2018年1月 January 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.01.01

镁合金仿生超疏水表面的制备及展望

康志新^{1,2},张俊逸^{1,2},刘 秦^{1,2}

(1. 华南理工大学 广东省金属新材料制备与成形重点实验室,广州 510640;2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院,广州 510640)

摘 要:随着技术的发展,镁合金作为工程材料受到了越来越广泛的关注。超疏水镁合金由于其特殊的功能特性 使其在微流体运输、自清洁、防冰霜等领域具有广泛的应用前景。深入阐述超疏水表面浸润性机理,全面阐述镁 合金仿生超疏水表面的制备方法,分析其工业化的可能。进一步总结超疏水镁合金在防腐蚀领域的研究现状及其 耐腐蚀机理。同时,鉴于超疏水的耐腐蚀性能和抗黏附性能,将其与具有优异生物相容性的镁合金结合,探讨超 疏水镁合金在生物医用领域的研究方向。

关键词: 镁合金; 仿生; 超疏水; 腐蚀; 生物医用

文章编号: 1004-0609(2018)-01-0001-11

中图分类号: 0647.5

文献标志码: A

作为最轻的金属工程材料,镁及其合金由于其众 多优良的特性引起了众多学者的极大关注,如低密度、 高比强度、良好的阻尼特性及电磁屏蔽性等^[1-2]。镁及 其合金的这些特性使其在汽车工业、航空航天、军事 国防、3C产品、生物医用材料等领域得到了广泛的应 用。镁合金作为一种极其活泼的金属,在溶液中或者 潮湿的空气中极易发生腐蚀。因此,提高镁合金表面 的耐腐蚀性能对扩展镁合金的应用有着重要的意 义^[3-5]。超疏水表面由于其天然的憎水功能在金属表面 防腐上有着重要的研究价值。近年来,在镁合金表面 已经开发出了众多的超疏水表面制备方法,如水热 法^[6]、化学气相沉积^[7]、化学刻蚀^[8-9]、微弧氧化^[10]、 电化学沉积^[11]等。作为固体表面浸润性的极端特例, 超疏水表面在自清洁、防水、防霜、微流体运输、防 腐等方面有着广泛的应用前景^[12-16]。

本文作者详细地阐述现阶段超疏水镁合金的制备 方法及其应用现状,并总结超疏水镁合金在腐蚀防护 和生物医用领域的研究现状及发展方向,以期为国内 外研究学者在镁合金超疏水表面的制备及应用方面提 供较为全面的参考。

1 超疏水理论

浸润性是用来衡量不同物相之间相互作用的物理

量,一般通过接触角来衡量固体表面浸润性。以表面与蒸馏水的接触角 90°为亲水疏水分界角(近来江雷研究组^[17]提出了以 65°为亲疏水分界角度),小于 90°的表面称亲水表面;大于 90°的表面称为疏水表面;当接触角接近 0°时水在固体表面完全铺展,称为超亲水表面,接触角大于 150°时,水在固体表面呈现球状,称为超疏水表面。但是判断一个表面的疏水效果时,还应该考虑到它的动态过程,一般用滚动角来衡量。只有当接触角大于 150°且滚动角小于 10°时,才能称为真正意义上的超疏水^[18]。

众多研究表明,固体表面浸润性主要由固体表面 自由能与表面粗糙结构共同决定^[19-24]。固体表面自由 能与材料本性有关,因而必须考虑到表面粗糙结构对 材料表面浸润性的影响,粗糙结构对表面的浸润性有 放大作用,能够使亲水表面更亲水,疏水表面更疏水。 疏水/超疏水表面由于其低的表面自由能特性受到人 们的广泛关注,而构造疏水/超疏水的方法主要有两 种,一是在低表面自由能物质表面构造粗糙结构,如 在聚四氟乙烯光滑表面的接触角约为110°,构造粗糙 结构可以得到接触角大于150°的超疏水表面;二是在 粗糙结构表面修饰具有低表面自由能物质,如大多数 金属材料基底表面接触角均小于90°,通过构造粗糙 结构后在表面修饰一层低表面自由能的涂层,可以得 到超疏水表面。

收稿日期: 2016-12-29; 修订日期: 2017-05-22

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2015A030313219); 广州市科技计划项目(201510010155)

通信作者: 康志新,教授,博士; 电话: 020-87111116; E-mail: zxkang@scut.edu.cn

2

(1)

1.1 Young 氏方程

当液滴放置在光滑固体表面时,液滴会在固体表 面自然铺展或展开到一定的角度而达到平衡,这个角 度即所谓的接触角,用θ表示。接触角的定义是指从 固/液/气三相交点处作气液界面的切线,此切线与固 液界面交线之间的夹角就是接触角。当θ<90°时,则 说明固体是亲液的;当θ>90°时,则说明固体是疏液 的,采用接触角直观地反映了固体表面的亲疏液现象。 实际上,液滴在固体表面上的接触角是三相界面张力 平衡的结果,YOUNG^[25]于1805年率先提出了在光滑 固体表面液滴三相界面张力平衡示意图(见图 1),由图 可得式(1):

$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta$

式中: *y*_{SG}、*y*_{SL}和 *y*_{LG}分别指固/气、固/液和液/气界面的界面张力。式(1)被称为 Young 氏方程,是研究固体表面浸润性的基本方程,因此又被称为浸润方程,适用于均匀的固体表面和固液间无其他特殊作用的系统。

