

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2014.06.005

电弧喷涂 Zn-Al 合金与硅氧烷自组装 制备超疏水涂层*

李龙阳^{1,2}, 李玉新¹, 曾志翔², 刘二勇², 乌学东², 孙小东²

(1. 中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 采用电弧喷涂技术在 Q235 钢板上制备了 Zn-Al 合金涂层, 利用硅氧烷对其表面改性, 得到具有超疏水特性的 Zn-Al 涂层。利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、激光共聚焦蔡司光学仪、表面接触角仪 (OCA20)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了涂层表面形貌、疏水性能以及涂层材料与硅氧烷的结合机理。结果表明: 当喷涂电压固定时, 涂层表面的粗糙度随着送丝速度的增加先增大后减小; 当送丝速度固定时, 涂层表面的粗糙度随着电压的增大呈相同变化趋势。接触角随着 Zn-Al 涂层粗糙度的增加而增大, 当粗糙度为 $12.457 \mu\text{m}$ 时接触角可增至 151.06° , 滚动角小于 10° 。自组装硅氧烷与涂层结合处理后表明结合机理是由硅氧烷水解后的羟基与基体的羟基通过脱水缩合而“生长”在 Zn-Al 涂层表面。

关键词: 电弧喷涂; 自组装; 粗糙度; 硅氧烷; 超疏水

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)06-0050-08

Preparation of Super-hydrophobic Zn-Al Alloy Coating and Self-assembled Siloxane by Arc Spraying

LI Long-yang^{1,2}, LI Yu-xin¹, ZENG Zhi-xiang², LIU Er-yong², WU Xue-dong², SUN Xiao-dong²

(1. College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051; 2a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, 2b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang)

Abstract: Superhydrophobic Zn-Al alloy coating with a rough surface were prepared by arc spraying technology and self-assembly by siloxane. The microstructure and bonding mechanism of Zn-Al alloy coating was characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), laser confocal Zeiss optics instrument, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The superhydrophobic characteristics were tested by surface contact angle meter (OCA20). Results show that the roughness of Zn-Al coating first increases and then decreases with the increase of the wire feed speed at a fixed spray voltage. Meanwhile, the roughness of Zn-Al coating shows the same trends with the increase of the spray voltage at a fixed wire feed speed. The contact angle of Zn-Al coating after self-assembled by siloxane increases with the roughness. The contact angle is 151.06° and the roll angle is less than 10° when the roughness is up to $12.457 \mu\text{m}$. After self-assembled by siloxane, the dehydration condensation of the hydroxyl of silicone and Zn-Al coating is the main bonding mechanism of Zn-Al coating and silicone.

Key words: arc spraying; self-assembly; roughness; siloxane; super-hydrophobic

收稿日期: 2014-06-17; 修回日期: 2014-11-17; 基金项目: * 国家自然科学基金 (51335010, 51475450); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2014CB643302); 浙江省创新团队 (2011R50006)

作者简介: 李龙阳 (1987-), 男 (汉), 河南商丘人, 硕士生; 研究方向: 海洋航行体表面形貌调控及减阻性能

网络出版日期: 2014-11-25 15:08; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141205.1507.033.html>

引文格式: 李龙阳, 李玉新, 曾志翔, 等. 电弧喷涂 Zn-Al 合金与硅氧烷自组装制备超疏水涂层 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 50-57.

0 引言

固体表面浸润性与许多物理化学过程密切相关,如吸附、粘合、润滑、摩擦和分散等,在催化、采油、选矿、润滑、涂饰、防水和生物医用材料等众多领域,材料表面的浸润性都起着重要作用^[1-2]。超疏水是固体表面一种特殊的浸润现象,超疏水指水滴在材料表面呈球状且表面与水滴的接触角大于 150° ,滚动角小于 10° ^[3-4]。超疏水材料具有优异的自洁、防污、防腐、抗磨损、抗吸附等性能,因此在基础研究和工业应用都具有重要意义^[5]。腐蚀是全世界面临的一个严重问题,研究发现表面具有超疏水性能的材料可以显著改善耐腐蚀性^[6-8],这一现象引起科学家对在不同材料上制备超疏水表面的研究兴趣,其中如何获得超疏水表面成为研究的重点。文献结果表明,具有较大接触角和较小滚动角的超疏水表面结构一般为低表面能的微/纳米的双微观复合结构^[9-12]。因此,超疏水表面的构筑可从如下两方面开展:一是在材料表面构建微/纳米复合结构;二是对材料表面进行低表面能修饰处理。其中构筑微/纳复合结构表面起到了捕获空气以减少水滴与固体表面接触面的作用;低表面能修饰起到了减小表面与水滴表面张力的作用^[9]。在实际操作中,降低材料表面自由能在技术上容易实现,因此超疏水表面制备技术的关键在于构筑适宜的表面微/纳复合结构^[13]。目前,已报道超疏水表面制备技术有:化学腐蚀法^[14]、样板法^[15]、溶胶-凝胶法^[16-18]、电化学法^[5, 6, 19-21]、水热合成法^[22-23]等等^[13, 24-25]。但是,这些技术或多或少存在一定的缺陷,如水热法不适宜大型样品的制备;模板法的制备工艺复杂、工艺成本较高,难以实现大规模应用^[1, 11, 26-28]。因此,寻找一种简易、低成本微/纳复合表面结构的制备方法是使超疏水制备技术由实验室走向工程应用的关键。

