰后其接触角可以进一步提高^[55]。Wang^[56]将经打磨处理的镁合金试样放入尿素水溶液中, 在 150°C 的反应釜中加热 12 h, 再用 FAS 进行修饰, 在 100°C 下加热烘干, 制得超疏水表面。

2.5 化学转化膜法

利用化学转化膜来制备镁合金超疏水表面是近年来发展起来的新工艺。该工艺利用镁合金试样与处理液发生化学反应从而生成防护膜来提高镁合金的耐蚀性, 也被称为化学氧化膜法。

Yang 等^[57]利用化学转化膜法在 AZ91D 镁合金表面制备出具有自修复能力且在 3.5%NaCl 溶液中具有良好耐蚀性的锡酸镁膜层。研究表明, 在 3.5%NaCl 溶液中的自修复机理是“溶解-再沉积”过程, 其最佳修复时间为 4 h, 对自修复后的锡酸镁膜层进行硬脂酸修饰, 制备得到具有耐腐蚀的超疏水表面。Zhao 等^[58]在 AZ91D 镁合金表面制备一层经脂肪酸修饰的磷酸盐转化膜层, 该膜层呈现接触角大于 160° , 滚动角为 2° 且耐蚀性显著提高。Takahiro 等^[59]通过化学转化膜技术在 AZ31 镁合金表面生成具有纳米结构的二氧化铈膜层, 再利用氟硅烷修饰制备得到超疏水表面, 该试样在

3.5%NaCl 溶液中进行电化学阻抗谱测试表明, 该试样的耐蚀性与镁合金基底相比得到明显提升。

3 结语

1) 镁合金基底超疏水表面的制备过程中为达到降低材料表面自由能的目的, 选用的试剂多为含氟有机试剂, 在实验过程中, 往往会给人体及环境带来危害, 且造价高昂, 如何开发并利用环境友好型、经济性高且可操作性强的试剂是研究的方向之一。

2) 镁合金超疏水表面制备技术的开发研究目前多停留在实验室阶段, 开发出的超疏水表面往往存在力学性能差、易磨损的缺点, 如何提高超疏水表面的可靠性和耐久性在未来研究方向之一。

3) 如何定量评价镁合金基底超疏水表面的耐久性及其影响因素, 镁合金基底超疏水表面对具体工程实际应用的影响还需进一步研究。

参考文献:

- [1] PATOWARYA M, ANANTHAKRISHNANB R, PATHAK K. Chemical Modification of Hygroscopic Magnesium Carbonate into Superhydrophobic and Oleophilic Sorbent Suitable for Removal of Oil Spill in Water[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320:294—300.
- [2] 沟引宁, 黄伟九, 朱翔. 镁合金表面化学镀 Ni-P 和 Ni-P-SiC 的对比[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 16—20.
GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZHU Yi. Comparative Study of Electroless Ni-P and Ni-P-SiC on AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 16—20.
- [3] 王新印, 周雅茹, 张鉴清, 等. 镁及镁合金析氢的研究现状[J]. *装备环境工程*, 2015, 12(4): 129—141.
WANG Xin-yin, ZHOU Ya-ru, ZHANG Jian-qing, et al. Research Status of Hydrogen Evolution During Magnesium Alloy's Corrosion Process [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2015, 12(4): 129—141.
- [4] DARVIZEH M, DARVIZEH A, RAJABI H, et al. Free Vibration Analysis of Dragonfly Wings Using Finite Element Method[J]. *The International Journal of Multiphysics*, 2009, 3(1): 101—110.
- [5] ABDERRAHMAN K, ABOUHEIF E, ROWE L. Evolution of a Novel Appendage Ground Plan in Water Striders Is Driven by Changes in the Hox Gene Ultrabithorax[J]. *Plos Genetics*, 2009, 5(7): e1000583.
- [6] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 1—8.
- [7] BHUSHAN B. Nanotribology and Nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS Materials and Devices[J]. *Microelectron Eng*, 2007, 84(3): 387—412.