而在实际生活生产中,固体表面不可能绝对均匀 光滑,而液滴也会受到重力作用影响。只有在液滴足



图1 液滴与光滑固体表面接触示意图

Fig. 1 Schematic diagram of liquid droplet on smooth solid surface

够小时,通常至毫米到微米尺寸时,液体的质量才能 忽略不计,此时液滴在光滑固体表面可以近似于一个 球冠,此时的接触角称为本征接触角 θ_e,它由固体表 面化学成分决定^[26]。

式(1)主要适用于光滑的理想固体表面,而此时所 得的接触角 θ 称为本征接触角,用 θ。表示。然而,实 际的表面都有一定的粗糙度,因而必须考虑表面结构 对接触角的影响。需要指出的是,式(1)的成立需要满 足两个假设条件,否则,则可能得不出正确的结论。 一是固体表面足够光滑,基体表面粗糙度与液滴大小 相比可以忽略不计;二是基底表面积的大小不受基体 几何形状的影响。

1.2 超疏水理论模型

江雷课题组^[27]根据接触角和滞后角的差异,将超 疏水材料表面划分为 5 种不同浸润性模型以表征其表 面状态,分别为具有 Wenzel 模型^[28]的完全浸润的超 疏水表面(见图 2(a),(f))、固液界面完全由空气支撑, 表现为 Cassie-Baxter 模型的超疏水表面^[29](见图 2(b), (g))、介于 Wenzel 模型与 Cassie-Baxter 模型间的亚稳 态表面(见图 2(c),(h))、具有微-纳双重结构的类荷叶 表面模型(见图 2(d),(i))以及具有特殊浸润性的类壁虎 表面模型(见图 2(e),(j))。其中,Wenzel 模型与 Cassie-Baxter 模型为所有超疏水模型的基础^[30]。

1.2.1 Wenzel 模型

WENZEL^[28]于 1936 年考虑表面粗糙度对浸润性 的影响,将 Young 氏方程修改为

$\cos\theta_{\rm w} = r\cos\theta$

(2)

式中: θ_w 为实际接触角; θ 为材料的本征接触角;r为表面粗糙因子,是无量纲的大于1的常数,为实际接触面积与表观接触面积之比。在实际表面中,当



图 2 5 种典型的抗湿表面以及自然界中几种常见的超疏水现象^[30]: (a) Wenzel 模型; (b) Cassie-Baxter 模型; (c) Wenzel-Cassie 模型; (d) 类荷叶模型; (e) 类壁虎模型; (f) 花瓣; (g) 蝴蝶翅膀; (h) 水黾; (i) 荷叶; (j) 壁虎

Fig. 2 Five typical cases for anti-wetting surfaces and several common phenomena for anti-wetting in nature^[30]: (a) Wenzel state; (b) Cassie state; (c) Wenzel–Cassie state; (d) "Lotus" state; (e) "Gecko" state; (f) Petal; (g) Butterfly; (h) Strider; (i) Lotus leaf; (j) Gecko



图 3 Wenzel 模型示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Wenzel model

 $\theta_e > 90°时, \theta_w > \theta_e$,此时的表面更加疏水,即上述的粗糙结构对表面的浸润性有放大作用,能够使疏水表面更疏水。而 θ_e 对于特定材料来说是固定的,研究论证,水滴在光滑固体表面获得的最大接触角约为119°^[31-32],因而超疏水表面必定存在一定的粗糙因子。Wenzel 模型如图 3 所示。

1.2.2 Cassie-Baxter 模型

CASSIE 和 BAXTER^[29]于 1944 年对 WENZEL 提 出的理论基础上进行了进一步的拓展,提出了将粗糙 不均匀的固体表面假设为一个复合表面^[29]。当固体表 面粗糙度大到一定程度时,水滴不能渗入到表面的粗 糙结构中,导致空气滞留在固体表面的凹坑处,此时 的固体表面实际上可以看作是一个固气复合界面。假 设复合表面成分一和成分二所占的表观接触面积分数 分别为 *f*₁、*f*₂, *f*₁+*f*₂=1,此时 CASSIE 将接触角公式描 述为

$$\cos\theta_{\rm c} = f_1 \cos\theta + 1 - f_1 \tag{3}$$

相较于 Wenzel 模型而言, Cassie 公式能够更准确 地表现出真实表面体系, 然而, 在实际情况中, 要准

确测定 f_1 、 f_2 是很困难的。图 4 所示为 Cassie-Baxter 模型示意图。



图 4 Cassie-Baxter 模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Cassie-Baxter model

2 超疏水镁合金表面的制备

固体表面浸润性与固体表面自由能和表面粗糙度 有关。根据固体表面自由能的大小将固体表面分为高 能表面和低能表面:常见的高能表面主要有金属及其 氧化物、硫化物、无机盐等,而常见的低能表面主要 是有机固体及一些高聚物。通常情况下,表面自由能 越大的表面越亲水,反之,自由能越小的表面越疏水。 为了得到更好的疏水效果,构建表面粗糙结构就显得 尤为重要^[33]。通过对自然界的众多具有代表性的超疏 水现象进行研究发现,表面均存在很明显的微观粗糙 结构,如荷叶表面^[34]、水黾腿^[35]、蝴蝶翅膀^[35]等 (见图 5)。

超疏水制备的关键基础是在固体表面构建粗糙结构,根据固体表面自由能的高低主要有两种途径:一种是在高能表面先构造粗糙结构,然后修饰低表面自



图 5 自然界中的超疏水表面^[17, 35]: (a), (d) 荷叶; (b), (e) 水黾; (c), (f) 蝴蝶 Fig. 5 Superhydrophobic surfaces in nature^[17, 35]: (a), (d) Lotus leaf; (b), (e) Strider; (c), (f) Butterfly

