

超疏水铝合金表面的防覆冰和防黏附行为

Anti-icing and Anti-adhesion Behavior of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surface

晏忠钠, 车彦慧, 冯利邦, 强小虎, 刘艳花

(兰州交通大学 机电工程学院, 兰州 730070)

YAN Zhong-na, CHE Yan-hui, FENG Li-bang, QIANG Xiao-hu, LIU Yan-hua

(School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

摘要: 通过硬脂酸的醇水溶液一步浸泡法成功获得超疏水铝合金表面, 其水接触角可达 156.2° , 滚动角小于 5° 。利用接触角测试、扫描电镜、红外光谱观测、结冰实验与防黏附实验分别对超疏水铝合金表面的润湿性能、表面微结构、化学结构以及防覆冰和防黏附行为进行了研究。结果表明: 所制得的超疏水表面是由微-纳“多孔”结构和疏水烃基长链所共同赋予的。正是由于其特殊的粗糙结构和化学组成, 使得该超疏水表面表现出良好的防覆冰和防黏附行为。

关键词: 一步浸泡; 铝合金; 超疏水; 防覆冰; 防黏附

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.09.005

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)09-0025-05

Abstract: A superhydrophobic aluminum alloy surface was successfully prepared *via* a one-step immersion method in stearic acid-alcohol-water solution. The contact angle can reach 156.2° while the sliding angle is less than 5° . The wettability, surface microstructure and chemical structure, anti-icing, and anti-adhesion behavior were investigated by means of contact angle measurement, SEM, FT-IR, freezing and anti-adhesion experiments, respectively. Results indicate that the micro- and nano-scale porous structure together with the grafted hydrophobic alkyl long chains endows the aluminum alloy surface with the superhydrophobic property. Just grounded on the peculiar rough structure and chemical composition, the resulting superhydrophobic aluminum alloy surface possesses excellent anti-icing and anti-adhesion behavior.

Key words: one-step immersion; aluminum alloy; superhydrophobic; anti-icing; anti-adhesion

在极端冰雪天气下, 俄罗斯、加拿大以及我国南方地区的输电线路由于冰雪灾害而发生不同程度的坍塌, 从而导致供电瘫痪, 这给人们的日常生活和生产带来了极大的不便, 并造成很大的经济损失^[1,2]。目前, 主要采用机械法和电加热法等主动除冰法来减缓或延迟结冰。但是常规的主动除冰方法不仅耗时耗力、耗能、效率低且成本昂贵, 并不能从根本上解决这一问题^[3,4]。因此, 试图寻找一种更有效的办法来抑制或者延迟结冰过程, 以期从根本上解决这一技术难题显得尤为重要。科研工作者对“荷叶效应”这一现象进行了大量的仿真和研究, 发现超疏水表面具有良好的防覆冰性能, 通过将输电线进行超疏水化, 以使冰雪难以覆盖在电线表面的方法^[5,6]来抑制或延缓结冰, 这不仅可以提高工作效率而且可以降低成本。因此, 将铝合金输电线表面进行超疏水化来改善输电线路的防覆冰性能是一种很有效的方法^[7,8]。另外, 凭借其表面特殊的微结构、强疏水性和低黏附力, 超疏水材料在自

清洁、防污和防腐蚀等方面也具有广泛的用途^[9,10]。具有自清洁功能的超疏水表面可以在雨水、风力和重力的共同作用下将表面的灰尘等杂质带走, 从而将表面清洗干净, 免去人工清洁。例如, 玻璃、陶瓷等建筑材料的自清洁, 织物等的防水防污, 机车和飞机蒙皮表面的涂装等^[11]。本工作将硬脂酸醇水溶液浸泡法^[12]进行改进, 通过一步浸泡法成功获得超疏水铝合金表面, 其制备过程简单、环保, 且无需特殊设备, 获得的超疏水表面具有良好的防覆冰和防黏附性能。

1 实验

1.1 实验材料

铝合金, 牌号 LD6063, 东洋特钢(中国)有限公司; 硬脂酸(Stearic Acid, STA), 分析纯, 上海中秦化学试剂有限公司; 甲醇, 丙酮, 无水乙醇均为分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 超疏水铝合金表面的构建

