

表面微结构对冰粘附强度的影响

丁云飞^{1,2}, 唐珊¹, 吴会军^{1,2}

(1. 广州大学 土木工程学院, 广州 510006;

2. 广州大学 广东省建筑节能与应用技术重点实验室, 广州 510006)

摘要: 目的 研究试片表面粗糙度及分形维数对冰粘附强度的影响。方法 通过对裸铝表面进行化学刻蚀及氟硅烷修饰, 制备不同表面试片, 测试试片表面的粗糙度和分形维数, 应用冰粘附强度实验装置测试不同试片表面的冰粘附强度。结果 粗糙度(x)与粘附强度(y)的关联式为: $y = 1.0966x + 51.816$ (亲水表面), $y = -0.67x + 74.98$ (疏水表面)。分形维数(z)与粘附强度(y)的关联式为: $y = -146.6z + 493.5$ (亲水表面), $y = 95.45z - 209.9$ (疏水表面)。结论 亲水表面试片冰粘附强度随粗糙度的增加而增加, 随分形维数的增加而减小, 疏水表面试片的变化趋势则相反。冰粘附强度与粗糙度及分形维数之间存在较强的线性关系。表面粗糙度相同的试片经氟硅烷修饰后, 冰粘附强度降低, 且表面粗糙度越大, 冰粘附强度下降越多。

关键词: 表面微结构; 粗糙度; 分形维数; 粘附强度

中图分类号: O647 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)04-0074-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.013

Study on Influence of Surface Microstructure on Ice Adhesion Strength

DING Yun-fei^{1,2}, TANG Shan¹, WU Hui-jun^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Building Energy Saving and Application Technology, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effects of test piece surface roughness and fractal dimension on the ice adhesion strength. **Methods** The different surface microstructure samples were prepared by the process of chemical etching and fluorine silane modifying on bare aluminum surface. Surface roughness and fractal dimension of the samples were obtained by measuring surface microstructure, and surface ice adhesion strength of the samples was measured using ice adhesion strength experimental device. **Results** The relationship between roughness and adhesion strength was $y = 1.0966x + 51.816$ (hydrophilic surface), and $y = -0.67x + 74.98$ (hydrophobic surface); the relationship between fractal dimension and adhesion strength was $y = -146.6z + 493.5$ (hydrophilic surface), $y = 95.45z - 209.9$ (hydrophobic surface). **Conclusion** The ice adhesion strength of hydrophilic surfaces increased with the increasing roughness, and decreased with the increasing fractal dimension, while the hydrophobic surfaces showed the opposite changing trends. There was strong linear relationship between the ice adhesion strength and roughness and fractal dimension. For

收稿日期: 2014-11-12; 修订日期: 2014-12-20

Received: 2014-11-12; Revised: 2014-12-20

基金项目: 广东省自然科学基金(S2012010009894); 广东省重大科技专项项目(2012A010800048)

Fund: Supported by Guangdong Natural Science Foundation (S2012010009894) and Guangdong Province Major Science and Technology Project (2012A010800048)

作者简介: 丁云飞(1967—), 男, 湖北人, 博士, 教授, 主要从事制冷空调技术研究。

Biography: DING Yun-fei (1967—), Male, from Hubei, Ph.D., Professor, Research focus: refrigeration and air conditioning technology.

samples with the same surface roughness, the ice adhesion strength decreased after fluorinated silane modification, and the greater the surface roughness, the more the ice adhesion strength decreased.

KEY WORDS: surface microstructure; roughness; fractal dimension, adhesion strength

