

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170420002

等离子喷涂 WC/Co 疏水涂层

秦加浩¹, 金鑫¹, 方帅帅¹, 周拓¹, 乔江浩¹, 纪晓丽²

(1. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏徐州 221116; 2. 陕西国际商贸学院财务会计学院, 西安 712046)

摘要: 超疏水涂层的耐磨性是限制其应用的重要因素。利用等离子喷涂结合十七氟癸基三甲氧基硅烷 (FAS-17) 的表面化学修饰制备出接近超疏水的 WC/Co 硬质合金涂层。结果表明:涂层的静态接触角最高达到 147°; 随着喷涂功率的增加, 涂层接触角略微有所增加; 拉曼光谱和 XPS 分析表明, FAS-17 链通过水解及缩合反应成功枝接到涂层的表面; 激光共聚焦显微镜 (LSCM) 观察发现, 涂层表面粗糙度 R_a 为 7.9 μm ; 通过等离子火焰氧化处理后, 涂层表面新生成的氧化物为 WO_3 , 它能够提高涂层的疏水性能。最后, 通过砂纸摩擦试验发现, 其疏水性涂层表现出良好的耐磨性; 水滴冲蚀测试发现, 涂层有一定的耐雨淋性能。

关键词: 疏水; 等离子喷涂; WC/Co; 火焰氧化; 耐久性

中图分类号: TG174.442; O647

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)06-0026-08

Plasma Sprayed WC/Co Hydrophobic Coating

QIN Jia-hao¹, JIN Xin¹, FANG Shuai-shuai¹, ZHOU Tuo¹, QIAO Jiang-hao¹, JI Xiao-li²

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu; 2. School of Financial Accounting, Shaanxi Institute of International Trade and Commerce, Xi'an 712046)

Abstract: Wear resistance is a vital cause that limits the application of superhydrophobic coatings. In this study, WC/Co cemented carbide coating nearly superhydrophobic characteristic were prepared by plasma spraying and further surface chemical modification with FAS-17 (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecyl trimethoxysilane). The results show that the static water contact angle (WCA) of the WC/Co coating reaches 147°. With increasing plasma spraying power, the WCA slightly increases. The Raman spectroscopy and XPS analysis testify that the chain of FAS-17 is grafted onto the surface of the coating by hydrolysis and subsequent condensation reaction. The surface roughness R_a is 7.9 μm by laser scanning confocal microscopy (LSCM). After plasma flame oxidization, the oxide WO_3 was formed on the surface of the coating, and improved the hydrophobicity. Finally, WC/Co hydrophobic coating shows good wear resistance in the sand paper abrasion experiment and good anti-rain property in the water erosion test.

Keywords: hydrophobic; plasma spray; WC/Co; flame oxidation; robustness

收稿日期: 2017-04-20; 修回日期: 2017-10-21

网络出版日期: 2017-11-10 13:09; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20171110.1309.004.html>

通讯作者: 乔江浩 (1984—), 男 (汉), 讲师, 博士; 研究方向: 热喷涂涂层和超疏水表面; **E-mail:** jianghao.qiao@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51741509); 江苏省大学生科研创新项目 (201610290109X); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2014QNA13); 中国博士后科学基金 (138357)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51741509), College Students' Science and Technology Innovation Project of Jiangsu Province (201610290109X), Fundamental Research Funds for the Central Universities (2014QNA13) and China Postdoctoral Science Foundation (138357)

引文格式: 秦加浩, 金鑫, 方帅帅, 等. 等离子喷涂 WC/Co 疏水涂层[J]. 中国表面工程, 2017, 30(6): 26-33.

QIN J H, JIN X, FANG S S, et al. Plasma sprayed WC/Co hydrophobic coating[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(6): 26-33.

0 引言

通过对荷叶表面结构的模仿, 人们可以制作出人造超疏水表面^[1], 并由此衍生出其在防水、防污、耐腐蚀、抗结冰、抗微生物附着、舰船减阻等方面大量的实际应用^[2-4]。但是在实际工况中, 部件表面的超疏水涂层/涂料会在外力的作用下失效^[5], 所以超疏水材料的耐磨性成为研究的一个重点。金属和陶瓷涂层具有高硬度, 成为解决涂层耐磨性的重要方向。常用金属或陶瓷超疏水涂层的制备方法, 如阳极氧化、化学沉积、激光刻蚀法等^[6-8], 面临不易实施, 难大规模应用的问题。刘洪涛^[9]等人研究了电刷镀方法制备铁基超疏水涂层的方法, 该方法简单高效, 但涂层机械强度较差。热喷涂法能够简单高效地制备出强度较高的超疏水涂层。Chen^[10-11]等人通过热喷涂结合化学修饰的方法制备铝、铜和 NiCrBSi 金属超疏水涂层以及 TiO₂ 陶瓷超疏水涂层, 然而研究发现纯金属涂层的硬度偏低, 而陶瓷涂层韧性和结合力较差。因此结合两种材料的优点制备金属陶瓷 (MMC) 超疏水涂层可能具备力学性能优势。

