

镁合金超疏水表面制备的研究进展*

殷波¹, 方亮^{1,2}, 唐安琼¹, 胡佳¹, 毛建辉¹, 谢关才¹

(1 重庆大学应用物理系, 重庆 400044; 2 重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘要 利用超疏水表面可望减少材料与液体介质的直接接触来提高材料的耐蚀性能, 在制备自清洁表面等方面得到了广泛研究。超疏水表面一般通过构造一定表面粗糙度和用低表面自由能物质修饰表面而成。在简要概括固体表面润湿性理论的基础上, 针对镁合金的特点, 综述了当前镁合金上超疏水表面制备的最新进展, 并讨论了提高其性能的可能途径和未来的发展方向。

关键词 超疏水 接触角 镁合金 润湿性

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Research Progress of the Super-hydrophobic Surface on Magnesium Alloy

YIN Bo¹, FANG Liang^{1,2}, TANG Anqiong¹, HU Jia¹,
MAO Jianhui¹, XIE Guancai¹

(1 Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044; 2 National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Super hydrophobic surface is expected to improve the corrosion resistance of materials by reducing the direct contact between materials and liquid medium, the hydrophobicity of organic coatings has been deeply investigated in preparing self cleaning surfaces. These surfaces, which are called super hydrophobicity, are fabricated by combining appropriate surface roughness with surfaces of low surface energy. After summarizing the theory of wettability on solid surface briefly, a review is given on the development of the preparation methods to acquire excellent super hydrophobic surface based on the characteristics of magnesium alloys. Then the possible ways to improve the properties and the developing direction of super hydrophobic surface on magnesium alloys are also proposed.

Key words super hydrophobicity, contact angle, magnesium alloys, wettability

超疏水表面一般是指与水的接触角大于 150°、滚动角小于 10° 的表面, 由于具有许多独特的表面性能, 如自洁性、防污性、疏水性等^[1-4], 可望应用于很多领域。如应用于高降雪地区的卫星天线或户外标牌上, 可以防止因积雪导致的信号中断或外观模糊^[5]; 应用于金属材料上, 可以起到自清洁、抑制表面腐蚀和表面氧化^[6]; 应用于船舶、舰艇的外壳或管道的内壁, 可以降低与水流之间的摩擦阻力^[7,8]; 应用于微型水上交通工具, 可以使其具有超强的负载能力^[9]。因此, 自 20 世纪 50 年代国际上开始研究超疏水性表面以来, 超疏水性涂膜的制备一直备受关注, 特别是近年来, 随着表面研究技术手段的提高, 模仿荷叶表面结构及性能, 探索超疏水自清洁涂料的工业化生产成为当前的热点之一^[10-13]。

镁合金的密度为 1.3~1.9 g/cm³, 比铝合金轻 30%~50%, 比钢铁轻 70% 以上, 且具有高的比强度和比刚度、易于加工等优点而有广阔的应用前景^[14]。由于非常轻以及极好的切削性、操作性和高度回收性, 关于超轻型镁合金的研究

掀起一股热潮^[15-19]。然而, 镁在所有结构金属中具有最低电位, 化学活性很高, 所以镁合金的耐蚀性能较差, 特别是在潮湿的空气、含硫的气氛和海洋大气中, 镁合金部件腐蚀更严重, 极大地限制了镁合金在工程领域的广泛应用。如何扩大镁合金在工业中的应用备受关注。

镁合金的腐蚀主要是由于镁合金与周围的介质如潮湿空气、水、电解液等之间发生化学或电化学作用造成的, 因此, 提高其耐腐蚀性可以从两方面着手: 一是提高镁合金表面自身的耐腐蚀性能, 主要是通过镀含碳、铝、铬等元素的涂层来实现^[20], 但往往使镁合金的质量大大增加^[21]; 二是通过减少镁合金与潮湿或液体介质的直接接触, 具体方法就是尝试在镁合金表面构筑超疏水结构, 降低镁合金与水、溶液等介质直接接触的机会, 从而提高其耐蚀性能。目前, 国内外研究者在这方面已开展了大量工作, 并取得了一些进展, 为此, 本文总结了近年来各研究者对镁合金表面超疏水涂层制备的研究成果, 对影响镁合金超疏水表面的因素进行了分析