由能物质,如在金属表面制备超疏水;另一种是在低 自由能物质表面直接构造粗糙结构获得超疏水表面。 镁合金属于高能金属表面,所以,其表面制备超疏水 的过程一般分为两个步骤,首先在镁合金表面制备粗 糙结构,然后在粗糙结构表面修饰低表面自由能物质。 基于上述制备原则,现阶段开发出了一系列的超疏水镁 合金表面常规制备方法,如水热法^[6]、化学气相沉积^[7]、 化学刻蚀^[8,36]、微弧氧化^[10,37]、电化学沉积^[11,38]等。

2.1 水热法

水热法是指在特定的密闭的容器内反应,水或者 有机溶剂作介质,通过加入造就一个高温高压的反应 环境,是不容物或者难溶物变得溶解并且重结晶,再 通过分离和热处理得到目标产物的方法。现阶段通过 水热法在镁合金表面生成一些具有特殊结构的物质, 然后经低表面自由能物质修饰后获得超疏水表面。

ISHIZAKI 等^[4]利用水热法在 AZ31 镁合金表面制 备了4种颜色超疏水表面,120 ℃下水热处理3h、4h、 6h和9h后表面颜色分别为橙色、绿色、淡紫色和棕 色。有颜色的表面经过十八烷基三甲氧基硅烷修饰后, 接触角都在152°到158°之间,实现了镁合金表面彩色 超疏水薄膜的制备。GAO 等^[6]通过水热法在 AZ31 镁 合金表面制备了具有层次结构的纤维状的硼镁石结 构,如图6所示,表面经氟硅烷修饰后得到了接触角 为166°、滚动角小于5°的超疏水表面。



图 6 水热法在 AZ31 镁合金表面制备^[6]: (a) 纤维状结构; (b) 成膜示意图

Fig. 6 Fiber-like structure on AZ31 magnesium alloy through hydrothermal process (a) and schematic illustration of formation process $(b)^{[6]}$

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD) 是反应物质在气态条件下发生化学反应,在固态基体 表面生成一层固态薄膜,通过对获得薄膜的结构和成 分的控制得到超疏水表面。

ISHIZAKI 等^[7]利用微波等离子体增强化学气相 沉积的方法在 AZ31 镁合金表面制备了接触角大于 150°的超疏水表面,在沉积过程中发现,随着沉积时 间延长,表面粗糙度提高(见图 7),表面疏水性能增强。



图 7 不同沉积时间下镁合金表面三维形貌^[7]: (a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min

Fig. 7 3D topographic images of film surface deposited^[7]:
(a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min

2.3 化学刻蚀法

化学刻蚀法主要是对镁合金表面进行腐蚀处理, 在其表面形成具有一定粗糙度的表面,然后用低表面 能物质修饰从而获得超疏水表面。

KANG 等^[39]利用盐酸对 Mg-Mn-Ce 合金表面进行 刻蚀处理后经氟化物修饰后得到了接触角为 158.3°的 超疏水表面。LIU 等^[40]利用盐酸对 Mg-Li 合金进行化 学刻蚀,得到了类似于牡丹花瓣的微纳层次结构,经

4

第28卷第1期

全氟葵基三甲氧基硅烷修饰后得到了接触角为 160°、 滚动角低于 5°的超疏水表面。

2.4 微弧氧化法

微弧氧化又叫等离子电解氧化,是在阳极氧化的 基础上发展起来的,实质上是一种高压的阳极氧化。 该工艺是将 Mg 或其合金置于电解质溶液中,作为阳 极,利用电化学方法,使该材料表面产生微弧火花放 电,产生的瞬时高温高压作用引起热化学、等离子体 化学和电化学反应等共同作用下,快速冷却把氧化膜 转为陶瓷相并获得相应的结构,经后续低表面自由能 物质修饰后获得超疏水表面。

康志新等^[20]利用微弧氧化技术在 Mg-Mn-Ce 表面 制备出了微纳多孔结构(如图 8 所示),后利用电化学 沉积法进行表面氟化修饰,得到了接触角为 173.3°的 表面。GNEDENKOV 等^[10]利用微弧氧化技术在 Mg-Mn-Ce 表面制备出微纳层次结构,经氟化物修饰 后表面接触角达到 166°,滚动角低于 5°。



图 8 镁合金表面微弧氧化膜层的微观形貌^[20]: (a) SEM 像; (b) 激光共聚焦显微镜 3D 形貌

Fig. 8 Morphologies of MAO film obtained on Mg-Mn-Ce magnesium alloy^[20]: (a) SEM image; (b) 3D image of laser confocal scanning microscope

2.5 电化学沉积法

电化学沉积法是通过选择外加直流电源,一般以 镁合金试样为阴极,选用惰性金属为阳极,在试样表 面沉积一层电镀层构造出结构,经低表面自由能物质 修饰后获得超疏水表面。

LI 等^[3]在 AZ31 镁合金表面经化学镀镍制备 Ni 的 过渡层,后经电化学镀钴制备出具有蕨叶状的结构, 再经硬脂酸修饰后获得了接触角为 156.2°、滚动角约 为 1°的超疏水表面。ZHAO 等^[41]以硝酸镁和十四酸为 电沉积液,在阴阳极上一步法制备超疏水膜层,制备 获得的试样接触角为 152.6°,滚动角低于 1°。LIU 等^[42-43]利用无水电沉积的方法,选取十四酸的酒精溶 液为电解质,在 Mg-Mn-Ce 表面一步制备了接触角为 159.8°、滚动角约为 2°的超疏水表面,其表面形貌如 图 9 所示。