文中通过热喷涂结合化学修饰的方法制备了接近超疏水的 WC/Co 金属陶瓷涂层, 探讨了拉曼光谱和 XPS 分析化学修饰情况的方法, 研究了火焰氧化对于涂层疏水性能的影响, 并评价了涂层的耐久性。

1 试验方法

1.1 等离子喷涂和氧化处理

喷涂粉末是由欧瑞康美柯™ 公司生产的 WC/12Co, 粒度为 (-25+5) μm。该粉末由纳米级的 WC 颗粒以 Co 作为粘结剂, 团聚造粒制成。为降低表面粗糙度, 喷涂前粉末进行 18 μm(800 目) 过筛, 留下较小的部分进行喷涂。基体选用 50 mm×10 mm×2 mm 的 Q235 钢。等离子喷涂前采用 250 μm (60 目) 石英砂对试样进行喷砂处理, 去除表层并获得合适的粗糙度。喷涂参数如表 1 所示。

分别采用 15, 22.5 和 30 kW 的功率喷涂涂层, 为了提高涂层结合力, 采用了 4 000 L/h 的较大的主气流量。由于增加喷涂功率会导致脱碳等问题^[12], 文中采用等离子火焰对第一组试样进行表面氧化处理, 在避免脱碳的同时增加表面的氧

表 1 等离子喷涂参数和等离子火焰氧化工艺参数

Parameter	No.1	No.2	No.3	No.4
Power / kW	15	22.5	30	30
Distance / mm	100	100	100	100
Flow rate of Ar / (L·h ⁻¹)	4 000	4 000	4 000	2 000
Flow rate of H ₂ / (L·h ⁻¹)	15	18	25	100

化程度, 提高疏水性能。表面氧化时主气流量降低为 2 000 L/h, 功率为 30 kW。

1.2 化学修饰、接触角测试和耐久性评价

使用全 (十七) 氟癸基三甲氧基硅烷 (分析纯 AR), 以下简称 FAS-17, 作为修饰剂, 在 100 ml 酒精 (分析纯 AR) 中滴入 0.5 ml 的 FAS-17, 充分搅拌至液体澄清, 配制成修饰液。将喷涂态涂层浸入酒精, 放入超声波进行清洗 1 min, 去除浮沉, 然后在烘箱中 60 °C 烘干。随后将烘干后的试样放入修饰液中, 60 °C 水浴浸泡 2 h, 再浸入酒精中用超声波清洗 2 min。最后以 120 °C 温度在鼓风干燥箱里烘干 2 h, 完成修饰。

涂层对水的静态接触角是用接触角测量仪 (JC2000D2A) 测量的。测试水滴体积控制在 5 μL, 测试用去离子水, 温度为室温, 每个参数至少测试 5 次, 取平均值。

通过两方面评价了疏水涂层的耐久性性能, 一是与砂纸对磨后测试疏水性能的变化^[9]。在长度为 20 cm 宽度为 5 mm 的 11 μm(1 200 目) 砂纸轨道上, 将测试试样倒置, 涂层面向下与砂纸接触, 试样上方放置 10、50 和 200 g 的砝码; 移动试样, 让其在砂纸轨道上来回滑动, 每滑动一定距离, 测定涂层磨损后的接触角, 直到涂层被破坏为止。二是通过水滴冲蚀试验来模拟测试涂层的耐雨淋性能。将体积约为 0.05 mL 的水滴, 以 2 s/滴的速度, 从 30 cm 的高度自由落体下落, 以 45° 的角度冲蚀试样, 每隔 1.5 h 取下试样, 120 °C 烘干 20 min 后测量接触角。

1.3 试样表征

涂层表面形貌用扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 型号 Hitachi™ 3 000 N, 放大倍数选择 300~1 000 倍, 模式选择二次电子相。采用 X 射线衍射 (XRD) 检测涂层的相结构, 型号为 BRUKER™ D8 ADVANCE, 衍射 2θ 角为 20°~90°, 扫描速度