* 重庆市科技攻关项目 (CSTC, 2009AC4045); 重庆大学研究生创新基金 (CDJXS10 10 22 07); 重庆大学“211 工程”三期创新人才培养计划 (S 09109); 重庆大学大型仪器设备开放基金

殷波: 硕士研究生 方亮: 通讯作者, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料表面处理与固体薄膜材料等方面的教学与研究工作
Tel: 023 65105870 E-mail: fangliangcq@yaho.com.cn

与讨论,提出了提高其性能的可能途径,并探讨了镁合金超疏水表面的发展方向。

1 润湿性基本理论

1.1 接触角理论

表面润湿性是固体的一项重要性质,也是固体表面的重要特征之一,它是由表面的化学组成和微观结构决定的。研究者对超疏水表面与固体润湿性的研究表现出高度的重视^[22]。

固体表面的润湿性是固体的重要表面性能,描述润湿性的指标为与水的接触角,接触角小于 90° 为亲水表面,接触角大于 90° 为疏水表面,接触角大于 150° 则称为超疏水表面^[23,24]。

对于平整光滑的固体表面,其润湿性可以利用接触角来衡量,而接触角 θ 与固体表面能的关系可以通过 Yong 氏方程^[25]来评价:

$$\cos \theta = \frac{\left(\gamma_{sv} - \gamma_{sl} \right)}{\gamma_{lv}} \tag{1}$$

式中: γ_{sv} 、 γ_{sl} 与 γ_{lv} 分别为固/气、固/液与气/液表面的表面张力, θ 为材料本征接触角。

Barthlott 和 Neinhuis 通过观察具有超疏水自清洁特征的植物叶表面的微观结构,发现是由粗糙表面上微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在共同引起的^[26, 27]。因此,必须考虑粗糙表面上粗糙度对疏水性能的影响。Wenzel^[28]假设液滴在粗糙表面完全润湿,液体能填满粗糙表面上的凹槽(见图 1(a)^[29]),提出了液滴接触角的 Wenzel 方程^[28]:

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \tag{2}$$

式中: θ_r 为粗糙表面的接触角, r 为固体表面粗糙度,表示实际的固/液界面接触面积与表观的固/液界面接触面积之比。根据 Wenzel 方程可知:对于疏水表面,增加表面粗糙度,液体的接触角增大;对于亲水表面,增加表面粗糙度,液体的接触角反而减小,即随着表面粗糙度的增加,亲水性表面更亲水,疏水性表面更疏水。

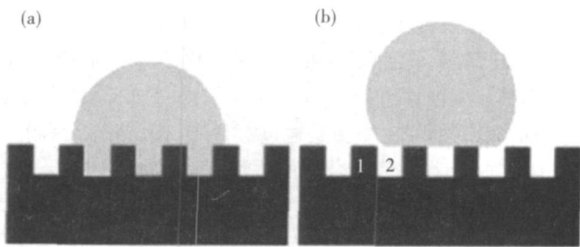


图1 Wenzel 模型(a)与 Cassie 模型(b)

描述的水滴在粗糙表面的示意图^[29]

Fig.1 Schematics of Wenzel's model(a) and Cassie's model(b)^[29]

Cassie 等^[30]拓展了 Wenzel 理论,将粗糙表面设想为一个由物质 1 和物质 2(空气)共同组成的复合表面,如图 1(b)^[29]所示。当表面结构疏水性较强时,液体并不能填满粗糙表面的凹槽,而是在液滴下有空气存在,液滴与空气的接

触角为 180°,因此提出粗糙表面的水滴接触角为:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \tag{3}$$

式中: θ_1 、 θ_2 分别为液体在成分 1 和成分 2(空气)上本征接触角; f_1 、 f_2 分别为成分 1 和成分 2 所占的单位表观面积分数 ($f_1 + f_2 = 1$)。

上述两个模型均说明,制备粗糙结构的表面可以提高表面的接触角。

1.2 滚动角理论

除了用静态接触角来衡量固体表面的润湿性外,还应该考虑它的动态过程,即滚动角。滚动角是指使一定体积的液滴滚动,固体表面倾斜的最小角度。当接触角滞后不大时,滚动角越小,固体表面的疏水性越好。理论上,真正意义上的超疏水表面应该同时具有较大的静态接触角及较小的滚动角。