冷表面结冰会严重降低制冷空调换热器的传热效率。在高空运行的航天航空设备和在低温高湿环境下工作的电力传输及网络通讯线路表面的结冰都会影响设备的正常运行,甚至会导致严重的事故和巨大的经济损失^[1-4]。冷表面结冰和除冰都与冰在材料表面的粘附强度相关,国内外学者对金属、橡胶、塑料、高分子材料等^[5-8]的表面冰粘附强度进行了大量研究。在表面粗糙度对冰粘附强度的影响方面,Pang 等认为对于不同表面粗糙度的涂层,冰粘附强度与接触角无关,仅与表面粗糙度有关^[9]。Zoua 等认为对接触角相近的表面,粗糙度与冰粘附强度显示出一定的相关性^[10]。Wang 等认为表面微观结构越粗糙,疏水性越大,表面能越低,冰粘附强度越小^[11]。Kulinich 等认为只有在粗糙度相似的表面上,接触角与冰粘附强度才存在相关性^[12]。材料表面微结构和表面能是影响冰粘附强度的内在因素,表面接触角是表面特性的外在综合表现,仅以表面粗糙度与表面接触角来分析表面微结构对粘附强度的影响有一定局限性。本文以表面粗糙度及分形维数来评价表面微结构,研究试片表面粗糙度及分形维数对冰粘附强度的影响规律,为冷表面的微结构优化提供参考。

1 实验

选用纯度大于 99.5% 的分析纯铝片作为基底材料,切割成尺寸为 50 mm×30 mm×1 mm 的试片,依次放入去离子水、丙酮、去离子水中超声振荡清洗(超声波频率设定为 100 Hz,每次振荡 10 min),除去灰尘、油污等表面物质。干燥后置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中进行化学刻蚀,通过调控刻蚀时间,获得不同表面微结构的试片。用去离子水超声清洗除去表面残留刻蚀生成物,干燥后获得亲水表面试片。将试片浸入 1.0% (质量分数) 的氟硅烷乙醇溶液修饰 24 h,用去离子水冲洗,超声振荡清洗 2 次,干燥后可获得疏水表面试片。

实验中共制备了 18 种试片,分别标记为 Q0,Q1,⋯,Q8 和 S0,S1,⋯,S8,其中 Q 表示亲水试片,S 表示疏水试片,Q0 为裸铝试片,S0 为经氟化处理后的裸铝试片。每种试片均制备 3 块,测试时取平均值。

用 CSPM5000 扫描探针显微镜的 AFM 接触模式

对所有试片表面进行扫描,测试试片表面形貌特征、平均粗糙度、颗粒高度分布等。为减小各试片表面不均匀带来的误差,在每块试片上取 12 个微区进行表面形貌扫描,得到每个微区的粗糙度,取平均值。

分形维数反映的是复杂形体占有空间的有效性,它可以定量地描述微纳米结构表面的不规则形貌^[13]。用后处理软件对扫描探针显微镜扫描的试片表面结构图像进行计算,获得各试片的分形维数。

采用 DSA100 光学接触角测量仪在室内环境下通过悬滴法测试试片的表面接触角,对每个试片进行 5 个不同位置的测量,取平均值。

将制备的试片放在-18 ℃ 的低温环境下结冰,制备的冰层厚度为 1 cm,面积为 15.0 cm²,使用冰粘附强度测试装置测试冰在试片上的粘附力。

冰粘附强度测试装置由电机、安装在电机输出轴上的旋转杆、圆盘及驱动电机的变频器等组成,如图 1 所示,装置置于-6 ℃ 的低温环境中。将已结冰的试片固定在旋转杆端部,启动电机逐渐加速旋转,用高速摄像机拍摄整个除冰过程,并记录冰从试片表面分离瞬间电机的旋转速度。假设冰的粘附力等于分离瞬间的离心力: $F = m\omega^2 r$ (m 是冰块质量,kg; r 是旋转杆的半径,m; ω 是电机转速,r/s)。相应地,冰粘附强度 $\tau = F/A$ (A 是冰与表面的接触面积,m²)。

