

# 仿生表面/涂层在金属腐蚀防护中的研究进展

姜丹, 黄国胜, 马力, 段体岗

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

**摘要:** 首先分别概述了仿生非浸润表面(超疏水表面、超滑表面)和智能自修复涂层(缺陷愈合型自修复涂层、腐蚀抑制型自修复涂层)的仿生设计原理和制备技术, 重点阐述和探讨了其在金属腐蚀防护领域的研究进展与存在的问题。然后进一步梳理了近年来通过将仿生非浸润技术与智能自修复技术相结合, 构建自愈性超疏水表面、超疏水活性涂层和超滑活性涂层等多功能防腐蚀涂层的新策略。最后分别对非浸润表面和自修复涂层技术在金属腐蚀控制领域未来的研究重点和发展趋势进行了展望, 希望为仿生表面/涂层的设计、制备及防腐蚀应用提供有益的参考。

**关键词:** 非浸润表面; 自修复涂层; 腐蚀防护

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0180-14

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.015

## Research Progress of Bionic Surface/Coating in Metal Corrosion Protection

JIANG Dan, HUANG Guo-sheng, MA Li, DUAN Ti-gang

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, The 725th Research Institute of  
China State Shipbuilding Co., Ltd., Shandong Qingdao 266237, China)

**ABSTRACT:** In this paper, the bionic design principles and preparation technologies of bionic non-wetting surfaces (super-hydrophobic surface, super-lubricity surface) and smart self-healing coatings (defect healing type, corrosion inhibition type) are summarized respectively, and the research progress and existing problems in the field of metal corrosion protection are emphatically expounded and discussed. Further, in the recent years, the new strategies for construction of multifunctional anti-corrosion coatings including self-healing super-hydrophobic surface, super-hydrophobic active coating and super-lubricity active coating by combining bionic non-wetting technology with intelligent self-healing technology are reviewed. Finally, the future research focus and development trend of non-wetting surface and self-healing coating technology in the field of metal corrosion control are prospected, hoping to provide useful reference for the design, preparation and anti-corrosion application of bionic surface/coating.

**KEY WORDS:** non-wetting surface, self-healing coating, corrosion protection

金属及合金是广泛应用的工程材料, 在工业、交通、建筑、海洋和航空航天等领域发挥着极其重要的作用。然而, 金属的腐蚀问题非常普遍, 不仅造成严

重的资源浪费, 而且导致装备设施存在较大的安全隐患。因此, 金属的腐蚀控制与防护一直是科学和工程界亟待解决的关键问题。由于腐蚀通常最先在金属材

收稿日期: 2021-06-09; 修订日期: 2021-10-21

Received: 2021-06-09; Revised: 2021-10-21

作者简介: 姜丹(1989—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

**Biography:** JIANG Dan (1989-), Male, Doctor, Engineer, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式: 姜丹, 黄国胜, 马力, 等. 仿生表面/涂层在金属腐蚀防护中的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 180-193.

JIANG Dan, HUANG Guo-sheng, MA Li, et al. Research Progress of Bionic Surface/Coating in Metal Corrosion Protection[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 180-193.

料的表面发生,因此在金属表面制备涂覆层,隔绝腐蚀介质,是解决金属腐蚀失效问题的重要手段,也是目前广泛采用的腐蚀控制方法。工业上常用的金属表面涂覆技术主要包括可适用于大多数金属基体的高分子涂料技术、金属镀层技术(如热喷涂、冷喷涂、化学镀、电镀等)、化学转化膜技术(如铬酸盐转化膜、磷酸盐转化膜、稀土盐转化膜)等,以及适用于镁、铝、钛等轻金属的阳极氧化和微弧氧化技术。虽然这些涂覆层技术对金属基体具有良好的防护效果,但仍存在表面亲水性强、防护功能单一等不足。当前,研究人员通过不断地探索和发展,正有力推动金属防护涂层朝着功能多样化、智能化和高性能化方向发展。

复杂多变的生态环境对自然界中的各种生物进行着残酷的淘汰和选择。经过长期的优胜劣汰,种类繁多的生物体进化出各自最优化的结构和功能,从而能够完美地适应其周围的环境。通过研究和模仿生物体的结构和特性,制备结构功能一体化的仿生智能材料已成为前沿热点之一。近年来,随着仿生技术的蓬勃发展,一大批具有广阔应用前景的仿生材料相继涌现。其中,在腐蚀防护领域,基于仿生理念开发的特殊非浸润表面和智能自修复涂层为金属防护涂层的功能多样化、智能化和高性能化提供了创新思路和方向。

近年来,国内外研究人员针对仿生非浸润表面和智能自修复涂层在常用金属及合金(如碳钢、铝合金、镁合金)的腐蚀防护方面开展了广泛的研究,并取得了一系列重要的研究成果。国内外一些综述文章也分别对非浸润表面<sup>[1-4]</sup>和自修复涂层<sup>[5-7]</sup>在金属防护领域已有的科研成果进行了精彩的总结和评述,但目前尚未有文章对这 2 种先进的表面/涂层技术进行全面的概述,尤其缺乏对近年来发展的兼具非浸润和自修复特性的新型仿生耐蚀涂层的梳理和总结。基于非浸润表面和自修复涂层在金属腐蚀防护领域巨大的应用潜力,本文同时对这 2 种仿生防腐技术进行了系统的概述,并梳理了近年来通过结合非浸润与自修复技术优势构建新型多功能防腐蚀涂层的研究进展。

## 1 仿生非浸润表面

水是导致金属材料发生电化学腐蚀的必要因素之一,因此提高金属表面的憎水性能可以有效减缓/阻止金属的腐蚀。在向自然界探索和学习的过程中,荷叶表面的超疏水现象和猪笼草的疏液特性引起了研究人员的广泛关注,进而在表、界面领域掀起了仿生超疏水表面和润滑液注入多孔表面(超滑表面)的研究热潮。由于超疏水表面和超滑表面都具有优异的抗渗透性能,因此在金属腐蚀防护领域展现出了极大的应用潜力。

### 1.1 超疏水表面

超疏水表面是指静态水接触角大于  $150^\circ$  且滚动角小于  $10^\circ$  的表面。研究人员通过观察自然界中的超疏水结构(如荷叶、水黾腿、蝴蝶翅膀等),发现实现超疏水表面需要同时满足 2 个条件,即表面具有微纳等级粗糙结构和低表面自由能。基于此,目前仿生超疏水表面的构筑途径可以分为以下 3 种:1)在低表面能材料上构造微纳粗糙结构;2)在材料表面预先构建微纳粗糙结构,再利用低表面能物质对粗糙结构进行修饰;3)一步完成微纳粗糙结构的构筑和低表面能修饰。由于金属材料表面通常呈现出亲水性,因此金属基仿生超疏水表面的制备主要是基于微纳等级结构预构造和低表面能物质后修饰的两步法或者工艺更为简单的一步法来实现的,其中较成熟的方法主要有化学刻蚀法、水热法、电沉积法和喷涂法等。Feng 等<sup>[8]</sup>利用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{AgNO}_3$  混合液刻蚀镁合金表面,再用十二烷基硫醇进行改性,得到了耐蚀性良好的超疏水表面。Lomga 等<sup>[9]</sup>利用  $\text{NaOH}$  对铝基体进行刻蚀,然后利用月桂酸进行改性,获得了接触角超过  $170^\circ$  的超疏水表面。Wang 等<sup>[10]</sup>将镁合金试样置于尿素水溶液中,在  $150^\circ\text{C}$  的反应釜中加热 12 h,再用氟硅烷进行修饰,制备了镁合金超疏水表面。Zhou 等<sup>[11]</sup>将镁合金置于含乙酸锌和氢氧化铝溶液的反应釜中,于  $60^\circ\text{C}$  反应 5 h,经低表面能改性后得到了超疏水表面。Liu 等<sup>[12]</sup>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,经过硬脂酸修饰后,得到了接触角高达  $160^\circ$ 、滚动角低至  $2^\circ$  的超疏水表面,该超疏水表面在 3.5% 的  $\text{NaCl}$  溶液中表现出良好的耐蚀性。Zhang 等<sup>[13]</sup>以硝酸铈和肉豆蔻酸的乙醇溶液为电解液,通过一步电沉积法在铝基体表面制备了接触角为  $168.6^\circ$  的超疏水表面,显著增强了铝基体的耐海水腐蚀性能。Li 等<sup>[14]</sup>将十八烷基三氯硅烷改性的超疏水  $\text{SiO}_2$  纳米粒子添加到环氧树脂和聚二甲基硅氧烷的混合基料中,通过一步喷涂在镁合金表面制备了接触角为  $159.5^\circ$ 、滚动角为  $3.8^\circ$  的超疏水表面,使镁合金的腐蚀电流密度降低了大约 2 个数量级。

超疏水表面能够有效减缓金属基体的腐蚀,根据 Cassie-Baxter 润湿性模型<sup>[15]</sup>,研究人员认为超疏水表面的防腐蚀机制主要为“气垫效应”,即金属表面的微结构能够封闭大量的空气,形成绝缘的空气层,在金属基体与腐蚀介质之间形成阻隔屏障,减缓或抑制腐蚀介质的渗透,从而提高金属的耐蚀性能。然而,随着超疏水表面在金属防腐蚀领域的研究不断深入,其存在的问题和挑战也日趋明显。例如,在金属表面构筑的精细微结构质地脆弱,在弯曲、切割、刮擦、冲击等作用下很容易遭受不可逆的破坏;同时,微结构的破坏也会导致低表面能物质流失,最终导致超疏水性能下降,甚至丧失。Tuvshindoi 等<sup>[16]</sup>指出,压力、震动、水流冲击等作用会导致超疏水表面由非浸