Wolfram 等提出了描述液滴在各种光滑平面上滚动角的方程^[31]:

$$\sin \alpha = k \frac{2r\pi}{mg} \tag{4}$$

式中: α 是滚动角, r 是接触圆半径, m 是液滴的质量, g 是重力加速度, k 是比例常数。

Murase 等修改了这个方程,提出了描述滚动角和接触角之间关系的方程^[31]:

$$k = \left[\frac{9m^2 \left(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta \right)}{\pi^2} \right]^{1/3} \frac{\sin \alpha \left(g \rho^{1/3} \right)}{6\sin \theta} \tag{5}$$

利用此方程,根据测到的滚动角 α 、接触角 θ 、液滴的质量 m ,可以算出任何平滑表面的常数 k 。常数 k 与固液间的相互作用能有关。

Watanabe 等在此基础上,进一步提出粗糙表面上的滚动角 α 和平衡接触角 θ_c 的关系^[31]:

$$\sin \alpha = \frac{2rks \sin \theta_c (\cos \theta_c + 1)}{g(r \cos \theta_c + 1)} \times \left[\frac{3\pi^2}{m^2 R^2 (2 - 3\cos \theta_c + \cos^3 \theta_c)} \right]^{1/3} \tag{6}$$

Quérel^[32]和 McCarthy^[33]等对超疏水表面上的液滴动态行为作了更详细的研究,认为这种表面上液滴与表面以及空气间的一维三相线非常关键^[34]。因为随着接触角的增加,液珠与固体的接触面积会减少,滚动角小有利于液滴的运动。所以理想的自洁表面需要极小的滚动角。研究表明,纳米结构与微米结构结合能产生低滚动角^[35],因此获得纳米结构与微米结构相结合的双微观结构为制备仿生超疏水涂膜提供了思路。

2 镁合金超疏水表面的制备方法

上面的理论分析表明:材料表面能、表面粗糙度以及表面结构是影响材料表面润湿性的主要因素^[23],其中低表面能材料是制备超疏水性的基本条件,表面粗糙度和表面微细结构是决定性因素。因此,超疏水表面可以通过两种方法实现^[22]:一是在粗糙表面修饰低表面能物质;二是在疏水表面构建粗糙结构。

镁材料因其电极电位低、化学活性高,目前在镁及其合

金上制备超疏水涂层主要是通过制备表面微/纳结构然后修饰低表面能物质来实现的。表 1 对近年来镁合金表面超疏水涂层制备的研究情况进行了归纳,可见目前制备表面微/纳结构的方法主要有浸泡法、微弧氧化法、化学刻蚀法、湿化学法等,不同的方法对润湿性能的影响不同,下面分别进行简要描述。

表 1 不同制备方法获得的镁合金超疏水表面的性能

Table 1 The properties of the super hydrophobic surface on magnesium alloy prepared by different methods								
样品	制备流程			平均接触角 (°)	滚动角 (°)	耐蚀性能		文献
	微/纳结构制备	表面修饰	烘烤			腐蚀电流	腐蚀电位	
						$I_{\text{corr}}/(\text{A}/\text{cm}^2)$	E_{corr}/V	
AZ31	浸泡法	FAS 修饰	否	155 ±2	< 10	未处理样品 6.71×10^{-6} 超疏水样品 8.11×10^{-7}	未处理样品 – 1.50±0.02 超疏水样品 – 1.35±0.02	[36]
MgZn 合金	微弧氧化法	丙烯酸处理修饰 PSMSVT	120 °C、2h	155 ±1.6	< 8			[37]
Mg-Li 合金	化学刻蚀法	FAS 修饰	100 °C、1h	160	< 5	空气中放置 180 天后, 含有涂层的样品接触角变化不大。空白样品腐蚀严重		[38]
Mg	湿化学法	浸泡在硬脂酸的乙醇溶液	否	154	< 3	通过交流阻抗图分析, 超疏水薄膜的阻抗是未处理样品的 4 倍		[39]
AZ31、AZ91	化学刻蚀法	有机镀膜	否	AZ31 160 ±0.1 AZ91 157 ±0.1	< 10			[40]
AM60B	等离子体电解氧化法, 在电解液中加入添加剂 PTFE			PEO 涂层 50~ 55		PEO 涂层 $(2.416 \pm 0.03) \times 10^{-6}$	PEO 涂层 – 1.605±0.006	[41]
				PTFE 复合涂层 92~ 101		PTFE 复合涂层 $(2.130 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	PTFE 复合涂层 – 1.557±0.004	