热喷涂技术是表面工程技术的重要组成部分之一,约占表面工程技术的三分之一。该技术利用热源将喷涂材料加热至溶化或半溶化状态,并以一定的速度喷射沉积到经过预处理的基体表面而形成涂层的方法^[29-33]。在多种热喷涂技术中电弧喷涂因具有工艺灵活、施工方便、适应性强及经济效益高等优点而广泛应用于航天、机械、化工、冶金、地质、交通、建筑、海洋防腐等工业部门^[34-37]。此外,电弧喷涂涂层表面有着“天

然”微观形貌,该微/纳复合表面的可直接用于低表面能修饰以制备超疏水材料。因此,文中通过采用电弧喷涂技术在 Q235 钢板上制备了 Zn-Al 合金涂层,通过控制喷涂工艺获得了具有不同粗糙度的表面形貌,然后采用十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷(G502)对 Zn-Al 合金涂层进行低表面能修饰而得到超疏水涂层,并利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)技术研究涂层材料与硅氧烷的结合机理。

1 材料和方法

1.1 材料

Q235 钢板,尺寸 45 mm × 20 mm × 4 mm,十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷(G502);丙酮、乙醇(分析纯);Zn-Al 合金丝(Zn 质量分数为 85%,Al 质量分数为 15%)。

1.2 Zn-Al 合金涂层的制备

将分割的 Q235 基体试样利用丙酮、乙醇进行超声振荡清洗以去除表面油渍,然后在 100 °C 温度下烘干。随后利用喷砂处理去除表面氧化层、活化表面来提高结合力,砂粒 0.3 mm,喷砂时间 3 min。将经过喷砂处理的样品安装于喷涂工装台,选择适宜的工装条件。随后,利用电弧喷涂设备(上海休玛-5022)制备 Zn-Al 合金涂层,选择 Φ 2 mm 的 Zn-15Al 合金丝。通过改变送丝速度和喷涂电压来研究喷涂工艺对涂层材料组织及结构的影响。

1.3 硅氧烷自组装处理 Zn-Al 合金涂层

依次量取乙醇 45 mL,去离子水 3 mL,G502 2 mL,放入烧杯中,将烧杯放置于 40 °C 水浴连续搅拌 120 min 至溶液呈透明状。随后将不同喷涂工艺的 Zn-Al 合金涂层试样放入该溶液中在室温下浸泡 12 h 后取出,用去离子水清洗样品数次以去除表面残留的试剂,将清洗后的样品放入烘箱中于 120 °C 进行烘干处理,时间为 30 min。

1.4 Zn-Al 合金涂层的表征

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对电弧喷涂技术所制备的 Zn-Al 合金涂层微观组织进行分析;采用激光共聚焦蔡司光学仪对不同喷涂工艺的 Zn-Al 合金涂层的表面粗糙度进行测量,每个样品测量 4 次,然后取平均值。经过硅氧烷自组装处理后,基于傅里叶变换红外光谱仪

(FTIR)、X射线光电子能谱分析仪(XPS)(型号为 ratios AXIS ULTRADLD)分析表面元素组成,并依此确定表面的相组成。采用接触角仪(型号为 dataphysics OCA20)对 Zn-Al 合金涂层的超疏水性能进行测定,选择液滴为 $5 \mu\text{L}$,测量次数为 9 次,测量结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 喷涂工艺对 Zn-Al 合金涂层表面形貌的影响

材料表面的形貌材料表面疏水性有着显著影响,文中首先研究了喷涂工艺对涂层表面形貌的影响,其中涂层的表面粗糙度利用激光共聚焦蔡司光学仪对涂层的表面粗糙度进行测量,如图 1 和图 2 所示。结果表明:当喷涂电压固定时,涂层的粗糙度随着送丝速度的增大而呈现出先增大后减小的变化趋势见图 2(a)。当送丝速度在 $3.4 \sim 5.7 \text{ cm/s}$ 时涂层表面粗糙度值变化不大,当送丝速度在 $5.7 \sim 6.5 \text{ cm/s}$ 时涂层表面粗糙度值显著增大,当送丝速度在 $6.5 \sim 8.5 \text{ cm/s}$ 时涂层表面粗糙度值显著减小;当送丝速度固定时,涂层的粗糙度同样随着喷涂电压的增大而呈现出先增大后降低的变化趋势如图 2(b),当喷涂电压在 $30 \sim 35 \text{ V}$ 时涂层表面粗糙度值基本不变, $35 \sim 40 \text{ V}$ 时涂层表面粗糙度值显著增大, $40 \sim 46 \text{ V}$ 时涂层表面粗糙度值显著减小。结合上述的分析结果表明:当喷涂电压为 40 V 、送丝速度为 6.5 cm/s 时所制备 Zn-Al 合金涂层具有最大的表面粗糙度值,达到最大 $12.457 \mu\text{m}$ 。Zn-Al 合金涂层粗糙度随喷涂工艺变化的原因如下喷涂电压和喷涂电流的增加而增加,而喷涂功率的增大对金属丝材的熔化,熔滴的大小有着较大的影响,进而影响涂层的形貌。试验采用的喷涂机的喷涂电流是受送丝速度的控制,所以研究了喷涂电压和送丝速度对涂层形貌的影响。当喷涂电压或送丝速度较小时,电弧喷涂功率较小,电弧温度较低,Zn-Al 丝熔化不彻底,形成的熔滴较大,雾化作用较弱,在基体上成扁平状堆积,表面粗糙度较小;随着喷涂电压或送丝速度的增加,电弧喷涂功率增加,电弧温度升高,雾化作用增强,使表面粗糙度增加,但当喷涂功率过大,此时熔滴充分被熔化,雾化颗粒过细,细小颗粒携带的能量不足以保证颗粒在飞行过程中不发生凝固,