图 9 电沉积法制备获得的超疏水表面及其与水的接触 角^[43]

Fig. 9 SEM images and water contact angles (insets) of superhydrophobic surfaces by electrodeposition process^[43]

2.6 其他方法

由于构建表面粗糙结构的方法众多,因而获得超 疏水表面的方法也各异,除上述方法外,还存在一些 其他先进技术可以在镁合金表面构造粗糙结构^[44-46]。

ZHOU 等^[47]利用 AZ91D 合金中的第二相元素, 通过原位生长法制备了超疏水 Zn-Al 氢氧化膜,该膜 层接触角大于 165.6°,在空气中放置 1 个月后其接触 角仍大于 150°。YANG 等^[48]通过对聚氯乙烯(PVC)的 相分离,在 AZ91D 镁合金表面制备了 3 层具有粗糙 结构的聚氯乙烯超疏水膜层,该膜层稳定性能优异, 在不同 pH 和不同成分溶液中浸泡 9 周均能保持其超 疏水特性。QIU 等^[49]利用磁性将包覆有十六烷基三甲 氧基硅烷(HTMS)的Fe₃O₄纳米颗粒吸附于微弧氧化处 理后的 ZK60 镁合金表面,最终获得接触角为 157°的 超疏水复合膜层。

现阶段,国内外学者制备超疏水镁合金表面的方 法各异,且取得了可喜的成果。然而,在超疏水制备 方面或多或少存在着一些缺陷,如需要有毒氟化物修 饰、特殊的制造设备、有些构造结构过程繁杂、力学 稳定性差、难以工业大面积制备等缺点。现阶段的研 究正逐步以解决这些问题为目的,这也将是未来一段 时间内超疏水镁合金领域需要解决的主要问题。

3 超疏水镁合金表面的应用

当前限制镁合金应用的最大瓶颈是镁合金的腐蚀 问题,因此超疏水镁合金制备的初衷主要是为了解决 镁合金的腐蚀问题,这方面的研究也已经相当成熟。 此外,随着科学技术的发展,镁合金由于其密度低、 生物相容性好的特点在生物医学领域的应用逐渐引起 了广大研究者的关注。

3.1 超疏水镁合金在腐蚀防护领域的应用

镁作为IIA 金属元素,拥有极其活泼的化学特性, 在水溶液及潮湿的空气中极易氧化,因此制备超疏水 镁合金的最初目的是用于镁合金的防腐上。2008年, 江雷课题组^[40]最先报道了超疏水镁合金在防腐蚀上 的研究,分析认为超疏水涂层阻挡了环境与表面的直 接接触从而获得了优良的耐腐蚀性能。此后,超疏水 镁合金表面防腐的研究开始大量开展。

2010年, WANG 等^[8]通过化学刻蚀法在纯镁上通 过硫酸与双氧水刻蚀制备了粗糙结构,后续经硬脂酸 修饰后获得了微纳层次结构的花状结构,接触角达到 了 154°, 经电化学阻抗测试, 表面阻抗提高了 4 倍。 ISHIZAKI 等^[7]通过微波等离子体增强化学气相沉积 法在 AZ31 镁合金表面制备了接触角为 150°的超疏水 表面;动电位极化曲线结果表明经超疏水处理后在 NaCl水溶液中腐蚀电流密度下降了3个数量级,电化 学阻抗测试结果表明阻抗提高了2个数量级。2011年, ISHIZAKI 等^[4]通过水热处理不同时间获取了不同颜 色的超疏水表面,其选用水热6h的超疏水表面作为 研究对象,动电位极化测试的结果显示在 NaCl 水溶 液中经超疏水处理后腐蚀电流密度下降3个数量级。 2012 年, SHE 等^[50]在 AZ91D 镁合金表面通过化学镀 镍作为过渡层,在表面制备 CuO 的粗糙结构,表面经 十二酸修饰后获得了接触角为 155.5°的超疏水表面, 在 NaCl 水溶液中的动电位极化测试表明腐蚀电流密 度下降了1个数量级。WANG等^[51]利用化学镀镍加电 沉积铜的方法在 AZ91D 镁合金表面构造了微纳层次 粗糙结构,经十二酸修饰后获得超疏水表面其动电位 极化结果显示无论在酸、碱和盐中,腐蚀电位均有所 提高,腐蚀电流密度均降低,阻抗测试的结果也表明 超疏水表面的耐腐蚀性能得到了极大的提高。2013 年,GNEDENKOV 等^[10]利用微弧氧化的方法在 Mg-Mn-Ce 合金表面制备了超疏水表面,动电位极化 曲线及电化学阻抗测试均表明其显示其耐腐蚀性能获 得了极大的提高。2014 年,GAO 等^[6]利用水热法在 AZ31 表面制备了耐腐蚀性能良好的超疏水表面,在 NaCl 水溶液中浸泡 32 d 后仍然保持着良好的耐蚀性 能。ZHAO 等^[52]利用化学浸泡法在 AZ31 镁合金表面 制备了超疏水表面,展现了极好的耐腐蚀性能。2015 年,LIU 等^[42-43]利用无水电沉积的方法在 Mg-Mn-Ce 表面制备出了具有微纳层次结构的超疏水表面,该法 最快可以1 min 在表面获得超疏水表面,所制备的超 疏水表面较基体而言在 Na₂SO₄、NaCl、NaNO₃ 和 NaClO₃均展现了极佳的耐腐蚀性能。