为 4°/min。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测表面元素, 进行了分峰拟合, 检测了涂层的氧化情况和 FAS-17 的化学修饰效果, 仪器型号为 Thermo Fisher™ ESCALAB 250Xi, 射线源为单色 Al 的 $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV), 功率为 150 W, 束斑直径 500 μm 。采用拉曼光谱分析了涂层表面的有机化学成分, 验证了 FAS-17 的化学修饰效果, 仪器型号为 BRUKER™ Senterra, 激光波长为 532 nm, 功率 5 mW, 积分时间 2 s, 累积次数 4 次。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同功率喷涂及火焰氧化处理后的 WC/Co 涂层的表面物相 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1 可知, 3 种功率喷涂的 WC/Co 涂层中都出现了是由 W 和 W_2C 相, 这说明在等离子喷涂的高温过程中, WC 颗粒发生烧损分解反应: $2WC \rightarrow W_2C + C$ 、 $2WC + O_2 \rightarrow 2W_2(C \cdot O)$ 、 $W_2(C \cdot O) \rightarrow W + CO \uparrow$ ^[12], 且喷涂功率的提高促进 WC 的脱碳烧损进程^[13]。15 kW 喷涂功率涂层的图谱在 2θ 为 44° 附近有一个衍射峰, 这说明还含有残余的 Co 相; 而其他涂层并没有此衍射峰, 这是由于高温下, WC 溶解于 Co, 而在急速冷却会形成一定量的非晶态物质^[14-15], 因此涂层在 2θ 为 $35^\circ \sim 47^\circ$ 存在一个馒头峰, 并且随着喷涂功率的升高, 冷却时的降温速度更高, 易于非晶的形成, 使得非晶峰的面积增大。因此 30 kW 喷涂的涂层的非晶相

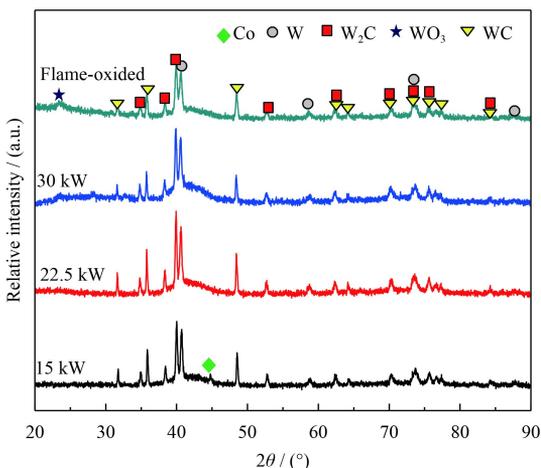


图 1 不同功率喷涂及火焰氧化处理后喷涂态 WC/Co 涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-sprayed WC/Co coatings with different spraying power and subsequent plasma flame oxidation

最多, 而 15 kW 喷涂的涂层中甚至还残余有少量未形成非晶的 Co。经过火焰氧化后涂层的衍射峰出现了明显的变化, 首先 Co 对应的峰消失了, 这可能是由于火焰加热使 WC 固溶于 Co, 而在冷却过程中转变成了非晶相; 此外, 在 2θ 为 23° 附近出现一个较小的新衍射峰, 这表明在火焰氧化之后涂层表面的 W 发生氧化反应, 氧化产物为三氧化钨, 其反应为 $W + O_2 \rightarrow WO_3$ 。

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为喷涂态和化学修饰后的 WC/Co 超疏水涂层的拉曼光谱。从图 2 中可以看出, 化学修饰后涂层的拉曼光谱图多出 4 个峰, 分别在 $2\ 500 \sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内呈现出了特征散射峰, 这是 O—H 基团在 σ 面内伸缩振动而产生的; 而在 $795.5\ \text{cm}^{-1}$ 左右的散射峰为 Si—O 基团在 σ 面内伸缩振动而产生的; 在 $1\ 100 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 的散射峰与 C—F 基团伸缩振动产生的散射峰是相符合的^[16]; 在 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 左右的特征散射峰, 可能归因于甲基及亚甲基中的 C—H 基团在 δ 面上不对称的弯曲振动。由于 C—H、C—F 及 Si—O 基团都存在于 FAS-17 修饰剂, 这说明修饰后的涂层表面成功连接了 FAS-17 修饰剂。O—H 基团的出现可能来源于水解后的 FAS-17 和吸附水。测试曲线倾斜可能是由于荧光辐射造成的^[17]。

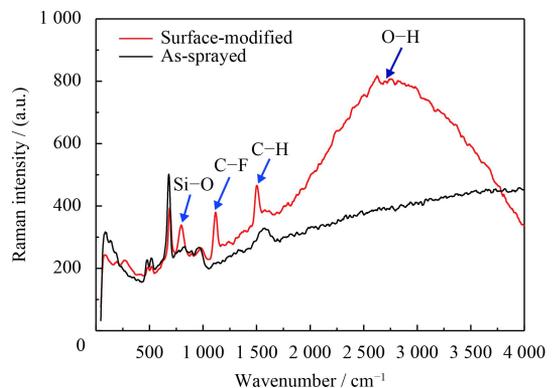


图 2 喷涂态和化学修饰后 4 号 WC/Co 涂层的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of as-sprayed and surface-modified No.4 WC/Co coating

2.3 XPS 分析

图 3 所示的是化学修饰后 4 号 WC/Co 涂层表面的 XPS 图谱, 从全谱图上可以看出涂层的元素有氧、氟、碳、硅和钨。其中氟和硅只来自修饰剂, 这又印证了 FAS-17 成功覆盖到涂层的表面。

