

两种硅烷偶联剂修饰的铝合金表面 超疏水性能研究

李文艳^{1,2}, 杨含铭³, 夏祖西^{1,2}, 彭华乔^{1,2}, 石涛^{1,2*}

(1.中国民航局第二研究所, 成都 610041; 2.民航航油航化产品适航与绿色发展重点实验室, 成都 610041; 3.西南交通大学 地球科学与环境工程学院, 成都 611756)

摘要: **目的** 探究硅烷偶联剂对铝合金超疏水表面性能的影响。**方法** 通过化学刻蚀并结合硅烷偶联剂修饰, 在 AMS 4037 铝合金上制备超疏水表面。首先, 通过 HCl/H₂O₂ 混合液对铝合金进行刻蚀, 在其表面构造具有多级蜂巢状的微/纳复合结构, 再分别采用硅烷偶联剂和含氟硅烷进行疏水改性。详细研究 2 种改性剂的浓度对刻蚀铝合金表面润湿性的影响。采用接触角测量仪对材料表面润湿性和表面自由能进行测试, 通过扫描电镜、能谱仪、激光共聚焦显微镜对表面微观结构和化学成分进行表征。同时, 对 2 种硅烷偶联剂修饰的铝合金超疏水表面进行液滴冻结时间、防覆冰及自清洁行为测试。**结果** 铝合金表面的疏水性并不总是与改性剂的浓度呈正相关。当改性剂的质量分数为 0.5% 时, 经硅烷偶联剂修饰后其刻蚀表面的接触角为 156.3°, 但滚动角大于 30°, 而经含氟硅烷修饰后其表面的接触角可达 164.4°, 滚动角为 6°。液滴在硅烷偶联剂和含氟硅烷修饰后的超疏水表面的冻结时间分别为 37、45 s。**结论** 相较于硅烷偶联剂修饰的刻蚀表面, 含氟硅烷改性后其表面能更低, 疏水效果更好。相较于未处理的铝合金表面, 经硅烷偶联剂修饰后铝合金超疏水表面可显著抑制液滴的冻结过程, 具有更长的冻结时间和延迟覆冰的能力, 并且含氟硅烷修饰后表面的防冰性能更佳。自清洁实验也证明经含氟硅烷修饰后的表面具有更好的自清洁性能, 其表面的微小灰尘颗粒更易被带走。

关键词: 铝合金; 超疏水; 冻结时间; 结霜; 自清洁

中图分类号: O69 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)09-0340-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.030

Superhydrophobic Properties of Aluminum Alloy Surfaces Modified by Two Silane Coupling Agents

LI Wen-yan^{1,2}, YANG Han-ming³, XIA Zu-xi^{1,2}, PENG Hua-qiao^{1,2}, SHI Tao^{1,2*}

(1. The Second Research Institute of Civil Aviation Administration of China, Chengdu 610041, China; 2. Key Laboratory of Aviation Fuel & Chemical Airworthiness and Green Development, Civil Aviation Administration of China, Chengdu 610041, China; 3. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

ABSTRACT: In order to investigate the effects of the silane coupling agent on properties of superhydrophobic aluminum alloy surfaces, superhydrophobic surfaces were prepared on AMS 4037 aluminum alloy by chemical etching combining with

收稿日期: 2022-09-11; 修订日期: 2023-02-24

Received: 2022-09-11; Revised: 2023-02-24

基金项目: 国家自然科学基金 (U1833202)

Fund: National Natural Science Foundation of China (U1833202)

引文格式: 李文艳, 杨含铭, 夏祖西, 等. 两种硅烷偶联剂修饰的铝合金表面超疏水性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 340-350.

LI Wen-yan, YANG Han-ming, XIA Zu-xi, et al. Superhydrophobic Properties of Aluminum Alloy Surfaces Modified by Two Silane Coupling Agents [J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 340-350.

modification of two kinds of silane coupling agents. Via an etching process with hydrochloric acid and hydrogen peroxide mixed solution, hierarchical honeycomb micro/nano structures were formed on AMS 4037 aluminum alloy surfaces. Then, the etched surface was treated with different concentrations of silane and fluorosilane, respectively. The effect of silane coupling concentration on wettability was also investigated systematically. The wettability and surface free energy of as-prepared samples were characterized and calculated by a contact angle meter. The microscopic appearance and chemical composition were analyzed by SEM, LSCM and energy spectrum. Meanwhile, the freezing process of water droplets on the surface with various wettability was observed with a high speed camera and the freezing time was calculated based on the video images. Anti-icing and self-cleaning behaviors of the surfaces treated with two modifiers were tested respectively. The results showed that the hydrophobicity of as-prepared samples was not always positively related to the concentration of the silane coupling. When the modifier was 0.5wt.%, the contact angle of the etched surface treated with silane coupling agent was 156.3° , but the sliding angle was more than 30° , while the fluorosilane-modified surface reached a maximum contact angle of 164.4° and a rolling angle of 6° , which was definitely a superhydrophobic surface. When the concentration of modifiers continued to increase, the hydrophobicity of both surfaces became worse, which may be due to the effect of the way in which the surface modifier molecules were packed. The freezing time of water droplets with a volume of $5\ \mu\text{L}$ on the superhydrophobic surface modified by silane coupling agent and the fluorosilane was divided into 37 s and 45 s, respectively. And the lower freezing front speed on the surface with better hydrophobicity was observed. The anti-icing for the superhydrophobic surface attributed to the quite small contact area and the high thermal resistance between the liquid-solid interfaces. The anti-icing test illustrated that compared with the original aluminum alloy surface, the superhydrophobic surfaces had longer freezing time and could delay icing, and the surface modified by fluorosilane had better anti-icing performance. It was found that the size of areas frozen was negatively correlated with hydrophobicity of surface. Under the same conditions, the better the hydrophobicity, the less ice is covered on the surface of the aluminum alloy. The frozen area of the etched surface modified with silane coupling agent is smaller than that of the untreated surface. The frozen area of the etched surface modified by the fluorosilane coupling agent is smaller than that of the surface modified by the silane coupling agent. This fact can be explained by the reduction of solid-droplet interface and increase of thermal resistance resulting from trapped gas. The self-cleaning experiments also prove that the surface modified by fluorosilane has better self-cleaning performance than the silane-modified surface, and the small dust particles on the surface are easier to remove.