2.1 浸泡法

Takahiro 等^[36]开发了一种简单、快捷的浸泡工艺,在室温下制备出镁合金超疏水表面,首先,将镁合金在硝酸铈溶液中浸泡 20min,在表面上生长氧化铈纳米片(如图 2 所示^[36])。再通过 FAS($CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$)对表面进行修饰,用 TTST(四(三甲硅氧基)钛)作催化剂,促进 FAS 分子水解或聚合,获得了超疏水表面,静态接触角达到 $(155 \pm 2)^\circ$,滚动角小于 10° ;用电化学方法分析了样品的耐蚀性能,发现超疏水样品腐蚀电位正移 $(-1.50V \rightarrow -1.30V)$,腐蚀电流降低了 1 个数量级^[36],说明该超疏水表面具有良好的耐蚀性能。

2.2 微弧氧化法

梁军等^[37]通过微弧氧化工艺和低表面能物质修饰相结合的方法制备了镁合金超疏水表面。微弧氧化后镁合金的表面如图 3 所示^[37],为粗糙的微/纳多孔结构;该表面经过 $(80 \pm 3)^\circ C$ 丙烯酸溶液处理 0.5~ 2h,再旋涂上乙烯基聚二甲硅氧烷(PSMSVT)进行修饰,最后放入烘箱中 $120^\circ C$ 烘烤 1h,得到镁合金超疏水表面。水滴在其表面的静态接触角高达 $(155 \pm 1.6)^\circ$,滚动角小于 8° ,表现出优异的超疏水性。

2.3 化学刻蚀法

化学刻蚀法是利用金属与合金的晶格缺陷或合金的不同成分的耐腐蚀能力的差异进行选择性的刻蚀,从而得到特殊结构的表面,加工成超疏水表面。

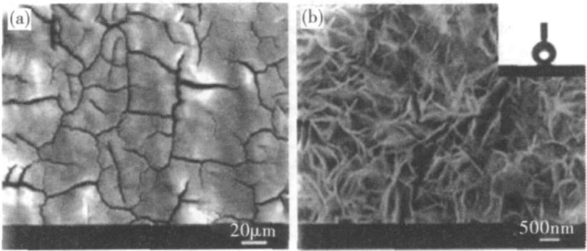


图 2 浸泡法制备的超疏水表面的不同放大倍数 SEM 以及水接触角照片^[36]

Fig.2 The SEM images of the super-hydrophobic surface with different magnifications by immersion process and the photograph of the water contact angle

江雷等^[38]研究小组利用化学刻蚀法在 Mg-Li 合金上制备了超疏水表面,基本过程为:室温下用 0.1mol/L 的盐酸溶液刻蚀镁锂合金表面,然后浸入 1.0%(质量分数)氟硅烷

(FAS) 溶液中浸泡 12h 后取出, 烘箱中 100 °C 烘烤 1h, 即得超疏水表面。通过 SEM 观察发现, 所得表面上有微米级的乳头状突起随机分布(图 4(a)^[38]), 单个乳头状突起(图 4(b))类似于牡丹花形状(图 4(d)), 其直径只有几微米, 由非常密集的纳米片状组成; 而表面上没有突起存在的部分, 分布无规则且非常粗糙, 为花瓣一样随机分布的纳米片(图 4(c))。该表面与水的静态接触角达 160°, 滚动角小于 5°, 可见, 这种粗糙的微纳多层次结构类似于自然界的荷叶(图 5^[42]), 对于最终形成超疏水表面是非常重要的。将镁锂合金表面未经过和经过 FAS 处理后分别暴露在空气中 180 天, 未经过 FAS 处理的镁锂合金表面被严重腐蚀, 表面的颜色变得灰暗, 水的接触角为 27°; 而经过 FAS 处理的表面, 水滴接触角仍为 160°, 即经过 FAS 处理的超疏水镁锂合金的抗腐蚀性得到了大大提高。