- [8] JIA O, ROTHSTEIN J P. Direct Velocity Measurements of the Flow Past Drag-reducing Ultrahydrophobic Surfaces[J]. *Physics of Fluids*, 2005, 17(10): 3379—3392.
- [9] ZHANG X, SHI F, NIU J, et al. Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(16): 621—633.
- [10] LI X, REINHOUDT D, MERCEDES C. What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(8): 1350—1368.
- [11] LIMA A, MANO J. Micro/Nano-structured Superhydrophobic Surfaces in the Biomedical Field: part II: Applications Overview[J]. *Nanomedicine*, 2015, 10(2): 271—97.
- [12] KOCH K, BHUSHAN B, BARTHOLOTT W. Multifunctional Surface Structures of Plants: An Inspiration for Biomimetics[J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54(2): 137—178.
- [13] DUSSAN E, CHOW R. On the Ability of Drops or Bubbles to Stick to Non-horizontal Surfaces of Solids[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1983, 137(12): 1—29.
- [14] MCHALE G, NEWTON M. Frenkel's Method and the Dynamic Wetting of Heterogeneous Planar Surfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 206(1-3): 193—201.
- [15] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids[C]// *Philosophical Transactions of the Royal Society*. London: The Royal Society, 1805, 95: 65—87.
- [16] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28: 988—994.
- [17] CASSIE A, BAXTER. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transaction Faraday Society*, 1944, 44: 546—551.
- [18] AURÉLIE L, DAVID Q. Superhydrophobic States[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(7): 457—460.
- [19] DUPUIS A, YEOMANS J. Modeling Droplets on Superhydrophobic Surfaces: Equilibrium States and Transitions[J]. *Langmuir*, 2005, 21 (6): 2624—2629.
- [20] NEELESH A, PATANKAR. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces[J]. *Langmuir*, 2003, 19 (4): 1249—1253.
- [21] NEELESH A. PATANKAR. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars[J]. *Langmuir*, 2004, 20(19): 8209—8213.
- [22] FENG L, LI Y, LI H, et al. Superhydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857—1860.
- [23] MA M, RANDAL M, RUTLEDGE G. A Review of Recent Results on Superhydrophobic Materials Based on Micro- and Nanofibers[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2008, 22(15): 1799—1817.
- [24] ABULSAIN M, BERKANI A. Anodic Oxidation of Mg-Cu and Mg-Zn Alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(6): 899—904.
- [25] LIANG J, GUO B G, TIAN J. Effect of Potassium Fluoride in Electrolytic Solution on the Structure and Properties of Microarc Oxidation Coatings on Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(2): 345—351.
- [26] HOU W, KANG Z. Preparation of Duplex Film through Micro-arc Oxidation Coloring and Polymer Plating on Mg-Li alloy and Its Corrosion Resistance[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8(4): 5613—5620.
- [27] 李杰, 张会臣. MB8 镁合金表面超疏水复合膜层的制备与表征[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(1): 166—171.
- LI Jie, ZHANG Huichen. Preparation and Characterization of Superhydrophobic Duplex-treated Film on Surface of MB8 Magnesium Alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(1): 166—171.
- [28] 康志新, 赖晓明, 王芬, 等. Mg-Mn-Ce 镁合金表面超疏水复合膜层的制备及耐腐蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(2): 285—288.
- KANG Zhi-xin, LAI Xiao-ming, WANG Fen, et al. Preparation of Superhydrophobic Duplex-treated Film on Surface of Mg-Mn-Ce Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(2): 285—288.
- [29] WANG S, GUO X, XIE Y, et al. Preparation of Superhydrophobic Silica Film on Mg-Nd-Zn-Zr Magnesium Alloy with Enhanced Corrosion Resistance by Combining Micro-arc Oxidation and Sol-gel Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 213(213): 192—201.
- [30] LIANG J, GUO Z, FANG J, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy[J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36(3): 416—417.
- [31] 李杰, 张会臣. MB8 镁合金超疏水表面的制备和湿润性[J]. *材料研究学报*, 2012, 26(3): 240—245.
- LI Jie, ZHANG Huichen. Preparation and Wetting Behavior of Superhydrophobic Surface on MB8 Magnesium Alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012, 26(3): 240—245.
- [32] 徐喆, 连峰, 张会臣. 基于激光加工和自组装技术改性处理铝镁合金的表面润湿性[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(7): 1855—1862.
- XU Zhe, LIAN Feng, ZHANG Hui-chen. Wettability of Al-Mg Alloy Based on Laser Modification and Self-assembled Monolayers[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(7): 1855—1862.
- [33] LIU Y, YIN X, ZHANG J, et al. Ren Luquan. Biomimetic Hydrophobic Surface Fabricated by Chemical etching Method From Hierarchically Structured Magnesium Alloy Substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280(9): 845—849.
- [34] JIA J, FAN J, XU B, et al. Microstructure and Properties of the Super-hydrophobic Films Fabricated on Magnesium Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 554(2): 142—146.
- [35] ISHIZAKI T, LEE S, TESHIMA K. High Functionalization of Magnesium Alloy Surface by Superhydrophobic Treatment[J]. *Corrosion and Surface*, 2010, 13: 261—289.
- [36] ISHIZAKI T, SAKAMOTO M. Facile Formation of Bio-