KEY WORDS: aluminum alloy; superhydrophobic; freezing time; frosting; self-cleaning

超疏水材料通常指与水的接触角大于 150° 、滚动角小于 10° 的材料。比如“荷叶效应”就是疏水材料在自然界的显著表现^[1]。自 20 世纪 90 年代德国科学家 Barthlott 首次提出“荷叶效应”以来,关于仿荷叶表面自清洁现象的研究一直受到了世界范围内的极大关注,近年来,超疏水表面已成为仿生纳米材料领域的研究热点之一。这种特殊浸润性表面具有优良的自清洁性、抗黏性、防覆冰性、防腐蚀性等,在学术研究及工业生产中均有广泛应用^[2-5]。

经过不断发展,超疏水表面的应用范围越来越广,如基于新型超疏水材料的超级浮力材料,可使舰船获得超疏水性,从而形成“空气垫”,可减小运行阻力,提升速度,节省能源。碳钢、铝、铁等金属经超疏水膜修饰后,其防腐性能得到改善,可降低管道液体、气体的运输阻力,进而减少能耗、提高输送效率。将高透光的超疏水涂层用于太阳能面板,可解决灰尘污染、效率低等问题。喷涂超疏水涂层的车窗玻璃可长时间保持明亮、干净,并能消除大雨带来的视线模糊问题。此外,超疏水表面的流体流动状态也得

到了较广泛的研究,如湍流、层流减阻机理和特性仿真,液滴蒸发内部流体流动规律等。基材的润湿性对于三相界面电催化反应也有较大影响,超亲水基质在水下对气泡的吸附力很弱,超疏水基质在水下会以气囊的形式持续捕获气体,并形成气-固-液三相界面,这对于从反应动力学角度提升常见的光、电还原反应性能具有重要意义^[6-9]。

铝合金具有强度高、质量轻、可塑性强、抗腐蚀、组装方便等特点,在航空航天领域有着广泛应用,是必不可少的重要结构材料。为了避免铝合金表面被酸碱侵蚀,延长其使用寿命,拓展其应用领域,常在铝合金表面构筑一层低表面能的超疏水涂层。正辛基三乙氧基硅烷是一种有机硅烷化合物,可通过官能团反应消除材料表面的羟基,并在表面形成憎水层,能有效隔绝外界物质,延长材料的使用寿命,因此可用作建筑防水剂、保护剂。十三氟代正辛基硅烷具有可水解基团的氟代烷基硅烷,是一种多工业用途化合物,常用于表面处理剂的化合物,它可提供耐久的疏水性。

目前,在铝合金表面制备超疏水涂层方法主要有刻蚀法^[10-12]、溶胶-凝胶法^[13-14]、气相沉积法^[15-16]、相分离法^[17]、层层自组装^[18-19]、激光处理^[20]、电化学处理^[21]等。在实际应用中,这些方法存在制备工艺复杂、反应条件苛刻等缺陷,不能用于大面积加工。化学刻蚀法利用强酸/碱溶液的腐蚀性在金属表面上构建微纳米复合结构,以制备超疏水表面,该方法具有操作简单、反应速度快等优点。赵坤等^[22]将铝合金置于 HCl/HF/H₂O₂ 的混合溶液中刻蚀 10 s,后经棕榈酸修饰,制备得到了仿生超疏水表面,该方法制备工艺简单、成本低廉。Li 等^[23]首先通过盐酸刻蚀及高锰酸钾钝化,在 5052 铝合金表面构筑了多层微纳结构,再采用三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷改性后,其表面接触角可达到(153°±0.7°)。Saleema 等^[10]采用一步法将铝合金浸入氢氧化钠和氟硅烷的混合水溶液后,获得了接触角为 166°的超疏水表面。硅烷偶联剂对制备铝合金超疏水表面十分重要,但研究有关硅烷偶联剂种类对刻蚀铝合金疏水改性效果的影响还较少。

这里先通过化学刻蚀在铝合金表面构造微/纳粗糙结构,再分别采用正辛基三乙氧基硅烷(n-Si)和十三氟代正辛基硅烷(n-FSi)对刻蚀后的铝合金粗糙表面进行疏水改性,然后研究这 2 种铝合金表面在结构、成分、疏水性能、防冰性能及自清洁性能等方面的差异。

1 实验

1.1 原材料

主要材料:AMS 4037 铝合金(20 mm×20 mm×2 mm);砂纸,1200 目;正辛基三乙氧基硅烷(C₁₄H₃₂O₃Si,纯度≥97%)、十三氟代正辛基硅烷(C₁₄H₁₉F₁₃O₃Si,纯度≥97%),均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧化氢(A.R.级,纯度≥30%)、盐酸(A.R.级,纯度≥37%)、丙酮(A.R.级,纯度≥99.5%)、石油醚(A.R.级,60~90℃)、无水乙醇(A.R.级,纯度≥99.7%),均购于成都市科隆化学品有限公司;去离子水,自制。

1.2 超疏水表面涂层的制备

用丙酮清洗 AMS 4037 铝合金表面,然后用 1200 目砂纸打磨,以除去试件表面的氧化层,依次用去离子水、丙酮、无水乙醇超声清洗,各清洗 5 min,晾干备用。在室温下,将清洗后的试件浸入含 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L H₂O₂ 的混合溶液中刻蚀 15 min。刻蚀时间会影响表面粗糙结构,进而影响样品表面的疏水性能,刻蚀时间过长或过短都不利于提高疏水性。基于之前的研究,刻蚀时间为 15 min 比较合理^[24]。将刻蚀后的铝合金用去离子水超声清洗,并在 50℃

水浴中加热 1 h,经真空干燥后备用。

为了研究正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷对表面润湿性的影响,将其加入石油醚中,分别配制成质量分数为 0.01%、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0% 的石油醚溶液,经充分溶解后,将刻蚀后的铝合金试件放入,使液面浸没试件,加热至 60℃并浸泡 3 h 后取出,在 120℃烘箱中干燥 3 h,晾干备用。

1.3 表征与性能测试

样品表面的润湿性采用接触角测量仪(DSA 30, Kruss, Germany)进行表征。分别用 3 μL 和 10 μL 蒸馏水测试样品表面的接触角(CA)和滚动角(SA),每个样品随机选取 3 个不同位置进行测试,取其算数平均值作为最终数据。样品的表面形貌通过扫描电子显微镜(SU8220, Hitachi, Japan)进行观察。样品的表面粗糙度采用激光共聚焦显微镜(5100, Olympus, Japan)进行测定。样品表面的温度采用红外线热成像仪(313-L49, 飞础科, 中国)进行测试。液滴在样品表面的冻结过程通过高速摄像机(5F01M, 富煌, 中国)记录,拍摄帧数为 5 000。

2 结果与讨论

2.1 超疏水表面润湿性的影响

材料表面的化学组成对构建超疏水表面至关重要。为了研究硅烷偶联剂种类和浓度对铝合金试件表面疏水性能的影响规律,制备并测试了经不同浓度的正辛基三乙氧基硅烷(n-Si)和十三氟代正辛基硅烷(n-FSi)修饰的铝合金试件。由图 1 可知,经十三氟代正辛基硅烷处理的刻蚀铝板的 CA 均高于同浓度正辛基硅烷处理的刻蚀铝板的 CA,并随着浓度的升高,CA 逐渐增大。当质量分数为 0.5% 时达到峰值,经十三氟代正辛基硅烷处理的刻蚀铝板 CA 值达到 164.4°,经正辛基三乙氧基硅烷处理的刻蚀铝板的 CA 值达到 156.3°。这是因为经不同浓度的正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷改性后,试样具有不同的表面能,这影响了液滴与铝合金的实际接触状态,从而影响了试样的静态接触角。这 2 种硅烷偶联剂在具有微纳粗糙结构的刻蚀铝合金表面构筑了一层低表面能分子层(图 2),使得表面润湿性能发生变化。偶联剂的浓度对铝合金表面润湿性的影响规律可能与偶联剂分子在粗糙表面的排列方式有关^[25]。当改性剂浓度较低时,低表面能物质分子链在铝合金表面倾向于平铺状态,随着改性剂浓度的增大,低表面能分子链因内聚力的作用,会垂直吸附在铝合金表面,形成垂直于表面的单分子层,而垂直于表面的分子层相较于平铺的分子层拥有更低的表面能。当改性剂浓度继续增大时,偶联剂分子与水分子的相互作用也增