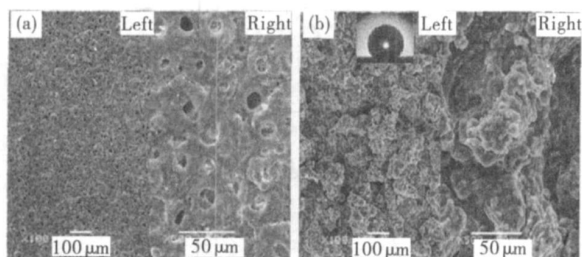


图 3 微弧氧化后(a)和最终得到的(b)超疏水性表面的 SEM 以及水接触角照片^[37]

Fig. 3 The SEM images of the magnesium alloy surface after microarc oxidation (a) and the resulting surface (b) showing good super-hydrophobic properties and the photograph of the water contact angle^[37]

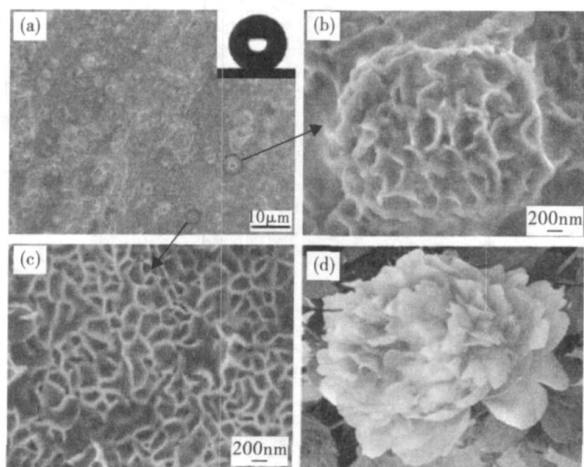


图 4 化学刻蚀法制备的镁-锂合金表面 SEM 照片及水接触角(a, b, c)和真实牡丹花的照片(d)^[38]

Fig. 4 The SEM images of the super-hydrophobic Mg-Li alloy surfaces by chemical etching (a, b, c) and image of the actual peony (d)^[38]

Wang 等^[39]通过简单、快捷的湿化学方法在镁表面制备了花状的超疏水涂层(见图 6^[39]): 室温下, 镁先用 1% H₂SO₄

刻蚀 4 min, 再用 20% H₂O₂ 刻蚀 150s, 最后放入 0.5mol/L 的硬脂酸的乙醇溶液中浸泡 1h, 即得。水滴在该表面的静态接触角达 154°, 滚动角小于 3°, 且在空气中放置 4 个月之后, 该表面保持稳定的疏水性能。分析表明, 镁表面的花状结构和附着在薄膜表面的 CH₃(CH₂)₁₆COO⁻ 功能团共同作用提高了其疏水性能。采用交流阻抗分析样品的耐蚀性表明: 含有超疏水涂层的样品的阻抗是未处理样品的 4 倍; 能在短时间内提高超疏水表面的耐蚀性能, 但随着时间的延长超疏水表面的耐蚀性能又会降低。

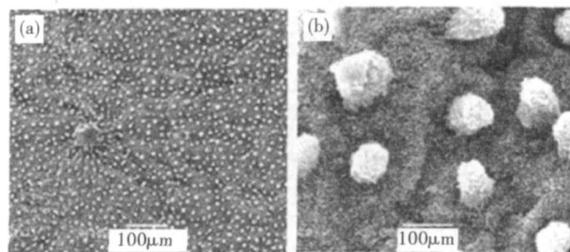


图 5 荷叶表面的 SEM 照片^[42]

Fig. 5 The SEM images of lotus^[42]

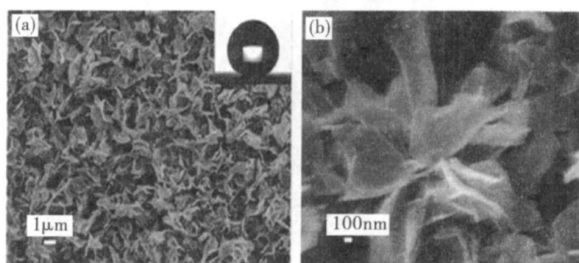


图 6 湿化学法制备的超疏水表面不同放大倍数的 SEM 图以及水接触角照片^[39]

Fig. 7 The SEM images of the super-hydrophobic surface with different magnifications by wet chemical method and the photograph of the water contact angle^[39]