润状态转变为浸润状态。Poetes 等<sup>[17]</sup>研究了超疏水表面在水下的稳定性,发现封闭在微结构中的气层易扩散到水体中,从而导致表面浸润性发生转变。针对超疏水表面耐久性差的问题,近年来研究人员进行了大量的研究。其中,通过引入粘合剂的方式可以加固金属表面的微结构,是提高超疏水表面机械耐久性的有效手段。Wang 等<sup>[18]</sup>通过两步喷涂法在铝基板上制备了耐久超疏水涂层,首先在铝基板上喷涂一层烃类树脂作为粘合剂,然后将二氯二甲基硅烷改性的疏水性 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子喷涂在粘合剂上,得到了接触角为 153.5°、滚动角为 1.8°的超疏水表面。结果表明,烃类树脂作为粘合剂提高了超疏水涂层与金属基体的结合力,使超疏水涂层呈现出良好的耐砂纸摩擦和耐刀片刮擦性能。此外,极化曲线结果表明,该超疏水涂层具有良好的耐蚀性能,使铝基体的腐蚀电流密度降低了 2 个数量级。Chen 等<sup>[19]</sup>将全氟辛基三乙氧基硅烷改性的超疏水 MOF 粒子 (ZIF-8) 添加到环氧树脂中,通过喷涂法在碳钢表面制备了耐久性超疏水涂层 (如图 1 所示)。结果表明,环氧树脂作为粘结层显著增强了超疏水涂层的机械和化学稳定性,在空气中暴露 300 d 或在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 60 d 仍能保持良好的超疏水性能。在耐蚀性方面,电化学阻抗谱结果显示,超疏水涂层使碳钢的阻抗模量增加约 7 个数量级。

## 1.2 润滑液注入多孔表面

在对自然持续探索的过程中,研究人员发现猪笼草也具有独特的疏液效应,当昆虫落在捕虫笼的边缘时,由于表面湿滑,昆虫无法附着而掉进笼内,被笼底的消化液吞噬。Bohn 等<sup>[20]</sup>对捕虫笼进行研究发现,其内壁具有特殊的微观结构,能够牢牢地锁住内壁分泌的蜡状黏液,形成连续的液态表面而使表面保持湿滑。受此启发,2011 年 Aizenberg 课题组<sup>[21]</sup>首次提出了湿滑液体注入多孔表面 (超滑表面) 的概念,通过

将低表面能的润滑液灌注到粗糙多孔的固体表面,实现了表面疏液特性。与超疏水表面相比,灌注的润滑液将多孔结构中的“空气垫”替换为液膜,形成了均质连续稳定的固/液界面,因此克服了超疏水结构固/气表面稳定性差的问题。

Aizenberg 课题组首先提出了构建超滑表面需要遵循的 3 个基本原则: 1) 润滑液能够润湿,并渗入基底; 2) 润滑液与基底稳定结合,不被环境液体取代; 3) 润滑液不与环境液体互溶。基于以上 3 个原则,超滑表面的制备过程相应地包括以下 3 个步骤: 首先,在固体材料表面构筑粗糙多孔的微观结构,如多孔、纹理、沟壑、交错、阵列等结构,以增大基体与润滑液的接触面积,并为润滑液提供丰富的锚固位点; 其次,利用低表面能修饰物 (如氟硅烷等) 对粗糙结构进行疏水改性,以提高基体与润滑液的亲和力,促使润滑液更好地铺展与填充,强化润滑液的附着性; 最后,将润滑液灌注到粗糙结构中,灌注驱动力通常为粗糙结构的毛细作用及润滑液的表面张力,使润滑液能够均匀地填充在粗糙结构中,最终形成物理和化学性质均匀且表面近乎无损的超滑表面。通常情况下,粗糙结构的疏水改性及润滑液的注入比较容易操作和实现,因此制备超滑表面的关键在于构造能够稳定贮存润滑液的多孔粗糙结构。

近年来,仿生超滑表面在金属腐蚀防护领域得到了持续关注与发展,制备方法层出不穷。Zhang 等<sup>[22]</sup>通过溶胶-凝胶和水热技术在铝基体上构建了 ZnO 纳米片和纳米棒双层粗糙结构,经过氟硅烷改性和润滑液注入后,表面展现出持久的超滑特性,并使铝基体的腐蚀电流密度降低了 4 个数量级。Zhang 等<sup>[23]</sup>通过水热法在镁合金表面构筑了垂直交错分布的纳米片多孔阵列结构,利用低表面能物质进行超疏水改性,并灌注润滑液后,表面呈现出了超滑特性。结果表明,该超滑表面具有持久的拒水性能及优异的防腐蚀性能,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 15 d 后,镁合金表面

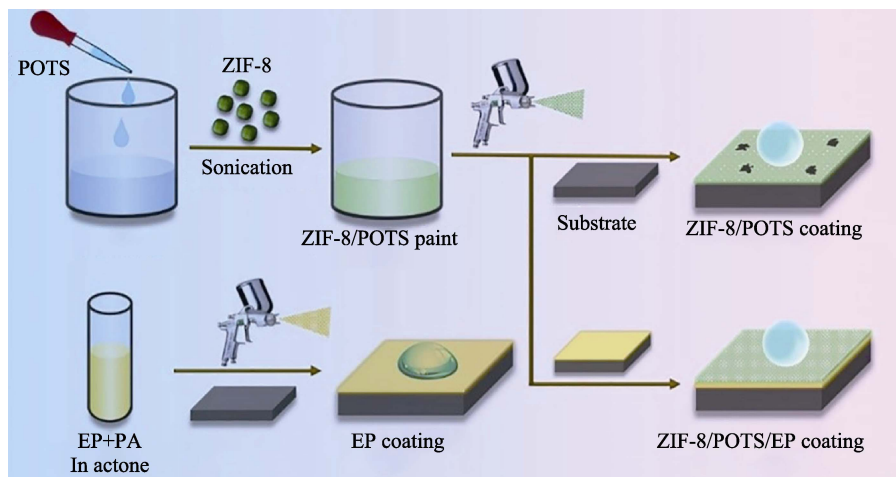


图 1 碳钢表面耐久超疏水 MOF 涂层制备过程<sup>[19]</sup>

Fig.1 Schematic of preparation process of durable super-hydrophobic MOF coating on carbon steel surface<sup>[19]</sup>

未见明显的腐蚀现象。Song 等<sup>[24]</sup>首先在  $\text{MnSO}_4$  和硬脂酸混合溶液中对镁合金进行水热处理, 得到了多级分层结构的超疏水表面, 然后在全氟聚醚润滑油中浸泡 6 h, 实现了表面超润滑特性。Song 等<sup>[25]</sup>通过阳极氧化技术在铝片表面生成了具有规整纳米孔结构的阳极氧化膜, 膜层经过甲基硅油填充、氟硅烷化学改性及润滑油注入后, 获得了结构和性能稳定的超滑表面。该超滑表面在大气中暴露 3 个月后, 仍具有良好的疏水性能, 并且在 3.5% NaCl 溶液中能够为铝基体提供稳定的防护。Xiang 等<sup>[26]</sup>通过电镀技术在低碳钢

表面沉积了 Zn-Ni 合金, 然后在  $\text{CoSO}_4$  溶液中通过化学置换反应生成 Zn-Ni-Co 多孔镀层, 经过化学修饰及润滑油灌注后得到了超滑表面。该超滑表面具有优异的耐久性和耐蚀性, 并且制备方法具有良好的普适性, 适用于多种金属基底。Shi 等<sup>[27]</sup>利用脱合金技术在 CuZn 合金表面构筑了金字塔状的阵列结构, 然后通过化学气相沉积技术对阵列结构进行超疏水改性, 最后通过旋转涂覆技术, 将润滑油灌注到阵列结构中, 得到了超滑表面 (见图 2), 使 CuZn 合金的自腐蚀电流密度降低为原来的 1/500。

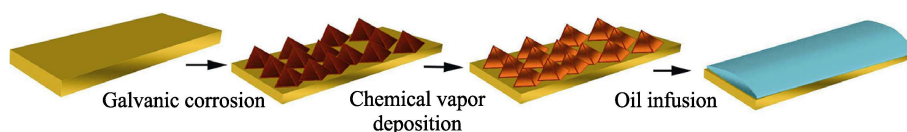


图 2 通过脱合金技术在 CuZn 合金上制备超滑表面<sup>[27]</sup>  
Fig.2 Schematic of preparation of super-lubricity surface on CuZn alloy by de-alloying technology<sup>[27]</sup>

虽然近年来仿生超滑表面受到了众多研究人员的青睐, 但目前对超滑表面的研究仍处于探索阶段, 尚有许多科学问题需要科研人员探清和攻克。例如, 目前关于超滑表面的研究主要集中在基底粗糙结构的构建, 但对于各种粗糙结构对超滑表面性能的影响 (如疏水性能、耐蚀性能、修复性能等) 缺乏对比研究, 更适用于制备超滑表面的粗糙结构类型, 以及粗糙度的最佳范围等问题尚不明确。虽然超滑表面能够显著提升金属材料的耐蚀性能, 但在服役过程中由于受环境因素的影响, 超滑表面不可避免地会发生劣化失效。Sett 等<sup>[28]</sup>认为, 灌注的润滑油虽然具有化学惰性, 但由于分子的扩散以及润滑油长时间与环境接触, 最终将导致润滑油失效。此外, 在外界冲击、高低温等苛刻环境中, 超滑表面面临着快速失效的问题<sup>[1]</sup>。因此, 如何制备性能稳定、服役期效长的超滑表面依然存在很大的挑战。

## 2 智能自修复涂层

有机防腐涂料是金属材料普遍采用的一种腐蚀控制手段, 但在实际服役过程中, 由于受环境和外力的影响, 涂层内部会不可避免地产生微裂纹, 进而导致涂层出现不同程度的开裂和脱落等现象, 严重影响涂层的防护性能和服役寿命。当前, 国内外对涂层破损部位的修复仍主要采用人工补漆的方式, 不但增加了人工成本, 而且受现场施工条件限制, 修复后涂层的表面状态难以达到相关性能参数要求。因此, 发展具有自修复功能的防腐涂层, 实现涂层破损后的主动修复, 对延长涂层的服役寿命、降低维护成本具有重要意义。

自然界的生物体不仅具有独特的形态结构, 还具有较强的环境自适应能力, 在遭受外界损伤后, 可自

主进行调节修复。模仿生物体的自修复能力, 开发集感知、驱动于一体且对外界环境具有良好自适应能力的智能仿生材料已成为热门研究方向。其中, 自修复防腐涂层已成为近年来腐蚀防护领域重要的研究方向之一。根据涂层修复对象不同, 可将自修复涂层分为缺陷愈合型和腐蚀抑制型 2 类。