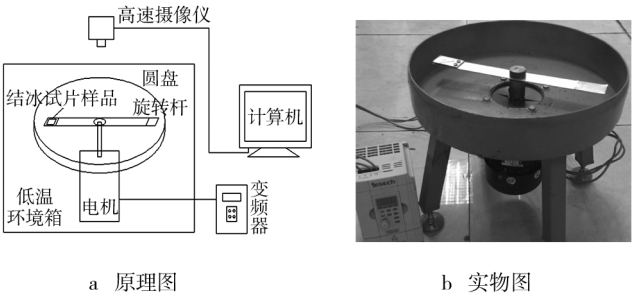


图 1 实验装置
Fig. 1 System diagram of experimental equipment

2 分析与讨论

2.1 表面特性分析

图 2 是 5 种典型试片(超亲水、亲水、裸铝、疏水和超疏水)的表面形貌及颗粒高度分布直方图。从图

中可看出,Q0 较为光滑平坦,表面粗糙度较小,仅为 15.5 nm;颗粒高度分布范围为 40 ~ 160 nm,平均高度为 95.7 nm。Q4 和 Q8 为经过化学刻蚀处理后得到的亲水试片和超亲水试片,表面由许多微小凸起物组成,这是因为铝片与刻蚀溶液发生化学反应使表面形成一些凹坑沟壑,使表面粗糙度明显增加,平均高度也大大增加。Q4 和 Q8 的表面粗糙度分别为 47.9, 82.2 nm,同时颗粒高度分布范围分别变为 80 ~ 320, 150 ~ 550 nm,相应的平均高度分别为 208,330 nm。刻蚀后再经氟硅烷修饰得到疏水及超疏水试片(S4 和 S8),表面微结构变成许多块状的凸起物,这是因为氟化后试片表面的一CF₃ 基团表面能极低,空间排

布极其紧密,导致刻蚀形成的小凹坑聚集变成块状的突起物。与只经刻蚀的试片相比,氟化后的试片表面粗糙度值及颗粒高度分布范围变化不大,平均高度略有增加。S4 和 S8 的平均粗糙度分别为 42.4,79.8 nm,颗粒高度分布范围分别为 100 ~ 500,150 ~ 700 nm,相应的平均高度分别为 272,411 nm。可见,化学刻蚀对表面粗糙度改变很大,而氟化对表面粗糙度的改变较小。

各试片表面微观结构参数见表 1。

表 1 试片的微观结构参数
Tab.1 Microstructure parameters of samples

试片 编号	接触 角/(°)	粗糙 度/nm	分形 维数	试片 编号	接触 角/(°)	粗糙 度/nm	分形 维数
Q0	74.6	19.5	2.83	S0	109.5	27.5	2.79
Q1	55.4	32.8	2.71	S1	116.3	31.1	2.72
Q2	47.8	36.8	2.74	S2	124.9	35.1	2.73
Q3	43.2	44.0	2.77	S3	130.1	38.7	2.77
Q4	36.4	47.9	2.65	S4	136.3	42.4	2.67
Q5	26.9	54.2	2.59	S5	140.4	46.5	2.64
Q6	19.1	65.1	2.52	S6	148.0	57.1	2.60
Q7	13.6	75.6	2.40	S7	152.3	73.3	2.51
Q8	9.9	82.2	2.44	S8	154.9	79.8	2.41

2.2 粗糙度对冰粘附强度的影响

图 3 是试片表面冰粘附强度与粗糙度的关系,可以看出,亲水性试片的表面冰粘附强度均高于疏水性试片,两类试片的表面冰粘附强度与粗糙度关系的变化趋势相反。对于亲水性表面,冰粘附强度随粗糙度的增加而增加,其中粗糙度最大的 Q8 试片(82.2 nm)粘附强度也最大(145.7 kPa),是裸铝试片(75.2 kPa)的 1.94 倍。对于疏水表面,冰粘附强度随着粗糙度的增加而减小,其中粗糙度最大的 S8 试片(79.8 nm)粘附强度最小(22.8 kPa),是粗糙度最小的 S0 试片的 0.4 倍,裸铝试片的 0.3 倍。

以粗糙度为自变量 x ,粘附强度为因变量 y ,拟合两者的关系式,得到式(1)和式(2),其中 R^2 为拟合优度,两式的 R^2 均接近 1,表明粗糙度与粘附强度之间有着较好的线性相关性。

亲水表面: $y=1.0966x+51.816, R^2=0.9925$ (1)

疏水表面: $y=-0.67x+74.98, R^2=0.993$ (2)