以上可以发现,无论采用何种制备方法,超疏水 镁合金表面较基体镁合金而言均极大地提高了耐腐蚀 性能。这是由于超疏水表面实际上是气固复合界面与 腐蚀介质的接触,超疏水表面显著地减小了试样与腐 蚀介质的接触,因而极大地提高了耐腐蚀性能。

为研究不同超疏水模型之间耐腐蚀性能的关系, ZHANG 等^[1]利用微弧氧化、植酸刻蚀和有机镀膜法在 Mg-Mn-Ce 表面制备了分别具有 Cassie-Baxter 模型和 Wenzel 模型的超疏水表面。研究发现,由于 Cassie-Baxter 模型中空气囊的存在,使其表面与水的 接触面积有效减小,这有助于阻碍固液界面间的电荷 转移,从而有效地提高耐腐蚀性能。而具有 Wenzel 模型接触角表面由于其与水实际接触面积远远大于测 试面积,加速了腐蚀液在表面的侵蚀,真正起到阻碍 腐蚀的是其表面膜层电阻,故其耐腐蚀性能略差。

同时,其进一步根据不同模型超疏水表面的腐蚀 电流密度(如图 10 所示)得出式(4):

式中: η_{ls} 为 Wenzel 模型表面与 Cassie-Baxter 模型表 面和溶液的实际接触面积之比; i_w 与 i_c 分别为 Wenzel 模型表面与 Cassie-Baxter 模型表面的腐蚀电流密度。 因此可以得出结论,具有 Wenzel 模型复合膜层与具有 Cassie-Baxter 模型复合膜层的腐蚀电流密度之比等于 其实际接触面积之比。

3.2 超疏水镁合金在生物医用领域的应用

 $\eta_{\rm ls} = i_{\rm w}/i_{\rm c}$

近年来,由于其良好的生物相容性及可降解性能, 作为新型的生物医用可降解金属材料的镁合金研究逐 步增加。但是镁合金腐蚀性能差导致体内降解速率过



图 10 具有不同黏附性的超疏水镁合金在 3.5%NaCl 溶液 中的极化曲线^[1]

Fig. 10 Potentiodynamic polarization curves of substrate, surface with Wenzel mode and surface with Cassie mode in 3.5% NaCl aqueous solution^[1]

快和溶血率较高等问题仍然制约着镁合金在生物医用 领域的应用。因此需要适当的表面处理技术修饰镁合 金表面以起到提高耐腐蚀性能和改善材料生物相容性 的作用。经表面超疏水化的镁合金具有优异的耐腐蚀 性能,能在生物医用可降解镁合金植入人体初期起到 很好的防护作用,有效延长植入初期材料尺寸的稳定 性^[53]。超疏水镁合金表面具有良好的生物相容性^[54] 和抗菌性能^[55],能有效地降低镁合金的凝血率和蛋白 质吸附率^[56],同时材料表面的特殊浸润性能在生物医 用领域亦具有广泛的应用前景,例如细胞支架,防止 蛋白质、细胞或细菌黏附的防污表面,医疗诊断和载 药等^[57],如图 11 所示。

WANG 等^[58]采用水热法在 AZ91D 镁合金表面制 备了一种接触角为 155°,滚动角小于 2°的高耐腐蚀性 能膜层,该膜层有效地降低了镁合金腐蚀速率和细胞 毒性,同时如图 12 所示细胞黏附率试验结果表明超疏 水表面呈现优异的抗细胞黏附能力。GRAY-MUNRO 等^[59]在 AZ31D 镁合金表面通过化学刻蚀和自组装结 合制备了 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTS)超疏水膜层, 浸泡在 3.5%NaCl溶液中 24 h 后该膜层仍旧保持完整, 同时该膜层也表现出优异的生物相容性。ZHANG 等^[60] 采用微弧氧化和电沉积硬脂酸钙两步法在 AZ21 镁合 金表面制备了兼具优异耐腐蚀性能和生物相容性的超 疏水复合膜层,复合膜在模拟液体中的腐蚀速率较镁 合金基体降低了 4 个数量级,同时该超疏水膜层具有 优异的骨诱导性能,有助于骨骼的快速生长和恢复。

目前,涉及超疏水镁合金在生物医用领域的研究

极少。但是随着人口老龄化,医用产品需求量的逐年 增加,超疏水生物医用可降解镁合金的研究将会受到 研究者越来越广泛的关注。同时,之后的研究重点更 将逐步偏向于超疏水表面生物功能特性的研究。



图 11 超疏水材料可应用于多种医学领域^[57]: (a) 控制药物 初始的释放速率; (b) 通过细胞生长研究细胞通讯; (c) 减 少植入物表面细菌黏附; (d)微流体运输及诊断检测

Fig. 11 Superhydrophobic materials are of interest for a variety of medical applications including^[57]: (a) Control of the local release of drugs; (b) Patterned cell growth to study cellular communication; (c) Reduced bacterial adhesion on implants; (d) Stabilization of droplets or drive flow in microfluidics and diagnostic assays



图 12 不同浸泡时间下细胞黏附实验的统计结果^[58] Fig. 12 Statistical result of bacterial adhesion test under different immersion time^[58]