将切割好的铝合金片(20mm×10mm×2mm)先用砂纸打磨去除表面氧化层后,依次用甲醇、丙酮分别超声清洗去除其表面油脂和杂质。最后,将清洗后的铝合金片置于 10mmol/L 的硬脂酸(STA)的乙醇/水(体积比为 1:3)溶液中,在 60℃ 浸泡处理 35h。所得改性铝合金试样依次用无水乙醇和去离子水进行清洗,室温晾干后进行测试。

1.3 防覆冰实验

在空白试样和超疏水铝合金试样(两者为一组)表面分别滴注 20μL 水滴,然后置于一定温度的冰箱中,分别在温度为-6,-8,-10,-12℃ 和-16℃ 下观测结冰行为。重复实验 5 次,取水滴结冰所需时间的平均值。

1.4 防黏附实验和自清洁性能

以水滴在覆有 200 目碳粉的超疏水铝合金表面和空白样表面滚动并带走碳粉的效果,以及观测将超疏水铝合金和空白样浸泡在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中表面吸附盐渍情况来模拟考察超疏水铝合金表面的防黏附和自清洁性能。

1.5 超疏水表面的表征

用接触角测角仪(DSA100,Kruss)在室温下测量水滴在试样表面的接触角。用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-6701F)观察试样的表面形貌。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,VER-TEX70,Bruker)表征表面化学结构。

2 结果与讨论

2.1 铝合金表面的润湿性能

铝合金试样依次经过打磨、清洗后,采用简单的硬脂酸醇水溶液一步浸泡法改性处理,制备得到了超疏水铝合金表面。

图 1(a)所示为 10μL 水滴在所制备的铝合金表面的润湿性照片,可以看出其表面形态呈现漂亮的球形。图 1(b),(c)所示为 5μL 水滴分别在所制备铝合金表面的接触角照片和滚动角照片。通过测试,其表面水接触角达到了 156.2°,滚动角小于 5°。这表明铝合金基体经过修饰改性后,制备得到了具有较小滚动角的超疏水铝合金表面。

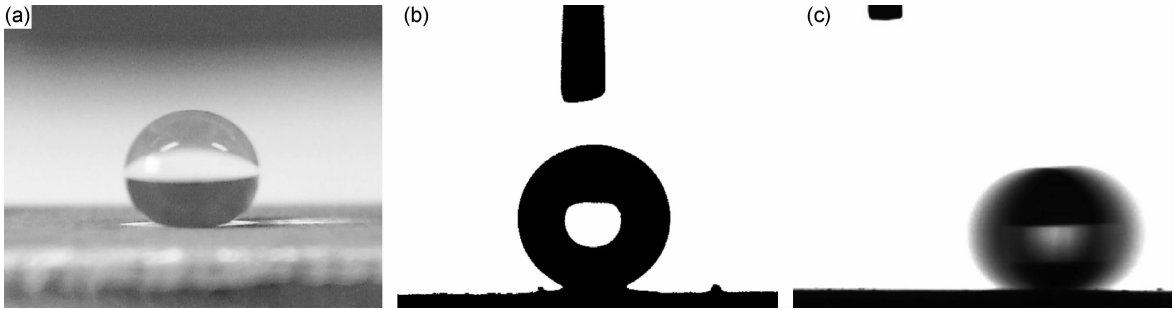


图 1 水滴在所制备的铝合金表面的照片 (a)润湿性;(b)接触角;(c)滚动角

Fig. 1 Images of a water droplet on the as-prepared aluminum alloy surface

(a)wettability;(b)contact angle;(c)sliding angle

2.2 超疏水铝合金表面的微结构

采用场发射型扫描电镜对铝合金试样表面进行观察,其表面形貌如图 2 所示。图 2(a)为经打磨、清洗后铝合金表面的 SEM 照片。可以看出,清洗后的铝合金试样表面较平整,而经硬脂酸的醇水溶液浸泡修饰改性后,铝合金表面形成了许多均匀的“孔状”和“脊”结构(图 2(b))。进一步的放大形貌如图 2(c)所示,其表面产生了“凹陷”和“凸起”,凸起的脊之间相互交错联结,形成了均匀的类似花瓣状的网状、多孔结构,这种具有花瓣状的微纳米级粗糙结构对超疏水性的产生具有重要的影响。Feng 等^[13]的研究结果表明,如果在铝合金表面不能构建这种具有花瓣状的微-纳多孔粗糙结构,该表面是不具有超疏水性的。其中