### 2.1 缺陷愈合型

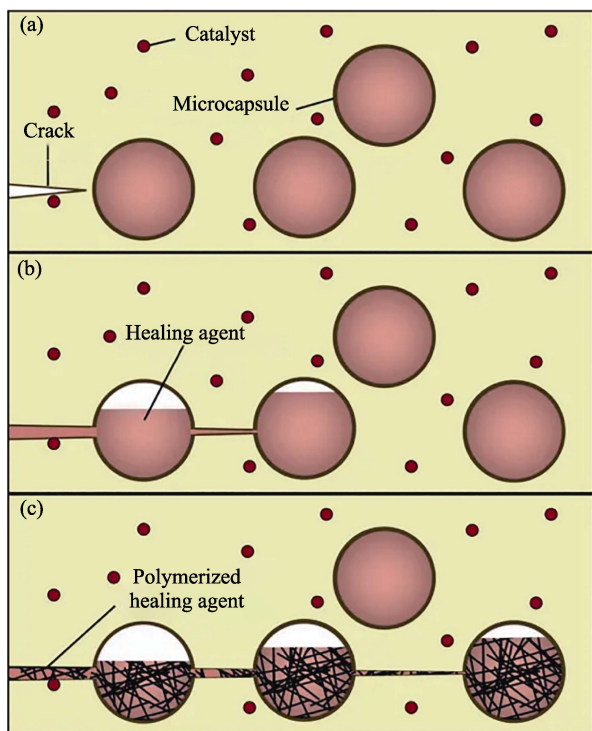
缺陷愈合型自修复涂层是真正意义上的自修复涂层, 其修复对象是涂层本身。主要是通过涂层中埋植包覆修复剂的微胶囊 (外援型自修复) 或依靠涂层自身的物理、化学性质 (本征型自修复) 等方式实现涂层破损部位的修复, 恢复涂层的屏蔽性能。

#### 2.1.1 微胶囊外援型

2001 年, White 等<sup>[29]</sup>首次报道了微胶囊埋植型自修复涂层, 制备了脲醛树脂包覆双环戊二烯 (Dicyclopentadiene, DCPD) 修复剂的微胶囊, 然后将微胶囊与 Grubbs 催化剂一同埋植于环氧树脂基料中。当涂层受荷载产生裂纹时, 微胶囊在裂纹作用下破裂并释放出 DCPD。在毛细作用下, DCPD 渗入裂纹中, 与涂层中的催化剂接触后, 发生交联反应, 将裂纹密封, 完成自修复过程, 如图 3 所示。由于 Grubbs 催化剂价格昂贵, 且易与环氧树脂中的胺类固化剂反应而失效, 因此限制了其在实际生产中的应用。近年来, 无催化剂的自修复体系引起了研究者的广泛关注, 以环氧树脂及其固化剂为代表的双组分自修复体系, 以及干性油、异氰酸酯和活性有机硅为代表的单组分自修复体系得到了迅速发展。

环氧树脂反应活性高, 且流动性好, 因此被用作自修复微胶囊的修复剂。由于单纯的环氧树脂很难发生固化, 因此通常需将环氧树脂和固化剂分别封装在



图3 微胶囊自修复涂层的修复过程<sup>[29]</sup>Fig.3 Schematic of repair process of microcapsule-based self-healing coating<sup>[29]</sup>

2种微胶囊内。使用时,将2种微胶囊按照一定比例混合均匀后,添加到涂料中。Yi等<sup>[30]</sup>以脲醛树脂为囊壁,采用界面聚合法分别制备了包覆环氧树脂和四乙基三胺的微胶囊,并将2种微胶囊应用于环氧涂层中。浸泡试验和腐蚀加速试验结果表明,埋植双核微胶囊的涂层具有良好的自修复性能。然而,由于环氧自修复体系中的修复剂和固化剂是经过独立封装后再添加到涂层中的,使得2组分的相遇并发生交联反应存在一定的随机性,影响涂层的修复效率。因此,发展单组分自修复体系具有重要意义。

单组分微胶囊自修复体系无需借助催化剂和固化剂便可实现涂层自修复。这类修复体系的修复剂分子结构中通常含有活性官能团,在 $O_2$ 、 $H_2O$ 或光照作用下能够发生聚合,从而实现涂层缺陷的修复。例如,桐油、亚麻油等天然干性油廉价易得,且环境友好,其结构中含有不饱和双键,易于在空气中氧化干燥成膜,因此作为微胶囊的囊芯材料得到了广泛应用。将包覆该类修复剂的微胶囊添加到涂层中,对金属基体具有双重的防护效果:一方面,干性油在空气中氧化成膜,修复涂层裂纹;另一方面,干性油固化时消耗了金属氧化腐蚀过程中需要的氧气,从而防止金属发生电化学腐蚀。赵鹏<sup>[31]</sup>采用原位聚合法制备了包覆桐油的脲醛树脂微胶囊,将其添加到环氧树脂涂层中,研究了涂层的自修复性能和耐腐蚀性能。结果表明,添加适量的自修复微胶囊后,涂层的自修复效果显著,耐腐蚀性能大幅提高。Behzadnasab等<sup>[32]</sup>将包覆亚麻油的微胶囊埋植于环氧涂层中,利用电化学

阻抗谱研究了涂层的自修复性能。结果表明,自修复微胶囊的加入显著提高了涂层的耐腐蚀性能。虽然干性油自修复体系在空气中具有良好的修复效果,但在水下自修复涂层的应用中却受到了很大的限制。异氰酸酯类有机化合物具有很高的反应活性,遇水能够固化成膜,具备作为自修复微胶囊芯材的特性,而且无需在涂层中额外引入固化剂或催化剂,因此在自修复涂层尤其是水下自修复涂层应用中具有极大的潜力。常见的异氰酸酯主要有甲苯二异氰酸酯(Toluene Diisocyanate, TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(Methane Diisocyanate, MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(Isophorone Diisocyanate, IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(Hexamethylene Diisocyanate, HDI)及其三聚体等。其中,TDI和MDI等芳香族二异氰酸酯由于活性太高而容易失效,通常不宜作为微胶囊的芯材使用。相比之下,HDI和IPDI活性较低,作为芯材时微胶囊的保存期更长,但HDI易挥发,且毒性较大。目前,IPDI和HDI三聚体是最常用的微胶囊芯材。Yang等<sup>[33]</sup>以IPDI为芯材,以TDI和1,4-丁二醇为囊壁原料,通过界面聚合法制备了包覆IPDI的聚氨酯微胶囊。Wang等<sup>[34]</sup>以脲醛树脂为囊壁,制备了包覆HDI三聚体的自修复微胶囊,并添加到环氧树脂中,考察其自修复性能。利用扫描电化学显微镜观察发现,当微胶囊加入量为16%(质量分数)时,环氧涂层表面具有良好的划痕愈合能力,自修复效率为45%左右。分子结构中含有反应性官能团的有机硅,如乙烯基硅油等也被用作微胶囊的芯材。马爱洁等<sup>[35]</sup>制备了以乙烯基硅油为芯材、脲醛树脂为壁材的自修复微胶囊,并将其添加到环氧改性的有机硅树脂中。结果表明,当涂层破损后,乙烯基硅油在紫外光照射下可迅速发生聚合反应,从而实现涂层裂纹的自动修复。

经过数十年的发展,微胶囊制备技术已日臻成熟,合成的微胶囊种类繁多,并且易于与涂层材料复合。因此,基于微胶囊埋植型的自修复涂层体系,设计空间非常广阔,具有巨大的应用前景。然而,该技术目前还存在很多需要完善的地方:1)微胶囊尺寸通常较大,导致其在涂层中分布不均,并且容易造成涂层过厚及应力集中;2)包覆的修复剂通常含量有限,且不具备循环利用功能,导致涂层修复效率较低,且无法实现对涂层缺陷的多次修复;3)微胶囊只能依靠对裂纹的力学响应实现涂层缺陷修复,因而难以满足实际服役环境中多种破坏因素耦合作用下的自修复要求。因此,如何解决以上问题,将成为微胶囊自修复技术的重点研究方向。

### 2.1.2 本征型

近年来,无需外加修复剂便可实现自愈的本征型自修复涂层引起了研究人员的广泛关注。本征型自修复涂层主要利用涂层自身独特的物理化学性质,在光、热等外界刺激下,通过内部化学键的重新组合、

官能团的交互反应或简单的物理变化实现自修复。目前研究较多的有基于 Diels-Alder 热可逆反应的自修复涂层、基于光可逆反应的自修复涂层、形状记忆自修复涂层等。

Diels-Alder 热可逆反应是共轭双烯与亲双烯体之间的[4+2]环加成可逆反应。基于 Diels-Alder 热可逆反应的自修复涂层合成途径比较灵活,反应原料来源广、成本低,理论上可实现无限次的重复修复,但通常需要先将涂层加热至较高温度以断开可逆键,然后冷却重新聚合才能获得较好的修复效果。Chou 等<sup>[36]</sup>以呋喃接枝的苯胺三聚体衍生物、呋喃衍生物和马来酰亚胺衍生物为单体制备了自修复涂层。当涂层破损后,先将涂层在 140 °C 加热 1 h,然后在 80 °C 加热 24 h,使分子链再次交联固化,可获得良好的自修复效果。

与热可逆自修复涂层相比,光可逆自修复涂层能够实现破损部位的远程及精准修复,因此可以减少自修复过程中的副反应和对涂层完好区域的热损伤<sup>[6]</sup>。Banerjee 等<sup>[37]</sup>通过羟基香豆素和溴烯丙基官能化的三臂星形聚异丁烯(PIB)反应,制备了一种光响应自修复涂层。研究表明,涂层分子结构中的香豆素片段在波长 365 nm 的紫外光辐射下能够发生二聚反应,在涂层破损部位形成交联弹性膜,实现涂层自愈合。