4 结论及应用展望

随着工业技术的发展,现阶段的设备向着集成化、 轻量化、智能化的趋势发展。作为最轻的金属工程材 料,镁合金具备极大的应用空间,如在微型器件中, 不同黏附性的超疏水表面可以用于微流体运输方面^[61]。由于镁合金加工方法的限制,这些应用还不能 在镁合金表面大面积应用^[62]。因此,超疏水镁合金方 向还具有极大的发展潜力。

首先在制备方面,现阶段虽然开发出大量的超疏 水表面制备方法,但是大多需要复杂的设备且不能大 面积制备,或需要繁杂的前处理及中间处理手段进行 结构的构造等,以及采用有毒的氟硅烷作为低表面自 由能修饰物。现阶段这些不利因素正在被克服,如采 用无需复杂设备的简单快捷的化学浸泡法、电沉积法 等制备超疏水表面。如 LIU 等^[42-43]开发的一步电沉积 法,既可大面积制备,又无需复杂的设备,且成膜快, 然而,其在力学稳定性以及耐酸性方面的性能还有待 加强。现阶段,制备镁合金超疏水表面还需解决机械、 化学稳定性不足的问题,同时避免低表面自由能物质 在高温、光照下易分解等不利因素。

在实际应用方面,超疏水镁合金最多的应用仍然 是在腐蚀方面,然而,虽然超疏水表面能极大地提高 镁合金的耐腐蚀性能,但是如果不能大面积制备、缩 短制备周期和改善其稳定性,就不能使其真正实现工 业上的应用。此外,在生物医用上超疏水表面特别是 超疏水镁合金表面的生物学性能研究还较少,距离真 正实现生产应用还需要一定的时间。

现阶段镁合金超疏水表面主要应用于表面憎水这 项功能上,实际上,超疏水表面在超疏油^[63]、微流体 运输^[64-65]、自清洁^[32, 66]、防冰霜^[67-68]、微摩擦学性 能^[69-70]等方面表现出的巨大应用前景,而这些功能在 超疏水镁合金表面鲜有报道,今后超疏水镁合金研究 的应用点可以向着这些方向拓展。

REFERENCES

- ZHANG J Y, KANG Z X. Effect of different liquid-solid contact models on the corrosion resistance of superhydrophobic magnesium surfaces[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 452–459.
- [2] JIANG H S, QIAO X G, XU C, ZHENG M Y, WU K, KAMADO S. Ultrahigh strength as-extruded Mg-10.3Zn-6.4Y-0.4Zr-0.5Ca alloy containing W phase[J]. Materials & Design, 2016, 108: 391–399.
- [3] LI W, KANG Z X. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253: 205–213.
- [4] ISHIZAKI T, SAKAMOTO M. Facile formation of biomimetic color-tuned superhydrophobic magnesium alloy with corrosion resistance[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2375.

- [5] KANG Z X, SANG J, SHAO M, LI Y Y. Polymer plating on AZ31 magnesium alloy surface and film evaluation of corrosion property[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(9): 4590–4594.
- [6] GAO R, LIU Q, WANG J, ZHANG X F, YANG W L, LIU J Y, LIU L H. Fabrication of fibrous szaibelyite with hierarchical structure superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy for corrosion protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241: 352–359.
- [7] ISHIZAKI T, HIEDA J, SAITO N, SAITO N, TAKAI O. Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(23): 7094–7101.
- [8] WANG Y H, WANG W, ZHONG L, WANG J, JIANG Q L, GUO X Y. Super-hydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(12): 3837–3840.
- [9] DING C D, LIU Y, WANG M D, WANG T, FU J J. Self-healing, superhydrophobic coating based on mechanized silica nanoparticles for reliable protection of magnesium alloys[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(21): 8041–8052.
- [10] GNEDENKOV S V, EGORKIN V S, SINEBRYUKHOV S L, VYALIY I E, PASHININ A S, EMELYANENKO A M, BOINOVICH L B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg-Mn-Ce magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232: 240–246.
- [11] SHE Z X, LI Q, WANG Z W, TAN C, ZHOU J C, LI L Q. Highly anticorrosion, self-cleaning superhydrophobic Ni-Co surface fabricated on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 7–14.
- [12] CALLIES M, QUÉRÉ D. On water repellency[J]. Soft Matter, 2005, 1(1): 55–61.
- [13] 王志磊. 超亲水、超疏水表面的研究进展[J]. 当代化工, 2010, 39(5): 590-593.
 WANG Zhi-lei. Recent progress in super-hydrophilic and super-hydrophobic surfaces[J]. Contemporary Chemical Industry, 2010, 39(5): 590-593.
- [14] JIN M H, WANG J, YAO X, LIAO M Y, ZHAO Y, JIANG L. Underwater oil capture by a three-dimensional network architectured organosilane surface[J]. Advanced Materials, 2011, 23(25): 2861–2864.
- [15] QUERE D, AUSSILLOUS P. Non-stick droplets[J]. Chemical Engineering and Technology, 2002, 25(9): 925–928.
- [16] WEN G, GUO Z G, LIU W M. Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: From fabrication to applications[J]. Nanoscale, 2017, 9(10): 3338–3366.

