抽水蓄能机组过流表面超疏水涂层的制备及其阻垢防腐性能研究

于辉[1]，聂赛[1]，张玉全[2]，秦程[1]，郑源[2]，韩钊[1]

（1.江西洪屏抽水蓄能有限公司，江西 宜春 330600；2.河海大学，南京 210098）

摘 要：目的 提升过流表面的阻垢、防腐性能。**方法** 通过电感耦合等离子光谱仪和离子色谱对江西某抽水蓄能电站过流表面垢质组成进行表征，分析垢质形成的主要因素。采用 Q235 低碳钢片模拟抽水蓄能机组过流表面，并通过在过流表面构筑超疏水表面涂层，来提升其阻垢和防腐性能。采用商品化的 Zonyl® TM 作为疏水改性剂，通过乳液聚合法制备改性 SiO_2 微球-含氟聚合物混合涂膜液。通过喷涂法在 Q235 低碳钢片上制备超疏水表面。通过挂片试验考察超疏涂层的阻垢、防腐性能。**结果** Q235 低碳钢片超疏水涂层表面水滴接触角达到了 151.8°，表面能降低至 5.1 mN/m，水滴滚动角为 7.8°，表现出良好的超疏水性。在挂片试验中，未涂覆超疏水涂层的钢片表面存在严重腐蚀，而涂覆超疏水涂层的钢片表面未见腐蚀现象。涂覆超疏水涂层后，钢片表面的结垢总增重从涂覆前的 45 g/m^2 降低至 5 g/m^2，降低了 88.9%。**结论** 通过喷涂法在模拟过流表面经过一次涂覆成功制备了超疏水涂层，有效避免了表面的腐蚀，并显著减缓了表面的结垢。该方法在过流表面的阻垢、防腐方面展现出了良好的应用前景。

关键词：超疏水涂层；过流表面；喷涂；阻垢；防腐

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)08-0249-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.029

Preparation of Superhydrophobic Coating on the Flowing Surface of Pumped-storage Units and Its Anti-scaling and Anti-corrosion Performance

YU Hui[1], NIE Sai[1], ZHANG Yu-quan[2], QIN Cheng[1], ZHENG Yuan[2], HAN Zhao[1]

(1.Jiangxi Hongping Pumped Storage Company Limited, Yichun 330600, China; 2.Hohai University, Nanjing 210098, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the anti-scaling and anti-corrosion performance on the flowing surface. The scale composition on the flowing surface of pumped-storage power station in Jiangxi Province was characterized by the inductively coupled plasma optical mission spectrometry and the ion chromatography. The main factors for formation of scale were also

收稿日期：2019-10-07；**修订日期：**2020-06-30

Received：2019-10-07；**Revised：**2020-06-30

基金项目：国网新源控股有限公司科技项目（SGXY-2019J02-123）；国家自然科学基金（51809083）；江苏省自然科学基金（BK20180504）

Fund：The Science and Technology Project of State Grid Xinyuan Co., Ltd (SGXY-2019J02-123), National Natural Science Foundation of China (51809083), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180504)

作者简介：于辉（1981—），男，高级工程师，主要研究方向为抽水蓄能电站安全稳定运行。

Biography：YU Hui (1981—), Male, Senior engineer, Research focus: safe and stable operation of pumped storage power station.

通讯作者：张玉全（1989—），男，博士，讲师，主要研究方向为流体机械及工程。邮箱：zhangyq@hhu.edu.cn

Corresponding author：ZHANG Yu-quan (1989—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: fluid machinery and engineering. E-mail: zhangyq@hhu.edu.cn

引文格式：于辉，聂赛，张玉全，等. 抽水蓄能机组过流表面超疏水涂层的制备及其阻垢防腐性能研究[J]. 表面技术，2020，49(8)：249-256.

YU Hui, NIE Sai, ZHANG Yu-quan, et al. Preparation of superhydrophobic coating on the flowing surface of pumped-storage units and its anti-scaling and anti-corrosion performance[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 249-256.

analyzed. The flowing surface of pumped-storage units was simulated by Q235 low-carbon steel substrate. Subsequently, the scale and corrosion resistance was improved by preparing superhydrophobic coating on flowing surface. The modified SiO_2 microsphere-fluoropolymer mixed coating liquid was prepared by emulsion polymerization method with commercial Zonyl® TM as the hydrophobic modifier. The superhydrophobic surface was obtained via spraying process on the surface of Q235 low-carbon steel substrate. The anti-scaling and anti-corrosion performance of the superhydrophobic coating was investigated by the coupon test. The water droplet contact angle on the superhydrophobic surface of low-carbon steel substrate reached 151.8°, the surface energy decreased to 5.1 mN/m, and the water droplet sliding angle was 7.8°, indicating a good superhydrophobicity. In the coupon test, the surface without the superhydrophobic coating was severely corroded, while the surface with the superhydrophobic coating showed no obvious corrosion. Additionally, the superhydrophobic coating effectively reduced the total weight gain of scale on the substrate by 88.9% from 45 g/m^2 to 5 g/m^2. The superhydrophobic coating can be successfully fabricated on the simulated flowing surface by spraying process, which effectively avoids the surface corrosion and reduces the degree of scaling on the surface. This method has shown good application prospects in the fields of anti-scaling and anti-corrosion for the flowing surface.

KEY WORDS: superhydrophobic coating; flowing surface; spraying; anti-scaling; anti-corrosion

抽水蓄能机组过流表面存在结垢、腐蚀等问题[1]，严重影响其工作效率、稳定性和使用寿命，亟需开发过流表面高效阻垢、防腐工艺和措施[2]。通过改变材料表面微观形貌和降低表面自由能，实现对材料表面润湿性的调控，构筑疏水表面，可以显著提升材料的阻垢[3]、防腐[4-5]以及抗结冰[6]性能，还可以减小流体在材料表面的摩擦阻力[7]，近年来受到越来越多的关注[8-11]。

材料的疏水性常用水滴接触角来衡量[12]：当接触角大于 90°时，称之为疏水；当接触角大于 150°，且滚动角小于 10°时，称之为超疏水。徐志明等[13]研究了 Ni-P-PTFE 镀层改性换热表面对微生物污垢的抑制作用。研究发现，Ni-P-PTFE 镀层改性后，表面水滴接触角由改性前的 51.5°增加到 114.5°，表面能由改性前的 49.16 mJ/m 降低到 7.54 mJ/m，显著提升了换热表面的疏水性。在挂片结垢实验中，疏水表面的污垢沉积量仅为 2.3 g/m^2，显著低于未改性低碳钢的 12.1 g/m^2，表现出良好的抗垢性能。Li 等[14]在镁合金表面制备了疏水涂层，水滴接触角达到 140°以上。疏水改性后，镁合金样品在 NaCl 盐溶液中的电化学腐蚀电流从未改性的 1.65×10^{-4} A/cm^2 显著降低到 1.73×10^{-6} A/cm^2，降低了约两个数量级，镁合金材料的耐腐蚀性能得到显著提升。此外，该表面还表现出良好的自清洁性能。