形状记忆自修复涂层的分子结构通常由固定相和活动相 2 相组成,其中固定相的作用是保持材料的回弹性,而活动相用来降低材料在特定外部刺激下的刚性<sup>[38]</sup>。当前研究较多的是以形状记忆聚氨酯为主要成膜物质的自修复涂层。González-García 等<sup>[39]</sup>以聚氨酯为硬段,聚己内酯为软段,制备了形状记忆聚氨酯涂层,并通过各种试验方法详细研究了包含物理回复和热致回复双重自修复过程的作用机理。Terry 等<sup>[40]</sup>合成了一系列聚己酸内酯-聚氨酯形状记忆自修复涂层,用于铝合金、热镀锌钢板的腐蚀防护。当涂层破损后,利用聚己酸内酯的熔融转变特性,将涂层加热至高于聚己酸内酯的熔融温度( $t_m=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),可使聚己内酯发生软化,并触形状记忆效应,促使破损涂层恢复原有状态,如图 4 所示。

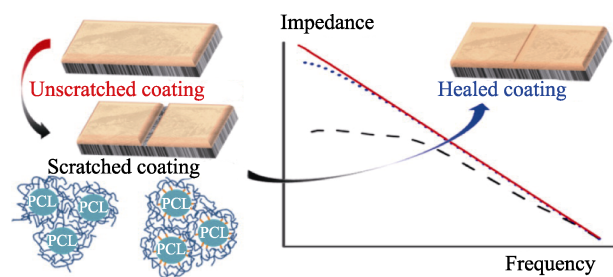


图 4 聚己酸内酯-聚氨酯形状记忆自修复涂层的制备<sup>[40]</sup>

Fig.4 Schematic of preparation of polycaprolactone-polyurethane shape memory self-healing coating<sup>[40]</sup>

相比于外援型自修复涂层,本征型自修复涂层无

需在涂层中预先埋植微胶囊,因此修复条件相对简单,对涂层材料的力学性能影响也较小。此外,本征型自修复涂层利用涂层自身的动态可逆反应,可以实现缺陷的反复修复,弥补了微胶囊只能一次性使用且难以修复较大尺寸裂纹的不足。然而,复杂的分子结构设计以及力学性能的不足是合成本征型自修复涂层面临的最大挑战。

## 2.2 腐蚀抑制型

腐蚀抑制型自修复涂层也是智能自修复涂层领域的重要研究方向。与缺陷愈合型自修复涂层不同,腐蚀抑制型自修复涂层不对涂层材料自身的缺陷进行修复,而是通过在涂层中掺杂抑制金属腐蚀的活性物质(缓蚀剂),对金属基体的腐蚀过程进行抑制,因此也称其为活性涂层或主动防护涂层。缓蚀剂可以通过直接掺杂或预先封装在纳米容器内 2 种方式引入到涂层中。然而,在涂层中直接掺杂缓蚀剂难以实现缓蚀剂的可控释放,可能导致缓蚀剂在短期内迅速消耗,造成浪费。此外,缓蚀剂可能会与涂层基质中的某些成分发生反应,造成缓蚀剂失效或涂层性能下降等负面问题。相比之下,预先将缓蚀剂包封在纳米容器内,再分散到涂层中,可以有效地将缓蚀剂与涂层基质隔离。纳米容器的存在不仅可以避免缓蚀剂与涂层本体直接接触,而且可以使缓蚀剂具备一定的环境响应性,在外界刺激(如磁场、温度、光照、pH 等作用)下可控释放并迁移至腐蚀位点,进而通过吸附、钝化或与金属离子发生螯合反应等方式抑制腐蚀位点的电化学活性,阻断腐蚀的进一步扩展。常用的纳米容器主要有介孔  $\text{SiO}_2$ 、层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)和埃洛石纳米管(Halloysite Nanotubes, HNTs)等。

介孔  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒由于具有孔隙率高、比表面积大、稳定性好、表面易于修饰等卓越特征,被广泛用作缓蚀剂的载体。通过对  $\text{SiO}_2$  表面进行功能改性,可以实现缓蚀剂的可控释放。在早期的研究中,Shchukin 等<sup>[41]</sup>基于层层自组装技术,在负载苯并三氮唑的  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒外包覆了聚电解质多层膜,利用聚电解质的 pH 响应能力,实现了缓蚀剂的受控释放。近年来,超分子化学的发展为响应型纳米容器的设计和制备提供了新的思路。例如,南京理工大学傅佳骏课题组<sup>[42-44]</sup>通过化学接枝和超分子技术对中空介孔  $\text{SiO}_2$  表面进行修饰,制备了一系列 pH 响应的纳米容器。其中,通过在  $\text{SiO}_2$  表面装配由己二胺、甲酸二茂铁以及葫芦脲组成的超分子“纳米阀门”,制备了酸碱双重刺激响应的纳米容器,能够使负载在其中的缓蚀剂在更宽的 pH 范围内受控释放<sup>[44]</sup>。将该纳米容器添加到涂层基质中,并涂覆在铝合金表面,发现涂层具有良好的主动防护功能,涂层破损后可同时抑制铝合金腐蚀阳极区和阴极区的电化学反应,如图 5 所示。



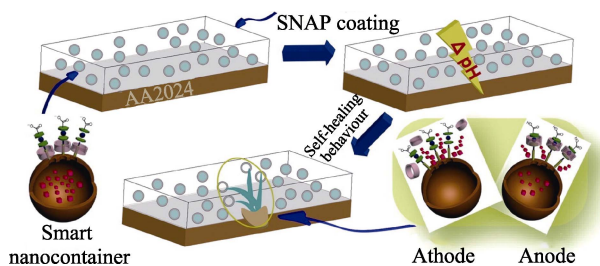


图5 掺杂介孔 SiO<sub>2</sub> 纳米容器的溶胶-凝胶自修复涂层防护机理<sup>[44]</sup>

Fig.5 Protective mechanism of sol-gel self-healing coating of nano-container doped mesoporous SiO<sub>2</sub><sup>[44]</sup>

LDHs 是一类由带正电的层状主板和可在层间自由活动的阴离子组成的无机功能材料。利用 LDH 的可插层性及层间阴离子的可交换性, 研究人员将具有缓蚀作用的阴离子客体 (如  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_5^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 、2-巯基苯并噻唑阴离子等) 插入到片层中, 然后将其分散在涂层基质中, 制备了一系列具有主动防护功能的自修复涂层<sup>[45-50]</sup>。当含有  $\text{Cl}^-$  的腐蚀介质渗透到涂层中,  $\text{Cl}^-$  能够通过阴离子交换作用插入到 LDH 片层中, 同时触发层间缓蚀性阴离子释放, 从而抑制金属基体的腐蚀。因此, LDH 纳米容器具有清除涂层内腐蚀性离子和抑制腐蚀扩展 2 种作用。

HNTs 是一种具有特殊中空管状结构的天然纳米管状材料, 管外径约 30~80 nm, 内径约 20~40 nm<sup>[51-52]</sup>。由于 HNTs 价格低廉, 且具有较高的比表面积和较强的吸附能力, 因此在缓蚀剂负载方面得到了广泛的关注和应用。Shchukin 等<sup>[53]</sup>在 HNT 中装载了 8-羟基喹啉, 并将其掺杂到环氧涂层中, 制备了腐蚀抑制型自修复涂层。结果表明, 在涂层中掺杂负载 8-羟基喹啉的 HNT 后, 涂层的耐蚀性能大幅提高, 尤其对碳钢在盐雾条件下的点蚀具有显著的抑制作用。如 SiO<sub>2</sub> 一样, 也可通过对 HNT 表面进行修饰, 实现缓蚀剂的可控释放。Shchukin 等<sup>[54]</sup>将缓蚀剂 2-巯基苯并噻唑填充到 HNT 中, 并利用层层自组装技术在 HNT 外表面交替沉积聚电解质多层膜, 然后将其掺杂在溶胶-凝胶涂层中, 涂敷于铝合金表面。由于聚电解质膜具有 pH 敏感性, 因此铝合金基体发生腐蚀时, 引起的局部 pH 改变可使缓蚀剂响应释放。

除了广泛应用的介孔 SiO<sub>2</sub>、LDH 和 HNT 之外,

有文献还报道了其他一些具有较高比表面积的多孔材料作为缓蚀剂的载体, 主要包括 MCM 分子筛<sup>[55]</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>[56]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[57-58]</sup>、羟基磷灰石<sup>[59]</sup>以及纳米级聚合物微球<sup>[60-61]</sup>等。

虽然近年来基于纳米容器负载缓蚀剂的自修复涂层得到了广泛关注和长足发展, 但当前大部分工作仍停留在实验室研究阶段, 离实际工程化应用还有很大的距离。此外, 当前的研究主要集中在纳米容器的设计和制备、活性物质的负载以及涂层配套体系的构建等方面, 而在研究深度上还有很多科学问题亟须澄清。

例如, 缓蚀剂的受控释放是决定自修复效果的关键因素, 目前文献报道的都是在溶液中研究缓蚀剂的响应释放行为, 而缓蚀剂在涂层本体中的释放行为却不明确; 另一方面, 缓蚀剂释放后, 在涂层中如何定向地迁移至腐蚀位点等问题也需要深入的研究探讨。

## 2.3 缺陷愈合和腐蚀抑制协同自修复技术

缺陷愈合型自修复涂层可以在涂层遭受机械损伤后恢复涂层的屏蔽性能, 而腐蚀抑制型自修复涂层能够在涂层破损后为金属基体提供主动防护。随着材料服役工况越来越苛刻复杂, 依赖单一的自修复技术已难以满足涂层长效服役的要求。将以上 2 种自修复机制引入到同一涂层体系中, 制备不仅能修复涂层的屏蔽性能, 而且具有主动防护作用的自修复涂层具有重要的意义和实用价值。

Leal 等<sup>[62]</sup>报道了具有缺陷愈合和腐蚀抑制双重作用的自修复涂层体系。首先采用原位聚合法合成了包覆亚麻油修复剂的脲醛树脂微胶囊, 然后利用层层自组装技术在微胶囊外制备了负载苯并三唑缓蚀剂的聚电解质多层。该微胶囊具有机械和 pH 双重刺激响应机制: 一方面, 在外力作用下, 微胶囊破裂并释放亚麻油; 另一方面, 聚电解质多层在弱酸性介质中能够释放苯并三唑 (见图 6)。将微胶囊添加到环氧树脂基质中, 涂敷于碳钢表面, 并通过电化学阻抗谱考察了涂层的防腐性能和自修复性能。结果表明, 添加 4.8% (质量分数) 微胶囊的环氧涂层具有良好的防腐和修复效果。