而几乎未找到 Co 的峰, 这可能是由于 Co 溶解到晶体内部, 使其在表面的含量减少所致。由于全(十七)氟癸基三甲氧基硅烷修饰剂的分子结构特征, 氟元素在表面大量存在, 所以氟峰面积远高于其它元素, 达到 50%。

C 1s 的窄谱和分峰拟合表明, C 以 C—C、C—H、C—O、C—F、C—F₂ 和 C—F₃ 形式存在, 这些结合键均存在于 FAS-17; 但未发现 W—C 键的存在, 这可能是由于表面的 WC 多数分解成了 W, 从而 W—C 含量过少检测不出。从 W4f 的分峰拟合可以印证以上说法, 可以发现, W 以金属

态、WO₃、和 W—C 这 3 种形式存在, 而其中 W—C 的含量最少, 这说明涂层表面的 WC 发生了较彻底的分解, 最终产物是金属 W; 而对照 XRD 分析可知, WO₃ 的产生主要是火焰氧化的结果。O 1s 的分峰拟合也证明了少量 WO₃ 的存在。值得注意的是, W 的化合键一般会出现 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 两个峰, 而后者结合能一般比前者高 2 eV, 面积为前者的 75%^[18-20]。

图 4 为 FAS-17 的化学修饰原理。从 O 1s 和 Si 2p 的分峰拟合可以发现, 有 Si—O—Si、C—O—Si 和 Si—O—W 3 种结合键存在, 其中

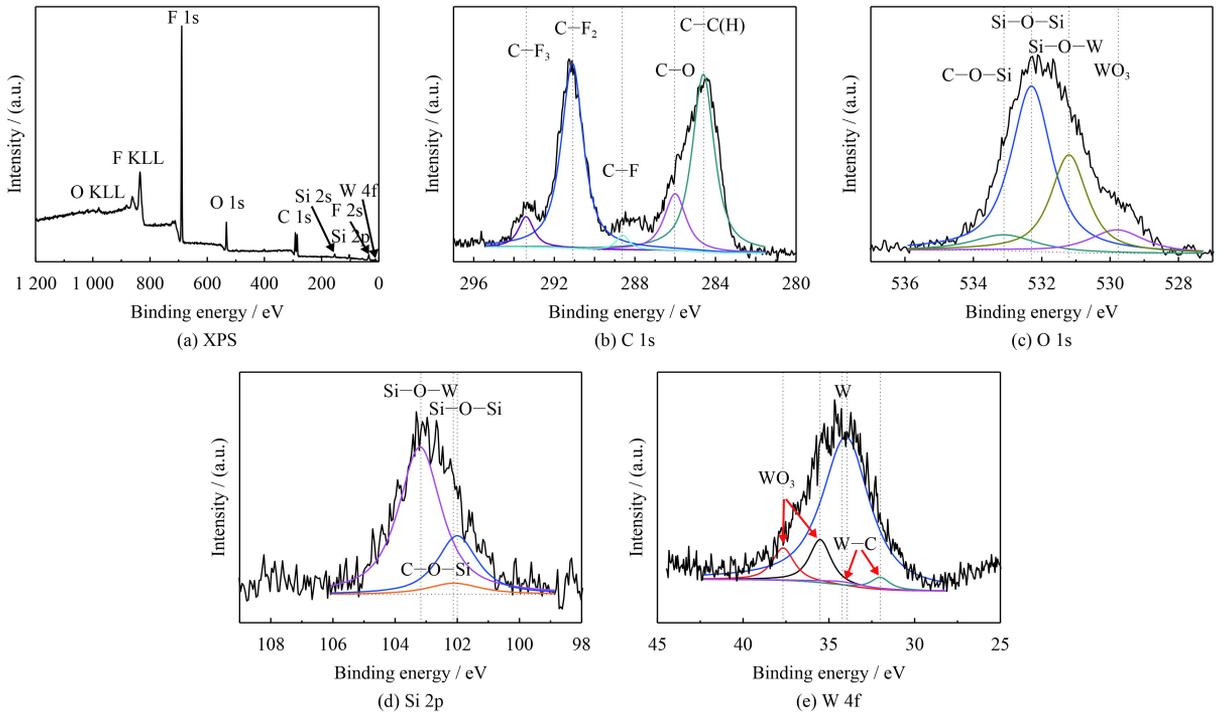


图 3 化学修饰后 4 号 WC/Co 疏水涂层表面的 XPS 全谱, 以及 C1s、O1s、Si2p 和 W4f 的窄谱和分峰拟合

Fig.3 Survey XPS spectra of No.4 WC/Co chemically modified hydrophobic coating surface, and narrow scans of C 1s, O 1s, Si 2p and W 4f regions with deconvolution