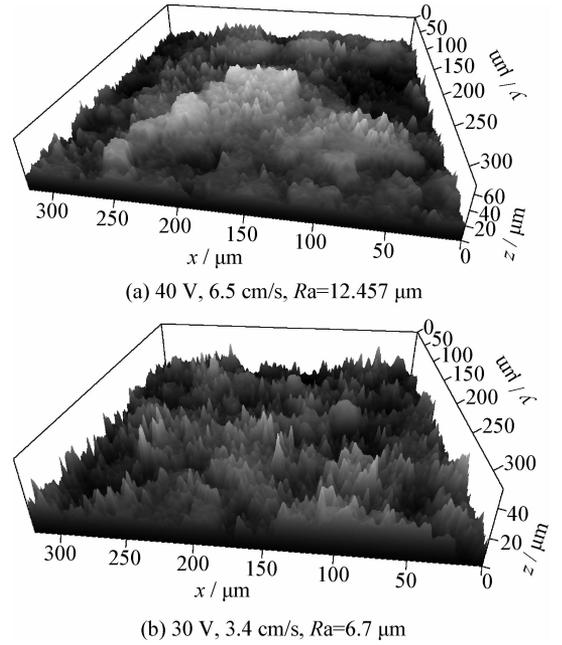


图 1 不同工艺参数下涂层的三维形貌

Fig. 1 3D surface morphologies of the coatings under different processes

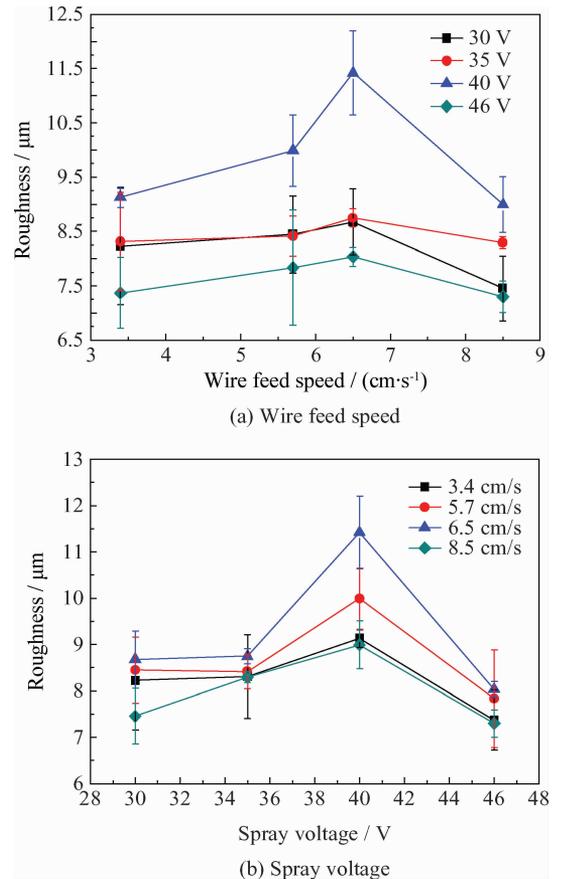
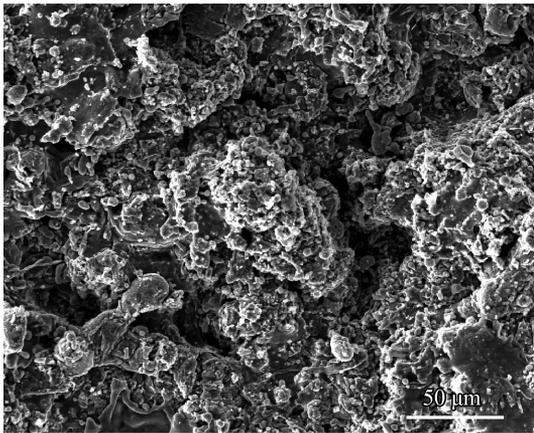


