

表面功能化

# TC4 钛合金超疏水表面/超润滑表面的 制备及防冷凝性防冰性能研究

谭国煌, 武兴华\*, 肖明豪, 潘育彤, 揭晓华

(广东工业大学, 广州 510006)

**摘要:** **目的** 为研究疏水表面与润滑表面的防冷凝及防冰机理, 拓宽 TC4 钛合金在航空航天、医疗、化工石油、船舶制造等多个领域的应用。**方法** 采用阳极氧化法, 在 TC4 表面构建了不同粗糙微结构, 利用扫描电镜和原子力显微镜分别对表面形貌和粗糙度进行表征, 对表面进行氟化和注油后, 应用接触角测量仪测试表面的接触角、滚动角和滑动角, 并在恒温恒湿箱内对氟化超疏水 TC4 表面和注油超润滑 TC4 表面的冷凝行为和结冰行为进行观测。**结果** 以 HF 溶液为电解液, 10 V 恒定电压下, 在 TC4 表面制备得到了突触状微结构, 20 V 恒定电压下制备得到了排列有序的纳米管状结构。氟化改性后, 纳米管状结构 TC4 表面接触角可达  $156.1^\circ$ , 滚动角为  $8^\circ$ , 表现为超疏水性。注油后的纳米管状超润滑 TC4 表面接触角为  $109.1^\circ$ , 滑动角为  $2^\circ$ , 表现为超润滑性。在冷凝测试中, 超疏水表面出现了液滴自发滑移和自发跳跃行为。在结冰测试中, 注油后的纳米管状超润滑 TC4 表面比其他测试样品表面具有最长的结冰延迟时间 45 s 和最低冰黏附强度 8.8 kPa。**结论** 超疏水 TC4 表面比其他测试样品表面具有更加优异的防冷凝性, 进行注油润滑后, 超润滑表面的防结冰性优于超疏水表面。

**关键词:** TC4 钛合金; 阳极氧化; 超疏水性; 超润滑性; 防冷凝性; 防冰性

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)12-0419-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.12.036

## The Anti-condensation, Anti-icing Performance of Superhydrophobic and SLIPS TC4 Titanium Alloy Surfaces

TAN Guo-huang, WU Xing-hua\*, XIAO Ming-hao, PAN Yu-tong, JIE Xiao-hua

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**ABSTRACT:** To improve the anti-condensation and anti-icing properties of TC4 titanium alloy and to broaden its practical application in aero-space, ships, medical devices, petroleum platforms etc., microstructures with different surface roughness were fabricated on the surface of TC4 by anodic oxidation. Synaptic hair-like microstructures and regular array of nanotubular structures were prepared on the surface of TC4 samples at a constant voltage of 10 V and 20 V with HF solution as the

收稿日期: 2022-11-25; 修订日期: 2023-03-13

Received: 2022-11-25; Revised: 2023-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52005109)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52005109)

引文格式: 谭国煌, 武兴华, 肖明豪, 等. TC4 钛合金超疏水表面/超润滑表面的制备及防冷凝性防冰性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 419-427.

TAN Guo-huang, WU Xing-hua, XIAO Ming-hao, et al. The Anti-condensation, Anti-icing Performance of Superhydrophobic and SLIPS TC4 Titanium Alloy Surfaces[J]. Surface Technology, 2023, 52(12): 419-427.

\*通信作者 (Corresponding author)

electrolyte, respectively. After fluoridation and liquid infusion of the anodized TC4 surfaces, superhydrophobic surfaces and SLIPS were obtained. The anti-condensation and anti-icing behaviors of the superhydrophobic surfaces and SLIPS were compared and analyzed, mechanism behind were also discussed. The surface morphology and roughness of the two coatings were characterized using scanning electron microscopy and atomic force microscopy, respectively. After anodic oxidation at different voltage, regular arrays of triangular synaptic hair-like structure and titanium nanotube structures were obtained, respectively. After fluoridation, the hair-like structure surface displayed contact angles larger of  $144^\circ$  and rolling angle of  $60^\circ$ , while the nanotube structure surface presented superhydrophobicity with contact angle larger than  $150^\circ$  and roll-off angle less than  $10^\circ$ . To obtain SLIPS, the above fluorinated surfaces were infused with silicon oil under low pressure. The obtained surfaces present decreased water contact angles with sliding angles less than  $10^\circ$ . To investigate the condensation behaviors of the superhydrophobic surface and SLIPS, the samples were placed in a climate chamber. The temperature of the coating surfaces was set as  $4^\circ\text{C}$ . The environmental temperature of  $25^\circ\text{C}$  and relative humidity of 60% were selected. The condensation performance of the different coatings was compared at subcooled temperature of  $12.7^\circ\text{C}$ . During the cooling process, molecules of water vapor nucleate and grow to form tiny liquid droplets on the sample surfaces. After 30 min of cooling, these droplets grow to a certain size with an irregular shape on the polished TC4 surface. Condensates maintained their spherical shape on superhydrophobic surfaces during cooling process and presented significantly suppressed growth compared than those formed SLIPS. At the same time, jumping and sweeping of condensed droplets on superhydrophobic surfaces helped refresh of the surface area and increase nucleation barrier. The superhydrophobic surface displayed superior anti-condensation performance to SLIPS. The anti-icing performance were carried out in the climate chamber with temperature of  $-20^\circ\text{C}$ . The icing delay time and ice adhesion strength were characterized. Compared to superhydrophobic surfaces, the droplet on SILIPS demonstrated icing delay time of 15 s. The reason lies in two aspects, firstly, the decreased water contact angle of superhydrophobic surfaces at low temperature; secondly, the infused silicon oil in SLIPS serves as the heat insulation layers between water droplets and micro-nanostructured surfaces. The ice adhesion strength of the superhydrophobic surface and SLIPS were 13.2 kPa and 8.8 kPa, respectively. The relative high ice adhesion strength of superhydrophobic surface is due to failure of the air-trapping sites under low temperature. To sum up, superhydrophobic surfaces effectively suppress the nucleation and growth of condensates, and SLIPS displayed the longest icing delay time and the lowest ice adhesion strength are more promising in anti-icing applications.