近年来, 将缓蚀剂负载技术和形状记忆技术综合运用, 进而实现不同修复机制间的有效协同作用得到

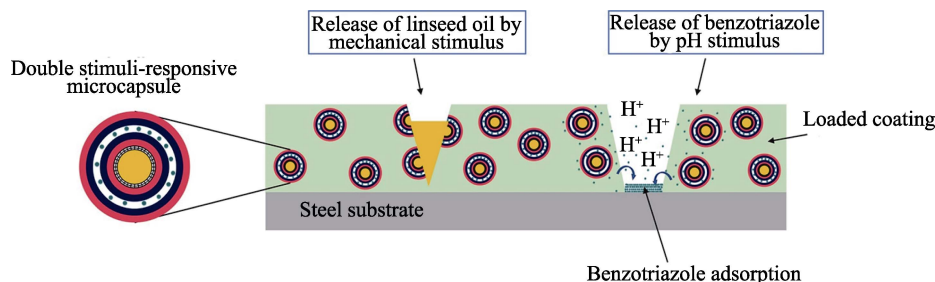


图6 缺陷愈合和腐蚀抑制双重自修复涂层的防腐机制<sup>[62]</sup>

Fig.6 Schematic of anti-corrosion mechanism of dual self-healing coating with defect healing and corrosion inhibition<sup>[62]</sup>

了快速发展。Fan 等<sup>[63]</sup>在形状记忆聚氨酯涂层中埋植了包覆 Alodine 缓蚀剂的微胶囊, 并揭示了 2 种自修复的协同作用机理。第一阶段, 当涂层出现裂纹时, 微胶囊囊壁被破坏, Alodine 流出并与缺陷处暴露的铝合金基体反应, 形成致密的钝化膜, 第一时间对铝合金基体形成保护; 第二阶段, 通过加热激活涂层的形状记忆效应, 诱导缺陷两侧的涂层相互靠拢, 实现破损涂层的愈合。通过以上 2 种自修复的协同作用, 不仅可实现对涂层较大尺寸裂纹的有效修复, 又能够从根本上提高涂层修复后的防腐蚀效果。Huang 等<sup>[64]</sup>通过将包覆 8-羟基喹啉缓蚀剂的聚己酸内酯 (Polycaprolactone, PCL) 微球添加到热响应形状记

忆高分子中, 制备了三重修复机制的自修复涂层。当涂层破损后, 聚己酸内酯微球破裂, 并释放缓蚀剂, 抑制破损处暴露的铝合金基体发生腐蚀; 对涂层进行加热, 能够触发涂层形状记忆效应, 闭合涂层缺陷; 同时, PCL 微球受热熔融, 能够进一步填充涂层裂纹。Ma 等<sup>[65]</sup>通过将负载苯并三唑的 TiN@SiO<sub>2</sub> 核-壳纳米容器添加到光热响应的形状记忆环氧涂层中, 制备了双重修复作用的智能涂层。在近红外光的辐射下, 利用 TiN 的光致热效应, 能够同时实现缓蚀剂的加速释放以及涂层裂纹的快速闭合, 如图 7 所示。电化学阻抗和扫描电化学显微镜结果表明, 添加质量分数为 2% 的 TiN@SiO<sub>2</sub> 涂层具有最优的耐蚀性能和自修复性能。

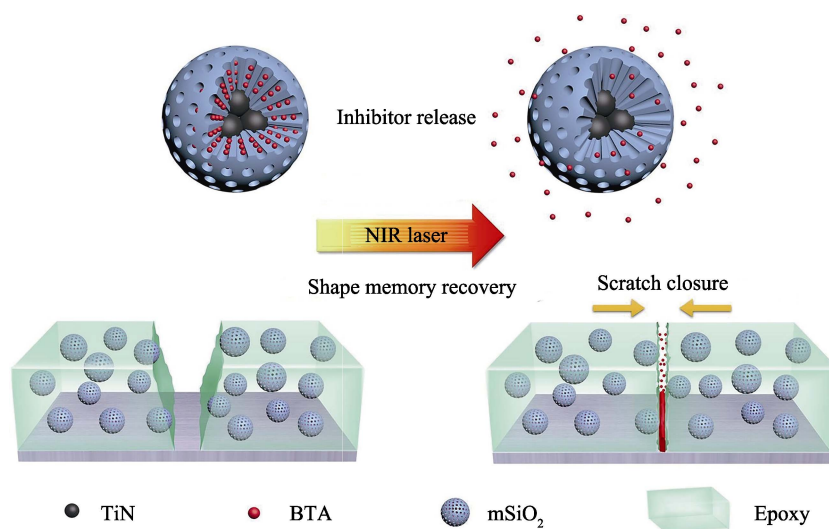


图 7 掺杂 TiN@SiO<sub>2</sub> 核-壳纳米容器的形状记忆环氧涂层的防腐机制<sup>[65]</sup>

Fig.7 Anti-corrosion mechanism of shape memory epoxy coating of nano-container doped TiN@SiO<sub>2</sub> core-shell<sup>[65]</sup>

### 3 仿生非浸润表面和智能自修复涂层协同

仿生非浸润技术和智能自修复技术能够分别赋予涂层优异的抗渗透性能和自我修复/主动防护性能。近年来, 结合二者优势制备兼具非浸润效应和自修复特性的多功能涂层已经成为仿生防腐涂层领域的一大研究热点。目前发展的此类涂层主要有能够恢复超疏水性能的自愈性超疏水表面, 以及在非浸润体系中引入缓蚀剂的超疏水活性涂层和超润滑活性涂层。

#### 3.1 自愈性超疏水表面

大多数超疏水表面在使用过程中, 很容易遭受外力的刮擦磨损而破坏其表面的微纳粗糙结构。此外, 表面修饰的低表面能物质也会在光照辐射、有机污染物和强酸强碱等作用下发生分解, 导致表面超疏水效应丧失, 严重缩短了超疏水表面的使用寿命, 并限制了其推广和实际应用。1.1 节中提到, 研究人员通过引入粘合剂制备了具有机械耐久性的超疏水表面, 但

这些超疏水表面均具有“一次性”的特点, 其在遭受破坏后, 无法恢复原有的超疏水性能。将自修复功能引入到超疏水表面中, 使超疏水表面具备自愈性, 可以有效延长其使用寿命, 这无论是从科学理论还是实际应用的角度来看, 均具有重要的研究意义。

研究发现<sup>[66]</sup>, 自然界中的三叶草在受到破坏后, 其表面的粗糙结构和化学组成可以再生, 从而恢复表面的超疏水行为。受此现象启发, 研究人员将自愈性与超疏水性相结合, 制备了具有循环使用性的自愈超疏水表面, 为实现人工超疏水表面的长期耐久性提供了另一种创新思路。目前, 自愈超疏水表面的制备主要是通过低表面能物质的迁移或等级粗糙结构的重造 2 种策略来实现的。

当超疏水表面修饰的低表面能物质被破坏之后, 可通过一些外部条件 (如温度等) 的变化<sup>[67]</sup>或者机械刺激<sup>[68]</sup>, 驱动涂层内部或底层的低表面能物质向表面迁移, 使表面重新恢复超疏水性<sup>[69]</sup>。此外, 借鉴外援型自修复涂层的制备经验, 可预先将低表面物质储存在微胶囊或 SiO<sub>2</sub> 等容器内, 当表面遭受化学损伤后,



低表面能物质在外界刺激下从容器内释放,并迁移至表面,从而使超疏水性得到恢复<sup>[70-72]</sup>。Uzoma 等<sup>[73]</sup>通过界面聚合合法合成了包覆低表面能材料(氟硅烷)的脲醛树脂微胶囊,将其添加到氟碳树脂中,并喷涂到铝合金基板上,制备了具有自修复作用的超疏水涂层。结果表明,经过  $O_2$  等离子体或碱液处理后,涂层失去超疏水性能,但在室温下放置 8 d 后,由于胶囊中的氟硅烷缓慢释放,并迁移至涂层表面,使涂层恢复了初始的超疏水性。利用电化学阻抗谱对涂层的抗腐蚀性能进行评价,发现涂层阻抗具有良好的恢复能力,表明其对铝合金基体具有良好的防腐蚀效果。

低表面能物质迁移通常只适用于超疏水表面受到等离子体刻蚀、化学损伤和轻微磨损等情况下的修复,而在实际使用过程中,超疏水表面更易遭受等级粗糙结构的破坏。在这种情况下,仅通过低表面能物质的迁移无法实现超疏水性能的修复。因此,研究等级粗糙结构自修复的超疏水表面更具实用价值。相对于低表面物质的自修复,表面等级粗糙结构的自修复更加复杂和困难<sup>[74]</sup>,尤其是实现大尺度结构损伤的修复。当前,超疏水表面粗糙结构的修复主要有以下几种途径:1)利用涂层本体在特定有机溶剂中的溶解作用,使受损表面暴露出新的粗糙结构<sup>[75]</sup>;2)通过涂层本体在外界刺激下的迁移,带动微纳米粒子向破损处运动,形成新的粗糙结构<sup>[76-77]</sup>;3)基于形状记忆聚合物的记忆效应,恢复涂层的原始形貌<sup>[78]</sup>。Qian 等<sup>[79]</sup>基于形状记忆树脂在碳钢上制备了超疏水自修复涂层。该涂层可通过在阳光下照射升温触发形状记忆效应,修复物理损伤后的表面形态,进而恢复涂层表面的超疏水效应。户外暴露测试结果表明,将涂层直接在阳光下照射 20 min,涂层表面的温度即可达 50 °C 以上;照射 1 h 之后,涂层缺陷部位完全愈合;在户外暴露 7 d 后,修复部位仍然保持很好的完整性和耐蚀性。该工作为仿生耐蚀涂层在户外环境中的实际应用提供了一种有效途径。

通过低表面能物质补偿和粗糙结构再造可实现超疏水性能的自修复,但多数自修复超疏水表面需要借助温度、光照等手段加速其修复过程,很难实现在室温下的快速修复。通过对涂层结构及自修复条件进行优化设计,制备室温条件下可快速自修复的超疏水涂层将是该领域未来发展的难点和重点。

