

研究综述

极地航行船舶防覆冰涂层研究进展

张祎轩¹, 刘涛², 刘耀虎³, 刘杰^{1*}, 王健君⁴

(1.中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2.上海海事大学, 上海 201306; 3.中国科学院
前沿科学与教育局, 北京 100864; 4.中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要: 两极地区是未来重要的能源和资源基地。然而, 极地长年低温多冰, 极大限制了我国对两极地区的科学考察、商业航运和能源开发进程。因此, 发展长效稳定的防覆冰技术是推进极地发展战略的关键。系统阐明了船舶在极地航行过程中面临的结冰困境, 分析了船舶积冰的类型, 总结了目前解决船舶覆冰问题的多种防除冰技术及发展现状, 包括主动防除冰技术(机械除冰、超声导波除冰、加热除冰、化学熔融除冰等)和被动防覆冰涂层技术(气体润滑防覆冰涂层、液体润滑防覆冰涂层、“类液体”润滑防覆冰涂层、界面可控断裂防覆冰涂层等), 同时对各技术在极地船舶防冰应用中的优缺点和可行性进行了深入分析。展望了船舶装备对特种防冰涂层的关键需求, 提出主、被动协同除冰技术是实现极地船舶防覆冰的重要策略。

关键词: 极地; 船舶; 防冰; 涂层材料; 冰黏附

中图分类号: TQ050.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0001-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.001

Research Progress on Anti-icing Coatings for Polar Ships

ZHANG Yixuan¹, LIU Tao², LIU Yaohu³, LIU Jie^{1*}, WANG Jianjun⁴

(1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China; 3. Bureau of Frontier Sciences and Education, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China; 4. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The polar regions are strategically important for the sustainable development of the global economy due to their abundant natural resources and special geographical location. However, the prolonged low temperature and heavy icing in the polar regions have greatly restricted the process of scientific research, commercial shipping, and energy development. Therefore, the icing problem of various types of equipment has become a hot topic of research and the development of long-lasting and stable anti-icing technology is crucial to advancing the polar development strategy.

The icing dilemma faced by ships during polar navigation was systematically expounded. Types of ice accretion on ships were analyzed according to the origin of ice. Various anti-icing technologies were summarized, including active anti-icing technologies (mechanical de-icing, ultrasonic de-icing, heating de-icing, chemical de-icing, etc.) and passive anti-icing coating technologies (gas lubrication, liquid lubrication, "liquid-like" lubrication, interface-controlled fracture, etc.).

The gas lubrication is mainly composed of micro/nanocomposite structure in the surface and low surface energy hydrophobic layer, which effectively inhibits the icing process by reducing the attachment of water droplets. However, the

收稿日期: 2023-03-29; 修订日期: 2023-10-23

Received: 2023-03-29; Revised: 2023-10-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52273220)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52273220)

引文格式: 张祎轩, 刘涛, 刘耀虎, 等. 极地航行船舶防覆冰涂层研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 1-10.

ZHANG Yixuan, LIU Tao, LIU Yaohu, et al. Research Progress on Anti-icing Coatings for Polar Ships[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 1-10.

*通信作者 (Corresponding author)

disadvantage of it is liquid generally slipping into a hierarchical scale and adhering to the surface, resulting in the Cassie-Baxter state converting into the Wenzel state. Water freezing in the Wenzel state will cause mechanical interlocking forces and invalid deicing capabilities. Subsequently, the surface can be worn away after repeatedly de-icing. Although certain special structures have been proven to reduce the transition to the Wenzel state, the complex fabrication process is almost impossible to cover on a large scale. Liquid lubrication and "liquid-like" lubrication can greatly reduce the adhesion strength of ice on the solid surface by effectively reducing the strong physical interaction between ice and surface. Liquid lubrication is built through the overfilling lubricating liquid to the micro/nanopores substrate. Despite adhering within the substrate, lubrication becomes invalid over time by evaporation, erosion, and is contaminated. "Liquid-like" lubrication, covalently attached on one end of a flexible macromolecule onto a smooth substrate, determines the lubricating property. The high mobility and small intermolecular force of polymer enable it to function as a lubricating layer. "Liquid-like" lubrication has been considered a promising coating for its extreme uniformity, low adhesion, transparency, and safety. Interface-controlled fracture makes the crack nucleation and growth at the specific position of the interface quickly, accelerates the interface fracture process, and then makes the ice desorb quickly under the action of low shear stress. Under the action of shear stress, the interface between ice and substrate is not uniform, and macroscopic cracks are preferentially generated in the low shear modulus region. The cracks propagate rapidly, making the ice easier to break away from the substrate surface. The current development of anti-icing technologies in solving the icing problem is summarized. The feasibility of each technology to be applied in polar ships is discussed in depth according to their advantages and disadvantages.