图 2 喷涂工艺参数对表面粗糙度的影响

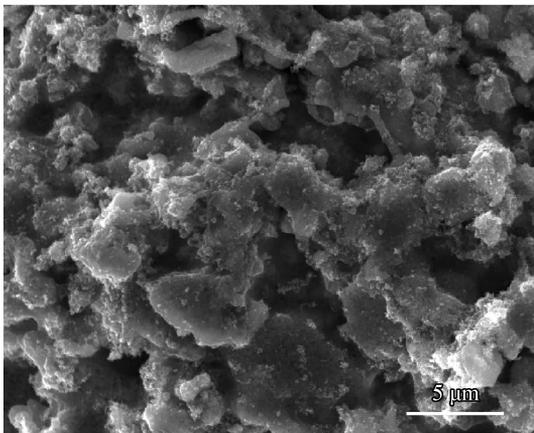
Fig. 2 Influences of the spraying process parameters on the roughness

造成粉末颗粒对基体的撞击,此外小颗粒的增多可使涂层的表面较为平整,粗糙度值较小。图 1 为不同工艺下所制备 Zn-Al 涂层的三维表面形貌图。通过该图可明显看到喷涂电压/送丝速度的升高造成涂层的表面粗糙度的增大,这为下一步的低表面能修饰处理提供了具有微/纳复合结构的表面形貌。

利用扫描电子显微镜(SEM)对 Zn-Al 合金涂层表面形貌进行分析,结果如图 3 所示。根据对喷涂工艺对涂层表面粗糙度的影响,选择喷涂电压为 40 V,送丝速度为 6.5 m/s 的涂层形貌进行分析。低倍 SEM 形貌表明喷涂锌涂层的电极表面粗糙度很高,这是由于喷涂粒子在基体表面上撞击形成了形成“犬牙”状形貌(图 3(a))。高倍 SEM 形貌(图 3(b))表明所制备 Zn-Al 合金涂层的颗粒尺寸小于 10 μm ,且表面存在有微气孔。根据 Wenzel 模型,喷涂后涂层表面所存在的微米/纳米凸起有助于改善材料的疏水性能。



(a) Low magnification



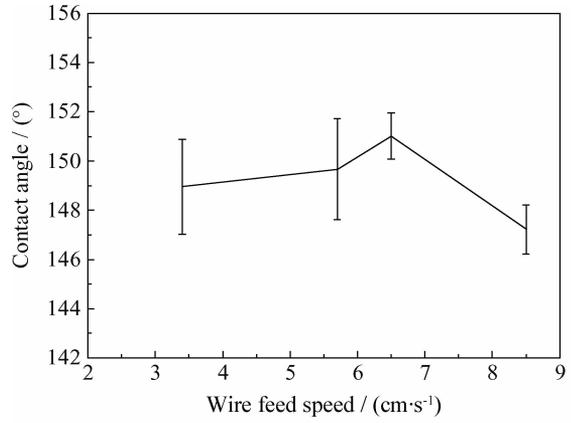
(b) High magnification

图 3 Zn-Al 合金涂层的表面形貌

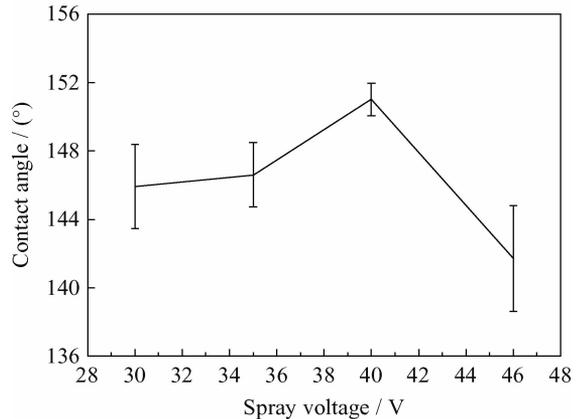
Fig. 3 Surface morphologies of the Zn-Al alloy coating

含氟材料是常用的低表面能疏水材料,因此选择硅氧烷对不同喷涂工艺所制备的 Zn-Al 合金涂层进行低表面能修饰处理,并利用接触角测试仪(OCA20)对涂层的表面的超疏水特性进行测量,结果如图 4 所示。

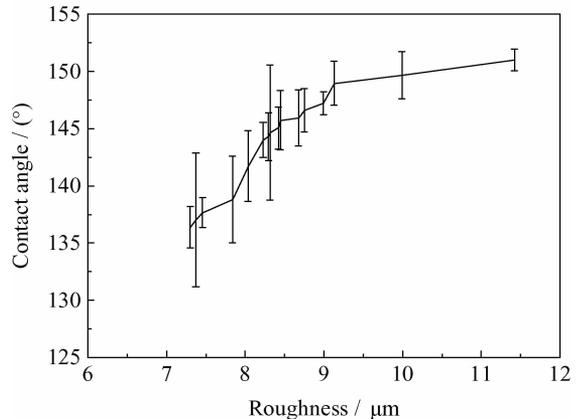
图 4(a)(b)表明经过低表面能修饰处理后涂层的接触角随着喷涂电压/送丝速度升高而呈现