大,使得水滴接触角变小。此外,经十三氟代正辛基硅烷处理的刻蚀铝合金板的疏水性优于经正辛基硅烷处理的刻蚀铝合金板。这是由于十三氟代正辛基硅烷中含有氟原子,氟原子特别小,对核外电子的吸引力很强,在反应中容易获得 1 个电子而形成最外层 8 个电子的稳固布局,很难与其他基团发生范德华力作用,具有很低的表面能。

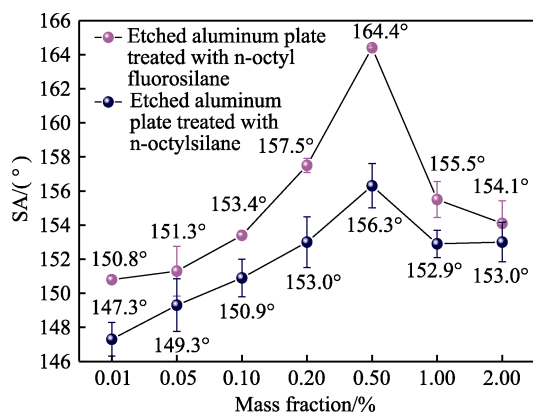


图 1 正辛基硅烷和十三氟代正辛基硅烷浓度对表面接触角的影响

Fig.1 Effects of n-octyl silane and n-octyl fluorosilane concentrations on surface contact angles

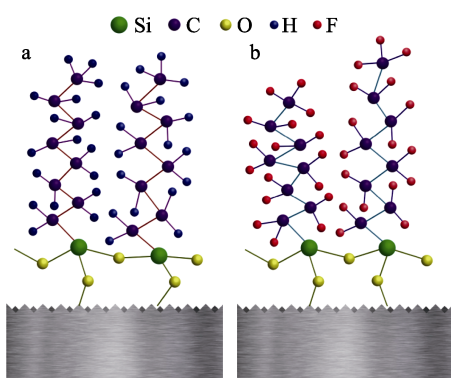


图 2 刻蚀铝合金表面上正辛基硅烷 (a) 和十三氟代正辛基硅烷 (b) 分子结构示意图

Fig.2 Schematic diagram for structure of n-octyl silane (a) and n-octyl fluorosilane (b) molecules on etched aluminium alloy surfaces

在改性剂浓度相同的情况下,样品 n-SiF 的滚动角均优于样品 n-Si,并且样品 n-SiF 随着改性剂浓度的升高,其滚动角逐渐减小,如图 3 所示。需要说明的是,样品 n-Si 的滚动角均大于 30°,因此未在图中表示。当改性剂的质量分数为 0.5% 时,样品表面的滚动角为 6.0°。值得注意的是,当 2 种改性剂的质量分数增至 1.0% 和 2.0% 时,接触角均呈减小趋势,而滚动角均呈增大趋势。即,正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷这 2 种修饰剂的浓度太低或太高都不利于疏水改性效果,因此后续研究选用 0.5% 这一比较合适的改性剂质量分数。

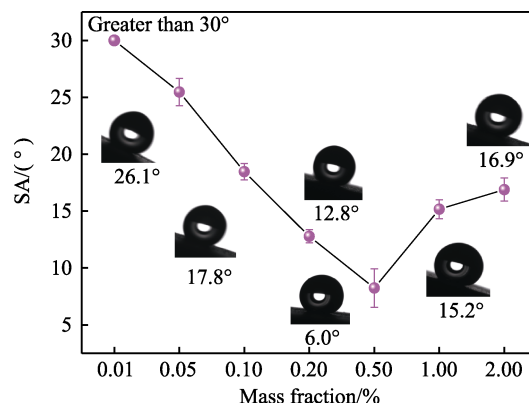


图 3 十三氟代正辛基硅烷浓度对表面滚动角的影响
Fig.3 Effect of n-octyl fluorosilane concentration on surface rolling angle

为了进一步研究经正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷处理后刻蚀铝板的润湿性差异,分别测试了水和二碘甲烷在样品表面的静态接触角,并通过 Owens 二液法^[26]计算不同铝合金板的表面自由能,见式 (1) — (3)。

$$1 + \cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D}}{\gamma_L} + \frac{2\sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P}}{\gamma_L} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (2)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \quad (3)$$

式中: θ 为接触角; γ_s^D 和 γ_s^P 分别为固体非极性和极性部分的表面能; γ_L^D 和 γ_L^P 分别为液体非极性和极性部分的表面张力; γ_L 和 γ_s 分别为液体的表面张力和固体的表面自由能。

如图 4 所示,相较于未处理铝合金,经 2 种硅烷偶联剂处理后铝合金试样的表面能出现大幅降低。经正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷修饰后,刻蚀铝合金的表面能都随着修饰剂浓度的

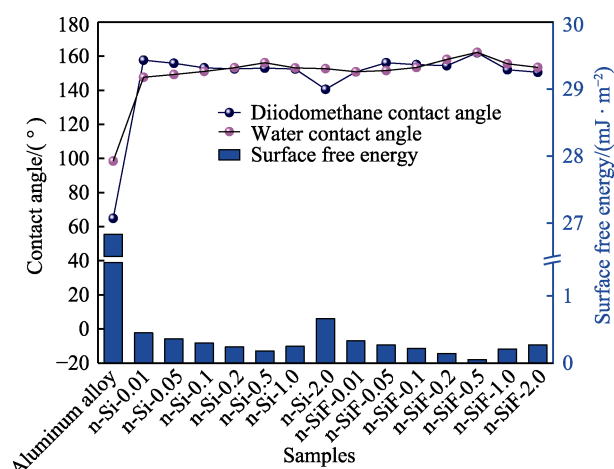


图 4 不同铝合金表面的水接触角、二碘甲烷接触角和表面能

Fig.4 Water contact angles, diiodomethane contact angles and surface free energy of different aluminum alloy surfaces