超疏水表面的构筑通常包括两部分[15]：一是在微纳尺度构建粗糙的表面；二是采用低表面能的物质对微纳粗糙结构进行修饰。其中，微纳粗糙结构的构建方法主要有物理刻蚀、化学腐蚀、阳极氧化、水热、自组装、沉积和喷涂等；常用的低表面能物质主要是含氟的烃类和硅烷偶联剂类。韩祥祥等[16]采用电沉积的方法，首先在 X90 管线钢表面制备了 Cu 膜，然后经过水热处理，获得了具有花瓣结构的 CuO 层。进一步经全氟辛酸改性后，制备出了水滴接触角约为 161.2°的 CuO 超疏水涂层。Li 等[17]以 X90 管线钢为基底，首先通过电化学在表面沉积一层金属锌，然后通过水热法在其表面生长氧化锌纳米阵列，最后采用氟硅烷对其进行疏水改性，最终得到了超疏水表面，其水滴接触角达到了 157.3°，滚动角小于 10°。

上述超疏水表面的构筑通常将微纳粗糙结构的构建和低表面能物质修饰两个步骤分开，增加了工艺流程。近年来，发展了一种新型高效的超疏水涂层制备工艺：通过在涂膜液中引入纳米/亚微米颗粒，在同一步骤中实现微纳结构的构建和低表面能物质的修饰，通过一次涂覆或修饰即可制备超疏水表面。Li 等[14]将疏水改性的 SiO_2 纳米颗粒加入含环氧树脂和聚二甲基硅氧烷的乙酸乙酯溶液中，均匀混合后，通过喷枪喷涂，在镁合金表面一步制备了超疏水表面，其水滴接触角最高可达到 159.5°，而滚动角只有 3.8°。因此，针对抽水蓄能电站过流表面存在的腐蚀和结垢现象，本文提出采用一次喷涂法构筑超疏水表面，来提升过流表面的阻垢和防腐性能。采用商品化的 Zonyl® TM 作为疏水改性剂，采用常见的硅烷偶联剂 KH-570 对 SiO_2 微球进行改性，通过乳液聚合法制备了改性 SiO_2 微球和含氟聚合物混合涂膜液，以 Q235 低碳钢片作为抽水蓄能机组过流表面的模拟材料，通过一次喷涂法在其表面制备了超疏水涂层，并通过挂片实验考察了超疏水涂层对模拟过流表面阻垢和防腐性能的影响。希望通过本研究能够提高机组表面阻垢和防腐蚀性，从而延长电站设备清洗周期，为设备高效稳定运行提供技术保障。

1 实验

1.1 材料

采用 Q235 低碳钢片作为改性基底，其外形规格

为 40 mm×13 mm×2 mm。所用化学试剂相关信息如表 1 所示，使用前未经任何处理。

表 1　化学试剂信息

Tab.1 Information of applied chemical reagents

Name	Grade	Company
Methylmethacrylate (MMA)	≥99%	Aldrich
Zonyl® TM (Zonyl)	≥98%	Aldrich
2,2′-azobisisobutyronitrile (AIBN)	≥99%	Aladdin
Methacryloyl-propyl trimethoxysilane (KH-570)	≥95%	Aladdin
Methanol	≥99%	Meryer
Toluene	≥99%	Aladdin
Tetrahydrofuran (THF)	≥99%	Meryer
Hydrochloric acid	12 mol/L	Sinopharm
Ethylene glycol	≥99%	Aladdin
Diiodomethane	≥98%	Aladdin
SiO_2 microspheres	d_{50}=5 μm	Aladdin
$CaCl_2$	≥96%	Sinopharm
$MgCl_2$	≥99%	Sinopharm
$NaHCO_3$	≥99.8%	Sinopharm
Deionized water	<5 μS/cm	Home made

1.2　超疏水涂层的制备

基体表面处理：通过物理打磨的方式对钢片表面粗糙度进行调节。分别采用 280 目、600 目以及 1600 目的金相砂纸对 Q235 低碳钢片进行打磨，得到一系列粗糙度不同的样品。

SiO_2 微球改性：将 45 mL 乙醇加入 50 mL 水中，在水浴中加热至 80 ℃，再加入 5 g 平均粒径约为 5 μm 的 SiO_2 微球，强烈搅拌 15 min。保持搅拌，随后缓慢滴加 5 mL KH-570，滴加完成后，继续搅拌 30 min，让其自然冷却至室温，再 12 000 rad/min 的转速下，将 SiO_2 微球从液体中离心分离出来。最后，将其转移至 50 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h，得到改性的 SiO_2 微球。

配制涂膜液：将 16 g MMA、4 g Zonyl、2 g AIBN 和 5 g 改性 SiO_2 微球依次加入 80 mL 甲苯中，采用氮气作为保护气，在 70 ℃下回流搅拌 10 h，聚合反应形成乳液。反应结束后，加入 50 mL 甲醇，破乳产生沉淀。将沉淀过滤出后，在 50 ℃的真空干燥箱中干燥 5 h，得到 SiO_2 微球和含氟聚合物的混合物。取 2 g 混合物，溶解于 50 mL 四氢呋喃中，形成涂膜液。

涂层制备：采用喷笔将涂膜液均匀喷涂于样品表面，气泵压力为 20 psi，喷嘴离样品表面 3 cm，喷涂流量 20 mL/min。喷涂完成后，将样品置于通风橱中自然干燥 30 min，随后转移至 60 ℃的烘箱中干燥 4 h，即得到稳定疏水涂层。

SiO_2 微球改性及喷涂过程如图 1 所示。首先，KH-570 发生水解，生成的硅羟基与 SiO_2 微球表面羟基发生脱水反应，同时相邻的硅羟基之间也发生脱水缩合反应，在 SiO_2 微球表面形成一层有机物改性层。该有机层的存在可以增强 SiO_2 微球与含氟聚合物以及溶剂的亲和性，提高 SiO_2 微球的分散性。在喷涂过程中，均匀分散在涂膜液中的 SiO_2 微球和含氟聚合物均匀涂覆于 Q235 低碳钢基底表面。由 SiO_2 微球构建粗糙结构，含氟聚合物作为低自由能的表面修饰物，两者共同作用形成超疏水表面。