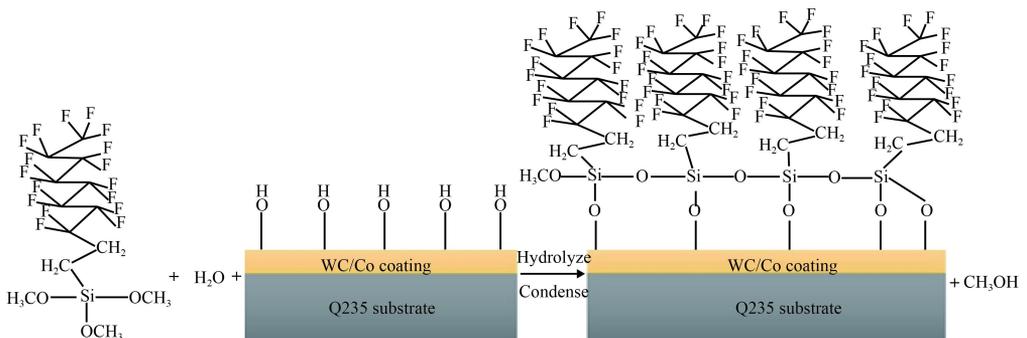


图 4 全(十七)氟癸基三甲氧基硅烷的化学修饰原理

Fig.4 Schematic diagram of FAS-17 chemical modification

Si—O—Si 是由于 FAS-17 中甲氧基的先水解成羟基^[21], 然后再缩合生成的; 而 Si—O—W 则是由于金属 W 及其氧化物表面的羟基^[22]和水解后的 FAS-17 上的羟基缩合形成的。因此 Si—O—W 的出现说明 FAS-17 通过化学键连接到涂层的表面, 具有较强的稳定性。

2.4 表面形貌和接触角

由于化学修饰并不影响表面形貌, 但会降低导电性, 故观察表面形貌时采用的是未修饰的试样。图 5 是涂层的 SEM 表面形貌以及涂层修饰后相对应的接触角。从图中可以看出, 涂层表面有一层球形颗粒形成的几微米到二十多微米的乳突