(a) Spray voltage at 40 V



(b) Wire feed speed at 6.5 cm/s



(c) Roughness

图 4 不同喷涂工艺参数与接触角的关系

Fig. 4 Relationships between the different spraying processes and the contact angles

出先增大而后减小的变化趋势。对比图 2(a)(b) 中喷涂工艺与表面粗糙度的关系图, 可发现其接触角与 Zn-Al 合金涂层的表面粗糙度变化规律一致。为进一步分析涂层粗糙度与表面粗糙度的关系, 以粗糙度为横坐标、接触角为纵坐标进行分析作图, 结果如图 4(c)。图 4(c) 表明涂层的粗糙度与接触角呈线性关系对应, 但当粗糙度达到一定程度下接触角随粗糙度的增大而增大趋势变缓, 该研究表明适宜的粗糙度有助于获得超疏水表面, 但是当粗糙度的增大到一定程度后对超疏水特征的影响变的不明显。该研究结果证实微/纳结构与低表面能修饰技术具有协同疏水作用。

结合 Zn-Al 合金涂层表面形貌、粗糙度及接触角分析结果可知, 涂层表面的“犬牙”高低相间的犬牙状凸起对其超疏水特性的产生起了关键作用。其原因是由于微/纳复合结构的涂层表面经过氟硅烷低表面能修饰后疏水性表面(具有大于 90° 的接触角) 会变得更加疏水。当水滴滴在涂层表面上时, 水滴的一部分与空气垫相接触, 一部分与离散的表面突起相接触。根据 Cassie 方程(1)可计算水滴与固体的接触面积。

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

式中: θ_c 表示粗糙表面的表观接触角; φ_s 为水滴与固体的接触面占复合界面的面积分数(相应地, $1-\varphi_s$ 则表示水滴与空气的接触界面占复合界面的面积分数); θ_e 表示本征接触角。代入 $\theta_c = 151.06^\circ$ 和 $\theta_e = 106^\circ$, 可以得到 $\varphi_s = 0.17$ 。这一计算结果意味着, 当水滴静置于超疏水涂层表面上时只有约 17% 的面积是与固体表面接触, 而与空气的接触面积 $1-\varphi_s$ 则高达 83%, 从而证明涂层不仅有微米尺寸结构而且还有纳米尺寸的结构。

2.2 硅氧烷自组装修饰 Zn-Al 合金涂层的疏水机理分析

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对全氟硅氧烷与基体的结合机制进行分析, 结果如图 5 所示。从红外图谱中可以发现含有一 CF_2 键, 吸收峰为 1120 和 1350 cm^{-1} [28]、无机 —OH 基团的存在吸收峰为 $700\sim 1000, 1370, 1580 \text{ cm}^{-1}$ [28], 图 5 表明 Zn-Al 涂层表面在未修饰前存在大量的 —OH 基团在基体上, 表明 G502 首先在乙醇的水溶液中水解, 然后通过氢氧键的脱水缩合“生长”在涂层表面, 反应式如下:

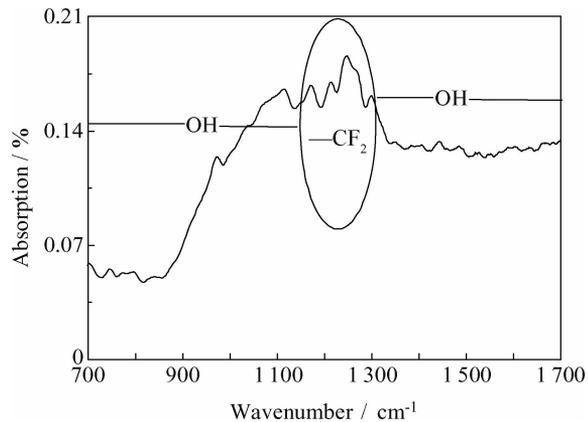
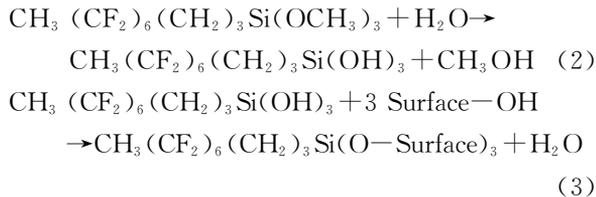


图 5 超疏水涂层的红外光谱图

Fig. 5 FTIR results of the superhydrophilic Zn-Al coating

进一步利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术研究涂层材料与硅氧烷的结合的机理, 如图 6 所示。图 6(a) 的 XPS 全谱结果表明自组装处理后涂层表面主要由 F、C、O、Si 元素组成, 随后对 F、C、O、Si 元素的谱图进行深入分析。F 元素的结合能为 688.4 eV , 该位置与 C-F 键相对应; C 元素的结合能分别为 $293.7, 289.3, 288.8, 286.4, 284.5$ 和 283.9 eV , 分别与 —CF_3 、 —CF_2 、 $\text{—CH}_2\text{—CF}_2$ 、 —C—C— 、 —C—O— 和 —C—Si— 键相对应; Si 2p 元素所在的结合能包括的两个峰位分别为 102.9 和 102.1 eV , 该位置与 Si—O 和 Si—C 键相对应; O 1s 包含有 532.6 和 531.1 eV 两个结合能峰, 该位置分别代表与 —Si—O— 键和 —O—Zn 键相对应。结合 FTIR、XPS 的分析结果, 可确认涂层表面存在有自组装的硅氧烷。