康志新等^[40]采用化学刻蚀法分别在 AZ31 和 AZ91 镁合金表面制造了微/纳复合结构, 然后镀上有机镀, 制备了超疏水表面, 水滴在其表面的接触角分别为 AZ31(160 ± 0.1)°、AZ91(157 ± 0.1)°。化学刻蚀法制备的超疏水薄膜没有采用氟硅烷进行修饰, 所以超疏水薄膜的结合力高。

2.4 等离子体电解氧化法

Guo 等^[41]将镁合金置于加入了 PTFE 纳米粒子进行改性的磷酸盐溶液中, 利用等离子体电解氧化法制备出多功能聚四氟乙烯复合氧化涂层(含 PTFE 的 PEO 涂层)。该涂层具有良好的疏水性, 但没有达到超疏水性能。电化学分析表明, 相比于 PEO 涂层以及纯镁, 含 PTFE 的 PEO 复合涂层的腐蚀电位正移, 腐蚀电流降低了 1 个数量级, 其耐蚀性能明显优于 PEO 涂层以及纯镁。

由以上讨论可见, 表面微/纳结构的制备和表面修饰是制备镁合金超疏水表面的关键。目前采用的主要表面修饰剂有氟硅烷(FAS)、硅氧烷、硬脂酸等, 它们与不同方法制备的微纳米复合结构共同决定超疏水表面的性能。

(1)用FAS进行表面修饰,用化学刻蚀法^[38]制备表面微/纳结构时,处理得到的镁合金超疏水表面的疏水性和耐蚀性比用浸泡法^[36]制备的好。

(2)若都用化学刻蚀法制备表面微/纳结构,FAS进行表面修饰,100℃下烘烤1h得到的镁合金超疏水表面^[38]的疏水性和耐蚀性优于有机镀膜^[40]。然而化学刻蚀结合有机镀膜法制备的镁合金超疏水表面的耐久性和结合力相比其他方法要好。

(3)到目前为止,江雷等^[38]利用化学刻蚀法结合FAS溶液修饰在Mg-Li合金上制备的镁合金超疏水表面的综合性能最佳。

3 结语

由于超疏水表面具有广阔的应用前景,近年来已成为材料研究的热点,已经开发了众多不同的制备原料和工艺方法,但超疏水表面的实际应用还未能普及,许多问题还亟待解决。

虽然采用等离子、化学刻蚀技术、微弧氧化等技术与涂覆低表面能物质相结合的方法,已能制备出超疏水表面,但是现阶段用于表面修饰的含氟或硅烷物质价格昂贵,且有些特殊的制备方法涉及昂贵的设备如PEO法。同时制备周期较长也是一个难点,如有的制备方法需要将样品浸泡十几个小时才能获得超疏水表面,难以实现大面积生产。

其次,镁合金超疏水表面的持久性不足,结合力不好,使得应用受到限制,也包括一些低表面能物质修饰的薄膜的强度很差,容易受环境污染;还有一些薄膜的结合力差,容易受外力破坏,导致镁合金表面超疏水性能丧失。虽然采用镀有机膜制备的超疏水涂层的结合力很好,但其采用的物质含氟功能基团的化合物不易获得、且工艺工程不易控制只能加工小面积的表面,也难以大规模生产。

因此,未来的相关科研工作需要重点解决两方面的问题:一是开发工艺简便、经济、环保的制备方法,特别是适合大规模生产的方法;二是获得超疏水性能和耐腐蚀性能良好、稳定、且具有较好的结合力和机械强度的涂层。

参考文献

- 1 Rao A V, Kularni M M, Bhagat S D. Transport of liquids using superhydrophobic aerogels [J]. Colloid Interf Sci, 2005, 285: 413
- 2 Tarwal N L, Patil P S. Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256: 7451
- 3 Pitr, Herveth, Léger L. Direct experimental evidence of slip in hexadecane: Solid interfaces[J]. Phys Rev Lett, 2000, 85 (5): 980
- 4 Reyssat M, Richard D, Clanet C, et al. Dynamical superhydrophobicity[J]. Faraday Discuss, 2010, 146: 19
- 5 Kako T, Nakajima A, Irie H T, et al. Adhesion and sliding of wet snow on a super hydrophobic surface with hydrophilic channels[J]. Mater Sci, 2004, 39: 547