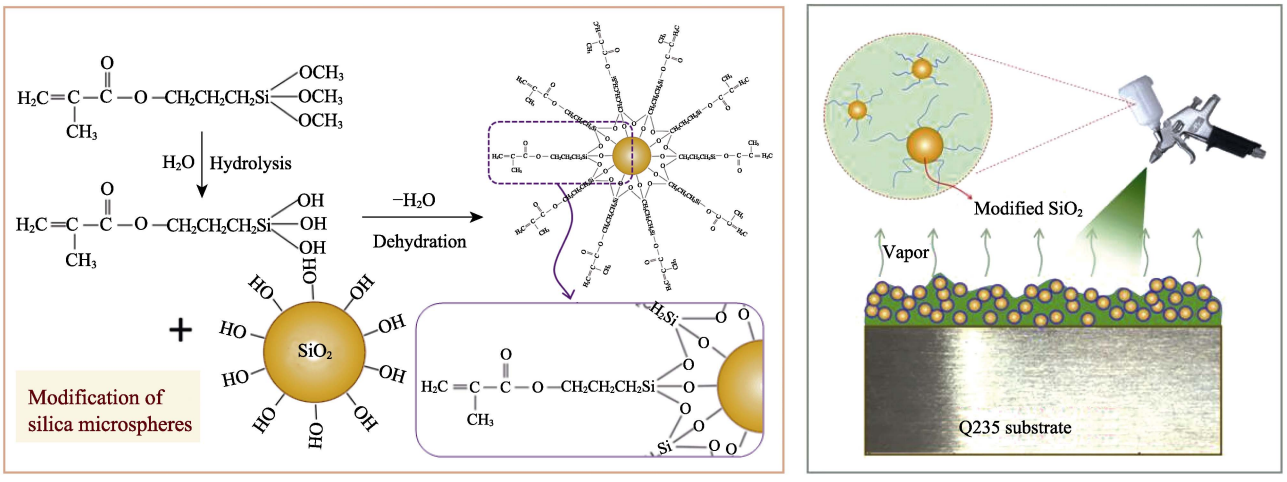


图 1　SiO_2 微球表面改性及喷涂过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of surface modification of SiO_2 microspheres and spraying process

1.3　测试与表征

选取技术供水过滤器和蜗壳，作为江西某抽水蓄能电站过流表面垢质组成分析的考察对象。采用少量水将垢质浸润，通过物理刮取将垢质从过流表面剥离，并形成固液混合物。将收集的固液混合物静置 2 h，取上层液体，经孔径为 0.5 μm 的水系滤头过滤去除悬浮大颗粒后，得到透明水相样品。采用电感耦

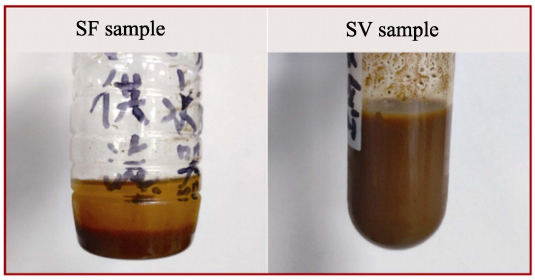
合等离子光谱仪（ICP，PE7000DV 型，美国 PE 公司）和离子色谱（IC，Dionex Aquion 型，美国 ThermoFisher 公司）测试样品中元素和离子的含量。取下层液体，置于 110 ℃烘箱中干燥 12 h 后，研磨成粉体，采用热重分析仪（TG，STA449F3 型，德国 NETZSCH 公司）分析粉体质量随温度的变化情况。采用 X 射线荧光光谱分析（XRF，ARL QUANT'X 型，美国 ThermoFisher 公司）分析固体样品中的元素组成。采用场发射扫描电镜（FESEM，S4800，日本 Hitachi 公司）观察样品表面形貌。通过粗糙度轮廓仪（JB-5C，上海泰明光学仪器有限公司）表征样品表面粗糙度。采用视频光学接触角测量仪（CA，DropMeter A-100P，宁波海曙迈时检测科技有限公司）表征样品表面水滴接触角，液滴体积为 5 μL，并采用乙二醇和二碘甲烷作为测试液体，表征表面自由能变化[18]。

采用 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 配制钙、镁离子质量浓度分别为 100、50 mg/L 的溶液，随后加入一定量的 $NaHCO_3$，控制其质量浓度约为 800 mg/L。采用该溶液作为模拟结垢液，将挂片竖直悬挂其中。通过水浴加热，控制温度在 50 ℃左右，加速结垢过程。在容器底部配有磁力搅拌转子，转速为 200 rad/min，保持挂片表面存在一定的液体流动。每隔 4 h 将挂片取出烘干，称量并分析其增重情况。

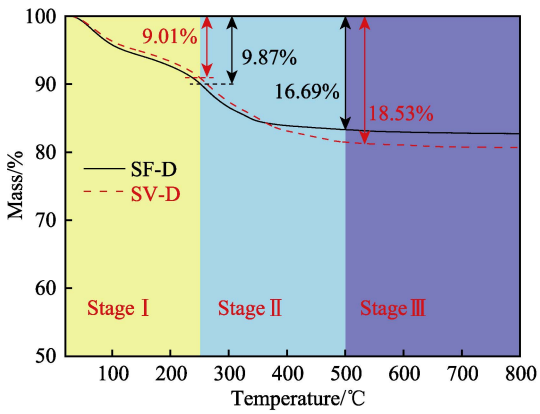
2　结果与讨论

2.1　垢质组成分析

从技术供水过滤器和蜗壳表面获取的固液混合物分别记为 SF 和 SV 样品。静置 2 h 后，SF 和 SV 样品外观如图 2a 所示。SF 样品出现沉降，形成褐色沉降层和褐色上层清液；SV 样品为固体悬浮液，呈褐色，静置后未出现明显沉降与分层现象。SF 样品上层液体过滤后记为 SF-F 样品，下层液体烘干后记为 SF-D 样品；SV 样品上层液体过滤后记为 SV-F 样品，下层液体烘干后记为 SV-D 样品。SF-D 和 SV-D 样品的热重分析曲线如图 2b 所示。热重过程表现为三个阶段：1）250 ℃之前，样品中残留的少量自由水和结合水进一步被脱除，SF-D 和 SV-D 样品的失重率分别约为 9.01%和 9.87%。2）250~500 ℃区间，样品中有机质发生分解，SF-D 和 SV-D 样品在这一区间的失重率分别约为 6.82%和 9.51%。3）500 ℃之后，有机物基本分解完全，样品质量基本不再变化，SF-D 和 SV-D 样品的总失重率分别约为 16.69%和 18.53%。热重分析结果表明，SV 样品中的有机质含量显著高于 SF 样品。有机质在固液混合物中可以提高固体颗粒之间的空间位阻，提高分散液的稳定性。这可能是导致 SF 样品出现沉降而 SV 样品未出现沉降的重要原因之一。