## 3.2 超疏水活性涂层

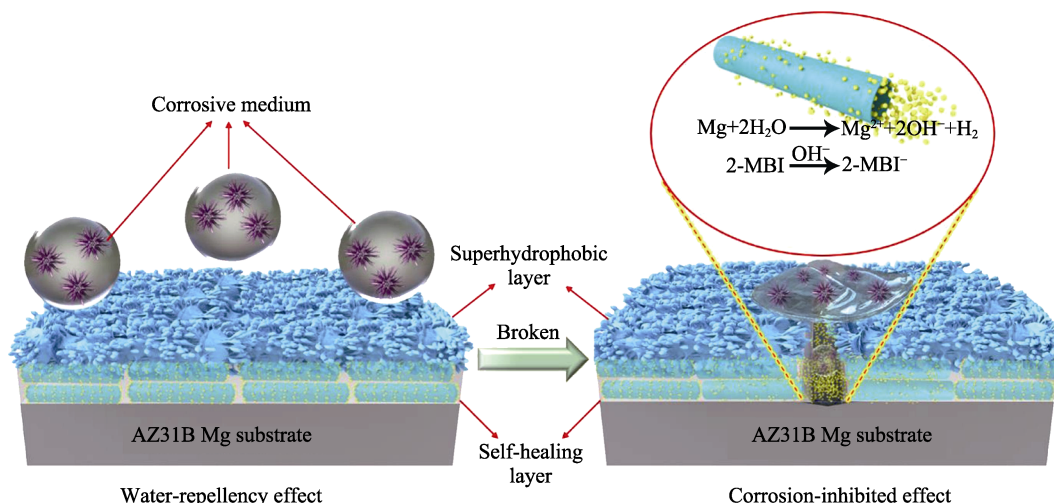
虽然近年来关于机械耐久和自愈超疏水表面的研究工作取得了重要的进展,但由于超疏水表面仅局限于为金属材料提供被动的屏障防护,因此难以满足材料在复杂工况下的长期服役要求。在保证超疏水涂层屏蔽性能的基础上,将缓蚀剂引入体系中,构建主动-被动防护一体化的长效超疏水活性涂层是突破这一瓶颈的有效手段之一。

胡吉明课题组<sup>[80]</sup>率先提出了构建超疏水活性涂层的概念,通过电辅助溶胶-凝胶沉积技术在铝合金表面构建了掺杂缓蚀剂的超疏水硅烷膜。针对苯并三氮唑和无机铈盐 2 种不同类型的缓蚀剂,分别采取“一步法”和“两步法”2 种工艺将缓蚀剂掺杂在多孔  $SiO_2$  膜中。与单一的超疏水硅烷膜相比,超疏水活性涂层能够赋予铝合金更优异的耐蚀性能。Ding 等<sup>[81]</sup>通过超分子自组装技术,在镁合金基体上制备了兼具超疏水和主动防护双重作用的溶胶-凝胶涂层。结果表明,该涂层不仅具有优异的屏蔽性能,而且当超疏水表面失效后,基体腐蚀阳极区产生的  $Mg^{2+}$  或阴极区的碱化能够触发缓蚀剂分子从  $SiO_2$  纳米容器中释放,进而抑制局部腐蚀的扩展。此外,Ding 等<sup>[82]</sup>还通过水热生长  $WO_4^{2-}$  插层 LDH 转化膜、旋涂异氰酸酯改性聚二甲基硅氧烷、喷涂月桂酸改性 LDH 粉末一系列步骤,在镁合金表面制备了具有主动防护功能的超疏水复合涂层。该涂层在 3.5% NaCl 溶液中表现出高度耐受性,浸泡 1 周后,接触角仍大于 160°。扫描振动电极测试表明,涂层具有高效的自愈作用,极大地提高了镁合金的耐蚀性能。Liu 等<sup>[83]</sup>通过水热法制备了硅酸镁纳米管,一方面,以此为纳米容器负载 2-巯基苯并咪唑;另一方面,利用十二烷基三甲氧基硅烷对其进行修饰,赋予表面超疏水性能。将负载缓蚀剂的硅酸镁纳米管添加到环氧树脂中,并涂覆于镁合金表面,然后通过筛法在涂层表面覆盖超疏水硅酸镁纳米管,制备了超疏水活性复合涂层,极大地提高了镁合金的耐蚀性,而且在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 21 d 后,涂层仍能为镁合金基体提供可靠的防护,其防腐机制如图 8 所示。

## 3.3 超滑活性涂层

仿生超滑表面具有一定的自修复能力,在遭受损伤后,可通过润滑液的流动和自补充作用恢复表面润滑特性和屏蔽性能<sup>[84]</sup>。有研究表明,通过润滑液的流动实现表面的完全修复可能是一个耗时的过程<sup>[26]</sup>。在这种情况下,水和侵蚀性离子可能在受损部位完全修复之前已经渗透至涂层/金属界面,导致金属基体发生局部腐蚀。因此,对超滑表面赋予主动防护功能具有重要意义。

制备超滑表面的要点在于构筑能够稳定贮存润滑液的粗糙多孔结构,而实现主动防护功能的关键在于缓蚀剂的负载和响应释放。基于 LDH 膜粗糙多孔的微观结构及 LDH 层间阴离子良好的可交换性,笔者课题组<sup>[85]</sup>首先通过水热技术在微弧氧化处理的镁合金基体上沉积了  $MoO_4^{2-}$  插层的  $MgAl$ -LDH 膜,然后经过化学改性和润滑液注入,构建了具有自修复超润滑特性和主动防护功能的长效仿生耐蚀涂层。研究结果表明,超润滑表面能够通过润滑液的流动修复表面微缺陷。在 NaCl 腐蚀介质中,插层的  $MoO_4^{2-}$  能够

图 8 镁合金表面超疏水活性涂层的防腐机制<sup>[83]</sup>Fig.8 Schematic of anti-corrosion mechanism of super-hydrophobic active coating on magnesium alloy surface<sup>[83]</sup>

与  $\text{Cl}^-$  发生置换而响应释放, 进而抑制镁合金基体的局部腐蚀。多重腐蚀屏障和主动防护功能赋予涂层优异的耐蚀性能, 涂层在  $\text{NaCl}$  溶液中浸泡 20 d 后, 仍能为镁合金基体提供有效的防护。

仿生非浸润表面和智能自修复涂层技术作为多学科、多领域交叉的新兴技术, 为金属材料的防腐蚀研究指引了新的方向。经过不断探索与发展, 非浸润表面和自修复涂层的理论研究和制备方法都取得了巨大的进步。可以预见, 随着科学技术的不断发展, 其成果必将在腐蚀防护领域发挥越来越关键的作用。然而就目前来看, 仿生非浸润表面和智能自修复涂层的发展都陷入了瓶颈期, 其中最现实的共性问题是当前绝大多数的研究工作仅停留在实验室制备和应用的层面上, 二者在腐蚀防护工程化应用中的实际效果仍有待考察和检验。回顾近年来仿生非浸润表面的研究, 虽然目前已经在各类金属基体上制备了多种类型的超疏水表面和超润滑表面, 但大多数制备技术存在成本高昂、工艺复杂、普适性差、难以规模化制备等不足。此外, 绝大多数的非浸润表面耐久性较差, 这也是困扰其实际应用的重要原因之一。虽然近年来研究人员在提高非浸润表面耐久性方面取得了一定的进展, 但仍无法满足工程化应用的要求。自修复涂层的概念自提出以来, 得到了国内外学者的广泛关注, 且研究热度至今居高不下。其中, 基于微胶囊外援技术的缺陷愈合型涂层得到了更多的发展。虽然目前微胶囊合成技术已相对成熟, 但其工程化应用却进展缓慢。基于本征修复的缺陷愈合型自修复涂层具有广阔的发展空间, 但目前此类涂层主要以柔性树脂为主, 在保证良好的自修复性能的同时, 却难以兼顾优异的力学性能。基于纳米容器负载缓蚀剂的腐蚀抑制型自修复涂层是自修复涂层领域研究的重要内容, 但在研究深度方面还有待进一步加强。

## 4 展望

针对非浸润表面和自修复涂层目前存在的问题, 建议未来的研究工作可聚焦于以下几个方面:

对于仿生非浸润表面, 以环境友好且廉价易得的材料为原料, 合理设计制备路线, 优化制备方法, 突破仿生非浸润表面的大规模、低成本和简易制备依然是今后研究的重点方向, 也是实现非浸润表面实际应用的关键。此外, 探寻新的方法进一步提高仿生非浸润表面的机械稳定性和长久耐用性, 尤其是制备能够及时修复由摩擦磨损对表面组分和结构造成的破坏的非浸润表面将是未来很长一段时间内的研究热点。同时, 也要进一步加强和完善非浸润表面防腐蚀理论研究, 在微观尺度上更加深刻、全面地剖析表面组分和结构与润湿性及耐蚀性能之间的依存关系, 为制备高耐久性非浸润表面提供更多的理论支持。

对于智能自修复涂层, 如何进一步提升涂层的智能化水平, 使其能够更加灵敏地感知来自外界及内部的环境刺激, 并且能够更快地做出响应, 从而最大限度地提高涂层的修复时间和修复效率, 将是后续的研究重点。自修复涂层未来发展的另一个前沿热点是将不同的修复机制引入到同一体系中, 通过调控不同机制间的有序表达和高效协同, 制备具有多重环境响应机制的自修复涂层, 以满足其在不同环境下的应用需求。此外, 针对腐蚀抑制型自修复体系, 利用先进的纳米科学技术制备新型纳米容器, 利用先进的微观表征手段, 从分子或原子层面, 探清纳米容器负载的缓蚀剂分子在涂层本体中的释放和迁移行为, 是未来重要的研究方向。对于缺陷愈合型自修复涂层, 一方面, 要加快推动基于微胶囊外援的自修复涂层的实际工程化应用; 另一方面, 要重点发展本征自修复涂层的制备新方法, 突破兼具优异力学性能和自修复性能的