**KEY WORDS:** TC4 titanium alloy; anodizing; superhydrophobicity; SLIPS; anti-condensation; anti-icing

钛合金因具有重量轻、强度高、耐热性好、耐腐蚀性好、低温性能好、化学活性高等特点,在航空航天、化工、冶金、生物医疗等领域均具有广泛的应用<sup>[1-6]</sup>。但当其在恶劣的环境中工作时,表面容易遭到破坏从而大大缩短使用寿命。如在低温高湿环境中,钛合金表面容易积蓄冷凝水,从而加速表面的锈蚀和微生物的生成;在航空航天领域,钛合金表面结冰会使机身加重,破坏其空气动力学。为改善这些不利影响,往往采取的方式是对材料表面进行改性,赋予其表面特殊的功能。研究者们受到自然界中一些生物的启发,如荷叶<sup>[7]</sup>、玫瑰花瓣<sup>[8]</sup>、蝴蝶翅膀<sup>[9]</sup>、猪笼草<sup>[10]</sup>等,并通过进一步研究发现超疏水表面和超润滑表面在防冷凝<sup>[11-14]</sup>、防冰<sup>[15-19]</sup>、防污<sup>[20-22]</sup>等方面表现出了优异的性质。制备人工超疏水表面需要控制两个因素,首先是构建微/纳米粗糙结构表面;其次是使用化学物质对表面进行低表面能改性。制备超润滑表面除了要满足以上两个因素外,还需要研究填充的低表面能润滑液与粗糙结构表面的化学亲和力。至今,研究者们开发出了许多制备超疏水性或超润滑性的表面的

方法。Li 等<sup>[23]</sup>采用阳极氧化法在不同浓度的 KOH 溶液中制备得到不同纳米结构的 CuO 试样,经过氟硅烷表面改性后接触角达到了  $160^\circ$  以上,此外,该研究还探讨了微/纳米粗糙结构对冷凝水生长的影响,当冷凝液滴半径在  $25\sim 45\ \mu\text{m}$  时,超疏水纳米结构表面开始发生液滴跳跃现象。Kim 等<sup>[24]</sup>通过在疏水铝表面注入全氟烷基润滑剂 Krytox100,制备得到超润滑铝表面,该表面的冰黏附强度比普通铝表面的冰黏附强度低了 1~2 个数量级,表现出良好的防冰性能。

虽然有诸多文章报道了超疏水表面和超润滑表面的设计与研究,但是对超疏水和超润滑两种功能表面在相同条件下进行防冷凝性能和防冰性能研究很少。为此,本研究利用阳极氧化法在 TC4 钛合金表面制备了不同粗糙结构的表面,并采用氟硅烷对其进行表面修饰得到 TC4 钛合金超疏水表面,再往 TC4 钛合金超疏水表面注入硅油得到 TC4 钛合金超润滑表面。重点研究了两种表面的防冷凝性的机理,分析了 TC4 钛合金超润滑表面和 TC4 钛合金超疏水表面在防冷凝水性能上的差异性,并对比了 TC4 钛合金

超疏水表面和 TC4 超润滑超润滑表面的结冰延迟时间和冰黏附强度, 为 TC4 钛合金在防冷凝、防冰方面制备合适的功能表面提供了参考。

## 1 试验

### 1.1 实验原料和仪器

TC4 钛合金片, 尺寸为 30 mm×50 mm×0.2 mm (东莞市永旺宏达金属材料有限公司), 丙酮、无水乙醇均为分析纯 (广东广试试剂科技有限公司), 氢氟酸、甲醇、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷 (PFOTES)、二甲基硅油均为分析纯 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

使用 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜 (日本日立株式会社) 观察试样的表面形貌。用 Ultima-IV 型原位 X 射线衍射仪 (日本理学株式会社) 对试样表面结构进行扫描分析。用接触角测试仪 (湖北承德金和仪器制造公司) 对表面的润湿性进行表征。测量接触角和滚动角/滑动角时所用的去离子水的体积分别为 5  $\mu\text{L}$  和 10  $\mu\text{L}$ 。为保证数据的准确性, 每个样品上选择 5 个位置进行测量, 取其平均值。使用 Dimension FastScan® 原子力显微镜 (德国布鲁克公司) 对样品表面粗糙度进行测试。在 JTH-255L-70-BCP 型恒温恒湿箱内 (东莞捷特仪器有限公司) 进行冷凝测试和结冰测试。

### 1.2 TC4 钛合金片表面的抛光处理

将 TC4 钛合金片表面残留污渍清洗干净后进行抛光处理, 抛光工艺为依次用 600#、800#、1000#、1500# 砂纸打磨, 最后依次使用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 10 min 后, 干燥, 得到抛光 TC4 钛合金片。

### 1.3 超疏水 TC4 钛合金表面和超润滑 TC4 钛合金表面的制备

对抛光后的钛合金片表面进行阳极氧化处理, 采用 0.1 mol/L 的 HF 溶液作为电解液, 反应电压分别设置为 10 V 和 20 V, 反应温度设置为 5  $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间设置为 30 min。利用化学气相沉积的方式, 将质量分数为 1% 的 PFOTES 的甲醇溶液在 80  $^{\circ}\text{C}$  下沉积到阳极氧化后的钛合金表面, 最后得到钛合金疏水表面, 分别记为 SH-10 和 SH-20。将制备得到的部分 SH-10 和 SH-20 样品浸入黏度为 100 mPa·s 的二甲基硅油中, 放入真空干燥箱中真空压缩 3 h (负压 100 kPa), 然后将样品竖直放置, 在重力作用下, 将表面多余的硅油去除, 得到超润滑钛合金表面 SL-10 和 SL-20。

### 1.4 冷凝测试

冷凝测试在恒温恒湿箱内进行, 定义试样表面的

温度为  $T_s$ , 将实验环境的露点温度 ( $T_D$ ) 和试样表面的温度 ( $T_s$ ) 的差记为过冷度  $\Delta T (\Delta T = T_D - T_s)$ 。测试时, 将试样 SH-20、SL-20 和抛光 TC4 钛合金片水平放置在半导体制冷台上, 表面温度  $T_s$  调节为 4  $^{\circ}\text{C}$ , 设置恒温恒湿箱内环境温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度设置为 60%, 过冷度  $\Delta T$  为 12.7  $^{\circ}\text{C}$ 。将样品表面开始降温的时刻记为  $t = 0 \text{ min}$ , 用相机拍照记录冷凝现象。

为进一步分析冷凝水的动态长大行为与表面润湿性的关系, 利用显微镜观察样品表面冷凝水的动态长大行为。样品表面温度调节为 4  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T = 14.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (环境温度为 27  $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度为 60%)。