Zn-Al 合金涂层与硅氧烷的结合机理的示意图如图 7 所示。由图可知, Zn-Al 合金涂层表面存在大量的羟基, 当样品与硅氧烷发生反应时, 涂层表面的羟基可与硅氧烷的羟基发生缩聚反应而与涂层结合, 其中 Si—O—Zn 键为反应后所形成的新的结合键。该结合键保证了硅氧烷与基体的结合性, 满足了涂层材料超疏水特性的要求。

综上, 采用电弧喷涂技术制备了具有微/纳复合表面结构的 Zn-Al 合金涂层, 随后利用硅氧烷对涂层进行低表面能修饰处理, 接触角测试结

果表明电弧喷涂技术复合硅氧烷自组装技术可以制备出具有超疏水特性的涂层材料。其中喷涂涂层自生的微/纳复合结构与低表面能修饰

技术起到了改善材料超疏水特性的共同作用, 该研究为简易、低成本制备超疏水表面的研究提供了基础。

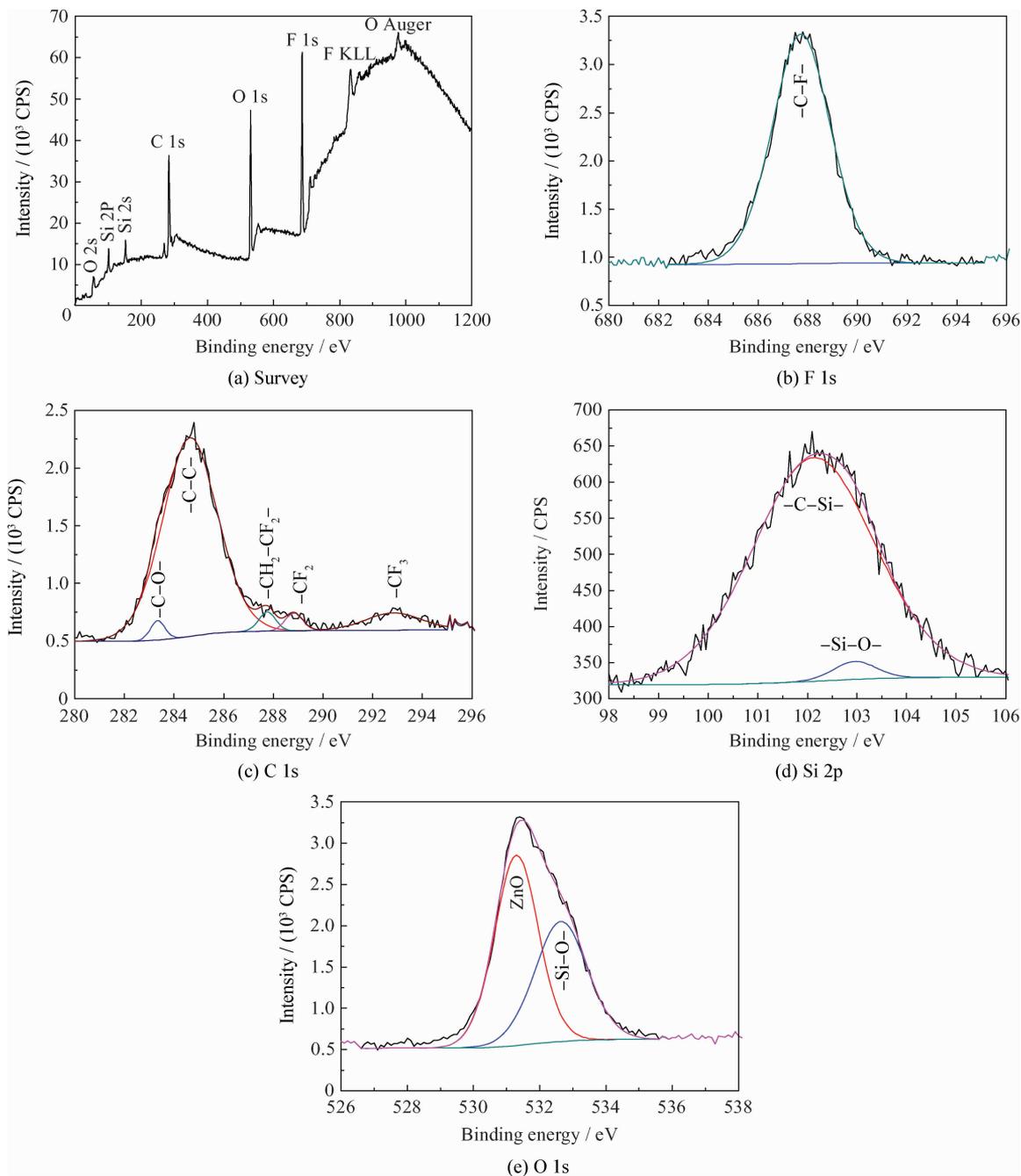


图 6 超疏水表面 Zn-Al 合金涂层的 XPS
Fig. 6 XPS of the superhydrophobic Zn-Al coating

3 结 论

(1) 粗糙度测试结果表明涂层的表面粗糙度随着喷涂电压/送丝速度的增大而呈现先增大而

后降低的变化趋势, SEM 图显示所制备的涂层由颗粒尺寸小于 10 μm 微米/纳米凸起所组成, 且表面存在有微气孔。

(2) 接触角测试结果表明经过低表面能修饰后的 Zn-Al 合金涂层具有超疏水特性, 其中接触

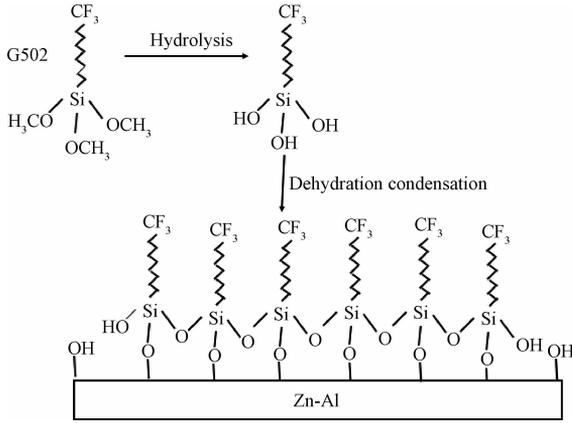


图7 Zn-Al合金涂层与硅氧烷的结合机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of the bonding mechanism of the Zn-Al coating and siloxane

角随着喷涂电压/送丝速度的增大而呈现先增大而后降低的变化趋势。分析证实接触角的这一变化与表面粗糙度的变化一致,证实微/纳复合结构与低表面能修饰技术具有协同疏水作用。

(3) 硅氧烷是通过羟基与 Zn-Al 合金涂层的羟基发生缩聚反应而“生长”在涂层表面,与微/纳复合结构起到协同疏水作用。该研究为简易、低成本制备超疏水表面的研究提供了基础。

参考文献

- [1] Ma M, Hill R M. Superhydrophobic surfaces [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2006, 11(4): 193-202.
- [2] 陈俊, 王振辉, 王玮, 等. 超疏水表面材料的制备与应用 [J]. *中国材料进展*, 2013, 32(7): 399-405.
Chen J, Wang Z H, Wang W, et al. Preparation and application of super hydrophobic surfaces [J]. *Materials China*, 2013, 32(7): 399-405 (in Chinese).
- [3] Sarkar D, Farzaneh M, Paynter R. Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated - hydrocarbon coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(11): 3698-701.
- [4] 崔晓松, 姚希, 刘海华, 等. 超疏水表面微纳结构设计 with 制备及润湿行为调控 (I) [J]. *中国材料进展*, 2009, 28(12): 41-52.
Cui X S, Yao X, Liu H H, et al. Superhydrophobic surfaces: design and fabrication of micro/nano microtextures and tuning of wetting behavior [J]. *Materials China*, 2009, 28(12): 41-52 (in Chinese).
- [5] Wen Y Q, Meng H M, Shang W. Electrochemical characteristics of the self-assembly film on 6061 aluminum alloy [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 739: 76-79.
- [6] Wang P, Qiu R, Zhang D, et al. Fabricated super-hydro-

phobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(1): 517-522.

- [7] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2080-6.