- 6 Li S H, Li H J, Jiang L, et al. Super-hydrophobicity of Large area honeycomb like aligned carbon nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(36): 9274
- 7 Fukuda K, Tokunaga J, Nobunaga T, et al. Frictional drag reduction with air lubricant over a super water repellent surface[J]. J Mar Sci Techn, 2000, 5: 123
- 8 Zheng L J, Wu X D, Lou Z, et al. Preparation of super hydrophobic surface by fabricated micro structure[J]. Science Aviso, 2004, 49(17): 1691
- 9 Gao X, Jiang L. Water repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432: 36
- 10 Guo Z G, Zhou F, Liu W M, et al. Superhydrophobic engineering materials[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 15670
- 11 Miyauchi Y, Ding B, Shiratori S. Fabrication of a silver ragwort leaf like super hydrophobic micro/nanoporous fibrous mat surface by electrospinning[J]. Nanotechnology, 2006, 17: 5151
- 12 Song Y, Zou M, et al. Adhesion and friction properties of micro/nano engineered superhydrophobic/hydrophobic surfaces[J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 3801
- 13 Zhang F, Sun M, et al. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection[J]. Chem Eng J, 2008, 141: 362
- 14 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 37
- 15 Eswaramoorihy S K, Howe J M, Muralidaran G. In situ determination of the nanoscale chemistry and behavior of solid liquid systems[J]. Science, 2007, 318: 1437
- 16 Li P, Lei M K, Zhu X P, et al. Wear mechanism of AZ31 magnesium alloy irradiated by high intensity pulsed ion beam [J]. Surf Coat Techn, 2010, 204(14): 2152
- 17 曲佳慧, 岳明凯, 刘烨. 镁合金塑性变形机制的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程[J]. 2009, 32(2): 116
- 18 Kainer K U. Magnesium alloys and technology[M]. Weinheim: Wiley VCH, 2003
- 19 Krasovskiy A, et al. Mixed Mg/Li amides of the type $R_2NMgClLiCl$ as highly efficient bases for the regioselective generation of functionalized aryl and heteroaryl magnesium compounds[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45, 2958
- 20 曾兵, 戈晓岚, 陈志超. 镁合金表面 Ni-P 纳米 SiC 复合化学镀层的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2010, 43(7): 5
- 21 Yamauchi N, Ueda N, Okamoto A, et al. DLC coating on Mg-Li alloy [J]. Surf Coat Techn, 2007, 201: 4913
- 22 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2667
- 23 Blossey R. Self cleaning surfaces virtual realities[J]. Nature Mater, 2003, 2: 301
- 24 Xu Jian, Wang Yujun, et al. Effect of hydrophobic or hydrophilic performance of membranes on lipase immobilization [J]. J Chem Eng Chin Univ, 2006, 20(3): 395

(下转第 100 页)