### 1.5 抗结冰测试

对试样 SH-10、SH-20、SL-10、SL-20 进行防冰测试, 抛光 TC4 钛合金片作为空白样对照。将恒温恒湿箱内的环境温度调整为 -20  $^{\circ}\text{C}$ , 然后在样品表面滴入体积为 5  $\mu\text{L}$  的去离子水, 观察样品表面水滴的结冰过程, 并用相机记录。冰黏附强度测试, 将试样水平固定, 表面放一个容积为 1 mL 的正方体柱, 往正方体柱里注入 1 mL 去离子水, 待水完全冻结且与样品表面完全黏结后, 采用数显推拉力计推动正方体柱外壁, 获得推动冰柱的剪切力峰值  $F_t$ , 测试多组数据得出平均值后代入公式 (1) 得到冰黏附强度。冰黏附强度计算公式 (1) 所示。式中,  $\tau$  为冰黏附强度, kPa;  $S$  为方体柱底面积,  $S = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 。

$$\tau = \frac{F_t}{S} \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形貌结构及表面润湿性

图 1 为抛光 TC4 与阳极氧化处理后 TC4 表面的 XRD 衍射图谱, 将图中曲线 b 和曲线 c 与曲线 a 进行对比分析可发现, 曲线 b、c 都未出现新的衍射峰, 与标准 PDF 卡片进行比对, 属于 Ti (PDF#44-1294) 晶相和 TiO<sub>2</sub> (PDF#86-2352) 晶相。曲线 b、c 在 38.491 $^{\circ}$ 、63.024 $^{\circ}$ 、76.28 $^{\circ}$  的位置出现了明显的衍射峰强度降低, 两者的全谱衍射峰都出现了向左小角度偏移的现象, 在 10 V 氧化电压下的 TC4 试样, 衍射峰向左偏移了 0.316 $^{\circ}$ , 在 20 V 氧化电压下的 TC4 试样, 衍射峰向左偏移了 0.778 $^{\circ}$ 。这是因为 TC4 基底经过阳极氧化后在表面生成的粗糙结构存在内应力引起了衍射峰的偏移, 生成的钛的氧化物是无定形相而非结晶相, 造成衍射峰强度下降, 只能检测出与 TC4 基底相关的衍射峰。

为研究疏水表面与润滑表面的冷凝与结冰行为, 对不同电压下的阳极氧化样品进行表面改性得到 SH-10、SH-20、SL-10 和 SL-20 样品。图 2 为抛光 TC4、SH-10、SH-20、SL-10 和 SL-20 样品的表面形

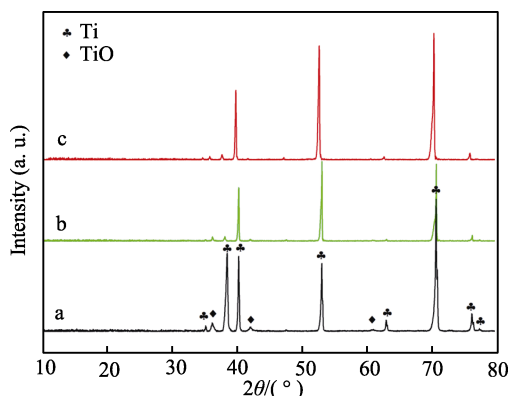


图1 XRD图谱(曲线a代表抛光TC4钛合金, 曲线b代表10V电压下阳极氧化TC4试样, 曲线c代表20V电压下阳极氧化TC4试样)  
Fig.1 XRD pattern of polished TC4 titanium alloy (a), anodized TC4 sample at 10 V (b) and anodized TC4 sample at 20 V (c)

貌、表面粗糙度和表面拓扑结构。TC4抛光后的样品表面平整,有少量划痕。经阳极氧化工艺处理后,在钛合金表面得到了不同形貌的粗糙结构。采用HF溶液作为电解液,在10V的电压下,氟化后获得SH-10试样,表面生成了三角锥状的突触结构,突触宽度约为20 nm,突触长度约为50 nm,突触之间间距约为50 nm。增大氧化电压到20V,氟化后获得SH-20试样,表面生成了钛纳米管结构,平均管径大小约为100 nm,管长约为350 nm。将SH-10和SH-20试样注油润滑后得到SL-10和SL-20试样,由图2可见,放大 $10^4$ 的SL-10和SL-20样品微观表面有聚集态的润滑油,进一步放大至60 000观察,可见在100 kPa的负压下,润滑油已进入微/纳米结构。采用AFM测试了抛光TC4、SH-10、SH-20、SL-10和SL-20 5种试样表面的3D轮廓如图2所示,可看到抛光TC4钛合金表面除少量划痕和杂质外,其余部分平坦无微结构,均方根粗糙度 $R_q$ 为3.91 nm,而SH-10表面和SH-20表面都生长出了纳米级粗糙结构,均方根粗糙度 $R_q$ 分别为57.8 nm和112 nm,注油润滑后的SL-10和SL-20表面的均方根粗糙度 $R_q$ 有所下降,分别为27.6 nm和36.9 nm。

图3为抛光TC4、SH-10、SH-20、SL-10和SL-20 5种试样表面的接触角和滚动角/滑动角。抛光TC4钛合金表面水接触角为 $88.1^\circ$ ,表现为亲水性。经过疏水改性后,SH-10试样的接触角为 $144.6^\circ$ ,滚动角为 $60^\circ$ ,表现为疏水性。SH-20试样的接触角达到了 $156.1^\circ$ ,滚动角为 $8^\circ$ ,表现为超疏水性。注油后的试样SL-10和SL-20也表现出疏水性,但接触角有所下降,分别为 $104.3^\circ$ 和 $109.1^\circ$ ,其相应滑动角分别为 $8^\circ$ 和 $2^\circ$ ,与Yan等<sup>[25]</sup>报道的 $\text{TiO}_2$ 超润滑表面(滑动角为 $4^\circ$ )相比,本研究的SL-10和SL-20试样同样表现为超润滑性。要保证润滑剂不会被测试的液体替代,要分析基体和润滑剂之间的化学和物理性质。 $E_A$ 代

表的是基体完全被测试液体润湿时总的界面能, $E_1$ 代表的是基体覆盖一层润滑油膜时,测试液体完全润湿润滑油表面时总的界面能, $E_2$ 代表的是基体表面只被润滑油润湿时总的界面能<sup>[26]</sup>。必须同时满足方程 $\Delta E_1 > 0$ 和 $\Delta E_2 > 0$ ,才能保证基体优先被润滑剂润湿,反之,测试液体可能会替代润滑剂铺展在基板表面。

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} \quad (2)$$

$$\Delta E_1 = E_A - E_1 = R(\gamma_B \cos \theta_B - \gamma_A \cos \theta_A) - \gamma_{AB} \quad (3)$$

$$\Delta E_2 = E_A - E_2 = R(\gamma_B \cos \theta_B - \gamma_A \cos \theta_A) + \gamma_A - \gamma_B \quad (4)$$