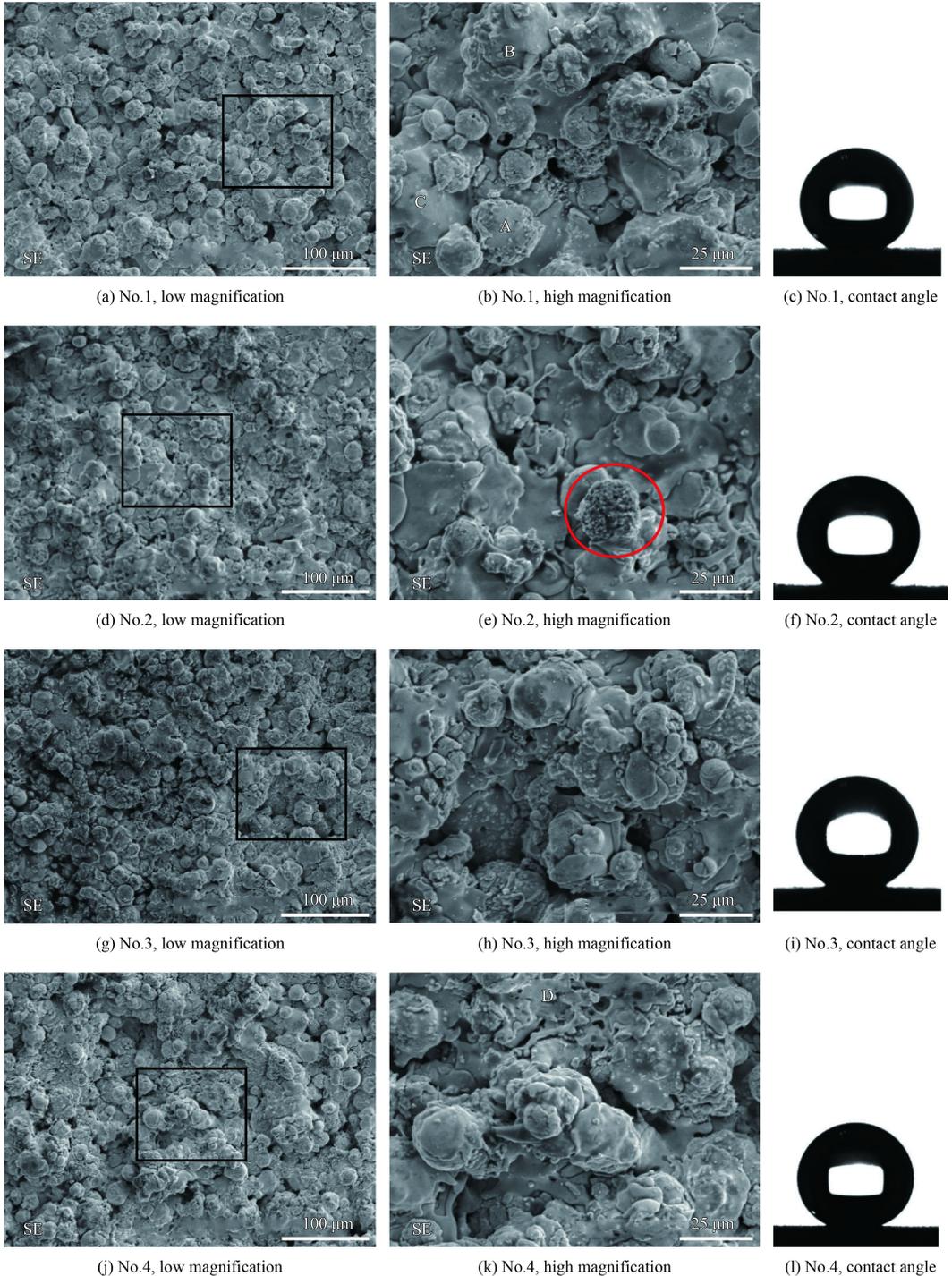


图 5 WC/Co 喷涂态涂层的 SEM 表面形貌及修饰后所对应的接触角

Fig.5 SEM images of the as-sprayed WC/Co coatings and corresponding water contact angles after surface modification

结构, 这些颗粒是未熔化(如图 5(b) 的 A 处所示) 或者半熔化的 WC/Co 粉末(如图 5(b) 的 B 处所示), 这些颗粒由完全熔化的 WC/Co(如图 5(b) 的 C 处所示) 连接。如图 5(e) 的红色圆圈所示, 部分的乳突表面有许多直径为几百个纳米的 WC 小颗粒, 这构成二级粗糙结构。而喷涂功率对于涂层表面形貌的影响并不明显, 可以看到 1~3 号涂层的表面形貌和粗糙度没有明显区别。接触角测量结果显示, 未修饰涂层的接触角都能接近 0° , 体现为超亲水。这是由于涂层表面的 WC、 W_2C 、Co、W 及 WO_3 均是亲水材料, 根据粗糙表面的水滴接触状态理论, 未修饰的涂层更为亲水。但修饰后, 材料表面转变为疏水状态, 1、2 和 3 号涂层的接触角分别为 $144^\circ \pm 1^\circ$ 、 $144^\circ \pm 2^\circ$ 和 $145^\circ \pm 2^\circ$, 随着等离子功率的增加, 涂层的接触角略微增高, 变化不明显, 这和涂层形貌的变化不明显相吻合。而接触角稍微的增高可能是由于功率越高, WC 分解产生的 W 在表面覆盖的越多, 金属表面更容易产生羟基(如图 4 所示), 因此会使得化学修饰更容易充分进行。经过火焰氧化的 4 号涂层表面出现了 WO_3 , 如图 5(k) 的 D 处所示可能为 WO_3 氧化皮。 WO_3 的出现在原来光滑的金属 W 的表面, 增加了涂层的微米-亚微米复合粗糙结构, 因此 4 号涂层的接触角最大, 达到 $147^\circ \pm 1^\circ$, 接近超疏水。

超疏水表面的疏水性与粗糙度有关, 为了评价涂层的粗糙度, 对 4 号涂层的表面采用激光共聚焦显微镜(LSCM)进行了观察, 结果如图 6 所示。从图中可以看出, 涂层的表面 3D 形貌起伏较大, 这与 SEM 照片中球形形成的粗糙度有较好的对应。测量了 4 号涂层 4 个点的粗糙度, 取平均值, 结果表明 $Ra=(7.9 \pm 1.5) \mu\text{m}$, 而最高点和最低

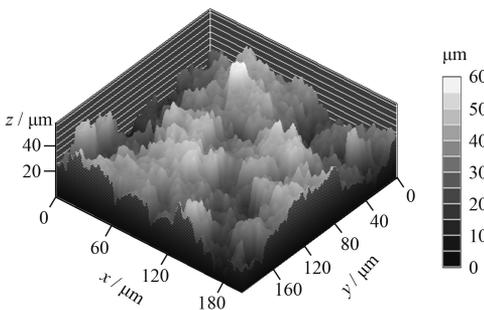


图 6 4 号 WC/Co 喷涂态涂层的表面的 LSCM 形貌

Fig.6 LSCM morphology of No.4 WC/Co as-sprayed coating

点的落差 Rz 达到 $(53.8 \pm 10.1) \mu\text{m}$ 。众所周知, 荷叶表面覆盖有微米乳突, 乳突上有纳米级树突, 因此这种复合粗糙结构使得荷叶表面具有极佳的超疏水性能。该涂层表面粗糙度值与荷叶表面乳突尺寸相当。然而, SEM 观察发现, 该涂层表面具有次级粗糙度的“乳突”(如图 5 中红色圆圈中所示) 并不多, 因而接触角都未达到 150° 。因此增加具备次级粗糙结构的乳突(5(e) 的红色圆圈所示) 是下步工作的目标。