- tanium[J]. Moscow, UISS, 1979(2): 413
- 6 Bement A L, Liu C T. Structural uses for ductile ordered alloys NMA-B-419[M]. Washington DC. National Academy press, 1984: 419
 - 7 陈捷. 我国新型轻质航空用高钽钛铝合金将步入产业化[J]. 金属世界, 2008(2): 55
 - 8 朱峰, 李宝成, 张杰, 等. TiAl 合金的开发动向[J]. 上海有色金属, 2001, 22(2): 83
 - 9 闫蕴琪, 等. TiAl 基金属制备[J]. 钛工业进展, 2000, 1: 33
 - 10 黄伯云. 钛铝基金属间化合物[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1999
 - 11 张伟, 刘咏, 黄伯云, 等. 钛铝合金薄板成形技术的发展及应用研究[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(5): 1
 - 12 曲恒磊. 金属间化合物 γ -TiAl 基钛铝合金的制备技术, 性能及应用[J]. 稀有金属快报, 2000(4): 21
 - 13 孔凡涛, 陈玉勇, 田竟, 等. TiAl 基金属化合物研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(4): 441
 - 14 Imaev R M, Imaev V M, Khismatullin T G. Refining of the microstructure of cast intermetallic alloy Ti-43% Al-X (Nb, Mo, B) with the help of heat treatment[J]. Metal Sci Heat Treatment, 2006, 48: 81
 - 15 Lee T K, Mosunov E I, Hwang S K. Consolidation of a gamma TiAl-Mo alloy by elemental powder metallurgy[J]. Mater Sci Eng, 1997(4): 128
 - 16 赵永骞, 兰涛, 张宝惠, 等. 快速凝固 Ti₃Al 基金属粉末性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(6): 40
 - 17 姜国庆, 武高辉, 等. 连续纤维增强钛铝金属间化合物基复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(专辑 X): 404
 - 18 Kato, Kiyotaka, Matsumoto, et al. Tensile properties at high temperature of sintered TiAl compacts by injection molding[J]. J Japan Soc Powder Powder Metall, 1997(44): 1029
 - 19 王天国, 邵刚勤, 段兴龙. 高能球磨与热压烧结制备 TiAl 基金属[J]. 机械工程材料, 2007(1): 32
 - 20 王尔德, 胡连喜, 李小强. 高能球磨 Ti/Al 复合粉体的反应烧结致密行为[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(5): 259
 - 21 刘星星, 严彪, 邹洪流, 等. 喷射成形钛铝合金的研究[J]. 上海有色金属, 2007, 28(3): 119
 - 22 Morris D G, Morris M A, Gunter S, et al. Spray deposition of intermetallics based on Al, Ti and TiAl[J]. Scripta Metall, 1992, 27(11): 1645
 - 23 Jacobs M H, Young J M, Dowson A L, et al. Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials[C] // Seattle, WA, 1995, 7: 57
 - 24 王华明. 钛铝合金激光气体合金化[J]. 金属学报, 1997, 33(9): 917
 - 25 郭文生, 袁晓敏, 陈燕. 碳纳米管增强钛铝基复合材料的组织与性能[J]. 安徽大学学报, 2009, 26(3): 243
 - 26 赵丽明, 曲选辉, 何新波, 等. 粉末注射成形钛铝烧结工艺研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(2): 180
 - 27 宋天福, 刘忠侠, 王明星, 等. 电解法生产低钛铝合金的可行性研究[J]. 郑州大学学报, 2004, 36(1): 37
 - 28 闫蕴琪, 张振祺, 等. TiAl 基金属制备[J]. 钛工业进展, 2000(1): 33
 - 29 王敬新. 制备钛铝合金的机械合金法[J]. 现代材料动态, 2003(4): 9
 - 30 兰涛. 用快速全向成型工艺制备 Ti-829 和 Ti-25Al-10Nb-V-Mo[J]. 钛工业进展, 1992(2): 31

(责任编辑 林 芳)

(上接第 93 页)

- 25 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 216
- 26 Barthlott W, Neinhuis C. The purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1
- 27 Neinhuis C, Barthlott W. Characterisation and distribution of water repellent, self cleaning plant surfaces[J]. Annals Botany, 1997, 79(6): 667
- 28 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind Eng Chem, 1936, 28: 988
- 29 栗常红, 陈庆民. 仿荷叶表面研究进展[J]. 化学通报, 2008(1): 24
- 30 Cassie A B, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546
- 31 Miwa M, Nakajima A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2000, 16(13): 5754
- 32 Aussilous P, Quéré D. Liquid marbles[J]. Nature, 2001, 411(6840): 924
- 33 Chen W, Fadeev W A T, Hsieh M C, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples[J]. Langmuir, 1999, 15: 3395
- 34 田辉, 杨泰生, 陈玉清. 疏水理论研究进展[J]. 山东陶瓷, 2008, 31(3): 8
- 35 Lu S X, Chen Y L, Xu W G, et al. Controlled growth of superhydrophobic films by soft gel method on aluminum substrate[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(20): 6072
- 36 Ishizaki T, Saito N. Rapid formation of a superhydrophobic surface on a magnesium alloy coated with a cerium oxide film by a simple immersion process at room temperature and its chemical stability[J]. Langmuir, 2010, 26: 9749
- 37 Liang J, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. Chem Lett, 2007, 36(3): 416
- 38 Liu K S, et al. Bioinspired construction of Mg-Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92: 183103-1
- 39 Wang Y H, Wang W, Zhong L, et al. Superhydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256: 3837
- 40 康志新, 桑静, 李元元, 等. 金属表面超疏水有机纳米薄膜的制备方法: 中国, CN2008102202873[P]. 2008-12-24
- 41 Guo J, Wang L P, Wang S C, et al. Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy[J]. J Mater Sci, 2009, 44: 1998
- 42 Yin B, Fang L, Hu J, et al. Preparation and properties of superhydrophobic coating on magnesium alloy[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257: 1666

(责任编辑 王 炎)