a 垢质混合液外观



b 热重曲线分析

图 2　垢质性状分析

Fig.2 Analysis of scale properties: a) appearance of scale mixture; b) TG curves

SF-D 和 SV-D 样品的元素组成分析如表 2 所示。其中，含量较高的主要是 Fe、Si 和 C 元素，表明垢质主要成分是铁锈、硅化合物以及来自污泥的有机质。此外，含量相对较高的还有 Mg 和 Ca 元素。经过滤后的 SF-F 和 SV-F 样品元素及离子组成分析如表 3 所示。经过滤后，Fe 元素基本被去除。这是由于 Fe 元素主要以铁锈或氢氧化物的形式存在，形成的颗粒尺寸较大，容易通过过滤去除。而 Ca、Mg 或 Si 元素可以以离子或微小颗粒存在，不易通过过滤的方式完全去除。在垢质的形成中，这些离子或微小颗粒会吸附在铁锈等表面，促进垢质的形成。

表 2　垢质组成分析

Tab.2 Analysis of scale composition

Element	Content/%		Element	Content/%	
	SF-D	SV-D		SF-D	SV-D
C	4.1944	5.7290	Ca	0.7465	0.7779
Na	0.0773	0.5795	Ti	0.0468	0.0806
Mg	0.5554	0.6595	Cr	0.0140	0.0066
Al	0.6058	0.7167	Mn	0.6391	0.2984
Si	2.5508	2.6927	Fe	51.3536	53.6178
P	0.0257	0.0228	Ni	0.0422	0.0257
S	0.1080	0.1363	Cu	0.0628	0.0433
Cl	0.0985	0.0398	Zn	0.0269	0.0160
K	0.1817	0.1781	Zr	0.5977	0.0400

表 3　滤液组成分析

Tab.3 Analysis of filtrate composition

Elements	Ca	Mg	Si	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-
SF-F/(mg·L^{-1})	5.201	1.315	2.208	1.418	2.103	8.321	9.864
SV-F/(mg·L^{-1})	35.85	7.112	2.699	2.485	21.103	7.512	10.228

2.2　金属基体超疏水表面构筑

采用 Q235 低碳钢片模拟过流表面材质，其表面形貌、粗糙度及水滴接触角表征结果如图 3 所示。Q235 低碳钢片具有良好的金属光泽，表面平整。所用 Q235 低碳钢片由线切割加工而成，因此从其微观形貌中可以观察到较为规则的条状纹路。Q235 低碳钢表面粗糙度为 0.094 μm，水滴接触角约为 100.6°，表现出轻微的疏水性，这主要是因为 Q235 低碳钢中含有硫、磷等疏水杂质。

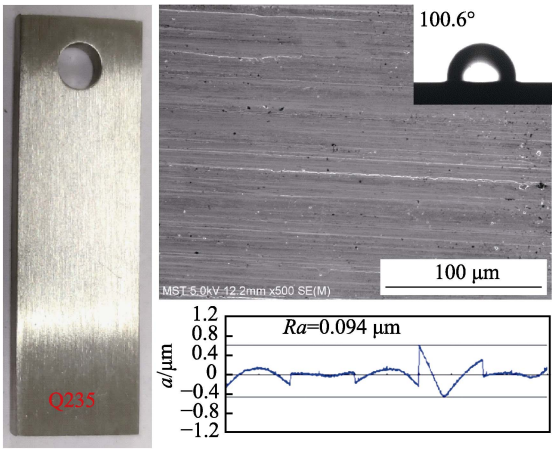


图 3　Q235 低碳钢表面形貌、粗糙度及水滴接触角表征

Fig.3 Surface morphology, roughness and water droplet contact angle of Q235 low-carbon steel

表面粗糙度对表面的结垢行为具有重要影响，采用不同目数的砂纸对 Q235 低碳钢样品表面进行打磨。经 280、600、1600 目的金相砂纸打磨后的 Q235 低碳钢样品分别标记为 Q235-280、Q235-600 和 Q235-1600。打磨后的钢片样品表面形貌、粗糙度及水滴接触角表征结果如图 4 所示。经过砂纸打磨后，钢片表面出现了明显的划痕，280 目砂纸打磨的痕迹最为明显，而 1600 目砂纸打磨后的钢片表面反光效果更好，镜像更为明显。这是因为砂纸目数越高，表面颗粒越小，在钢片表面造成的凹槽越浅。电子显微图像也表明，低目数砂纸打磨后的钢片表面划痕轮廓更宽，高目数砂纸打磨后的钢片表面出现了许多细纹。经不同目数砂纸（280、600、1600 目）打磨后，Q235 低碳钢表面粗糙度由原先的 0.094 μm 变为 0.477、0.168、0.025 μm。砂纸目数越高，钢片表面粗糙度越低，当砂纸目数为 280 目时，钢片表面粗糙度值最高，即表面最为粗糙。当砂纸目数为 1600 目时，钢片表面粗糙度要低于未打磨的钢片，即 1600 目砂纸打磨可以使钢片更光滑，这也是导致钢片表面反光的主要原因。Q235 低碳钢原始接触角为 100.6°，经砂纸打磨后，随着砂纸目数增加，其接触角呈现先增加后减小的趋势。当砂纸目数为 280 目时，Q235 低碳钢的水滴接触角增加为 110.2°；而当砂纸目数继续增加至 1600 目时，Q235 低碳钢水滴接触角减小至 78.4°。砂纸打磨属于物理方式，并没有明显改变钢片表面的元素含量，所以接触角的变化主要是由于表面粗糙度的改变造成的。根据 Wenzel 模型[19]和 Cassie 模型[20]，接触角不仅决定于材料的表面自由能，还受表面粗糙度影响，接触角与钢片表面粗糙度成正比关系。