增大呈先减少后增大的趋势,在质量分数为 0.5%时达到最小值。在修饰剂的浓度相同时,由于氟原子的存在,经十三氟代正辛基硅烷处理后刻蚀铝板的表面能更小。

2.2 超疏水表面形貌及元素分析

从图 5 可知,未处理的铝合金表面相对平坦,可观察到一些在加工过程中产生的划痕缺陷,经化学刻蚀处理后其表面存在大量 10~20 μm 的凹坑结构,表面粗糙度明显增加。经 2 种偶联剂处理的刻蚀铝合金表面的粗糙结构类似,主要由微米级的突起和孔洞构成,并且在突起边缘还存在不规则的纳米级锯齿结构。此外, n-Si-0.5 和 n-SiF-0.5 的微观形貌无明显差异,表明铝合金表面的微观形貌主要受到化学刻蚀工艺的影响,而偶联剂疏水改性过程对其影响不大。正是在这种微纳复合的粗糙结构及低表面能物质的共

同作用下,刻蚀铝合金表面呈现出超疏水性质。

通过 EDS 图进一步对未处理的铝合金,以及经正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷处理后的铝合金表面元素进行表征,如图 6 所示。

从图 6a 可以看出,铝合金的表面成分主要由 C、O、Al 组成。由图 6b、c 可知,经硅烷偶联剂处理后,刻蚀铝板的 EDS 谱中 O 元素较高,说明经化学腐蚀后铝板表面形成了氧化层。同时,铝热反应形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 氧含量增加。氧化层与 HCl 发生反应,进一步转化为 AlCl_3 。此外,Al 是一种活性金属,容易与 HCl 反应生成 AlCl_3 , 这些反应如式(4)~(7)所示。

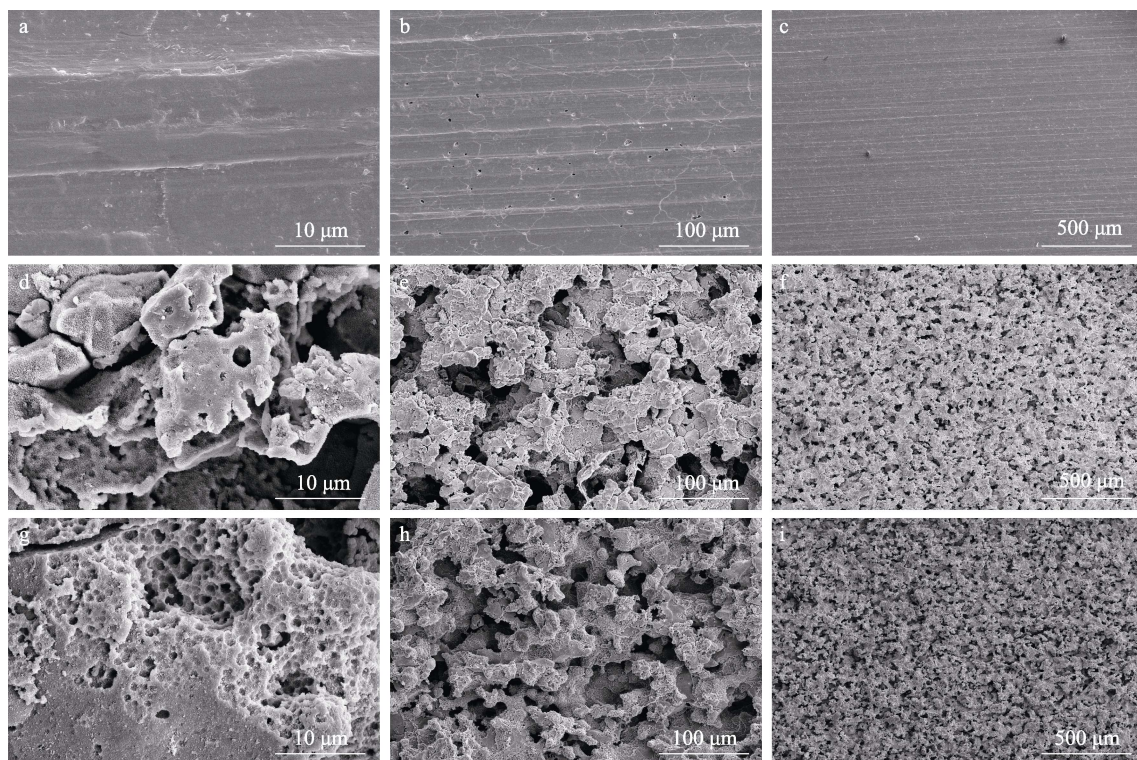
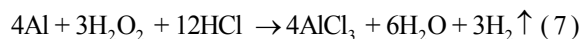
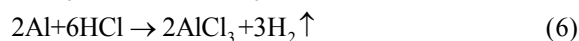
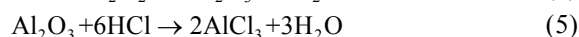
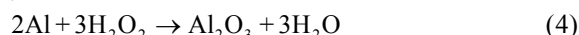


图 5 铝合金表面(a—c)、n-Si-0.5表面(d—f)和 n-SiF-0.5表面(g—i)的 SEM 图像
Fig.5 SEM images of aluminum alloy surfaces (a-c), n-Si-0.5 surfaces (d-f) and n-SiF-0.5 surfaces (g-i)

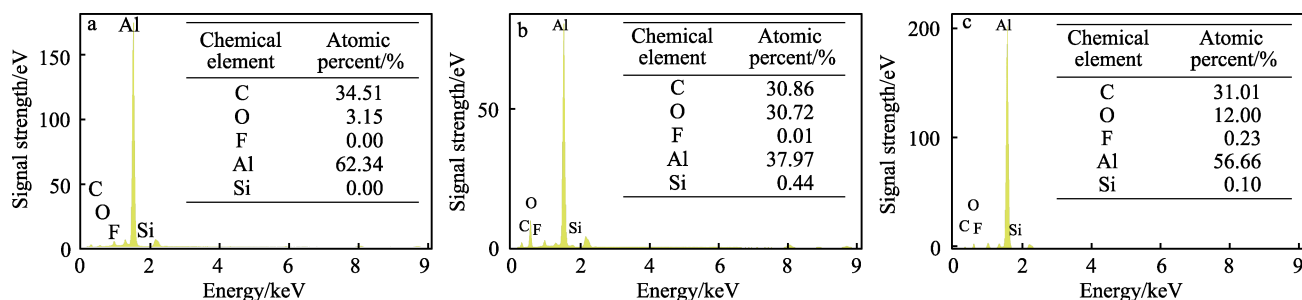


图 6 铝合金表面(a)、n-Si-0.5表面(b)和 n-SiF-0.5表面(c)的 EDS 图像
Fig.6 EDS images of aluminum alloy surface (a), n-Si-0.5 surface (b) and n-SiF-0.5 surface (c)

正是化学刻蚀中存在这些复杂的化学反应,使得铝合金表面形成了具有微纳多层次的孔洞结构。如图 6c 所示,经十三氟代正辛基硅烷处理后刻蚀铝板含有氟元素,表明铝合金表面已被低表面能的含氟物质覆盖,呈现出更低的表面能。