不具有微-纳粗糙结构的铝合金表面(即光滑铝合金表面)用 STA 进行修饰后,其表面接触角仅为 102.6°。另一方面,仅具有一定微-纳粗糙结构而不经 STA 修饰的铝合金基底呈现超亲水性;而具有微-纳多孔粗糙结构的铝合金表面经过 STA 修饰改性后达到了超疏水状态。因此,只有将硬脂酸的合理改性和具有合适粗糙度的微-纳多孔粗糙结构相结合,才能构建得到超疏水表面。

水滴置于这种粗糙的花瓣状结构表面时,只有少部分面积与表面微凸起相接触,表面微凸起接枝有低表面自由能的硬脂酸,又由于花瓣之间捕捉了大量的空气,对水滴产生了力的作用,使水滴不能渗入其中。根据 Cassie 等^[14]提出的水滴在液-固-气三相复合界

面接触角的计算公式：

$$\cos\theta_r = f_1\cos\theta - f_2 \tag{1}$$

式中： f_1 和 f_2 分别为液体与固体表面和空气接触的比例 ($f_1 + f_2 = 1$)； θ_r 和 θ 分别表示水滴在粗糙表面和光滑表面上的表观接触角。以未经处理的光滑铝合金表面和粗糙铝合金表面的接触角分别为 102.6°

和 156.2° 代入式(1)计算,可知 $f_2 = 0.8912$ 。这说明当水滴置于这种超疏水铝合金表面时,水滴和固体表面接触的面积约占 11%,而约 89%的面积是水滴和空气相接触。这表明微纳米级花瓣状网状结构的产生和 STA 的接枝对材料表面的超疏水性起了重要作用。

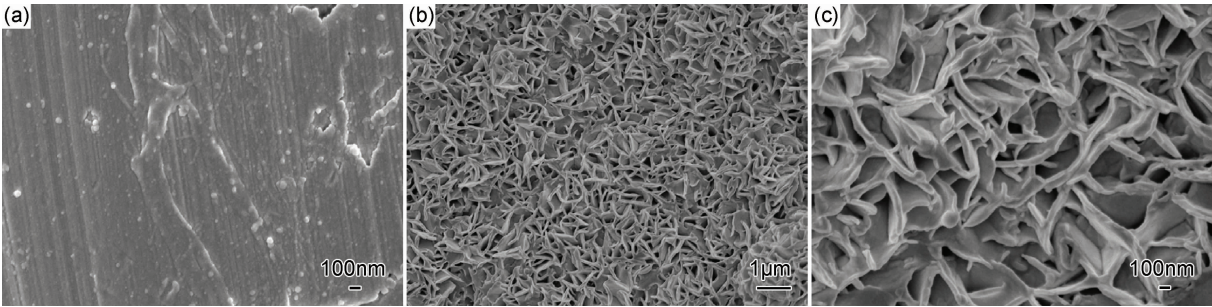


图 2 铝合金表面 SEM 形貌 (a)空白样;(b),(c)超疏水表面
Fig. 2 SEM morphologies of the blank sample (a) and superhydrophobic aluminum alloy surfaces (b),(c)

2.3 超疏水铝合金表面的化学结构

通过红外光谱对超疏水铝合金表面以及空白铝合金、硬脂酸的化学结构进行了分析,得到的红外光谱如图 3 所示。相较于清洗后空白样的红外光谱(图 3 (a)),图 3(b)所示超疏水试样的红外光谱中出现了很多较强的吸收峰,其中 2920cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 处的双峰分别对应于 $-\text{CH}_2-$ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰, $-\text{CH}_2-$ 的弯曲吸收峰出现在 1470cm^{-1} 处。在 1330cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 的对称弯曲吸收峰。另外,图 3(c)硬脂酸的红外光谱中 1700cm^{-1} 处为 $-\text{COOH}$ 的吸收峰,然而在图 3(c)接枝硬脂酸后的铝合金表面的红外光谱中,该峰移动到 1585cm^{-1} 处,为 $-\text{COOH}$ 与 Al 配位后产生的 $-\text{COO}-\text{Al}$ 基团的吸收峰。这表明粗糙铝合金表面生成了硬脂酸铝的有机薄膜,从而使疏水性烃基长链被成功接枝到铝合金基体表面上。