从实验结果可以看出,表面粗糙度对亲/疏水表面冰粘附强度的影响不同。对于亲水性表面,粗糙度越大,表面凸起越尖锐,内部小孔洞越多,表面微结构

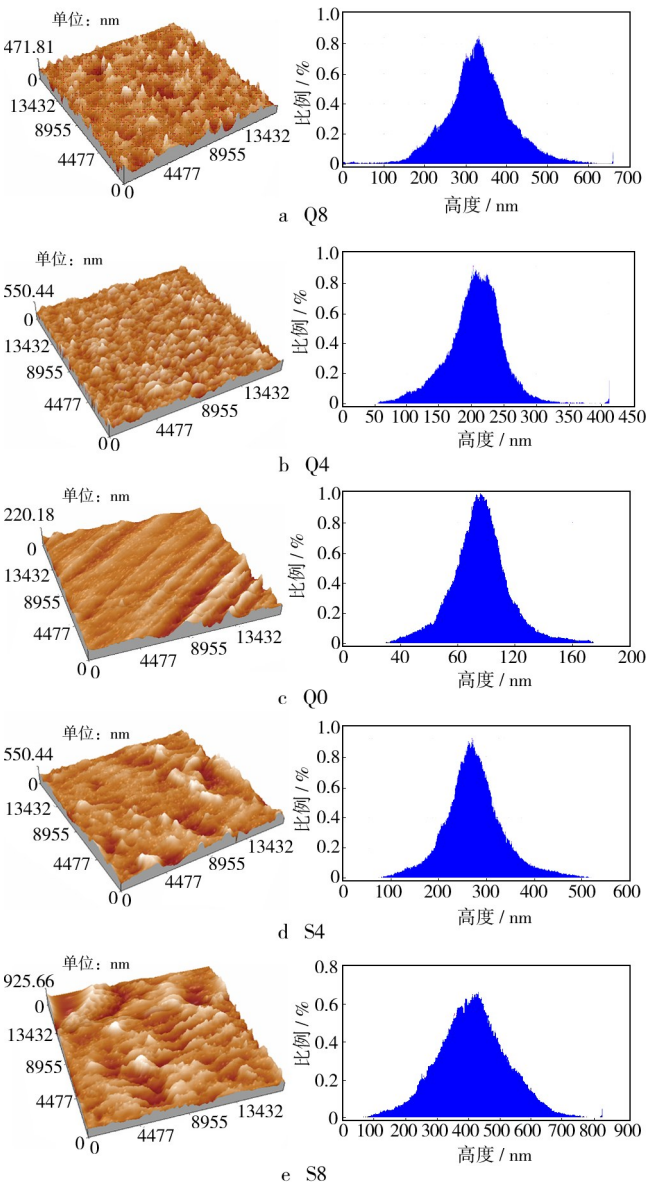


图 2 典型试片表面形貌及颗粒高度分布直方图

Fig.2 Surface topography and particle height distribution histogram of typical samples

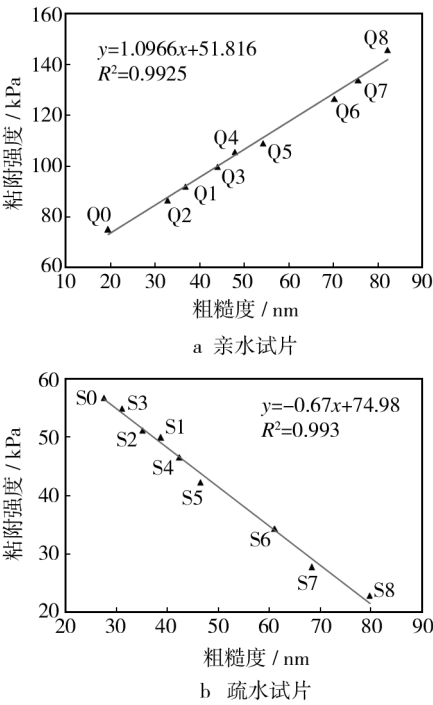


图3 冰粘附强度与表面粗糙度的关系
Fig. 3 Ice adhesion strength vs. surface roughness

将产生毛细作用而使液体渗入并堆积其中,使冰与固体表面的接触面积增大;此外,表面粗糙度增加还会使亲水表面更容易润湿,停留在表面上的水越多,冰和铝表面越容易结合,从而增加冰粘附强度^[12]。相反,对于疏水性表面,由于浸润会导致表面自由能增加,所以当表面被粗糙化一定程度后,液体并不倾向于填满表面上的凹槽,而只与微结构最外层固体接触,在凹槽下部则形成空气垫层。粗糙度越大,表面块状的凸起物越多,表面形貌越复杂,空气垫层越大,这就使得冰与固体表面的接触面积变小;此外,提高表面粗糙度会使疏水试片更加不易润湿,停留在表面上的水较少,冻结形成的冰也较少,冰和铝表面之间不易结合,从而降低粘附强度。