其中 $\gamma_{AB}$ 、 $\gamma_A$ 、 $\gamma_B$ 分别表示测试液体与润滑油界面、测试液体-空气界面、润滑油-空气界面的表面能, $\gamma_A^d$ 、 $\gamma_B^d$ 是测试液相表面能的分散相互作用和润滑油相表面张力的分散相互作用<sup>[27]</sup>, $\theta_A$ 、 $\theta_B$ 分别表示平衡时测试液体和润滑油与固体的接触角; $R$ 是固体表面粗糙度系数。

本实验的测试液体为去离子水 $\gamma_A = 72 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\gamma_A^d = 21.5 \text{ mJ/m}^2$ , 润滑剂为二甲基硅油 $\gamma_B = 21 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\gamma_B^d = 20.8 \text{ mJ/m}^2$ ,根据公式(2)计算得 $\gamma_{AB} = 51.25 \text{ mJ/m}^2$ ,在SH-10表面, $\theta_A = 144.6^\circ$ , $\theta_B = 37^\circ$ , $R = 24.7$ ,根据公式(3)和公式(4)计算得 $\Delta E_1 = 1801 \text{ mJ} > 0$ , $\Delta E_2 = 1903 \text{ mJ} > 0$ 。在SH-20表面 $\theta_A = 156.1^\circ$ , $\theta_B = 45^\circ$ , $R = 26.3$ ,经过计算得 $\Delta E_1 = 2068 \text{ mJ} > 0$ , $\Delta E_2 = 2171 \text{ mJ} > 0$ ,所以SH-10和SH-20表面都能优先被二甲基硅油浸润。

## 2.2 防冷凝水性

为研究超疏水表面和超润滑表面的防冷凝行为,对抛光TC4样品、SL-20超润滑样品和SH-20超疏水样品置于温度为 $25^\circ\text{C}$ 、相对湿度为60%的恒温恒湿箱内,样品表面温度设定为 $4^\circ\text{C}$ ,其相应过冷度 $\Delta T = 12.7^\circ\text{C}$ 。图4为抛光TC4、SL-20超润滑、SH-20超疏水3种样品的冷凝测试结果。冷凝30 min时,抛光TC4样品表面铺满了波纹状液滴,这是由于其表面为亲水性,遇冷水蒸气呈膜状结露,之后在表面张力的作用下聚集长大。SL-20超润滑表面由于润滑剂具有很低的表面能,在一定程度上抑制了表面水蒸气的黏附,其水蒸气形核结露几率显著低于抛光TC4样品表面,在冷凝30 min后冷凝水覆盖率远低于抛光TC4样品表面,同时观察到液滴聚结现象如图4黄圈所示,小液滴尺寸约为0.5 mm,聚结液滴尺寸约为1.6 mm。SH-20超疏水试样在冷凝30 min后有微小液滴生成,尺寸约为0.3 mm,显著低于抛光TC4钛合金表面和SL-20超润滑表面的液滴尺寸。随着冷凝时间的延长至60 min,抛光TC4钛合金表面连接成片的液滴持续长大,形成了不规则的水滴形状且覆盖整个样品表面。SL-20超润滑试样表面的水珠状液滴自我长大同时,液滴之间聚结频繁发生如图4蓝圈



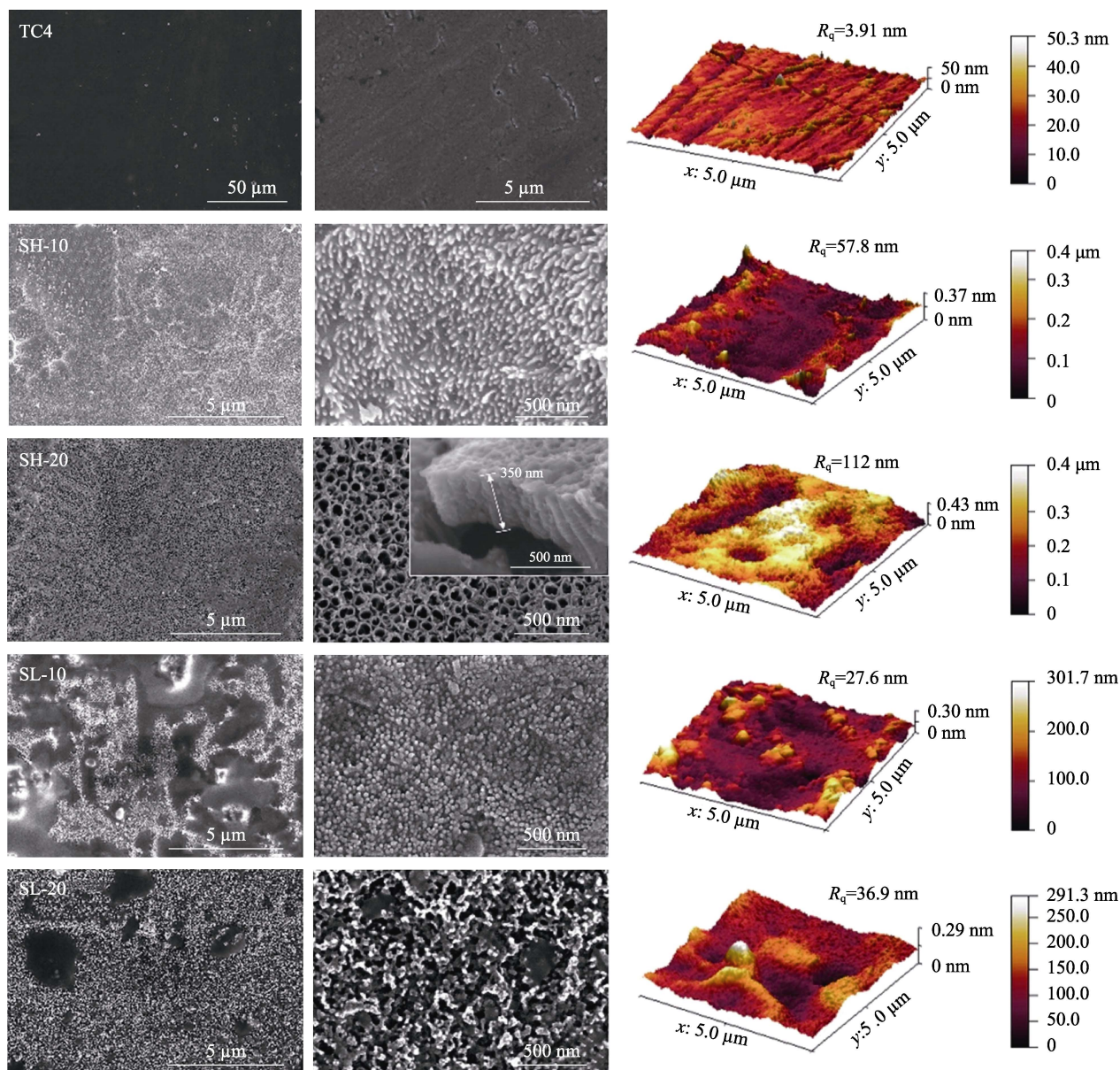


图 2 抛光 TC4 钛合金、SH-10、SH-20、SL-10 和 SL-20 试样表面放大  $10^4$  和 60 000 倍的微观形貌和 3D 形貌

Fig.2 The FESEM and AFM 3D surface topography images of polished TC4、SH-10、SH-20、SL-10 and SL-20 sample surfaces