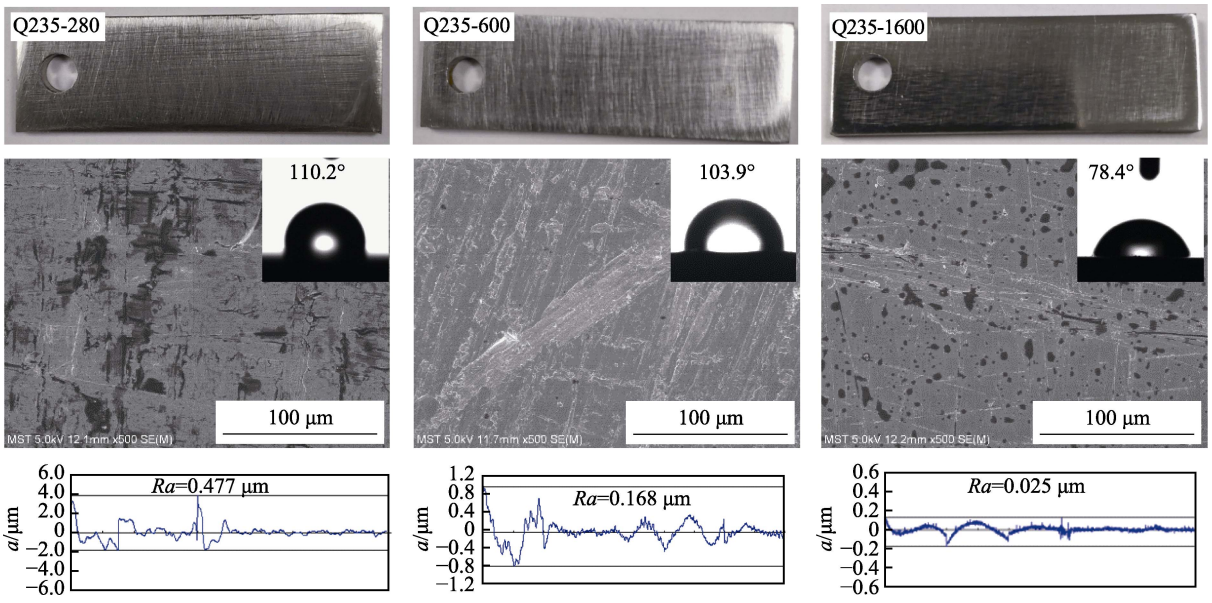


图 4　物理打磨对钢片基体表面形貌、粗糙度及水滴接触角的影响

Fig.4 Effect of grinding treatment on the surface morphology, roughness and water droplet contact angle of metal substrate

经不同规格砂纸打磨的 Q235 低碳钢片，在喷涂疏水涂层后，其表面接触角变化如图 5a 所示。虽然喷涂前不同 Q235 低碳钢片的表面接触角有所不同，但喷涂后，各表面接触角趋于一致，集中在 150°~158°之间，均表现出良好的疏水性。这主要是由于，喷涂后，材料表面的粗糙度是由涂层的微结构决定，基底的粗糙结构未能传递到表面。喷涂前后 Q235 低碳钢片的表面粗糙度变化如图 5b 所示。喷涂前，经不同规格砂纸打磨的 Q235 低碳钢片表面粗糙度具有明显差异，在 0.09~0.48 μm 不等。喷涂后，Q235 低碳钢片表面粗糙度趋于一致，集中在 0.51~0.54 μm 之间，且显著大于喷涂前。该结果进一步表明，SiO_2 微球的加入可以起到显著的粗糙度调控作用，不需要预先对基底进行粗糙度调节，简化了其超疏水表面的制备工艺。

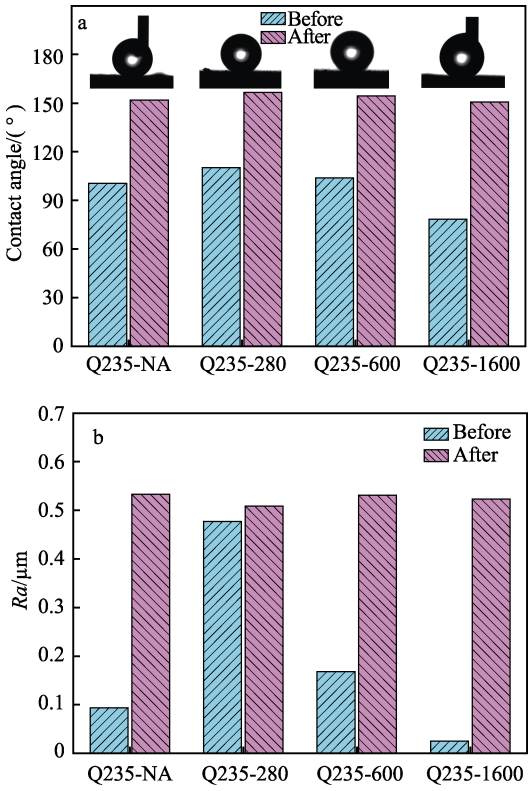


图 5　喷涂前后 Q235 低碳钢表面水滴接触角及粗糙度的变化

Fig.5 Changes in water droplet contact angle and roughness of Q235 low-carbon steel before and after spraying process

未经打磨的 Q235 低碳钢片喷涂疏水层后，其形貌如图 6 所示。喷涂疏水层后，Q235 低碳钢片表观上依然保持较为平整，但其微观形貌与喷涂前（图 3）相比，却发生了显著变化：基底上的条纹结构被涂层完全覆盖，涂层表面存在明显的球状凸起物，是粗糙度增大的主要贡献。这些凸起物和低表面能含氟聚合物在 Q235 低碳钢片表面共同实现了超疏水作用[21]。喷涂后，Q235 低碳钢片表面水滴接触角达到了 151.8°，显著高于涂覆前的 100.6°；表面能由涂覆前的 31.6 mN/m 显著降低至 5.1 mN/m。此外，还测试了喷涂后 Q235 低碳钢片表面的滞后角和滚动角。喷涂后，Q235 低碳钢片表面的水滴滚动角为 7.8°，前进角为 153.9°，后退角为 149.5°，对应的滞后角为 4.4°。上述结果表明，在 Q235 低碳钢片基底上成功制备了超疏水表面。