- [17] 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: 283.
 JIANG Lei, FENG Lin. Bionic intelligent nanoscale interfacial materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 283.
- [18] 高雪峰, 江 雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. 物 理, 2006, 35(7): 559-564.
 GAO Xue-feng, JIANG Lei. Recent studies of natural superhydrophobic bio-surfaces[J]. Physics, 2006, 35(7): 559-564.
- [19] GANESH V A, RAUT H K, NAIR A S, RAMAKRISHNA S. A review on self-cleaning coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(41): 16304–16322.
- [20] 康志新,赖晓明,王 芬,龙 雁,李元元. 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): 283-289.
 KANG Zhi-xin, LAI Xiao-ming, WANG Fen, LONG Yan, LI Yuan-yuan. Preparation of super-hydrophobic 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): 283–289.[21] SUN T L, FENG L, GAO X F, JIANG L. Bioinspired surfaces

- [21] SON I L, FENG L, GAO X F, JIANG L. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. Accounts of Chemical Research, 2005, 38(8): 644–652.
- [22] GENNES P G. Wetting: Statics and dynamics[J]. Reviews of Modern Physics, 1985, 57(3): 827–863.
- [23] CRICK C R, PARKIN I P. Preparation and Characterisation of super-hydrophobic surfaces[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(12): 3568–3588.
- [24] BIBEN T, JOLY L. Wetting on nanorough surfaces[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(18): 186103.
- [25] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, 1805, 95: 65–87.
- [26] TAYLOR G I, MICHAEL D H. On making holes in a sheet of fluid[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1973, 58(4): 625–639.
- [27] WANG S, JIANG L. Definition of superhydrophobic states[J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3423–3424.
- [28] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988–994.
- [29] CASSIE A B D, BAXTER X. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546–551.
- [30] LI S, HUANG J, CHEN Z, CHEN G, LAI Y. A review on special wettability textiles: Theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(1): 31–55.
- [31] MAHADEVAN L. Non-stick water[J]. Nature, 2001, 411(6840): 895–896.

- [32] BLOSSEY R. Self-cleaning surfaces-virtual realities[J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 301–306.
- [33] 李 杰, 刘玉德, 黄雅婷, 高东明, 张会臣, 栗苗苗. 基于微/ 纳二元结构镁合金超疏水膜层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1707–1713.
 LI Jie, LIU Yu-de, HUANG Ya-ting, GAO Dong-ming, ZHANG

Hui-chen, SU Miao-miao. Preparation of superhydrophobic film on magnesium alloy surface based on micro-nano binary structure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1707–1713.

- [34] NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. Annals of Botany, 1997, 79(6): 667–677.
- [35] FENG X, JIANG L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23): 3063–3078.
- [36] 朱亚利,范伟博,冯利邦,强小虎,王彦平.超疏水镁合金表面的防黏附和耐腐蚀性能[J].材料工程,2016,44(1):66-70. ZHU Ya-li, FAN Wei-bo, FENG Li-bang, QIANG Xiao-hu, WANG Yan-ping. Anti-adhension and corrosion resistance of superhydrophobic magnesium alloy surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(1): 66-70.
- [37] CUI X, YANG R, LIU C, YU Z, LIN X. Structure and corrosion resistance of modified micro-arc oxidation coating on AZ31B magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(3): 814–821.
- [38] KANG Z I, LI W. Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy by one-step electrodeposition method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 50: 50–56.
- [39] KANG Z X, LAI X M, SANG J, LI Y Y. Fabrication of hydrophobic/super-hydrophobic nanofilms on magnesium alloys by polymer plating[J]. Thin Solid Films, 2011, 520(2): 800–806.
- [40] LIU K S, ZHANG M L, ZHAI J, WANG J, JIANG L. Bioinspired construction of Mg-Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(18): 183103.
- [41] ZHAO T T, KANG Z X. Simultaneously fabricating multifunctional superhydrophobic/superoleophilic coatings by one-step electrodeposition method on cathodic and anodic magnesium surfaces[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(10): 628–635.
- [42] LIU Q, KANG Z X. One-step electrodeposition process to fabricate superhydrophobic surface with improved anticorrosion property on magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2014, 137: 210–213.
- [43] 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.

- [44] WANG L, YANG J Y, ZHU Y, LI Z H, SHEN T, YANG D Q. An environment-friendly fabrication of superhydrophobic surfaces on steel and magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2016, 171: 297–299.
- [45] LI Z J, YUAN Y. Preparation and characterization of superhydrophobic composite coatings on a magnesium-lithium alloy[J]. RSC Advances, 2016, 6(93): 90587–90596.
- [46] WU C Q, LIU Q, CHEN R R, LIU J Y, ZHANG H S, LI R M, TAKAHASHI K, LIU P L, WANG J. Fabrication of ZIF-8@SiO₂ micro/nano hierarchical superhydrophobic surface on AZ31 magnesium alloy with Impressive corrosion resistance and abrasion resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(12): 11106–11115.
- [47] ZHOU M, PANG X L, WEI L, GAO K W. Insitu grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 337: 172–177.
- [48] YANG N, LI J C, BAI N N, XU L, LI Q. One step phase separation process to fabricate superhydrophobic PVC films and its corrosion prevention for AZ91D magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering: B, 2016, 209: 1–9.
- [49] QIU Z Z, SUN J, WANG R, ZHANG Y S, WU X H. Magnet-induced fabrication of a superhydrophobic surface on ZK60 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 246–250.
- [50] SHE Z X, LI Q, WANG Z W, LI L Q, CHEN F N, ZHOU J C. Novel method for controllable fabrication of a superhydrophobic CuO surface on AZ91D magnesium alloy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4348–4356.
- [51] WANG Z W, LI Q, SHE Z X, CHEN F N, LI L Q. Low-cost and large-scale fabrication method for an environmentally-friendly superhydrophobic coating on magnesium alloy[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(9): 415–497.
- [52] ZHAO L, LIU Q, GAO R, WANG J, YANG W L, LIU L H. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 177–183.
- [53] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical coatings on magnesium alloys-A review[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(7): 2442–2455.
- [54] KHORASANI M T, MIRZADEH H. In vitro blood compatibility of modified PDMS surfaces as superhydrophobic and superhydrophilic materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(3): 2042–2047.
- [55] CHUNG J S, KIM B G, SHIM S, KIM S E, SOHN E H, YOON J, LEE J C. Silver-perfluorodecanethiolate complexes having

superhydrophobic, antifouling, antibacterial properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 366(1): 64–69.