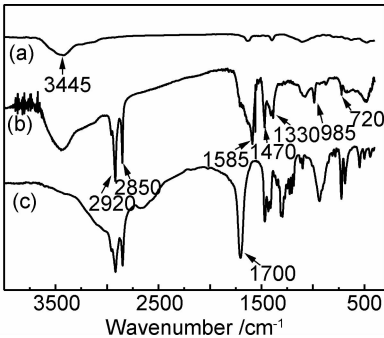


图 3 铝合金表面和硬脂酸的红外光谱图
(a)空白铝合金;(b)超疏水铝合金;(c)硬脂酸

Fig. 3 FT-IR spectra (a) blank aluminum alloy surface; (b)superhydrophobic aluminum alloy surface;(c)stearic acid

2.4 超疏水铝合金表面的防覆冰行为

图 4 为空白样和超疏水铝合金试样在 -8°C 同一冷冻温度下的结冰过程数码照片。从图 4(a)可以看出,冷冻前水滴在空白铝合金表面处于铺展状态,而水滴在超疏水铝合金表面呈现球形形态。大约 17min 后(图 4(b)),普通铝合金表面水滴变为固体且不透明,而超疏水铝合金表面水滴仍为圆球状液体,与冷冻前差别很小。随着冷冻时间延长至 25min 左右,超疏水铝合金表面水滴状态也发生转变,变为固体圆球形态,如图 4(c)所示。这说明普通铝合金和超疏水铝合金表面水滴在同一低温下结冰所需时间不同,相对于普通铝合金表面,超疏水铝合金表面水滴结冰时间延迟了 8min 左右。

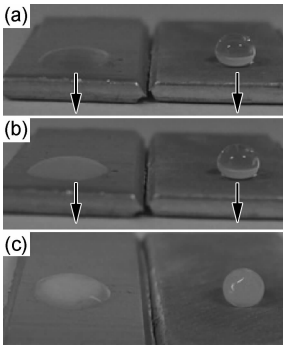


图 4 空白样(左)和超疏水铝合金试样(右)在 -8°C 结冰过程照片 (a)冷冻前;(b)17min 后;(c)25min 后
Fig. 4 Freezing process of the blank (left) and superhydrophobic aluminum alloy sample (right) with different time at -8°C (a)before cooling;cooled after 17min (b) and 25min (c), respectively

选取 5 对普通铝合金和超疏水铝合金试样,结冰时间取其分别在-6,-8,-10,-12,-16℃下开始结冰时间的平均值,实验结果如图 5 所示。可以看出,在此温度范围内,同一冷冻温度下,两种表面上水滴开始结冰所需时间明显不同,超疏水表面水滴结冰所需时间均要比普通铝合金表面水滴结冰延迟 6~8min。普通铝合金表面水滴在-6℃时已经开始结冰,而超疏水表面水滴在-8℃时才开始结冰。在该温度范围内,同一结冰时间下,超疏水表面水滴结冰温度比普通铝合金表面水滴结冰温度平均降低了约 2℃。这说明超疏水铝合金表面具有一定的抑制结冰性能。

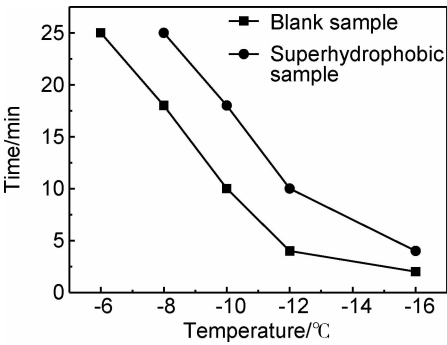


图 5 不同温度下水滴在试样表面的结冰时间
Fig. 5 Freezing time of droplets on the sample surface at different temperatures

其实,试样表面水滴结冰过程中基本上经历了晶核产生,晶体生长以及凝结成冰等过程,未经处理的空白样表面呈现亲水性,水珠在其表面的接触面积较大、换热效果较好,在过冷温度下,水滴在亲水表面迅速地吸附形成水膜,水膜直接凝结成霜层,形成晶核,并不断生长^[7]。然而,超疏水试样表面特有的微-纳复合结构,使得水滴与其接触时可截留空气形成“气垫”模型,有效地减小了水滴与试样表面的接触面积,同时水滴在其表面接触角较大,相同体积液体其高度越高,接触底面圆面积越小,液滴重心距过冷表面就越远,液体和过冷表面的换热效果就越差,生成冰核所需的热力学势垒就会越大^[3,15]。这在过冷温度下降低了水滴和超疏水表面之间的热量交换,换热效果变差,水滴温度降低速度变慢,使得液体分子难以结晶成核,从而抑制了水滴的凝结成冰过程。