2.3 超疏水表面粗糙度形貌和高度轮廓

为了进一步研究超疏水表面的微观结构,利用激光共聚焦显微镜 (CLSM) 表征了 2 种修饰剂处理后

刻蚀铝板和未处理铝合金的 2D、3D 粗糙度形貌和高度轮廓,如图 7 所示。3 种铝合金板轮廓的算术平均偏差 R_a 、轮廓最大高度 R_z 、均方根粗糙度 R_q 如表 1 所示。结合图 7 和表 1 可以看出,由于化学刻蚀所构筑的粗糙结构具有随机性,经质量分数为 0.5% 的十三氟代正辛基硅烷处理后的刻蚀铝板和质量分数为 0.5% 的正辛基三乙氧基硅烷处理后的刻蚀铝板的粗糙度存在一定差别,但这 2 种铝合金板的粗糙度都远大于未处理的铝合金板,这也与前文的 SEM 结果一致。

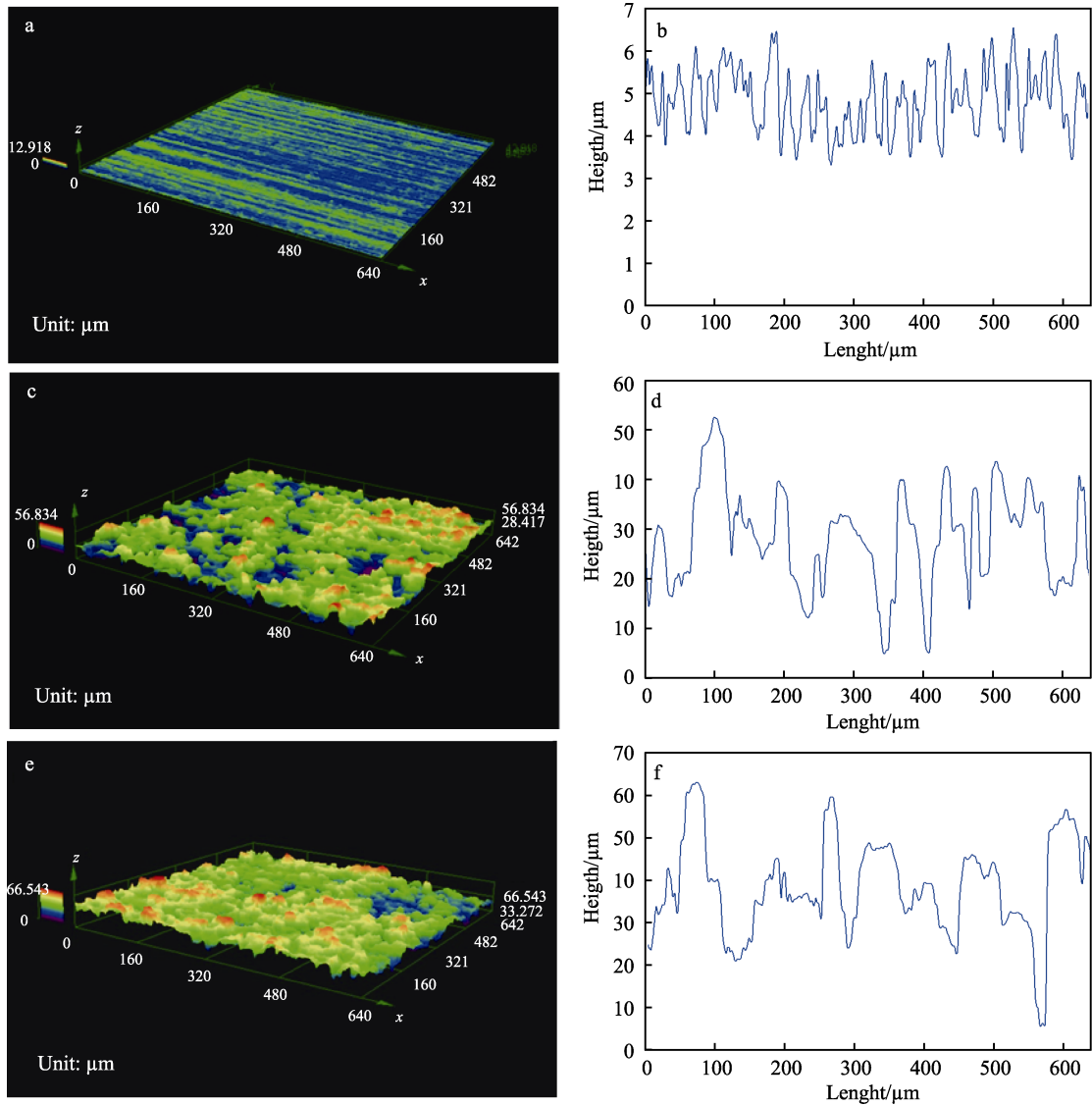


图 7 铝合金表面 (a—b)、n-Si-0.5 (c—d) 和 n-SiF-0.5 (e—f) 的 CLSM 图像
Fig.7 CLSM images of aluminum alloy surfaces (a-b), n-Si-0.5 (c-d) and n-SiF-0.5 (e-f)

表 1 不同铝合金表面的粗糙度参数
Tab.1 Roughness parameters of different aluminum alloy surfaces

Roughness parameter	$R_a/\mu\text{m}$	$R_z/\mu\text{m}$	$R_q/\mu\text{m}$
Aluminum alloy	0.512	2.350	0.604
n-Si-0.5	4.577	19.456	5.464
n-SiF-0.5	4.648	23.589	5.741

2.4 液滴的冻结过程

为了研究这 2 种硅烷偶联剂对超疏水表面防冰性能的影响,对液滴在不同润湿特性铝合金表面的冻结过程进行了实时观察。将样板置于低温舱内的半导体制冷板上,使用红外线热成像仪检测样板的温度,并将温度稳定在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,控制水滴的体积为 $5\text{ }\mu\text{L}$,使用

高速摄像机记录水滴在低温试验板上的冻结过程。

液滴在不同浓度正辛基三乙氧基硅烷修饰后的铝合金表面的冻结过程如图 8 所示。当水滴接触低温

试样表面后并未立即结冰,而是在某时刻突然变浑浊,然后冰核开始由底部垂直向上生长,结冰前沿从接触面上升到最高点,直到完全冻结。此外,基于固



图 8 液滴在不同表面的冻结过程

Fig.8 Droplet freezing process on different surfaces: a) aluminum alloy; b) n-Si-0.01; c) n-Si-0.05; d) n-Si-0.1; e) n-Si-0.2; f) n-Si-0.5; g) n-Si-1.0; h) n-Si-2.0

液体积的变化,液滴顶部出现了凸起。未处理铝合金、n-Si-0.01、n-Si-0.05、n-Si-0.1、n-Si-0.2、n-Si-0.5、n-Si-1.0、n-Si-2.0 表面的液滴从开始冷却到完成冻结所需时间分别为 17、20、21、21、31、37、35、35 s。当正辛基三乙氧基硅烷的质量分数为 0.5% 时,铝合金表面的疏水性最优,此时液滴冻结过程的持续时间也最长,液滴冻结的延缓效果最佳。