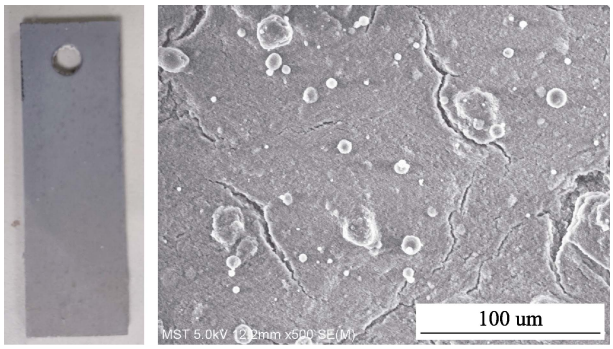


图 6　喷涂后 Q235 低碳钢表面形貌

Fig.6 Morphology of Q235 low-carbon steel after spraying process

采用纳米划痕测试对超疏水涂层的牢固强度进行考察，结果如图 7 所示。由图 7a 可知，随着探针位移增加，其划入深度也逐渐增加，直至位移为 550 μm，

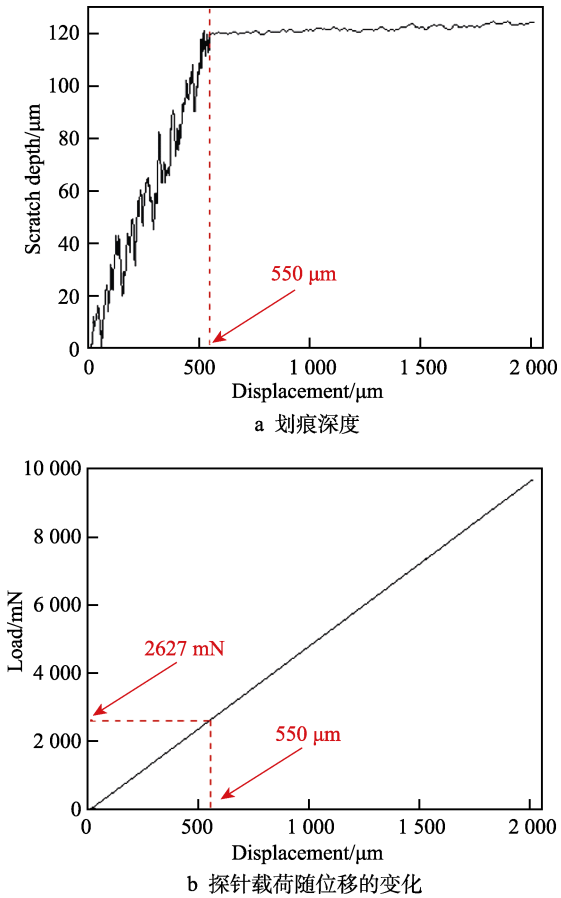


图 7　疏水涂层纳米划痕测试

Fig.7 Nano-scratch test of hydrophobic coating: a) scratch depth; b) load in the probe vs. displacement

之后随着位移增加，探针深度不再继续增加。表明当探针位移为 550 μm 时，其到达喷涂层与 Q235 的接触点，此时涂层已被刺穿，达到临界载荷点。在达到临界载荷之前，涂层未出现剥离现象，表明涂层与基底之间具有良好的结合强度。此外，由图 7b 可知，该点对应的探针作用力为 2627 mN，即当探针上施加的力为 2627 mN 时，可将涂层完全划破。该数值要高于很多文献中报道的结果[22-23]，表明该涂层较为牢固。

2.3　阻垢防腐性能测试

为了便于分析超疏水涂层对过流表面阻垢和防腐性能的提升作用，本文采用与 Q235 低碳钢片外形规格相同的 304 不锈钢片进行对照试验。将 Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片置于 5%的盐酸溶液中浸渍 4 h，结果如图 8 所示。Q235 低碳钢片在盐酸溶液中产生了大量气泡，而 304 不锈钢片表面未发现可见气泡。304 不锈钢片在酸腐蚀后，表面仍保持金属光泽，其线切割过程中产生的条纹状微结构得到了较好保持，表面粗糙度由初始的 0.092 μm 轻微降低至 0.078 μm。而 Q235 低碳钢片在酸腐蚀后，表面出现明显锈迹，条纹状微结构遭到严重破坏，表面粗糙度由初始的 0.094 μm 显著增加至 0.658 μm。对比结果表明，304 不锈钢片具有良好的腐蚀性能。在后续结垢和腐蚀挂片试验中，同时考虑了 304 不锈钢片和 Q235 低碳钢片表面的结垢和腐蚀影响。