所示。SH-20 超疏水表面的液滴仍保持球状且液滴尺寸约为 0.8 mm, 显著低于其他 2 个样品表面液滴尺寸, 且液滴覆盖面积明显低于比其他样品表面。随着冷凝时间的延长至 90 min, 抛光 TC4 钛合金表面片状液滴已大于 5 mm, SL-20 超润滑表面的最大液滴尺寸大约为 2.8 mm, SH-20 超疏水表面最大液滴尺寸小于 1 mm, 表现显著的冷凝抑制行为。图 4 红色虚线处为 SH-20 超疏水表面液滴滑移轨迹, 这是由于液滴对 SH-20 超疏水表面黏附力很低, 液滴在表面张力的作用下可发生滚动或滑移现象, 即使是来自多液滴合并的非常小的不平衡力也可能导致液滴发生滑移<sup>[28]</sup>。

为进一步分析润湿性对冷凝行为的影响, 本研究采用光学显微镜对抛光 TC4 钛合金、SL-20 超润滑、

SH-20 超疏水 3 种样品表面冷凝水的生长过程进行观察。在温度为 27 °C、相对湿度为 60%、样品表面温度为 4 °C 的条件下保持不同时间后, 各样品表面的冷凝行为如图 5 所示。抛光 TC4 钛合金表面冷凝 5 min 时表面形成不规则冷凝水滴, 液滴大小超过 200 μm, 持续冷凝, 不规则液滴长大并伴随与周围液滴的聚结, 但因为其亲水性, 聚结过程不伴随滑移, 故水滴呈不规则性。冷凝进行到 20 min 时, 单个液滴体积就已经占据整个可视区域。SL-20 超润滑样品在冷凝 5 min 时, 多个微小液滴随机形核。随着冷凝时间的延长, 水蒸气继续在试样表面发生冷凝, 同时伴随着冷凝液滴的长大。由于润滑剂的低表面能, 液滴对超润滑表面的黏附力很低, 在表面张力的作用下发生合



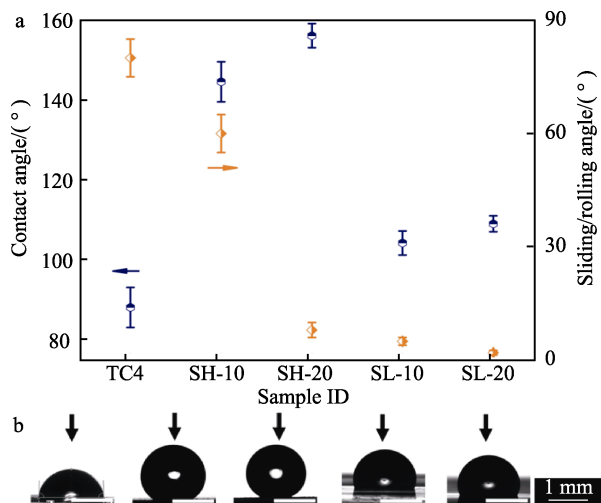


图3 试样表面的水接触角和滚动/滑动角 (a) 以及 5 μL 水滴在样品表面的接触状态 (b)

Fig.3 The measured water wettability of the five samples (a), profiles of 5 μL water droplets on each sample surface (b)

并滑移,并在原区域留下一片空白无冷凝水的区域,如图5红圈所示,但是在60 s内空白区域会继续被新生成的冷凝水覆盖如图5插图画黄圈部分。在20 min

时 SL-20 超润滑表面部分液滴形状趋于圆形,且尺寸超过 300 μm,仍远小于抛光 TC4 钛合金亲水表面相同时段下的液滴尺寸,这是由于 SL-20 超润滑表面的润滑剂,抑制冷凝液滴的形成与长大。相对比,冷凝 5 min 时,SH-20 超疏水表面冷凝液滴呈圆球状,稀疏的分布在表面上,最大液滴尺寸小于 50 μm,显著小于同时段其他 2 种试样表面冷凝液滴的尺寸。随着冷凝时间的增加,液滴逐渐长大,在 20 min 时最大液滴尺寸超过 300 μm 但仍能保持完美球形。这是由于 SH-20 样品表面的超疏水性能<sup>[13]</sup>。

此外,在持续冷凝过程中,SH-20 超疏水试样表面发生了冷凝液滴的自发滑动和自发跳跃行为如图6所示。许多研究已经表明,液滴要发生自发运动,须满足  $E_k = E_s - E_{vis} - E_{int} > 0$ <sup>[11,29]</sup>,其中  $E_s$  为液滴合并后多余的表面能,  $E_{vis}$  为液滴之间合并的黏性耗散能,  $E_{int}$  为液滴与表面的黏附功。自发跳跃和自发滑动的区别在于合并后合力的方向,这与表面粗糙结构的形貌有关<sup>[28]</sup>。本研究表明液滴产生跳跃行为的液滴尺寸都是集中在 25~50 μm,观察到液滴跳跃合并数量为 3 个,而且合并液滴的初始尺寸近乎相等(图6a中画黄圈部分),这是因为液滴尺寸相等时,液滴合并产生