液滴经不同浓度十三氟代正辛基硅烷修饰后的铝合金表面的冻结过程如图 9 所示。样品 Aluminum

alloy、n-SiF-0.01、n-SiF-0.05、n-SiF-0.1、n-SiF-0.2、n-SiF-0.5、n-SiF-1.0、n-SiF-2.0 表面液滴从开始降温冷却到完成冻结所需时间分别为 17、24、25、31、37、45、40、40s。可以看出,当改性剂十三氟代正辛基硅烷的质量分数为 0.5% 时,处理后铝合金表面的疏水性最优,液滴冻结持续时间最长。超疏水表面这种延缓结冰的性质与其复合接触界面的传热有关,其传热过程可通过式(8)^[27]进行描述。

$$Q = \alpha S_d(T_s - T_d) \quad (8)$$

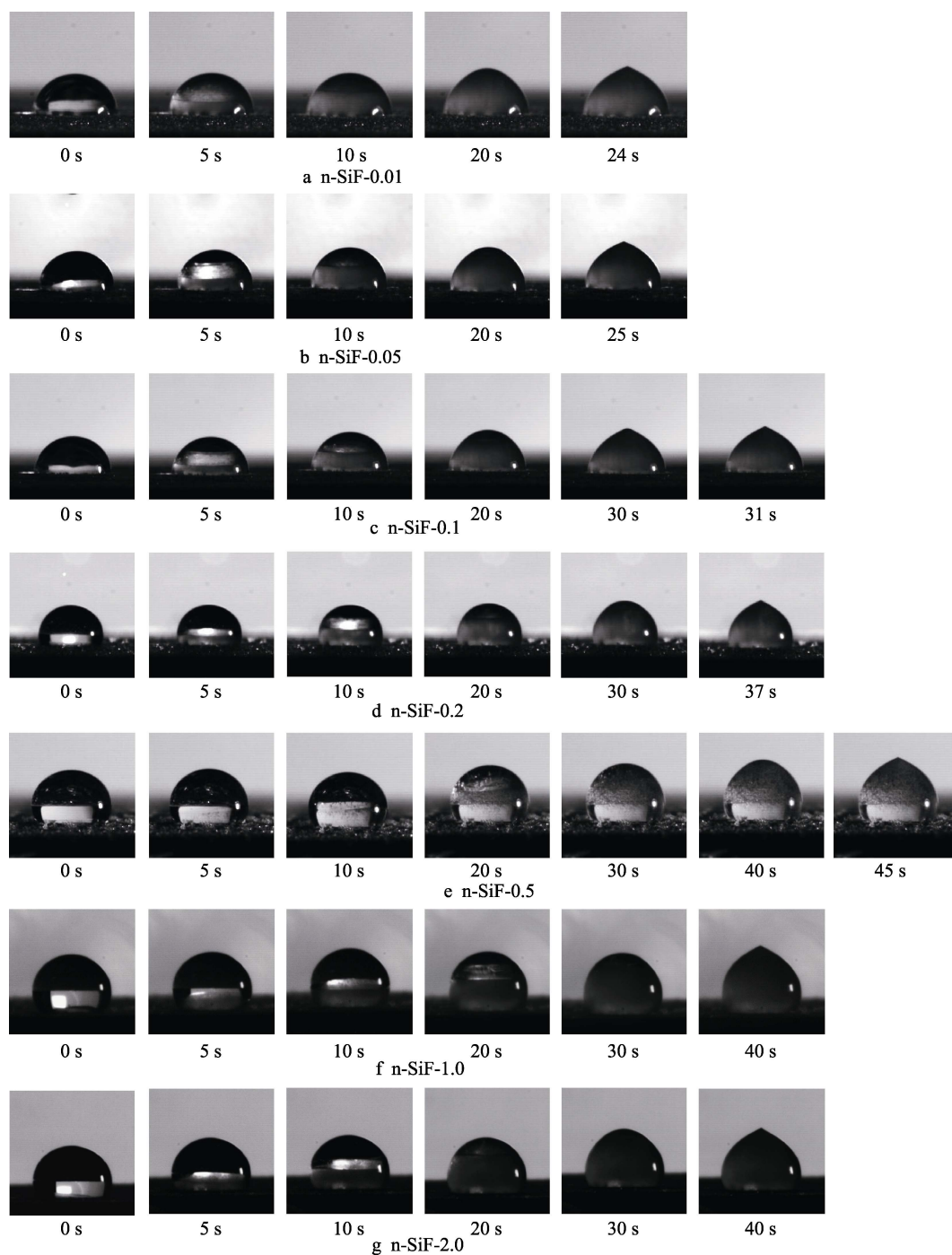


图 9 液滴在不同表面的冻结过程
Fig.9 Droplet freezing process on different surfaces

式中： Q 为单位时间传导的热量； α 为固液界面的热传导系数； S_d 为固液接触面积； T_s 、 T_d 分别为表面和液滴的温度。

当液滴与超疏水表面接触时，空气会被封闭在表面的粗糙结构中，形成“空气垫”，减小了水滴与表面的实际接触面积，从而延缓了界面处的传热过程。由此可见，表面疏水性越好，水滴与表面之间的热阻越大，水滴的结冰时间越长。此外，超疏水表面与水滴的接触面积较小，液滴在低温试样表面上发生的冻结过程倾向于均相成核，液滴发生相变需要更大的过冷度来克服液滴的成核势垒。

对比相同浓度的正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷处理表面的液滴冻结持续时间可以发现，经十三氟代正辛基硅烷处理后其超疏水表面的液滴冻结持续时间更长。这是因为经含氟偶联剂修饰后铝合金的表面疏水性更佳，接触角更大，液滴与冷表面的接触面积更小，传热面积更小，热阻更大，冻结所需时间也更长。

2.5 超疏水表面防冰试验

为了进一步研究超疏水表面的防冰性能，观测了低温高湿下不同铝合金试件表面的覆冰情况。具体方法：将低温舱的环境温度设为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，试验板的温度分别控制为 0 、 -5 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；将喷雾设备安装在试验板上方，去离子水由压缩空气雾化后从低流量喷嘴中喷出，水雾的平均直径控制在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右。将实验的时长分别控制在 10 、 20 、 30 min ，在实验结束时拍摄试样的外观，然后将试样取出，并置于干净表面皿中

称量，可以观察到每组实验中试样的表面外观形貌，并得到覆冰质量。如图 10 所示，观察不同时间段这 3 种表面的覆冰情况可看出，其覆冰面积的顺序依次为 $\text{n-SiF-0.5} < \text{n-Si-0.5}$ 表面 $<$ 未处理表面。如表 2 所示，通过测量 3 种铝合金样板的覆冰量，可以得出其覆冰量顺序为未处理表面 $>$ n-Si-0.5 表面 $>$ n-SiF-0.5 表面。这进一步表明，经硅烷偶联剂修饰后获得的铝合金超疏水表面具有减小结冰面积、延迟覆冰的能力，并且经含氟硅烷处理后试件的防覆冰性能更好。