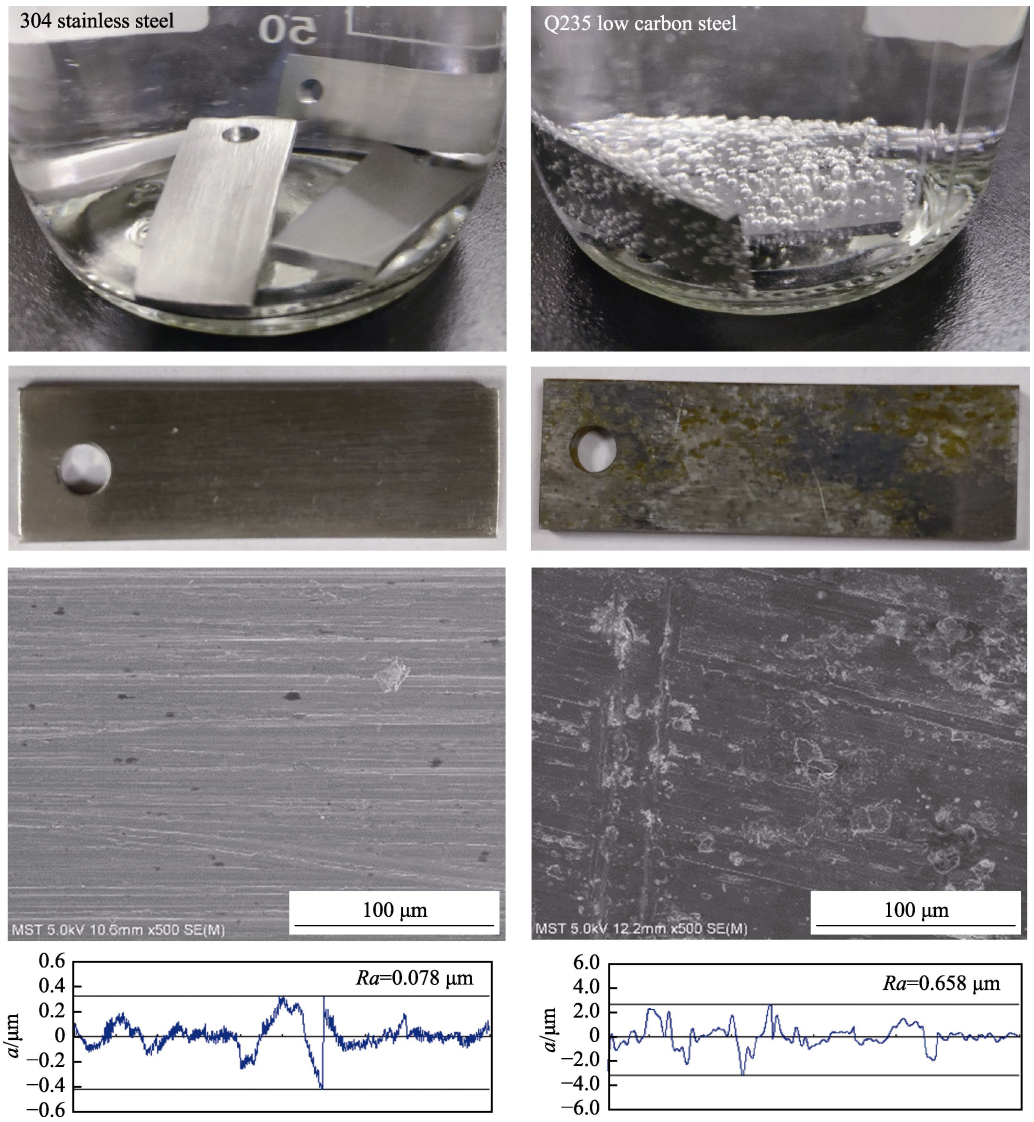


图 8　Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片盐酸腐蚀后的形貌及粗糙度对比

Fig.8 Morphology and roughness of Q235 low-carbon steel and 304 stainless steel after acid corrosion

在结垢和腐蚀挂片实验中，不同钢片表面增重情况如图 9a 所示。挂片实验后，不同钢片表面的外观形貌如图 9b 所示。其中，未喷涂超疏水涂层的 Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片，其表面增重随时间的延长而显著增加，且 Q235 低碳钢片的增重速率明显高于 304 不锈钢片。这主要是由于 Q235 低碳钢片表面不仅产生了钙、镁垢质，还伴随严重的腐蚀现象，在其表面可以观测到腐蚀产生的大量铁锈。在 40 h 的挂

片实验结束后，未喷涂超疏水涂层的 Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片的增重总量分别达到了 45 g/m^2 和 27 g/m^2。喷涂超疏水涂层的 Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片增重基本一致，表明超疏水涂层有效抑制了 Q235 低碳钢片的腐蚀。喷涂超疏水涂层的两种钢片表面增重速率显著变慢，总增重仅为 5 g/m^2。未喷涂超疏水涂层的 Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片总增重分别降低了 88.9%和 81.5%。上述结果表明，超疏水涂层可以有效避免金属的腐蚀，并显著降低其表面的结垢速率，具有良好的阻垢、防腐性能。

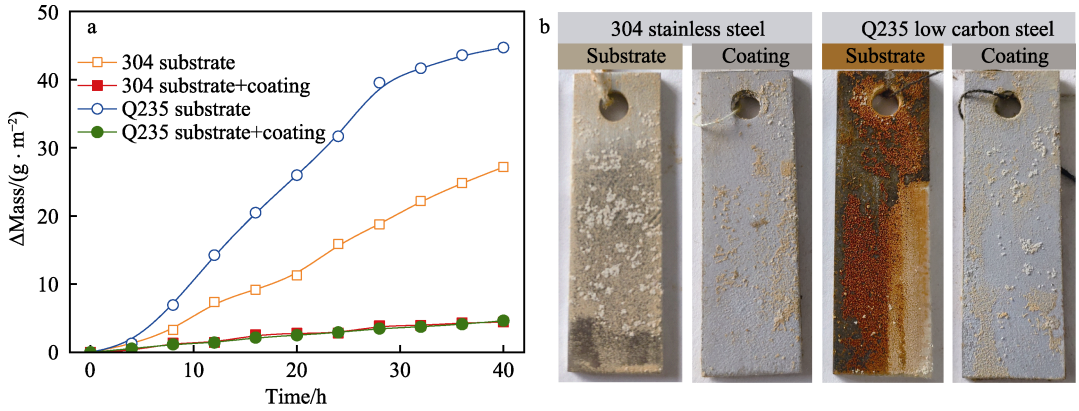


图 9　Q235 低碳钢片和 304 不锈钢片超疏水修饰前后的阻垢、防腐性能对比

Fig.9 Anti-scaling and anti-corrosion performance of Q235 low-carbon steel and 304 stainless steel before and after modified with super-hydrophobic coating

3　结论

对江西某抽水蓄能电站过流表面垢质组成进行了分析，结果表明，过流表面存在严重腐蚀和结垢现象。对此，采用 Q235 低碳钢片模拟抽水蓄能机组过流表面的腐蚀和结垢行为，考察了超疏水涂层对其阻垢和防腐性能的影响。通过一次喷涂在 Q235 低碳钢片上制备了超疏水表面，水滴接触角达到了 151.8°，显著高于涂覆前的 100.6°。钢片表面能由涂覆前的 31.6 mN/m 显著降低至 5.1 mN/m。该超疏水涂层有效避免了 Q235 低碳钢片的腐蚀，将钢片表面的结垢总增重从 45 g/m^2 降低至 5 g/m^2，减少了 88.9%。超疏水涂层在抽水蓄能电厂过流表面的阻垢、防腐性能提升方面展现出了良好的应用前景。

参考文献：

[1] 陆培平, 陈震, 陆胜, 等. 天荒坪电厂抽水蓄能机组腐蚀、结垢原因分析[J]. 华东电力, 2005, 33(10): 54-56.
LU Pei-ping, CHEN Zhen, LU Sheng, et al. Causes of corrosion and scaling of pumped-storage units in Tianhuangping Power Plant[J]. East China Electric Power, 2005, 33(10): 54-56.

[2] REHMAN S, AL-HADHRAMI L M, ALAM M M. Pumped hydro energy storage system: A technological review[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2015, 44: 586-598.

[3] 刘云云, 付传起, 曾伟. Ni-P-PTFE 复合镀层的工艺与阻垢性能研究[J]. 材料科学研究, 2015, 4(2): 41-46.
LIU Yun-yun, FU Chuan-qi, ZENG Wei. Research on technology and anti-boiling property of Ni-P-PTFE composite coating[J]. Research of materials science, 2015, 4(2): 41-46.

[4] 石新颖, 田学雷. 金属表面有机疏水涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 76-79.
SHI Xin-ying, TIAN Xue-lei. Research progress in organophobic coatings on metallic substrates[J]. Materials review, 2010, 24(1): 76-79.

[5] 陈晓彤, 王鹏, 张盾. 仿生超疏水表面在海洋腐蚀防护中的应用[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 1-7.
CHEN Xiao-tong, WANG Peng, ZHANG Dun. Applications of bioinspired super-hydrophobic surfaces on marine corrosion and protection[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 1-7.

[6] BALORDI M, CAMMI A, MAGISTRIS G S D, et al. Role of micrometric roughness on anti-ice properties and durability of hierarchical super-hydrophobic aluminum surfaces[J]. Surface and coatings technology, 2019, 374: 549-556.