2.5 疏水性能的耐久性评价

首先通过砂纸磨损试验评价了涂层疏水性能的耐久性。图 7 为 4 号 WC/Co 疏水涂层在不同接触压强下与 1 000 号砂纸对磨, 随着摩擦距离接触角的变化。前 600 cm 摩擦距离内, 接触压强为 4 kPa, 可以发现接触角随着摩擦距离的增加缓慢下降, 当摩擦距离达到 600 cm 时, 接触角由初始的 147° 减小到了 136° ; 摩擦距离内 600~1 000 cm 范围内采用的是 20 kPa 的接触压强, 当接触压强增加到 20 kPa 时, 接触角迅速下降到 130° 左右, 然后保持稳定; 当超过 1 000 cm 摩擦距离时, 继续增加接触压强至 40 kPa, 涂层的接触角又开始下降, 至 125° 时停止试验。

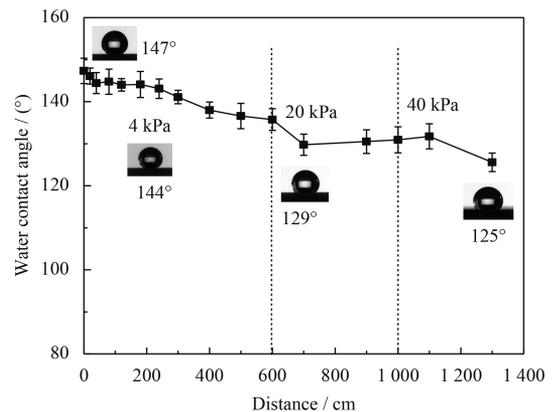


图 7 4 号疏水涂层的接触角随摩擦距离的变化

Fig.7 Variation of water contact angle of No.4 hydrophobic coating with friction distance

在磨损初始阶段时, 涂层表面部分突起较高微凸结构承担磨损接触的点, 因此部分微凸结构的磨损较严重, 但由于突起的部分占整个涂层的面积极小, 故对整个涂层的接触角影响不大。当磨损后期接触压力提升到较大值时, 磨损面积变大了, 因此涂层的接触角发生了较明显的变化。

以上结果表明, WC/Co 疏水涂层在较高的接触压力下(小于 20 kPa), 摩擦磨损后接触角变化不明显, 还能保持较好的疏水性能, 体现出优良的耐磨性。

然后通过水滴冲蚀试验评价了涂层疏水性能的耐雨水冲刷性能, 见图 8。随着水滴冲蚀的时间, 试样表面的接触角逐渐降低, 下降趋势呈现两段直线。在前 4.5 h 内, 水滴落在试样表面能够顺利滚动掉落, 不会粘在试样表面, 因而接触角下降较为缓慢。但超过 4.5 h 后, 试样表面开始有水滴的粘附, 这使得冲蚀效果增加, 因而接触角下降幅度有所增加。当 9 h 后, 涂层的接触角降低到 121°。

以上结果说明, 水滴的冲蚀主要作用于表面通过物理、化学键吸附的 FAS-17, 可能使部分吸附较弱的 FAS-17 被水冲蚀掉, 降低了疏水性。水滴的定向冲蚀, 也可能使 FAS-17 的构向发生改变, 使亲水的羟基(FAS-17 水解产生)暴露在表面, 造成疏水性的降低。然而, 将该试样重新修饰后, 接触角可以重新恢复初始的 147°。这说明涂层表面结构并没有破坏, 涂层的疏水性能也极易修复。

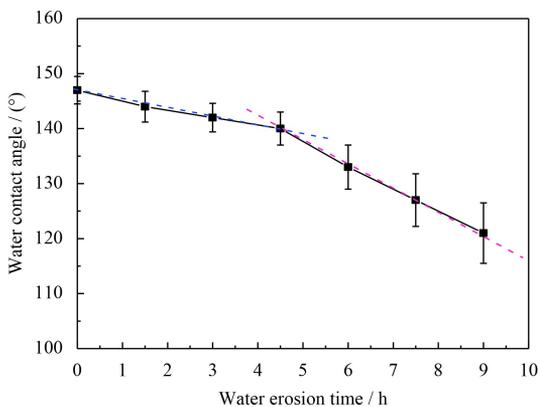


图 8 4号疏水涂层的接触角随水滴冲蚀时间的变化

Fig.8 Variation of water contact angle of No.4 hydrophobic coating with water erosion time