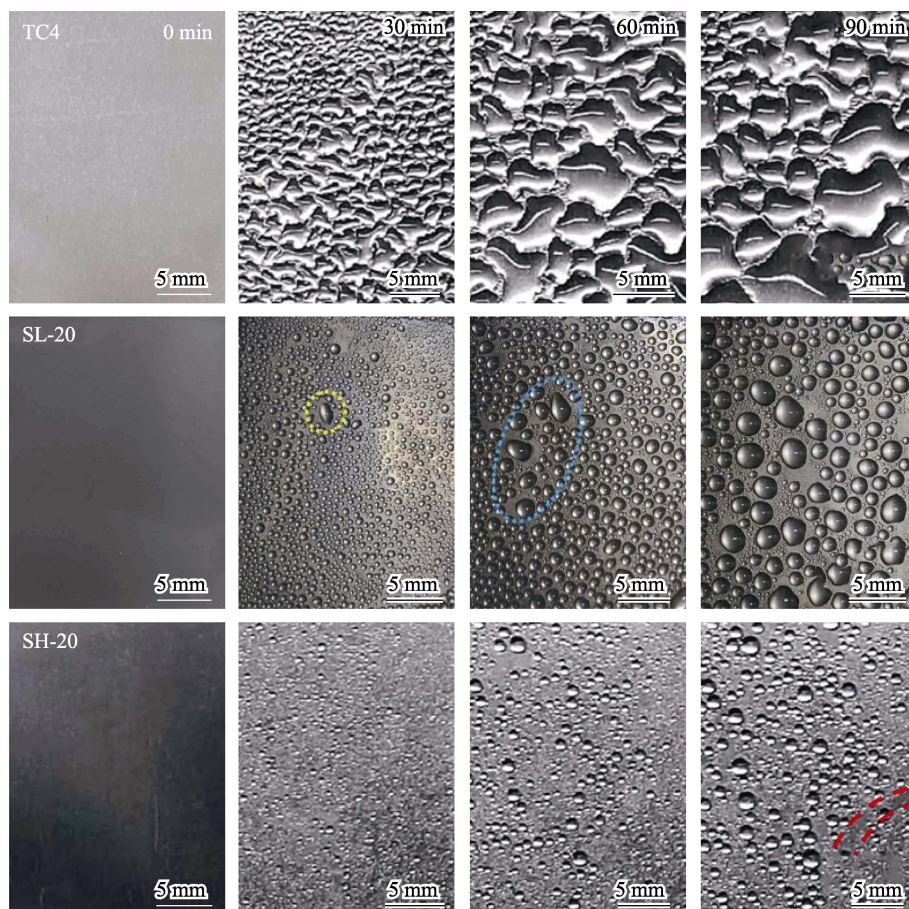


图4 抛光 TC4 样品、SL-20 超润滑样品和 SH-20 超疏水样品在恒温恒湿箱内的冷凝过程

Fig.4 The condensation behaviors of TC4, SL-20 and SH-20 sample surfaces with different wettability



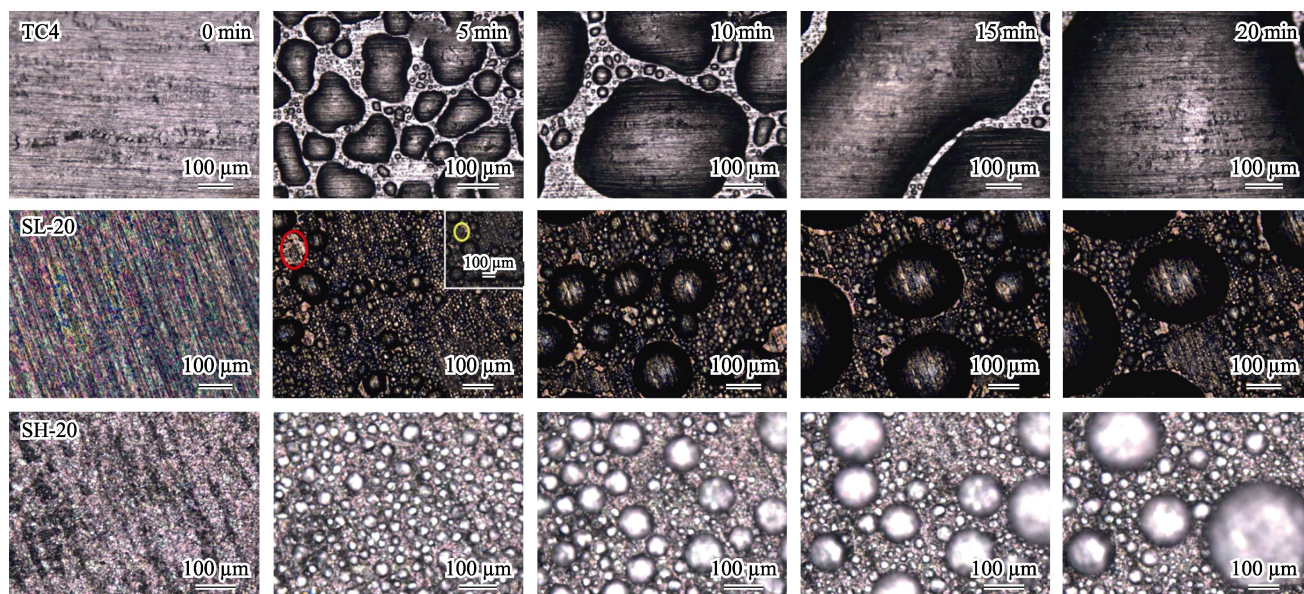


图 5 不同润湿性试样表面的微观冷凝过程 (插入图为冷凝 6 min 后 SL-20 表面的冷凝状态)  
Fig.5 The time-series images of condensates on surfaces with different wettability recorded by optical microscope (Inset is the condensation behaviors of the SL-20 surface after cooling for 6 min)

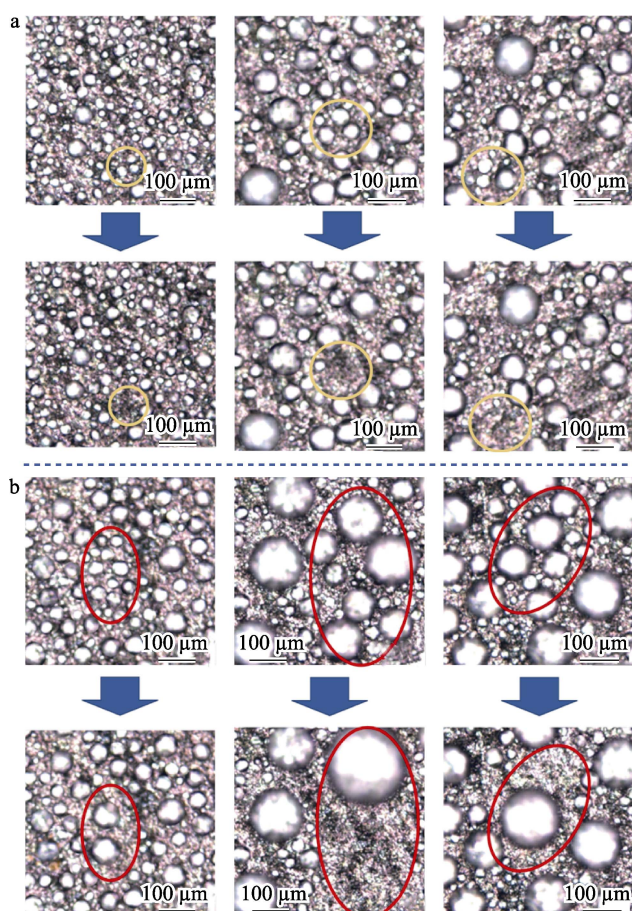


图 6 SH-20 超疏水试样表面液滴合并诱导的自发跳跃行为 (a) 和自发滑移行为 (b)