- [8] Weng C J, Peng C W, Chang C H, et al. Corrosion resistance conferred by superhydrophobic fluorinated polyacrylate - silica composite coatings on cold-rolled steel [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S2): E48-E55.
- [9] Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2000, 16(13): 5754-60.
- [10] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent studies on super-hydrophobic films [J]. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 2001, 132(1): 31-41.
- [11] Tarwal N, Patil P. Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(24): 7451-6.
- [12] Zhang W, Lu P, Qian L, et al. Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250: 431-436.
- [13] Yuan Z, Chen H, Tang J, et al. Facile method to fabricate stable superhydrophobic polystyrene surface by adding ethanol [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(16/17): 7138-42.
- [14] Qian B, Shen Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation - selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates [J]. *Langmuir*, 2005, 21(20): 9007-9.
- [15] Innocenzi P, Kidchob T, Costacurta S, et al. Patterning block copolymer thin films by deep X-ray lithography [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(14): 3172-6.
- [16] Dhere S L, Latthe S S, Kappenstein C, et al. Transparent water repellent silica films by sol-gel process [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(11): 3624-9.
- [17] Latthe S S, Dhere S L, Kappenstein C, et al. Sliding behavior of water drops on sol-gel derived hydrophobic silica films [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(10): 3259-64.
- [18] Parale V G, Mahadik D B, Kavale M S, et al. Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings [J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(4): 733-739.
- [19] Li H, Yang J, Liang C, et al. Facile electrochemical synthesis of ZnO/PbSe heterostructure nanorod arrays and PbSe nanotube arrays [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(22): 8959-64.
- [20] Shi X, Nguyen T A, Suo Z, et al. Electrochemical and mechanical properties of superhydrophobic aluminum substrates modified with nano-silica and fluorosilane [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(17): 3700-13.