[7] 王亮亮, 赵波, 殷森. 金属表面疏水性研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 153-161.
WANG Liang-liang, ZHAO Bo, YIN Sen. Hydrophobicity of metal surface[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 153-161.

[8] KHALILI E, SARAFBIDABAD M. Combination of laser patterning and nano PTFE sputtering for the creation a super-hydrophobic surface on 304 stainless steel in medical applications[J]. Surfaces and interfaces, 2017, 8: 219-224.

[9] KIM J, SIM S O, PARK H W. Fabrication of durable hydrophobic micropatterns on stainless steel using a hybrid irradiation process[J]. Surface and coatings technology, 2016, 302: 535-542.

[10] LIN Cheng-wei, CHUNG Chi-jen, CHOU Chia-man, et al. Morphological effect governed by sandblasting and anodic surface reforming on the super-hydrophobicity of AISI 304 stainless steel[J]. Thin solid films, 2016, 620: 88-93.

（下转第 267 页）

拟大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(4): 319-330.
GUO Qie-ming, ZHANG Yan-wen, QIN Jun-shan, et al. Corrosion behavior of Q345q bridge steel in three simulated atmospheres[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(4): 319-330.

[10] 陈莉荣, 阚伟海, 姜庆宏, 等. 软化水中除氧剂与 pH 值对碳钢腐蚀率影响研究[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 108-113.
CHEN Li-rong, KAN Wei-hai, JIANG Qing-hong, et al. Study on effects of pH value and oxygen scavenger on corrosion rate of carbon steel in softened water solution [J]. Surface technology, 2015, 44(7): 108-113.

[11] 张万灵, 刘建容, 黄先球, 等. 耐候钢锈层稳定化处理的研究[J]. 湖北理工学院学报, 2014, 30(3): 11-13.
ZHANG Wan-ling, LIU Jian-rong, HUANG Xian-qiu, et al. Research on rust layer stabilization treatment of weather resistance steel[J]. Journal of Hubei Polytechnic University, 2014, 30(3): 11-13.

[12] 郑莹莹, 邹妍, 王佳. 海洋环境中锈层下碳钢腐蚀行为的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 93-98.
ZHENG Ying-ying, ZHOU Yan, WANG Jia. Research progress on corrosion of carbon steels under rust layer in marine environment[J]. Corrosion science and protection technology, 2011, 23(1): 93-98.

[13] 窦为学, 国栋, 冯捷, 等. Cr 微合金化 U75V 重轨钢电化学腐蚀行为研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(11): 2601-2604.
DOU Wei-xue, GUO Dong, FENG Jie, et al. Electrochemical corrosion behavior of Cr microalloyed U75V heavy rail steels[J]. Casting technology, 2018, 39(11): 2601-2604.

[14] 岳丽杰, 王龙妹, 朴秀玉, 等. 10PCuRE 耐候钢耐蚀锈层的电化学特征[J]. 稀土, 2005(5): 59-63.
YUE Li-jie, WANG Long-mei, PU Xiu-yu, et al. Electrochemical characteristics of rust layer on 10PCuRE weathering steel[J]. Rare earth, 2005(5): 59-63.

[15] CHEN S Q, WANG P, ZHANG D. The influence of sulphate-reducing bacteria on heterogeneous electrochemical corrosion behavior of Q235 carbon steel in seawater [J]. Mater corros, 2016, 67(4): 340.

[16] SHEN D, LI G, GUO C, et al. Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation [J]. Appl surf sci, 2013, 287(24): 451.

[17] 马涛, 李慧蓉, 高建新, 等. 铜在碳钢中扩散及其对碳钢耐腐蚀性的影响[J]. 材料研究学报, 2019, 33(3): 225-231.
MA Tao, LI Hui-rong, GAO Jian-xin, et al. Diffusion behavior of Cu in carbon steel and its influence on corrosion resistance of carbon steel[J]. Chinese journal of materials research, 2019, 33(3): 225-231.

（上接第 256 页）

[11] QU Jun-e, YU Chao-qi, CUI Ri-jun, et al. Preparation of super-hydrophobic and corrosion resistant colored films on chemically etched 304 stainless steel substrate[J]. Surface and coatings technology, 2018, 354: 236-245.

[12] LIU Wei-nan, QIAO Xiao-jing, LIU Shuo, et al. Study of hydrophobic modification of copper-coated mica and its spectrum, molecular structure and properties[J]. Journal of molecular structure, 2019, 1186: 440-447.

[13] 徐志明, 姚响, 白文玉, 等. Ni-P-PTFE 镀层表面黏液形成菌的污垢特性[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 10-17.
XU Zhi-ming, YAO Xiang, BAI Wen-yu, et al. Microbial fouling characteristics of slime-forming bacteria on composite coating of Ni-P-PTFE[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 10-17.

[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] 乔卫, 朱定一, 温鸿英, 等. 金属表面超疏水性的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(10): 45-50.
QIAO Wei, ZHU Ding-yi, WEN Hong-ying, et al. Research progress in super-hydrophobic surfaces on metal materials[J]. Materials review, 2009, 23(10): 45-50.

[16] 韩祥祥, 于思荣, 李好, 等. X90 管线钢表面 CuO 超疏水涂层的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(9): 672-678.
HAN Xiang-xiang, YU Si-rong, LI Hao, et al. Preparation and properties of CuO superhydrophobic coating on X90 pipeline steel[J]. Chinese journal of materials research, 2017, 31(9): 672-678.

[17] LI Hao, YU Si-rong, HAN Xiang-xiang. Preparation of a biomimetic superhydrophobic ZnO coating on an X90 pipeline steel surface[J]. New journal of chemistry, 2015, 39(6): 4860-4868.

[18] GOOD R J. Contact angle, wetting, and adhesion: A critical review[J]. Journal of adhesion science and technology, 1992, 6(12): 1269-1302.

[19] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Industrial & engineering chemistry, 1936, 28(8): 988-994.

[20] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(5): 546-551.

[21] NEINHUIS C, BARTHLOTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. Annals of botany, 1997, 79(6): 667-677.

[22] HANG Ying-ting, LIU Gong-ping, HUANG Kang, et al. Mechanical properties and interfacial adhesion of composite membranes probed by in-situ nano-indentation/scratch technique[J]. Journal of membrane science, 2015, 494: 205-215.

[23] LIN Yu-qin, CAI Yuan-yuan, DRIOLI Enrico, et al. Enhancing mechanical and photocatalytic performances on TiO_2/Ti composite ultrafiltration membranes via Ag doping method[J]. Separation and purification technology, 2015, 145: 29-38.