Fig.6 The coalescence-induce jumping (a) and sweeping (b) behaviors on the surface of SH-20 superhydrophobic sample

的多余表面能转化为动能的效率最高<sup>[31]</sup>,使得液滴更容易获得足够动力发生跳跃。液滴的滑移行为伴随

整个液滴生长过程,滑移过程中聚结液滴数目不等,图 6b 中画红圈部分为 8 个以上液滴的聚结行为,在滑移路径中留下空白区域,最后聚合成圆形大液滴。

从冷凝实验结果中可得,SL-20 超润滑表面和 SH-20 超疏水表面相比于抛光 TC4 表面都能有效抑制冷凝液滴的形核与长大,其中 SH-20 超疏水表面表现出对冷凝液滴形成与长大的显著抑制作用。此外超疏水表面液滴能发生自发滑移和自发跳跃,促进液滴脱落,可有效减少液滴的聚集。

## 2.3 防结冰性

为探究表面疏水性和润滑性对结冰行为的影响,本研究对抛光 TC4 钛合金、SH-10 疏水试样、SH-20 超疏水试样、SL-10 超润滑试样和 SL-20 超润滑试样进行静态水结冰性测试。定义结冰延迟时间为从液滴接触表面到完全冻结的持续时间,冷却时间是从液滴接触表面到液滴突然变浑浊的时间,冻结时间是从指液滴变浑浊到完全冻结成冰的时间<sup>[32]</sup>。图 7a 显示了 -20 ℃ 环境下液滴在不同样品表面的结冰行为。在抛光 TC4 钛合金片表面,液滴的结冰延迟时间为 27 s,SH-10 疏水表面和 SH-20 超疏水表面的结冰延迟时间分别为 37 s 和 30 s,显著优于抛光处理的 TC4 钛合金样品表面,这是由于在疏水表面上液滴与表面的实际接触面积减少,减少了液滴与样品表面的热传导。SH-10 疏水表面的结冰滞后于 SH-20 超疏水表面,这是因为低温条件下,空气受温度的影响会热胀冷缩,SH-20 样品表面是纳米管状结构,管内处于封闭状态,管内空气不能从周围大气中得到补充,随着温度的降低,管内气体收缩,压力降低,诱导液-空气界面向管内渗透,样品表面润湿性从 Cassie-Baxter 状态



转变为 Wenzel 状态<sup>[33]</sup>, 样品表面接触角从  $156.1^\circ$  下降到了  $98.8^\circ$ , 导致液滴与纳米管状结构的直接接触。SH-10 样品表面是突触状结构, 是一个开放系统, 气穴中的气体与周围大气自由循环, 随着温度的降低, 气穴内空气收缩的同时也能得到补充<sup>[34]</sup>, 减缓了 Cassie-Baxter 状态到 Wenzel 状态的转变。根据经典形核理论<sup>[35]</sup>, 固体表面接触角越大, 冰形核的自由能垒  $\Delta G$  越大, 所以在温度为  $-20^\circ\text{C}$  时, SH-10 疏水表面液滴结冰延迟时间优于 SH-20 超疏水表面。

在  $-20^\circ\text{C}$  环境下 SL-20 超润滑表面在接触角为  $88.2^\circ$ , 结冰延迟时间为 45 s。SL-20 超润滑表面表现出优异的延缓结冰行为。这是因为二甲基硅油的浸入取代了纳米管状结构内部的空气, 在  $-20^\circ\text{C}$  的低温下, 液滴与基底间的低表面能润滑膜阻隔了液滴与纳米管状结构的直接接触, 从而减少液滴与钛合金微纳结构表面的热传递, 延长了结冰时间。SL-10 润滑表面接触角为  $92.8^\circ$ , 结冰延迟时间为 31 s, 其结冰延

迟时间低于 SL-20 超润滑表面, 是因为其表面的突触状结构未能很好地锁定油膜, 如图 2 中 FESEM 形貌图所示。

从图 7b 中可看出, 5 种样品表面的冻结时间相差不大, 都在 17 s 左右, 而冷却时间有较大差异。在 SL-20 超润滑表面, 冷却时间最长, 达到了 28 s, 对冰形核有优异的抑制性能。为进一步探索疏水表面和润滑表面对冰黏附的差异, 测试了冰柱在 5 种试样表面的黏附强度, 结果如图 7c 所示, 在抛光 TC4 表面上冰的黏附强度最大, 为 49.8 kPa, 而在疏水表面和超润滑表面上, 冰黏附强度急剧下降, SH-10 疏水表面的冰黏附强度为 13.9 kPa, SH-20 超疏水表面的冰黏附强度为 13.2 kPa, 比抛光 TC4 表面低了 36.6 kPa。SL-10 超润滑表面的冰黏附强度为 11.2 kPa, 在 SL-20 超润滑表面上的冰黏附强度最低, 为 8.8 kPa。实验结果显示, 超润滑表面在结冰延迟和抗冰黏附上都表现出优异的性能。