- mimetic Color-tuned Superhydrophobic Magnesium Alloy with Corrosion Resistance[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2375—2381.
- [37] FENG L, ZHU Y, FAN W, et al. Fabrication and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Magnesium Alloy[J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2015, 120(2): 561—570.
- [38] YIN B, FANG L, HU J. Preparation and Properties of Superhydrophobic Coating on Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(5): 1666—1667.
- [39] 张光明, 郭洪暄, 魏征, 等. AZ91D 镁合金超疏水膜层的制备及其表征[J]. *功能材料*, 2015, 46(S1): 115—117. ZHANG Guangming, GUO Hongxuan, WEI Zheng, et al. Preparation and Characterization of Superhydrophobic Surface on AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46 (S1): 115—117.
- [40] WANG J, LI D, GAO R, et al. Construction of Superhydrophobic Hydromagnesite Films on the Mg Alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(1—2): 154—160.
- [41] LIU K, ZHANG M, ZHAI J, et al. Bioinspired Construction of Mg-Li Alloys Surfaces with Stable Superhydrophobicity and Improved Corrosion Resistance[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(18): 1—4.
- [42] NITANT G, SASIKALA S, Barshilia H C. Corrosion Study of Superhydrophobic Magnesium Alloy AZ31 Surfaces Prepared by Wet Chemical Etching Process[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2012, 4(8): 757—765.
- [43] LIU Y, YIN X, ZHANG J, et al. A Electro-deposition Process for Fabrication of Biomimetic Superhydrophobic Surface and Its Corrosion Resistance on Magnesium Alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125(12): 395—403.
- [44] LIU Q, CHEN D, KANG Z. One-step Electrodeposition Process to Fabricate Corrosion Resistant Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy[J]. *Acs Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(3): 1859—1867.
- [45] TAN C, CAI P, XU L, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surface with Controlled Adhesion by Designing Heterogeneous Chemical Composition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 516—523.
- [46] 黄艳萍, 张友法, 余新泉, 等. 镁合金表面超疏水性的构建及耐腐蚀性分析[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2012, 42(5): 915—920. HUANG Yan-ping, ZHANG You-fa, YU Xin-quan, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy and Corrosion Resistance Analysis[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2012, 42(5): 915—920.
- [47] WANG Z, LI Q, SHE Z, et al. Low-Cost and Large-Scale Fabrication Method for an Environmentally-Friendly Superhydrophobic Coating on Magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(9): 4097—4105.
- [48] HAN M, PARK Y, HYUN J, et al. Facile Method for Fabricating Superhydrophobic Surface on Magnesium[J]. *Bulletin- Korean Chemical Society*, 2010, 31(4): 1067—1069.
- [49] WANG Z, LI Q, SHE Z, et al. Facile and Fast Fabrication of Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy Surface[J]. *Science China Technological Science*, 2010, 53(11): 2927—2975.
- [50] SHE Z, LI Q, WANG Z, et al. Highly Anticorrosion, Self-cleaning Superhydrophobic Ni-Co Surface Fabricated on AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 251(29): 7—14.
- [51] LIU Q, CHEN D X, KANG Z X. One-Step Electrodeposition Process to Fabricate Corrosion-Resistant Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1859—1867.
- [52] SHE Z, LI Q, WANG Z, et al. Researching the Fabrication of Anticorrosion Superhydrophobic Surface Magnesium Alloy and Its Mechanical Stability and Durability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(28): 415—424.
- [53] ZHAO L, LIU Q, GAO R, et al. One-step Method for the Fabrication of Superhydrophobic Surface on Alloy and Its Corrosion Protection, Antifouling Performance[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80(3): 177—183.
- [54] GAO Rui, WANG Jun, ZHANG Xiaofei, et al. Fabrication of Superhydrophobic Magnesium Alloy through the Oxidation of Hydrogen Peroxide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436(35): 906—911.
- [55] GAO R, LIU Q, WANG J, et al. Fabrication of Fibrous Szaibelyite with Hierarchical Structure Coating on AZ31 Magnesium Alloy for Corrosion Protection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241(4): 352—359.
- [56] WANG J, LI D, GAO R, et al. Construction of Superhydrophobic Hydromagnesite Films on the Mg Alloy[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 129(s1—2): 154—160.
- [57] YANG Na, QING Li, CHEN Funan, et al. A Solving-precipitation Theory for Self-healing Functionality of Stannate Coating with a High Environmental Stability[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 1192—1201.
- [58] ZHAO M, WANG X, SONG H, et al. Fabrication of a Superhydrophobic Phosphate/Fatty-Acid Salt Compound Coating on Magnesium Alloy[J]. *Ecs Electrochemistry Letters*, 2015, 4(5): C19—C21.
- [59] TAKAHIRO I, YOSHITAKE M, MICHIRU S. Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution[J]. *Langmuir*, 2011, 27 (8): 4780—4788.