2.5 超疏水铝合金表面的防黏附行为和自清洁性能

图 6 为水滴在覆有碳粉的空白样和超疏水铝合金表面滚动带走碳粉的自清洁效果照片,其倾角为 4°。由图 6(a)可见,水滴滴到空白样表面后,处于铺展黏附状态,不能够带走覆在试样表面的碳粉。当水滴滴到覆有碳粉的超疏水试样表面后,水滴迅速滚动滑落并带走了覆在表面的碳粉,使得超疏水铝合金表面得到了清洁,如图 6(b)所示。这是由于超疏水表面低的黏附力,使得超疏水表面具有较好的

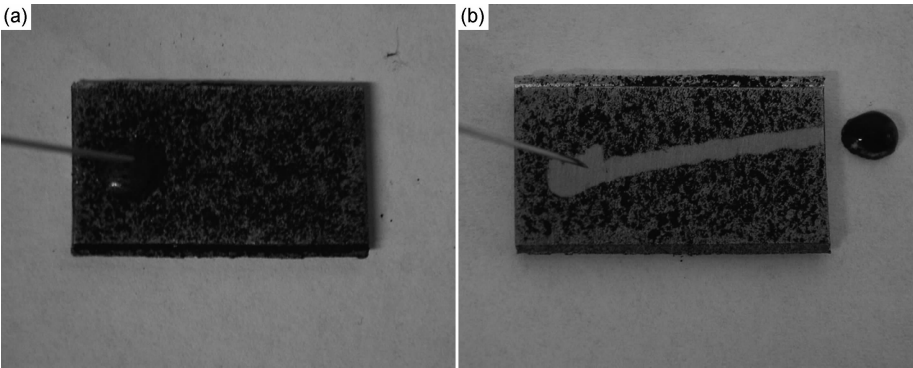


图 6 自清洁效果照片 (a)空白样;(b)超疏水表面
Fig. 6 Self-cleaning effect images (a)blank sample;(b)superhydrophobic surface

自清洁性能。

图 7 所示为空白铝合金和超疏水铝合金试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后试样表面状态变化情况。可以看出,未浸泡的空白样表面(图 7(a))和超疏水表面(图 7(b))都没有明显的物质黏附。浸泡 10 天以后,空白样表面开始有白色物质出现,而超疏水表面并没有新物质产生。当浸泡 30 天以后,试样表面出现了明显不同,空白样表面吸附了一层白色疏松絮状

物质,可以推断该疏松絮状物为铝合金在 NaCl 溶液中的腐蚀产物和溶液中盐渍的沉淀物,而超疏水表面依然比较干净。当浸泡 60 天后,空白样表面的絮状沉淀物越来越多,而超疏水表面依然没有其他物质产生或沉淀。这是由于超疏水表面极强的疏水性和特殊的微-纳复合结构,阻止了水滴的浸入和溶液中盐渍等杂质的吸附,使超疏水表面表现出了良好的防黏附性和自清洁性能。

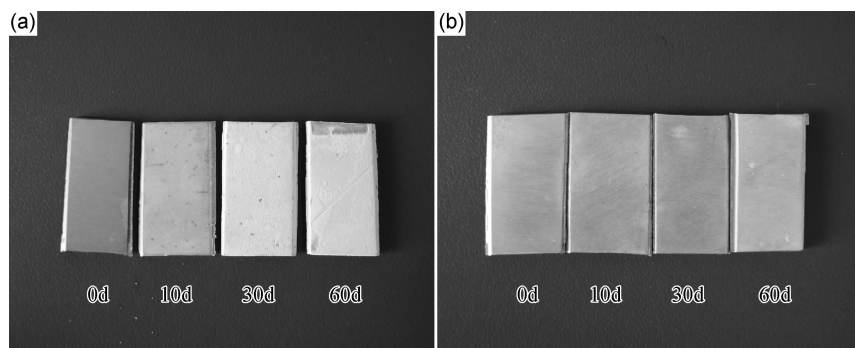


图 7 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后试样表面变化 (a)空白样;(b)超疏水试样

Fig. 7 Surface change of samples immersed in 3.5%NaCl solution with different time (a)blank sample;(b)superhydrophobic sample