3 结论

通过等离子喷涂结合化学表面修饰制备了 WC/Co 疏水涂层, 测试了其接触角和耐磨性能, 得出以下结论。

(1) 随着等离子功率提高, 涂层接触角稍微有所增大, 涂层的接触角最高可达 147°。

(2) 拉曼光谱分析和 XPS 分析证明 FAS-17 通

过化学键连接到涂层的表面。

(3) 经火焰氧化处理后涂层表面出现 WO_3 , 而火焰氧化处理后涂层的接触角变大。

(4) 该涂层的疏水性在 20 kPa 以下的接触压力下有良好的耐磨性, 并具备一定的耐雨水冲刷能力, 且极易修复。

参考文献

- [1] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Roughness-induced superhydrophobicity: A way to design non-adhesive surfaces[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2008, 20(22): 225009-225038.
- [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] 汤永才. 耐磨超疏水纳米复合涂层的制备及其性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
TANG Y C. Preparation and properties of superhydrophobic nanocomposite coating with wear-resistance[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2015 (in Chinese).
- [4] 王强, 李昌诚, 闫雪峰, 等. 低表面能海洋防污涂层技术及其评价方法[J]. 材料导报, 2008, 22(10): 84-87.
WANG Q, LI C C, YAN X F, et al. Marine antifouling coating technology with low surface energy and its evaluation methods[J]. Materials Review, 2008, 22(10): 84-87 (in Chinese).
- [5] 杨钦, 罗莊竹, 谭生, 等. 超疏水自清洁涂层防结冰技术的研究进展[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 10-22.
YANG Q, LUO Z Z, TAN S, et al. Research progress in anti-icing technology of superhydrophobic self-cleaning coating[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 10-22 (in Chinese).
- [6] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 860-871.
ZHAO N, LU X Y, ZHANG X Y, et al. Progress in superhydrophobic surfaces[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(6): 860-871 (in Chinese).
- [7] ABDULHUSSEIN A T, KANNARPADY G K, WRIGHT A B, et al. Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces[J]. Applied Surface Science, 2016, 384: 311-332.
- [8] LIU H, WANG X, JI H. Fabrication of lotus-leaf-like superhydrophobic surfaces via ni-based nano-composite electrobrush plating[J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 341-348.

- [9] 刘洪涛, 孙庆贺. 一种电腐蚀法快速大面积制备铁基超疏水表面的方法: CN104532337A[P]. 2015-04-22.
LIU H T, SUN Q H. A electroerosion method for rapidly and extensively preparing iron-based super hydrophobic surface: CN104532337A[P]. 2015-04-22 (in Chinese).
- [10] CHEN X, GONG Y, SUO X, et al. Construction of mechanically durable superhydrophobic surfaces by thermal spray deposition and further surface modification[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 639-644.
- [11] CHEN X, GONG Y, LI D, et al. Robust and easy-repairable superhydrophobic surfaces with multiple length-scale topography constructed by thermal spray route[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 492: 19-25.
- [12] 占庆. 等离子喷涂 WC-Co 涂层的脱碳机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
ZHAN Q. A study of decarburization in plasma sprayed WC-Co coating[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011(in Chinese).
- [13] 安连彤, 孙成琪, 高阳. 电弧电压对低能等离子喷涂 WC-Co 涂层组织及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 111-117.
AN L T, SUN C Q, GAO Y. Effects of arc voltage on microstructure and properties of WC-Co coatings prepared by low power plasma spraying[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 111-117 (in Chinese).
- [14] 乌焕涛. WC-12Co-3Al 涂层的制备及其结构性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
WU H T. Research of preparation of WC-12Co-3Al coating and its structural properties[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014 (in Chinese).
- [15] 姜超平. 等离子喷涂对涂层非晶含量的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(2): 92-94.
JIANG C P. Influence of plasma spraying parameter on amorphous content of coating[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(2): 92-94 (in Chinese).
- [16] PAREO P, DE GREGORIO G. Ultra lightweight PMMA-based composite plates with robust super-hydrophobic surfaces[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 363(2): 668-675.
- [17] 易明芳. 银纳米立方体及其与银膜耦合结构增强的荧光与拉曼研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
YI M F. Research on fluorescence enhancement and SERS induced by plasmonic coupling between Ag nano-cubes and Ag film[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011(in Chinese).
- [18] FERVEL V, NORMAND B, LIAO H, et al. Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 111(111): 255-262.
- [19] CHEN L, YI D, WANG B, et al. Mechanism of the early stages of oxidation of WC-Co cemented carbides[J]. Corrosion Science, 2015, 103: 75-87.
- [20] 张久兴, 张国珍, 张利平, 等. 氧化钨/碳 SPS 原位合成 WC 硬质合金的 XPS 研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 937-940.
ZHANG J X, ZHANG G Z, ZHANG L P, et al. XPS study on WC bulk in-Situ synthesized through directly carbonized tungsten oxide by SPS[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(6): 937-940 (in Chinese).
- [21] 李方文, 吴建锋, 徐晓虹, 等. 丙基三甲氧基硅烷的水解[J]. 化学工业与工程, 2008, 25(3): 203-207.
LI F W, WU J F, XU X H, et al. Hydrolysis of propyl trimethoxy silane[J]. Chemical Industry and Engineering, 2008, 25(3): 203-207 (in Chinese).
- [22] 林华香, 王绪绪, 付贤智. TiO₂ 表面羟基及其性质[J]. 化学进展, 2007, 19(5): 665-670.
LIN H X, WANG X X, FU X Z. Properties and distribution of the surface hydroxyl groups of TiO₂[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(5): 665-670 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)