- [21] Wang P, Zhang D, Qiu R, et al. Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium [J]. *Corrosion Science*, 2014, 83: 317-326.
- [22] Fernandez-Blazquez J P, Fell D, Bonaccorso E, et al. Super-hydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357(1): 234-238.
- [23] 刘杉杉. 水热条件下 SiO₂ 超疏水复合薄膜的制备和表征 [D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.
Liu B B. Fabrication and characterization of superhydrophobic SiO₂ composite films by hydrothermal process [D]. Jinan: Shangdong Polytechnic University, 2012 (in Chinese).
- [24] Lin T S, Wu C F, Hsieh C T. Enhancement of water-repellent performance on functional coating by using the taguchi method [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(18/19): 5253-8.
- [25] 王丽芳, 赵勇, 江雷, 等. 静电纺丝制备超疏水 TiO₂ 纳米纤维网膜 [J]. *高等学校化学学报*, 2009 (4): 731-734.
Wang L F, Zhao Y, Jiang L, et al. Superhydrophobic TiO₂ nanofabric mesh fabricated by electrospinning [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2009(4): 731-734 (in Chinese).
- [26] Li L, Zhang Y, Lei J, et al. A facile approach to fabricate superhydrophobic Zn surface and its effect on corrosion resistance [J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 173-182.
- [27] Dan P L, Feng X J, Yang W, et al. Surface modification induced superhydrophobicity of zno microrod films by silane reagents [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(4): 402-407.
- [28] Saleema N, Sarkar D, Gallant D, et al. Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-silane in a base medium [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 12(3): 4775-81.
- [29] Grant P S, Cantor B, Katgerman L. Modelling of droplet dynamic and thermal histories during spray forming individual droplet behaviour [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, 41(11): 3097-108.
- [30] 陈永雄, 梁秀兵, 刘燕, 等. 电弧喷涂快速成形技术研究现状 [J]. *材料工程*, 2010 (2): 91-96.
Chen Y X, Liang X B, Liu Y, et al. Development of electric arc spray forming technology [J]. *Material Engineering*, 2010 (2): 91-96 (in Chinese).
- [31] 杜小红. 电弧喷涂技术在中国的发展和应 [J]. *表面技术*, 2000(5): 21-23.
- Du X H. Advances and applications of arc spraying technique in China [J]. *Surface Technology*, 2000(5): 21-23 (in Chinese).
- [32] 傅斌友, 贺定勇, 赵力东, 等. 电弧喷涂铁基非晶涂层的结构与性能 [J]. *焊接学报*, 2009(4): 53-56.
Fu B Y, He D Y, Zhao L D, et al. Microstructure and properties of arc sprayed coatings containing Fe-based amorphous phase [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2009(4): 53-56 (in Chinese).
- [33] 郭金花, 陆曹卫, 倪晓俊, 等. 电弧喷涂 Fe 基非晶硬质涂层的组织及性能研究 [J]. *中国表面工程*, 2006, 19(5): 45-48.
Guo J H, Lu C W, Ni X J, et al. Microstructure and properties of Fe-based amorphous hard coatings prepared by electric arc spraying [J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19 (5): 45-48 (in Chinese).
- [34] Buchanan V E, McCartney D G, Shipway P H. A comparison of the abrasive wear behaviour of iron-chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying [J]. *Wear*, 2008, 264(7/8): 542-549.
- [35] 刘贵民, 徐滨士, 库日多夫斯基, 等. 电弧及高速电弧喷涂 FeCrAl 涂层的微观性能研究 [J]. *中国表面工程*, 1999, 12(3): 11-14.
Liu G M, Xu B S, Kurzydowski K J, et al. Research on the micro-properties of FeCrAl coatings prepared by conventional arc and high-velocity arc spraying technologies [J]. *China Surface Engineering*, 1999, 12(3): 11-14 (in Chinese).
- [36] 徐滨士, 梁秀兵, 马世宁, 等. 新型高速电弧喷涂枪的开发研究 [J]. *中国表面工程*, 1998, 11(3): 16-19.
Xu B S, Liang X B, Ma S N, et al. Research on the newly developed high velocity arc spray gun [J]. *China Surface Engineering*, 1998, 11(3): 16-19 (in Chinese).
- [37] 朱子新, 梁秀兵, 徐滨士, 等. 高速电弧喷涂熔滴速度的数值模拟及试验 [J]. *焊接学报*, 2002(1): 5-8.
Zhu Z X, Liang X B, Xu B S, et al. Numerical simulation and measurement of droplet velocity during high velocity arc spraying [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2002(1): 5-8 (in Chinese).

作者地址: 浙江宁波镇海区中官西路 1219 号 315201
中国科学院宁波材料技术与工程研究所
Tel: (0574) 8668 5809(曾志翔)
E-mail: zengzhx@nimte.ac.cn

(责任编辑: 陈茜)