对表面刻蚀再经氟化处理后的试片,虽然表面粗糙度改变不大,但表面冰粘附强度大大减小,这主要是分子间作用力在起作用。根据冰粘附机理^[14],粘附界面上的作用力主要有分子间作用力、机械作用力和化学键力,其中分子间作用力是粘附作用力最重要的组成部分。由于氟分子之间的相互作用力很小,氟元素极易外迁,在氟化处理后的表面上富集,导致粘附界面上分子间作用力较小,粘附力也较小,降低了表面冰粘附强度。此外,亲水表面经氟化处理后变成疏水表面,粗糙度越大,表面凹槽底部空气垫层越大,这也

使得冰与固体表面的接触面积变小,表面冰粘附强度降低。

2.3 分形维数对冰粘附强度的影响

图4是表面冰粘附强度与分形维数的关系,从图中可以看到,冰粘附强度与分形维数有一定的关系。总体上,亲水表面冰粘附强度随着分形维数的增加而减小,疏水表面冰粘附强度随着分形维数的增加而增加。亲水表面中分形维数最小和最大的分别是Q7试片(2.40)和裸铝试片(2.83),对应的冰粘附强度分别为133.8,75.2 kPa;疏水表面中分形维数最大和最小的分别是S0试片(2.79)和S8试片(2.41),对应的冰粘附强度分别为56.7,22.8 kPa。以分形维数为自变量 z ,粘附强度为因变量 y ,经线性拟合可得关系式(3)和(4),其拟合优度 R^2 分别为0.907和0.974,说明分形维数与粘附强度之间有着较好的线性关系。

亲水表面: $y = -146.6z + 493.5, R^2 = 0.907$ (3)

疏水表面: $y = 95.45z - 209.9, R^2 = 0.974$ (4)

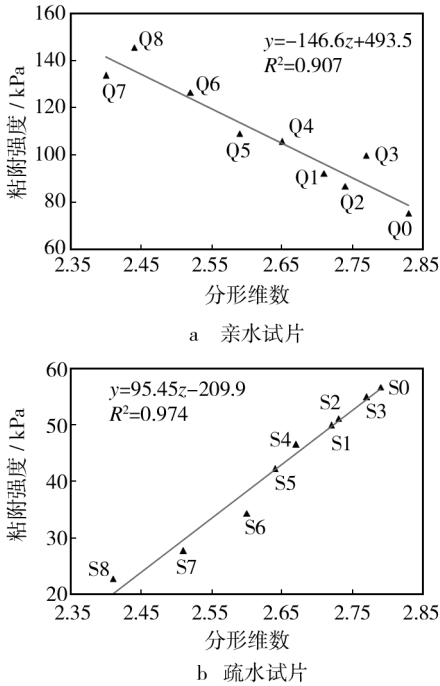


图4 冰粘附强度与分形维数的关系
Fig. 4 Ice adhesion shear strength vs. fractal dimension

分形维数的整数部分代表着分形形体的拓扑维数^[15],小数部分代表着分形形体的空间充满能力及复杂程度。本文制备的试片分形维数整数部分均为2,即这些试片在拓扑空间均为二维。对于亲水表面,分形维数的小数部分越大,表面空间结构越简单,试片表面的比表面积越小,覆盖在试片表面的过冷水越