- [56] LUONG-VAN E, RODRIGUEZ I, LOW H Y, ELMOUELHI N, LOWENHAUPT B, NATARAJAN S, LIM C T, PRAJAPATI R, VYAKARNAM M, COOPER K. Review: Micro- and nanostructured surface engineering for biomedical applications[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(2): 165–174.
- [57] FALDE E J, YOHE S T, COLSON Y L, GRINSTAFF M W. Superhydrophobic materials for biomedical applications[J]. Biomaterials, 2016, 104: 87–103.
- [58] WANG Z W, SU Y L, LI Q, LIU Y, SHE Z X, CHEN F N, LI L Q, ZHANG X X, ZHANG P. Researching a highly anti-corrosion superhydrophobic film fabricated on AZ91D magnesium alloy and its anti-bacteria adhesion effect[J]. Materials Characterization, 2015, 99: 200–209.
- [59] GRAY-MUNRO J, CAMPBELL J. Mimicking the hierarchical surface topography and superhydrophobicity of the lotus leaf on magnesium alloy AZ31[J]. Materials Letters, 2017, 189: 271–274.
- [60] ZHANG Y F, FEYERABEND F, TANG S W, HU J, LU X P, BLAWERT C, LIN T G. A study of degradation resistance and cytocompatibility of super-hydrophobic coating on magnesium[J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 78: 405–412.
- [61] CHENG Z, DU M, LAI H, ZHANG N, SUN K. From petal effect to lotus effect: a facile solution immersion process for the fabrication of super-hydrophobic surfaces with controlled adhesion[J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 2776–2783.
- [62] 蒋利民,程泽宇,杜 楠,李 维,田中群,田昭武. 镁合金 表面微结构阵列的电化学微加工[J]. 物理化学学报, 2008, 24(7):1307-1312.
 JIANG Li-min, CHEN Ze-yu, DU Nan, LI Wei, TIAN Zhong-qun, TIAN Zhao-wu. Electrochemical micromachining microstructure lattice on magnesium alloy surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1307-1312.
 [63] JIN H, TIAN X, IKKALA O, RAS R H. Preservation of
- superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(3): 485–488.
- [64] TROPMANN A, TANGUY L, KOLTAY P, ZENGERLE R, RIEGGER L. Completely superhydrophobic PDMS surfaces for microfluidics[J]. Langmuir, 2012, 28(22): 8292–8295.
- [65] VINOGRADOVA O I, DUBOV A L. Superhydrophobic textures for microfluidics[J]. Mendeleev Communications, 2012, 22(5): 229–236.
- [66] LEE J, FEARING R S. Wet self-cleaning of superhydrophobic microfiber adhesives formed from high density polyethylene[J].

Langmuir, 2012, 28(43): 15372–15377.

- [67] FARHADI S, FARZANEH M, KULINICH S A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6264–6269.
- [68] PENG C Y, XING S L, YUAN Z Q, XIAO J Y, WANG C Q, ZENG J C. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 764–768.
- [69] REN S L, YANG S R, ZHAO Y P. Nano-tribological study on a super-hydrophobic film formed on rough aluminum substrates[J].

Acta Mechanica Sinica, 2004, 20(2): 159-164.

[70] 连峰,任洪梅,管善堃,张会臣.超疏水钛合金表面的制备及其摩擦学性能[J].中国有色金属学报,2015,25(9): 2421-2427.

LIAN Feng, REN Hong-mei, GUAN Shan-kun, ZHANG Hui-chen. Preparation of super hydrophobic titanium alloy surface and its tribological performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2421–2427.

Fabrication of bio-inspired superhydrophobic magnesium alloy and its prospect

KANG Zhi-xin^{1, 2}, ZHANG Jun-yi^{1, 2}, LIU Qin^{1, 2}

 Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
 School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With the development of technology, magnesium alloys have been concerned increasingly as the engineering material. Owing to its special functional properties, superhydrophobic magnesium alloys have a wide application prospect in the field of microfluidic transport, self-cleaning and anti-icing. The wettability mechanism of superhydrophobic surfaces was explained in detail. The preparation processes of the bio-inspired superhydrophobic magnesium alloys were also summarized while the possibility of its industrialization was evaluated. The research and the mechanism of corrosion property of the superhydrophobic magnesium alloys were sum up. Meanwhile, in consideration of the combination of anti-corrosion property and anti-adhesion property of the superhydrophobicity and the magnesium alloys with great biocompatibility, the research interests of the superhydrophobic magnesium alloys were discovered. **Key words:** magnesium alloy; bio-inspired; superhydrophobicity; corrosion; biomedicine

Foundation item: Project(2015A030313219) supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province, China; Project(201510010155) supported by Science and Technology Research Program of Guangzhou,

China

Received date: 2016-12-29; Accepted date: 2017-05-22

Corresponding author: KANG Zhi-xin; Tel: +86-20-87111116; E-mail: zxkang@scut.edu.cn

(编辑 王 超)