聚合物树脂材料的制备。

# 参考文献:

- [1] 吴德权, 张达威, 刘贝, 等. 超滑表面(LIS/SLIPS)的设计与制备研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 90-101.  
WU De-quan, ZHANG Da-wei, LIU Bei, et al. Research Progress for Design and Fabrication of LIS/SLIPS[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 90-101.
- [2] 蒋帆, 赵越, 胡吉明. 超疏水表面在金属防护中应用的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 109-123.  
JIANG Fan, ZHAO Yue, HU Ji-ming. Research Advance in Application of Superhydrophobic Surfaces in Corrosion Protection of Metals[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 109-123.
- [3] DENG Ran, SHEN Ting, CHEN Hong-lei, et al. Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPSs): A Perfect Solution to both Marine Fouling and Corrosion? [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(16): 7536-7547.
- [4] VAZIRINASAB E, JAFARI R, MOMEN G. Application of Superhydrophobic Coatings as a Corrosion Barrier: A Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 341: 40-56.
- [5] ZHANG Fan, JU Peng-fei, PAN Meng-qiu, et al. Self-Healing Mechanisms in Smart Protective Coatings: A Review[J]. Corrosion Science, 2018, 144: 74-88.
- [6] 潘梦秋, 王伦滔, 丁璇, 等. 自修复防腐涂层研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(1): 19-27.  
PAN Meng-qiu, WANG Lun-tao, DING Xuan, et al. The Research Progress of Self-Healing Anti-Corrosion Coatings[J]. Materials China, 2018, 37(1): 19-27.
- [7] WEI Hui-ge, WANG Yi-ran, GUO Jiang, et al. Advanced Micro/Nanocapsules for Self-Healing Smart Anticorrosion Coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 469-480.
- [8] FENG Li-bang, ZHU Ya-li, FAN Wei-bo, et al. Fabrication and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Magnesium Alloy[J]. Applied Physics A, 2015, 120(2): 561-570.
- [9] LOMGA J, VARSHNEY P, NANDA D, et al. Fabrication of Durable and Regenerable Superhydrophobic Coatings with Excellent Self-Cleaning and Anti-Fogging Properties for Aluminium Surfaces[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 702: 161-170.
- [10] WANG Jun, LI Dan-dan, GAO Rui, et al. Construction of Superhydrophobic Hydromagnesite Films on the Mg Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1-2): 154-160.
- [11] ZHOU Meng, PANG Xiao-lu, WEI Liang, et al. Insitu Grown Superhydrophobic Zn-Al Layered Double Hydroxides Films on Magnesium Alloy to Improve Corrosion Properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 337: 172-177.
- [12] LIU Yan, YIN Xiao-ming, ZHANG Ji-jia, et al. A Electro-Deposition Process for Fabrication of Biomimetic Super-Hydrophobic Surface and Its Corrosion Resistance on Magnesium Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2014, 125: 395-403.
- [13] ZHANG Bin-bin, ZHU Qing-jun, LI Yan-tao, et al. Facile Fluorine-Free one Step Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Surface towards Self-Cleaning and Marine Anticorrosion[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 625-633.
- [14] LI Da-wei, WANG Hui-yuan, LIU Yan, et al. Large-Scale Fabrication of Durable and Robust Super-Hydrophobic Spray Coatings with Excellent Repairable and Anti-Corrosion Performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367: 169-179.
- [15] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546.
- [16] TUVSHINDORJ U, YILDIRIM A, OZTURK F E, et al. Robust Cassie State of Wetting in Transparent Superhydrophobic Coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12): 9680-9688.
- [17] POETES R, HOLTZMANN K, FRANZE K, et al. Metastable Underwater Superhydrophobicity[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(16): 166104.
- [18] WANG Chun-ze, TANG Fei, LI Qi, et al. Spray-Coated Superhydrophobic Surfaces with Wear-Resistance, Drag-Reduction and Anti-Corrosion Properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 514: 236-242.
- [19] CHEN Huai-yin, WANG Fang-fang, FAN Hui-zhou, et al. Construction of MOF-Based Superhydrophobic Composite Coating with Excellent Abrasion Resistance and Durability for Self-Cleaning, Corrosion Resistance, Anti-Icing, and Loading-Increasing Research[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127343.
- [20] BOHN H F, FEDERLE W. Insect Aquaplaning: Nepenthes Pitcher Plants Capture Prey with the Peristome, a Fully Wettable Water-Lubricated Anisotropic Surface[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101(39): 14138-14143.
- [21] WONG T S, KANG S H, TANG S K Y, et al. Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7365): 443-447.
- [22] ZHANG Mei-ling, LIU Qi, CHEN Rong-rong, et al. Lubricant-Infused Coating by Double-Layer ZnO on Aluminium and Its Anti-Corrosion Performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 730-737.
- [23] ZHANG Jia-lei, GU Chang-dong, TU Jiang-ping. Robust Slippery Coating with Superior Corrosion Resistance and Anti-Icing Performance for AZ31B Mg Alloy Protection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(12): 11247-11257.
- [24] SONG Fan, WU Cui-qing, CHEN Hai-long, et al. Water-Repellent and Corrosion-Resistance Properties of Superhydrophobic and Lubricant-Infused Super Slippery Surfaces[J]. RSC Advances, 2017, 7(70): 44239-44246.



- [25] SONG Ting-ting, LIU Qi, LIU Jing-yuan, et al. Fabrication of Super Slippery Sheet-Layered and Porous Anodic Aluminium Oxide Surfaces and Its Anticorrosion Property[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 495-501.
- [26] XIANG Teng-fei, ZHANG Min, SADIG H R, et al. Slippery Liquid-Infused Porous Surface for Corrosion Protection with Self-Healing Property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 147-155.
- [27] SHI Zhi-qiang, XIAO Ya-mei, QIU Ri, et al. A Facile and Mild Route for Fabricating Slippery Liquid-Infused Porous Surface (SLIPS) on CuZn with Corrosion Resistance and Self-Healing Properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 330: 102-112.
- [28] SETT S, YAN Xiao, BARAC G, et al. Lubricant-Infused Surfaces for Low-Surface-Tension Fluids: Promise Versus Reality[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 36400-36408.
- [29] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [30] YI Huan, DENG Yong-hong, WANG Chao-yang. Pickering Emulsion-Based Fabrication of Epoxy and Amine Microcapsules for Dual Core Self-Healing Coating[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 133: 51-59.
- [31] 赵鹏. 金属防腐涂料自修复微胶囊的合成与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- ZHAO Peng. Synthesis and Properties of Self-Healing Microcapsules for Metallic Anticorrosive Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [32] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, ESFANDEH M, et al. Evaluation of Corrosion Performance of a Self-Healing Epoxy-Based Coating Containing Linseed Oil-Filled Microcapsules via Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 105: 212-224.
- [33] YANG Jing-lei, KELLER M W, MOORE J S, et al. Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9650-9655.
- [34] WANG Wei, XU Li-kun, SUN Hu-yuan, et al. Spatial Resolution Comparison of AC-SECM with SECM and Their Characterization of Self-Healing Performance of Hexamethylene Diisocyanate Trimer Microcapsule Coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10): 5599-5607.
- [35] 马爱洁, 张秋禹, 张和鹏, 等. 含乙烯基硅油微胶囊自修复涂层的制备[J]. *涂料工业*, 2013, 43(11): 6-9, 13.
- MA Ai-jie, ZHANG Qiu-yu, ZHANG He-peng, et al. Preparation of Self-Healing Coating Containing Vinyl Silicone Oil Microcapsules[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2013, 43(11): 6-9, 13.
- [36] CHUO T W, LIU Ying-ling. Furan-Functionalized Aniline Trimer Based Self-Healing Polymers Exhibiting High Efficiency of Anticorrosion[J]. *Polymer*, 2017, 125: 227-233.
- [37] BANERJEE S, TRIPATHY R, COZZENS D, et al. Photo-induced Smart, Self-Healing Polymer Sealant for Photovoltaics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 2064-2072.
- [38] 张勇, 樊伟杰, 张泰峰, 等. 涂层自修复技术研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(4): 299-305.
- ZHANG Yong, FAN Wei-jie, ZHANG Tai-feng, et al. Review of Intelligent Self-Healing Coatings[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2019, 39(4): 299-305.
- [39] GONZÁLEZ-GARCÍA Y, MOL J M C, MUSELLE T, et al. A Combined Mechanical, Microscopic and Local Electrochemical Evaluation of Self-Healing Properties of Shape-Memory Polyurethane Coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(26): 9619-9626.
- [40] LUTZ A, VAN DEN BERG O, VAN DAMME J, et al. A Shape-Recovery Polymer Coating for the Corrosion Protection of Metallic Surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 175-183.
- [41] SHCHUKIN D, MÖHWALD H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(9): 1451-1458.
- [42] CHEN Tao, FU Jia-jun. PH-Responsive Nanovalves Based on Hollow Mesoporous Silica Spheres for Controlled Release of Corrosion Inhibitor[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(23): 235605.
- [43] CHEN Tao, FU Jia-jun. An Intelligent Anticorrosion Coating Based on PH-Responsive Supramolecular Nanocontainers[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(50): 505705.
- [44] FU Jia-jun, CHEN Tao, WANG Ming-dong, et al. Acid and Alkaline Dual Stimuli-Responsive Mechanized Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles as Smart Nanocontainers for Intelligent Anticorrosion Coatings[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11397-11408.
- [45] SHKIRSKIY V, KEIL P, HINTZE-BRUENING H, et al. Factors Affecting  $\text{MoO}_4^{2-}$  Inhibitor Release from  $\text{Zn}_2\text{Al}$  Based Layered Double Hydroxide and Their Implication in Protecting Hot Dip Galvanized Steel by Means of Organic Coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25180-25192.
- [46] ZHOU Meng, YAN Lu-chun, LING Hao, et al. Design and Fabrication of Enhanced Corrosion Resistance Zn-Al Layered Double Hydroxides Films Based Anion-Exchange Mechanism on Magnesium Alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 404: 246-253.
- [47] ALIBAKHSHI E, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. A Comparative Study on Corrosion Inhibitive Effect of Nitrate and Phosphate Intercalated Zn-Al- Layered Double Hydroxides (LDHS) Nanocontainers Incorporated into a Hybrid Silane Layer and Their Effect on Cathodic Delamination of Epoxy Topcoat[J]. *Corrosion Science*, 2017, 115: 159-174.
- [48] ALIBAKHSHI E, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Fabrication and Characterization of Layered Double Hydroxide/Silane Nanocomposite Coatings for Protection of