少,形成的冰核数量就减少,冻结形成冰晶的概率越小,粘附在试片表面的冰越少,冰粘附强度自然越小。至于疏水表面,分形维数的小数部分越大,表面形态凹凸起伏越多,表面越不规则,表面上具有活性的棱、边、角等缺陷越多,活性点产生的几率和暴露的机会也增多,而初始冰核是优先在活性点上形成的,因而在分形维数较大的表面,冰核形成的数量增多,表面容易结冰,冰粘附强度也越大。

3 结论

通过对裸铝表面进行化学刻蚀及氟硅烷修饰制备了不同表面试片,对试片表面微结构进行测试获得了粗糙度和分形维数,应用冰粘附强度实验装置测试了不同试片表面的冰粘附强度。结果显示,对所制备的表面,在设定的结冰条件下,对亲水表面和疏水表面,其粗糙度(x)与粘附强度(y)分别存在如下关联: $y = 1.0966x + 51.816$, $y = -0.67x + 74.98$;其分形维数(z)与粘附强度(y)分别存在如下关联: $y = -146.6z + 493.5$, $y = 95.45z - 209.9$ 。对于亲水表面试片,冰粘附强度随粗糙度的增加而增加,随分形维数的增加而减小,而疏水表面试片的变化趋势则相反。冰粘附强度与粗糙度及分形维数之间存在较强的线性关系。对表面粗糙度相同的试片,经氟硅烷修饰后,其冰粘附强度降低,且粗糙度越大的表面,其冰粘附强度下降越多。

参考文献

- [1] KULINICH S A, FARZANEH M. On Ice-releasing Properties of Rough Hydrophobic Coatings[J]. Cold Regions Science and Technology, 2011, 65(1): 60—64.
- [2] MATSUMOTO K, KOBAYASHI T. Fundamental Study on Adhesion of Ice to Cooling Solid Surface[J]. International Journal of Refrigeration, 2007, 30(5): 851—860.
- [3] FARHADI S, FARZANEH M, KULINICH S A. Anti-icing Performance of Superhydrophobic Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6264—6269.
- [4] MENINI R, FARZANEH M. Advanced Icephobic Coatings[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2011, 25

(9): 971—992.

- [5] BASCOM W D, COTTINGTON R L, SINGLETERRY C R. Ice Adhesion to Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces[J]. The Journal of Adhesion, 1969, 1(4): 246—263.
- [6] ANDERSSON L O, GOLANDER C G, PERSSON S. Ice Adhesion to Rubber Materials[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1994, 8(2): 117—132.
- [7] DOTAN A, DODIUK H, LAFORTE C, et al. The Relationship between Water Wetting and Ice Adhesion[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009, 23(15): 1907—1915.
- [8] GOOD R J. Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1992, 6(12): 1269—1302.
- [9] PANG H, ZHOU S, GU G, et al. Long-term Hydrophobicity and Ice Adhesion Strength of Latex Paints Containing Silicone Oil Microcapsules[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27(1): 46—57.
- [10] ZOU M, BECKFORD S, WEI R, et al. Effects of Surface Roughness and Energy on Ice Adhesion Strength[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3786—3792.
- [11] WANG F, LYU F, LIU Y, et al. Ice Adhesion on Different Microstructure Superhydrophobic Aluminum Surfaces[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27(1): 58—67.
- [12] KULINICH S A, FARZANEH M. Ice Adhesion on Superhydrophobic Surfaces[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(18): 8153—8157.
- [13] 杨文兵. 表面特性对冷表面结霜过程影响的研究[D]. 广州: 广州大学, 2010.
YANG Wen-bing. Study on the Effects of Surface Characteristics on the Frost Formation on the Cold Surface[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2010.
- [14] 金敬福. 材料冻粘特性及矿车冻粘规律试验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2004.
JIN Jing-fu. Experimental Study on Characteristic of Material Freezing-adhesive and Disciplinarian of the Mine Car Freezing-adhesive[D]. Changchun: Jilin University, 2004.
- [15] 丁云飞, 殷帅, 廖云丹, 等. 纳微结构疏水表面结霜过程及抑霜特性[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3213—3219.
DING Yun-fei, YIN Shuai, LIAO Yun-dan, et al. Frosting Mechanism and Suppression on Nano/Micro-structured Hydrophobic Surface[J]. CIESC Journal, 2012, 63(10): 3213—3219.