3 结论

(1)通过醇水溶液浸泡和硬脂酸修饰的方法成功构建得到超疏水铝合金表面,其表面接触角达到了 156.2° ,滚动角小于 5° 。其超疏水性的形成是由表面微-纳“多孔”结构和烷基疏水长链所共同赋予的。

(2)相对于普通铝合金表面,超疏水铝合金表面在低温环境的结冰温度降低了 2°C 左右;而在同一过冷温度下,其结冰时间延迟了 $6\sim 8\text{min}$ 。这表明超疏水表面具有一定的抑制结冰性能。

(3)通过清洁碳粉和 3.5%NaCl 溶液的浸泡测试表明,超疏水铝合金表面具有较好的防黏附行为和自清洁性能。

参考文献

- [1] LI X Y, YANG B B, ZHANG Y Q, et al. A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2014, 69(2): 441—447.
- [2] DOU R M, CHEN J, ZHANG Y F, et al. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2014, 6(10): 6998—7003.
- [3] BOINOVICH L B, EMELYANENKO A M. Anti-icing potential of superhydrophobic coatings[J]. Mendelev Communications, 2013, 23(1): 3—10.
- [4] RUAN M, LI W, WANG B S, et al. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates[J]. Langmuir, 2013, 29(27): 8482—8491.
- [5] FILLION R M, RIAHI A R, EDRISY A. A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 797—809.
- [6] 李松梅, 李彬, 刘建华, 等. 铝合金表面用化学刻蚀和阳极氧化法制备的超疏水膜层的耐蚀性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(8): 1755—1762.
- LI Song-mei, LI Bin, LIU Jian-hua, et al. Corrosion resistance of superhydrophobic film on aluminum alloy surface fabricated by chemical etching and anodization[J]. Chinese Journal of Inorganic

Chemistry, 2012, 28(8): 1755—1762.

- [7] OBERLI L, CARUSO D, HALL C, et al. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 210(1): 47—57.
- [8] WANG F C, LI C G, LV Y Z, et al. Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature conditions[J]. Cold Regions Science and Technology, 2010, 62(1): 29—33.
- [9] 汪怀远, 孟畅, 赵景岩, 等. 双疏表面的制备及性能研究新进展[J]. 材料工程, 2014, (3): 90—96.
- WANG Huai-yuan, MENG Yang, ZHAO Jing-yan, et al. New progress on preparation and properties of amphiphobic surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, (3): 90—96.
- [10] 李允伟, 李卫平, 刘慧丛, 等. 憎水膜层在大气暴露和模拟积水环境中的失效行为研究[J]. 材料工程, 2014, (8): 79—85.
- LI Yun-wei, LI Wei-ping, LIU Hui-cong, et al. Deterioration process of hydrophobic films exposed in atmosphere and simulated condensation water[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, (8): 79—85.
- [11] NAGAPPAN S, PARK J H, SUNG A R, et al. Superhydrophobic hybrid micro-nanocomposites for non-stick and self-cleaning coatings[J]. Composite Interfaces, 2014, 21(7): 597—609.
- [12] FENG L B, CHE Y H, LIU Y H, et al. Fabrication of superhydrophobic aluminium alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method[J]. Applied Surface Science, 2013, 283(15): 367—374.
- [13] FENG L B, ZHANG H X, WANG Z L, et al. Superhydrophobic aluminum alloy surface: fabrication, structure, and corrosion resistance[J]. Colloids and Surfaces A, 2014, 441(1): 319—325.
- [14] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(1): 546—551.
- [15] BOREYKO J B, COLLIER C P. Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces[J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1618—1627.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21161012)

收稿日期:2014-10-22;修订日期:2015-07-16

通讯作者:冯利邦(1971—),男,博士,教授,主要从事功能界面材料的研究工作,联系地址:甘肃省兰州市安宁西路 88 号兰州交通大学 406#(730070),E-mail:fenglb@mail.lzjtu.cn