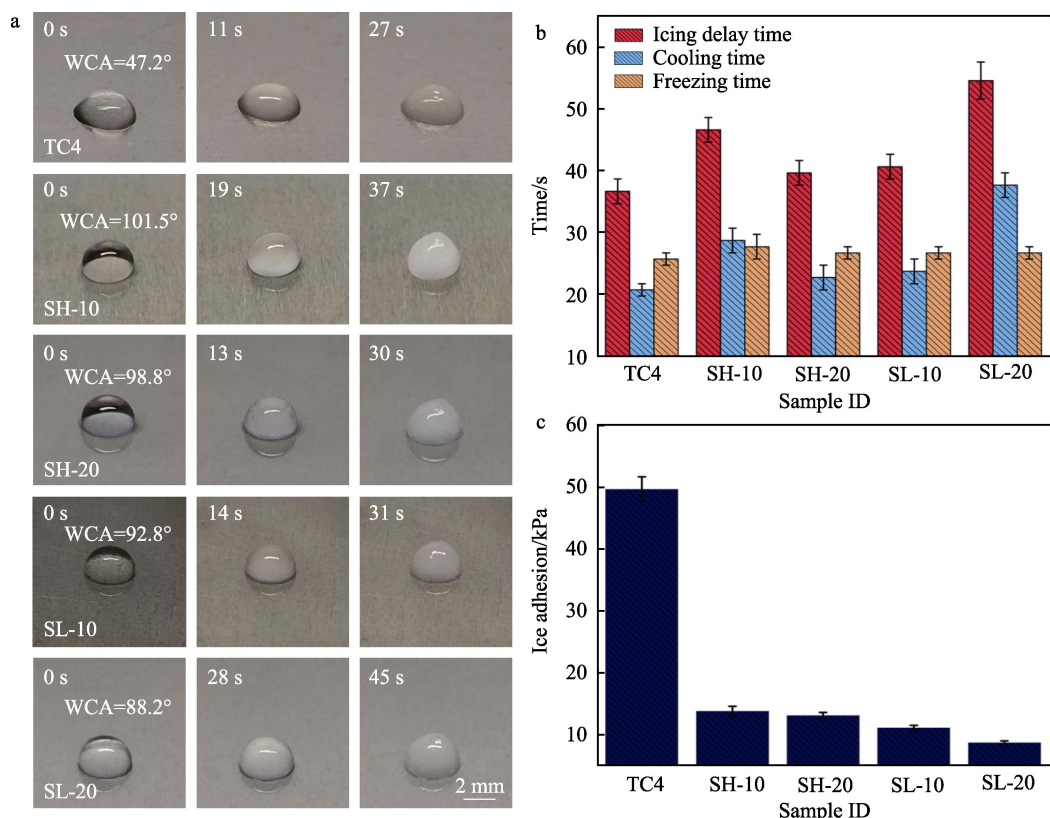


图 7  $-20^\circ\text{C}$  下 5 种试样表面水滴的结冰行为 (a), 5 种试样表面水滴的延迟结冰时间、冷却时间和冻结时间 (b), 以及 5 种试样表面冰黏附强度图 (c)

Fig.7 Icing behaviors of water droplets on the surface of five kinds of samples at  $-20^\circ\text{C}$  (a); icing delay time, cooling time and freezing time of samples (b); ice adhesion strength of samples (c)

### 3 结论

1) 采用阳极氧化工艺在 TC4 钛合金表面制备了不同粗糙结构表面, 以氢氟酸为电解液, 10 V 恒定电压下得到突触状结构, 20 V 恒定电压下得到了有序的钛纳米管结构, 钛纳米管结构表面经过氟化改性

后可获得超疏水性能, 接触角为  $156.1^\circ$ , 滚动角为  $8^\circ$ 。

2) SH-20 超疏水表面的防冷凝性能显著优于 SL-20 超润滑表面与抛光 TC4 表面。SH-20 超疏水表面能有效抑制液滴的生长, 其中在 SH-20 超疏水表面观察到液滴自发滑移和自发跳跃现象, 促进液滴脱落, 可有效降低液滴的附着和长大。



3) 对疏水钛合金片和超疏水钛合金片进行注油润滑处理后, 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, SL-20 超润滑试样表面结冰延迟时间最长达到 45 s, 冰黏附强度最低为 8.8 kPa, 其防冰性能显著优于超疏水表面。

#### 参考文献:

- [1] BEWLEY B P, NAG S, SUZUKI A, et al. TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines[J]. *Materials at High Temperatures*, 2016, 33(4-5): 549-559.
- [2] DADHE M A, HAMBIRE U V. A Review on Surface Modification of Ti-6Al-4V (TC4), Grade-5 Ti Alloy Used in Orthopedic Implants[J]. *Advances and Applications in Mathematical Sciences*, 2022, 21(9): 5373-83.
- [3] NIINOMI M, NAKAI M, HIEDA J. Development of New Metallic Alloys for Biomedical Applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(11): 3888-3903.
- [4] ZHANG Lai-chang, ATTAR H. Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(4): 463-475.
- [5] ZHANG Lai-chang, CHEN Liang-yu, WANG Li-qiang. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(5): 2070017.
- [6] ZHANG Lai-chang, LIU Yu-jing, LI Shu-jun, et al. Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(5): 1870013.
- [7] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [8] FENG Lin, ZHANG Ya-nan, XI Jin-ming, et al. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [9] ZHENG Yong-mei, GAO Xue-feng, JIANG Lei. Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178-182.
- [10] 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.
- [11] SINGH N S, ZHANG Ji-tao, STAFFORD J, et al. Implementing Superhydrophobic Surfaces within Various Condensation Environments: A Review[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(2): 2170007.
- [12] WU Xing-hua, YANG Fan, LU Guo-ping, et al. A Breathable and Environmentally Friendly Superhydrophobic Coating for Anti-Condensation Applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128725.
- [13] FENG Jie, PANG Yi-chuan, QIN Zhao-qian, et al. Why Condensate Drops can Spontaneously Move Away on some Superhydrophobic Surfaces but not on others[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6618-6625.
- [14] JENSEN K R, FOJAN P, JENSEN R L, et al. Water Condensation: A Multiscale Phenomenon[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(2): 1859-1871.
- [15] SHEN Yi-zhou, WU Yu, TAO Jie, et al. Spraying Fabrication of Durable and Transparent Coatings for Anti-Icing Application: Dynamic Water Repellency, Icing Delay, and Ice Adhesion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(3): 3590-3598.
- [16] WANG Yuan-yi, LI Ming-zhen, LV Ting, et al. Influence of Different Chemical Modifications on the Icephobic Properties of Superhydrophobic Surfaces in a Condensate Environment[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9): 4967-4975.
- [17] LIU Cong, LI Yun-lai, LU Chen-guang, et al. Robust Slippery Liquid-Infused Porous Network Surfaces for Enhanced Anti-Icing/Deicing Performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(22): 25471-25477.
- [18] LIU Yi-bin, TIAN Yi, CHEN Jing, et al. Design and Preparation of Bioinspired Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces with Anti-Icing Performance via Delayed Phase Inversion Process[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 588: 124384.
- [19] LV Shu-wei, ZHANG Xin-ming, YANG Xiao-dong, et al. Slippery Surface with Honeycomb Structures for Enhancing Chemical Durability of Aluminum[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129187.
- [20] MAAN A M C, HOFMAN A H, DE VOS W M, et al. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2070212.
- [21] NINE M J, COLE M A, JOHNSON L, et al. Robust Superhydrophobic Graphene-Based Composite Coatings with Self-Cleaning and Corrosion Barrier Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28482-28493.
- [22] WANG Zhan-hua, SCHERES L, XIA He-sheng, et al. Developments and Challenges in Self-Healing Antifouling Materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(26): 2070165.
- [23] LI Guan-qiu, ALHOSANI M H, YUAN Shao-jun, et al. Microscopic Droplet Formation and Energy Transport Analysis of Condensation on Scalable Superhydrophobic Nanostructured Copper Oxide Surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30(48): 14498-14511.

(下转第 448 页)