2.6 超疏水表面自清洁性分析

涂层表面自清洁性能测试照片如图 11 所示。将 $5\text{ }\mu\text{L}$ 污水分别滴在未处理的铝合金、 n-Si-0.5 和 n-SiF-0.5 表面，如图 11a 所示。经过自然风干一段时间后，未处理铝合金表面上的固体粉尘均匀铺开，黏附于表面， n-Si-0.5 和 n-SiF-0.5 表面上的污水液滴蒸发掉部分水分，体积缩小，但仍然呈球状，如图 11b 所示。如图 11c 所示，采用吹风机给材料表面提供气流，以此模拟气流作用下材料表面的自清洁行为。当风速为 10.5 m/s 时，污水液滴会黏附在未处理试样的表面上， n-Si-0.5 表面上的污水液滴也未发生移动， n-SiF-0.5 表面上的污水液滴则发生滚动，并被吹离试板，如图 11d 所示。继续加大风速至 14.8 m/s 时，正辛基硅烷处理表面上的污水液滴开始滚动，且迅速脱离表面。由此可见，这 3 种材料的自清洁性顺序为十三氟代正辛基硅烷处理表面 $>$ 正辛基硅烷处理表面 $>$ 未处理表面。经十三氟代正辛基硅烷处理的表面具有较好自清洁性能的原因主要有 2 点：其一，

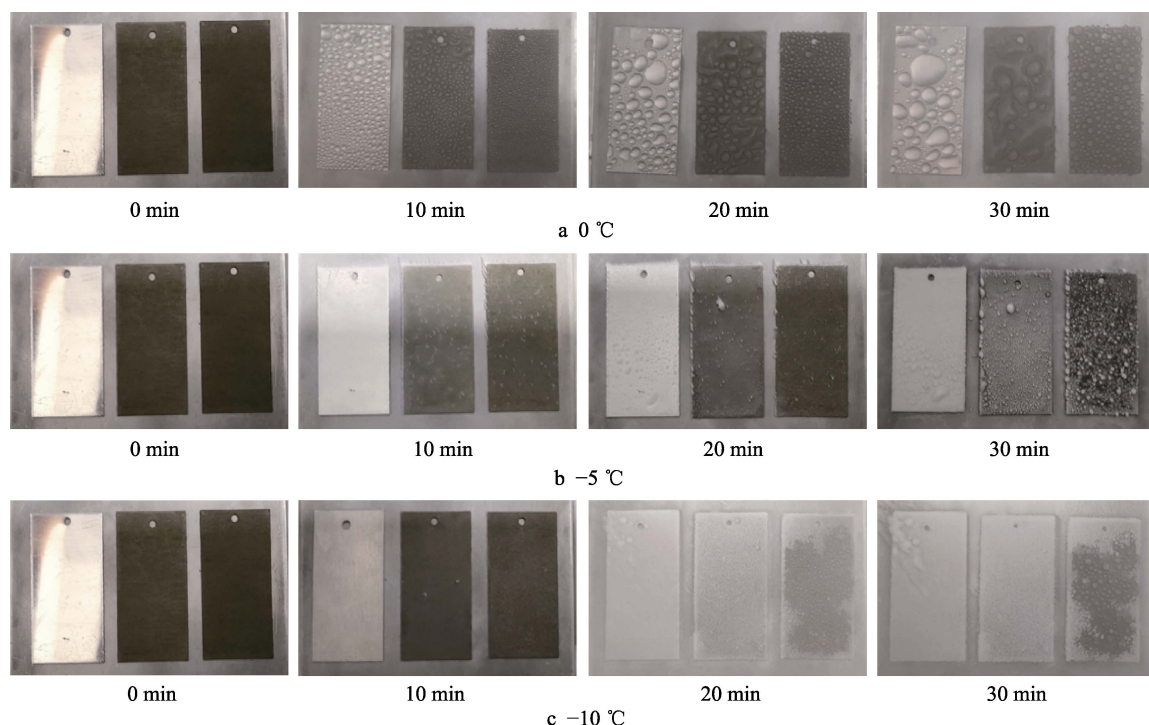


图 10 铝合金表面、 n-Si-0.5 表面和 n-SiF-0.5 表面（从左到右）在 0 、 -5 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的结冰过程

Fig.10 Icing process of aluminum alloy surface, n-Si-0.5 surface and n-SiF-0.5 surface (left to right) at 0 、 -5 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 2 不同铝合金表面的覆冰量
Tab.2 Ice coating amount of different aluminum alloy surfaces

Condition (Temperature/Time)	Ice coating mass increased/g		
	Aluminum alloy	n-Si-0.5	n-SiF-0.5
0 ℃/10 min	0.344 3	0.309 7	0.243 3
0 ℃/20 min	0.677 5	0.474 4	0.385 4
0 ℃/30 min	1.185 9	0.855 7	0.591 6
-5 ℃/10 min	0.049 0	0.047 1	0.031 2
-5 ℃/20 min	0.101 9	0.100 7	0.049 0
-5 ℃/30 min	0.239 7	0.219 0	0.157 5
-10 ℃/10 min	0.111 2	0.096 0	0.083 3
-10 ℃/20 min	0.318 1	0.263 1	0.204 9
-10 ℃/30 min	0.749 9	0.685 4	0.489 8

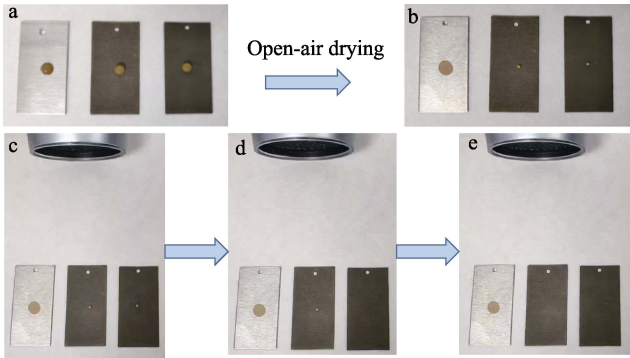


图 11 不同表面的自清洁行为 (从左到右分别是未处理铝合金、n-Si-0.5、n-SiF-0.5)
Fig.11 Self-cleaning behavior of different surfaces: aluminum alloy surfaces, n-Si-0.5 and n-SiF-0.5 (from left to right)

n-SiF-0.5 表面的疏水性更优,超疏水表面的空气层可将污水与金属基体隔开,且它的滚动角较小,致使污迹容易被气流带走;其二,经含氟偶联剂处理后,材料的表面能大幅下降,导致污染物与金属表面的黏附力减弱,污迹更容易被吹脱。

3 结论

正辛基三乙氧基硅烷和十三氟代正辛基硅烷使得刻蚀 AMS 4037 铝合金表面呈现低表面能状态,从而极大地提高了铝合金表面的疏水性能。随着硅烷偶联剂浓度的升高,铝合金表面能呈现先减小后增大的趋势。当硅烷偶联剂的质量分数为 0.5%时表现出较好的疏水性能。相较于初始铝合金表面,经硅烷偶联剂修饰后的超疏水铝合金表面具有延迟液滴冻结和覆冰的能力,且疏水性能越好,其能力越强。经十三氟代正辛基硅烷处理后刻蚀铝板的表面能低于经正辛基三乙氧基硅烷处理的刻蚀铝板的表面能,含氟硅烷偶联剂修饰后的刻蚀铝合金板的疏水性能更好,延迟液滴冻结和覆冰的能力更强。含尘土的水滴在 2 种硅烷偶联剂修饰后的铝合金表面都易被吹落,并最终

完全滚出表面。这表明超疏水表面降低了污染物与铝合金基体的黏附力,使得污染物在气流作用下被轻易吹脱,从而呈现出优异的自清洁性能和抗黏附性能。

参考文献:

[1] LIU Cheng-bao, LI Min-jia, LIU Xiao-jie, CHEN Zhi-gang. Research Progress of Superhydrophobic Materials[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2018, 35(4): 1-8.