- Mild Steel[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80: 924-934.
- [49] POZNYAK S K, TEDIM J, RODRIGUES L M, et al. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(10): 2353-2362.
- [50] TEDIM J, POZNYAK S K, KUZNETSOVA A, et al. Enhancement of Active Corrosion Protection via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(5): 1528-1535.
- [51] 李奕杰, 张海磊. 埃洛石纳米管基刺激响应型材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 44-48.  
LI Yi-jie, ZHANG Hai-lei. An Overview of the Halloysite Nanotubes-Based Stimulus-Responsive Material[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 44-48.
- [52] 张佳斯. 埃洛石纳米管的研究现状[J]. 辽宁科技学院学报, 2019, 21(4): 8-10.  
ZHANG Jia-si. Study Status on Errol Nanotubes[J]. Journal of Liaoning Institute of Science and Technology, 2019, 21(4): 8-10.
- [53] SHCHUKINA E, SHCHUKIN D, GRIGORIEV D. Halloysites and Mesoporous Silica as Inhibitor Nanocontainers for Feedback Active Powder Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 123: 384-389.
- [54] SHCHUKIN D G, LAMAKA S V, YASAKAU K A, et al. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(4): 958-964.
- [55] KERMANNEZHAD K, NAJAFI CHERMAHINI A, MOMENI M M, et al. Application of Amine-Functionalized MCM-41 as PH-Sensitive Nano Container for Controlled Release of 2-Mercaptobenzoxazole Corrosion Inhibitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 849-857.
- [56] WANG Ming-dong, LIU Meng-yang, FU Jia-jun. An Intelligent Anticorrosion Coating Based on PH-Responsive Smart Nanocontainers Fabricated via a Facile Method for Protection of Carbon Steel[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(12): 6423-6431.
- [57] KARTSONAKIS I A, BALASKAS A C, KORDAS G C. Influence of  $\text{TiO}_2$  Nanocontainers on Hybrid Organic-Inorganic Coatings for Corrosion Protection of Magnesium Alloy[J]. International Journal of Structural Integrity, 2013, 4(1): 127-142.
- [58] MEKERIDIS E D, KARTSONAKIS I A, KORDAS G C. Multilayer Organic-Inorganic Coating Incorporating  $\text{TiO}_2$  Nanocontainers Loaded with Inhibitors for Corrosion Protection of AA2024-T3[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(2-3): 142-148.
- [59] SNIHIROVA D, LAMAKA S V, TARYBA M, et al. Hydroxyapatite Microparticles as Feedback-Active Reservoirs of Corrosion Inhibitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(11): 3011-3022.
- [60] GRIGORIEV D, SHCHUKINA E, TLEUOVA A, et al. Core/Shell Emulsion Micro- and Nanocontainers for Self-Protecting Water Based Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 303: 299-309.
- [61] MAIA F, YASAKAU K A, CARNEIRO J, et al. Corrosion Protection of AA2024 by Sol-Gel Coatings Modified with MBT-Loaded Polyurea Microcapsules[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1108-1117.
- [62] LEAL D A, RIEGEL-VIDOTTI I C, FERREIRA M G S, et al. Smart Coating Based on Double Stimuli-Responsive Microcapsules Containing Linseed Oil and Benzotriazole for Active Corrosion Protection[J]. Corrosion Science, 2018, 130: 56-63.
- [63] FAN Wei-jie, LI Wei-hua, ZHANG Yong, et al. Cooperative Self-Healing Performance of Shape Memory Polyurethane and Alodine-Containing Microcapsules[J]. RSC Adv, 2017, 7(74): 46778-46787.
- [64] HUANG Yao, DENG Le-ping, JU Peng-fei, et al. Triple-Action Self-Healing Protective Coatings Based on Shape Memory Polymers Containing Dual-Function Microspheres[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(27): 23369-23379.
- [65] MA Ling-wei, WANG Jin-ke, ZHANG Da-wei, et al. Dual-Action Self-Healing Protective Coatings with Photothermal Responsive Corrosion Inhibitor Nanocontainers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127118.
- [66] WANG Xiao-long, LIU Xin-jie, ZHOU Feng, et al. Self-Healing Superamphiphobicity[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2011, 47(8): 2324-2326.
- [67] XUE Chao-hua, ZHANG Zhi-dong, ZHANG Jing, et al. Lasting and Self-Healing Superhydrophobic Surfaces by Coating of Polystyrene/ $\text{SiO}_2$  Nanoparticles and Polydimethylsiloxane[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(36): 15001-15007.
- [68] LIU Yan-hua, LIU Yu-peng, HU Hai-yuan, et al. Mechanically Induced Self-Healing Superhydrophobicity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(13): 7109-7114.
- [69] 高姗, 李红强, 官航, 等. 自修复超疏水材料的制备及功能化研究进展[J]. 精细化工, 2020, 37(12): 2377-2385.  
GAO Shan, LI Hong-qiang, GUAN Hang, et al. Research Progress on the Preparation and Functionalization of Self-Healing Superhydrophobic Materials[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(12): 2377-2385.
- [70] CHEN Kun-lin, ZHOU Shu-xue, YANG Shu, et al. Fabrication of All-Water-Based Self-Repairing Superhydrophobic Coatings Based on UV-Responsive Microcapsules[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(7): 1035-1041.
- [71] LIU Qin-ze, WANG Xiao-long, YU Bo, et al. Self-Healing Surface Hydrophobicity by Consecutive Release of Hydrophobic Molecules from Mesoporous Silica[J]. Langmuir, 2012, 28(13): 5845-5849.
- [72] RAO Qing-qing, CHEN Kun-lin, WANG Chao-xia. Facile Preparation of Self-Healing Waterborne Superhydrophobic

- Coatings Based on Fluoroalkyl Silane-Loaded Microcapsules[J]. RSC Advances, 2016, 6(59): 53949-53954.
- [73] UZOMA P C, LIU Fu-chun, HAN En-hou. Multi-Stimuli-Triggered and Self-Repairable Fluorocarbon Organic Coatings with Urea-Formaldehyde Microcapsules Filled with Fluorosilane[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 45: 70-83.
- [74] 梁婷, 范振忠, 刘庆旺, 等. 超疏水/超双疏表面自修复方式的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(7): 3185-3193. LIANG Ting, FAN Zhen-zhong, LIU Qing-wang, et al. Research Progress on the Self-Healing on Superhydrophobic/Superamphiphobic Surface[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(7): 3185-3193.
- [75] LI Bu-cheng, ZHANG Jun-ping. Polysiloxane/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites and Their Applications as Ultrastable, Healable and Superhydrophobic Coatings[J]. Carbon, 2015, 93: 648-658.
- [76] WU Meng-chun, LI Yang, AN Ni, et al. Applied Voltage and Near-Infrared Light Enable Healing of Superhydrophobicity Loss Caused by Severe Scratches in Conductive Superhydrophobic Films[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(37): 6777-6784.
- [77] PURETSKIY N, STOYCHEV G, SYNYTSKA A, et al. Surfaces with Self-Repairable Ultrahydrophobicity Based on Self-Organizing Freely Floating Colloidal Particles[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2012, 28(8): 3679-3682.
- [78] LV Tong, CHENG Zhong-jun, ZHANG En-shuang, et al. Self-Restoration of Superhydrophobicity on Shape Memory Polymer Arrays with both Crushed Microstructure and Damaged Surface Chemistry[J]. Small, 2017, 13(4): 1503402.
- [79] QIAN Hong-chang, XU Da-ke, DU Cui-wei, et al. Dual-Action Smart Coatings with a Self-Healing Superhydrophobic Surface and Anti-Corrosion Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(5): 2355-2364.
- [80] ZHANG Xue-fen, CHEN Rui-jiao, LIU Yan-hua, et al. Electrochemically Generated Sol-Gel Films as Inhibitor Containers of Superhydrophobic Surfaces for the Active Corrosion Protection of Metals[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(2): 649-656.
- [81] DING Chen-di, LIU Ying, WANG Ming-dong, et al. 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.
- [82] DING Chen-di, TAI Yu, WANG Dong, et al. Superhydrophobic Composite Coating with Active Corrosion Resistance for AZ31B Magnesium Alloy Protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 518-532.
- [83] LIU Xiang, HE Hua-qiang, ZHANG T C, et al. Superhydrophobic and Self-Healing Dual-Function Coatings Based on Mercaptabenzimidazole Inhibitor-Loaded Magnesium Silicate Nanotubes for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloys[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127106.
- [84] QIU Zheng-hui, QIU Ri, XIAO Ya-mei, et al. Slippery Liquid-Infused Porous Surface Fabricated on CuZn: A Barrier to Abiotic Seawater Corrosion and Microbiologically Induced Corrosion[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 468-476.
- [85] JIANG Dan, XIA Xian-chao, HOU Jian, et al. A Novel Coating System with Self-Repairable Slippery Surface and Active Corrosion Inhibition for Reliable Protection of Mg Alloy[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 285-297.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 169 页)

- [54] 苏健晖, 吴卓伦, 唐彪, 等. 焊接热输入对 Fe-Cr-B-C 堆焊合金组织与性能的影响[J]. 材料保护, 2020, 53(3): 36-40. SU Jian-hui, WU Zhuo-lun, TANG Biao, et al. Effect of Welding Heat Input on Microstructure and Properties of Fe-Cr-B-C Surfacing Alloy[J]. Materials Protection, 2020, 53(3): 36-40.
- [55] 蔡春波, 李美艳, 韩彬, 等. 不同预热温度下宽带激光熔覆铁基涂层数值模拟[J]. 应用激光, 2017, 37(1): 66-71. CAI Chun-bo, LI Mei-yan, HAN Bin, et al. Numerical Simulation Iron-Based Cladding Coating with Wide-Band Laser at Different Preheating Temperatures[J]. Applied Laser, 2017, 37(1): 66-71.
- [56] GRAMAJO J, GUALCO A, SVOBODA H. Study of the Welding Procedure in Nanostructured Super-Hard Fe-(Cr,Mo,W)-(C, B) Hardfacing[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 88: 105178.
- [57] 练国富, 姚明浦, 陈昌荣, 等. 激光熔覆多道搭接成形质量与效率控制方法[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 229-239. LIAN Guo-fu, YAO Ming-pu, CHEN Chang-rong, et al. Control of the Quality and Efficiency of Multi-Track Overlapping Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 229-239.

责任编辑: 蒋红晨