[2] STANTON M M, DUCKER R E, MACDONALD J C, et al. Super-Hydrophobic, Highly Adhesive, Polydimethylsiloxane (PDMS) Surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 367(1): 502-508.

[3] LIU Feng, MA Miao-lian, ZANG De-li, et al. Fabrication of Superhydrophobic/Superoleophilic Cotton for Application in the Field of Water/Oil Separation[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 480-487.

[4] YIN Long, WANG Yuan-yi, DING Jian-fu, et al. Water Condensation on Superhydrophobic Aluminum Surfaces with Different Low-Surface-Energy Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 4063-4068.

[5] FENG Li-bang, CHE Yan-hui, LIU Yan-hua, 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: 367-374.

[6] 王希志, 单彦广, 饶玲. 超疏水表面液滴蒸发内部流体流动与传热分析[J]. 化学工程, 2017, 45(10): 27-32.

[7] WANG Xi-zhi, SHAN Yan-guang, RAO Ling. Analysis of Internal Fluid Flow and Heat Transfer in Droplet Evaporating on Superhydrophobic Surface[J]. Chemical Engineering (China), 2017, 45(10): 27-32.

[8] 宋保维, 袁潇, 胡海豹. 层流状态下超疏水表面流场建模与减阻特性仿真研究[J]. 西北工业大学学报, 2012, 30(5): 712-717.

[9] SONG Bao-wei, YUAN Xiao, HU Hai-bao. Simulating Flow Field of Superhydrophobic Surface in Laminar Flow to Reduce Its Drag[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2012, 30(5): 712-717.

[10] 宋东, 胡海豹, 宋保维. 湍流状态下超疏水表面流场减阻特性数值仿真研究[J]. 空气动力学学报, 2012, 30(2): 233-237.

[11] SONG Dong, HU Hai-bao, SONG Bao-wei. Numerical Simulation of Drag Reduction of Superhydrophobic Surface in Turbulent Channel Flow[J]. Acta Aerodynamica Sinica, 2012, 30(2): 233-237.

[12] 马一宁, 施润, 张铁锐. 三相界面电催化二氧化碳还原研究进展[J]. 化学学报, 2021, 79(4): 369-377.

[13] MA Yi-ning, SHI Run, ZHANG Tie-rui. Research Progress on Triphase Interface Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction[J]. Acta Chimica Sinica, 2021, 79(4): 369-377.

[14] SALEEMA N, SARKAR D K, GALLANT D, et al. Che-

- mical Nature of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces Produced via a One-Step Process Using Fluoroalkyl-Silane in a Base Medium[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(12): 4775-4781.
- [11] HUANG Ying, SARKAR D K, CHEN X G. Superhydrophobic Aluminum Alloy Surfaces Prepared by Chemical Etching Process and Their Corrosion Resistance Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 1012-1024.
- [12] WANG S, FENG L, JIANG L. One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 767-770.
- [13] SU Xiao-jing, LI Hong-qiang, LAI Xue-jun, et al. Vapor-Liquid Sol-Gel Approach to Fabricating Highly Durable and Robust Superhydrophobic Polydimethylsiloxane@Silica Surface on Polyester Textile for Oil-Water Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33): 28089-28099.
- [14] CAI Peng, BAI Ning-ning, XU Lan, et al. Fabrication of Superhydrophobic Wood Surface with Enhanced Environmental Adaptability through a Solution-Immersion Process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 277: 262-269.
- [15] ZHANG Feng, SHI Zhen-wu, CHEN Lin-sen, et al. Porous Superhydrophobic and Superoleophilic Surfaces Prepared by Template Assisted Chemical Vapor Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 315: 385-390.
- [16] SAHOO B N, KANDASUBRAMANIAN B. Recent Progress in Fabrication and Characterisation of Hierarchical Biomimetic Superhydrophobic Structures[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(42): 22053-22093.
- [17] PILTAN S, SEYFI J, HEJAZI I, et al. Superhydrophobic Filter Paper via an Improved Phase Separation Process for Oil/Water Separation: Study on Surface Morphology, Composition and Wettability[J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3913-3924.
- [18] SU Xiao-jing, LI Hong-qiang, LAI Xue-jun, et al. Vacuum-Assisted Layer-by-Layer Superhydrophobic Carbon Nanotube Films with Electrothermal and Photothermal Effects for Deicing and Controllable Manipulation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16910-16919.
- [19] BRAVO J, ZHAI Lei, WU Zhi-zhong, et al. Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2007, 23(13): 7293-7298.
- [20] NGO C V, CHUN D M. Control of Laser-Ablated Aluminum Surface Wettability to Superhydrophobic or Superhydrophilic through Simple Heat Treatment or Water Boiling Post-Processing[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 974-982.
- [21] XU Na, SARKAR D K, CHEN X G, et al. Superhydrophobic Copper Stearate/Copper Oxide Thin Films by a Simple One-Step Electrochemical Process and Their Corrosion Resistance Properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35466-35478.
- [22] 赵坤, 杨保平, 张俊彦. 铝合金基体上超疏水表面的制备及其性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(3): 448-452.
- ZHAO Kun, YANG Bao-ping, ZHANG Jun-yan. Preparation and Performance of Super-Hydrophobic Surface on an Aluminum Alloy[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010, 28(3): 448-452.
- [23] LI Xue-wu, ZHANG Qiao-xin, GUO Zheng, et al. Low-Cost and Large-Scale Fabrication of a Superhydrophobic 5052 Aluminum Alloy Surface with Enhanced Corrosion Resistance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(38): 29639-29646.
- [24] SHI Tao, XUE Sen, MA Xiao-yong, et al. Fabrication of Superhydrophobic Micro-Nanostructured Aluminum Alloy Surface via a Cost-Effective Processing Using an Ultra-Low Concentration of Fluoroalkylsilane[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127(5): 1-11.
- [25] 阮敏. 铝基超疏水材料的制备及其抗覆冰性能的实验和理论研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2013: 106-114.
- RUAN Min. Experimental and Theoretical Investigations on the Al-based Superhydrophobic Materials and their Anti-Icing Activity[D]. Wuhan: Wuhan University, 2013: 106-114.
- [26] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [27] NGUYEN T B, PARK S, LIM H. Effects of Morphology Parameters on Anti-Icing Performance in Superhydrophobic Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 585-591.

责任编辑: 彭颀