In the last section, the work emphasizes the key requirements for special anti-icing coatings for ship equipment, and the importance of active and passive cooperative de-icing strategies in polar ship protection technology is proposed.

KEY WORDS: polar; ships; anti-icing; coating materials; ice adhesion

极地地区具备丰富的自然资源和特殊的地理位置, 对全球经济的可持续发展具有重要的战略意义。例如, 北极待发现石油 900 亿桶, 占全球 13%, 天然气 47 000 亿 m^3 , 占全球 30%^[1]; 南极洲的石油储存量为 500 亿~1 000 亿桶, 天然气储量为 30 000 亿~50 000 亿 m^3 。为了切实保障未来在极地地区的资源

开发活动, 近极地国家和地区正在积极发展极地装备, 提升极地科学考察、商业航运和资源开发能力。两极地区温度可低至 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这对极地地区造成了很大影响, 尤其是对极地科考、船舶航运、电力传输、风力发电等行业会产生严重破坏(如图 1 所示)。

近年来, 随着极地航线以及极地资源的开发利



图 1 船舶覆冰 (a)、飞机覆冰 (b)、输电线路覆冰 (c) 以及风力发电机覆冰 (d)
Fig.1 Ship icing (a), aircraft icing (b), transmission line icing (c) and wind turbine icing (d)

用, 极地科考、航行船舶、海工装备及各类设备的覆冰问题成为研究关注的热点。2014 年底, 前往符拉迪沃斯托克访问的韩国海军崔莹号导弹驱逐舰, 就因遭遇低温而导致舰体出现严重结冰现象, 尤其是舰艏的 127 mm 口径主炮被完全冻住并失去功能^[2]。覆冰带给船舶的影响是全方位的, 包括人员安全、设备运行以及行驶稳定性等^[3]。例如, 上层建筑覆冰会降低结构稳定性、改变结构应力、降低结构可靠性等^[4-5]。于立伟等^[6]指出, 低温材料和涂层技术为亟须发展的极地装备关键技术之一。其中, 防覆冰涂层可有效阻止冰在表面形成, 降低表面除冰难度, 提高除冰效率。然而, 两极地区环境季变引起的温度差异导致涂层材料及基材热应力循环变化, 海水腐蚀、海洋大气腐蚀、磨损腐蚀以及氢脆等一系列极地因素均会造成涂层材料被破坏从而失效^[7-11]。强辐射环境易导致材料的韧性及延展性降低, 造成材料脆裂, 加速老化; 船体与冰层和浮冰的撞击和摩擦会破坏涂层结构, 从而失去防护功能, 因此, 长效稳定的高性能防覆冰涂层技术对推动我国极地装备关键技术的发展至关重要。

1 船舶结冰类型

极地船舶表面覆冰主要存在 2 种方式 (见图 2): 一是由海水飞溅造成表面覆冰; 二是由冻雨、雪或雨夹雪、过冷雾、霜等气象原因造成大气结冰^[12]。与雨雪造成的淡水积冰相比, 上层建筑因海水飞溅发生积冰的概率为 90% 以上^[15]。

1.1 海水飞溅结冰

在船舶航行过程中, 海水飞溅^[13]主要有 2 种方式: 一是海浪撞击船头被挤压破碎雾化形成小水滴, 称之为撞击飞溅; 二是风吹击海浪雾化形成小水滴, 称之为风吹飞溅。撞击飞溅呈现出量大、时间短、近似周期性等特点; 风吹飞溅呈现出量小、持续性强等特点。雾化水滴在海面风和船舶航行的共同作用下, 向船舶后方飞扬, 飞溅的过冷盐水滴接触低温的船体结构后极易结冰进而造成表面积冰 (见图 3)。船舶结冰的区域和积冰状态主要由海浪状况、航行速率、风速、船体结构和水滴飞溅高度等决定^[14-15]。

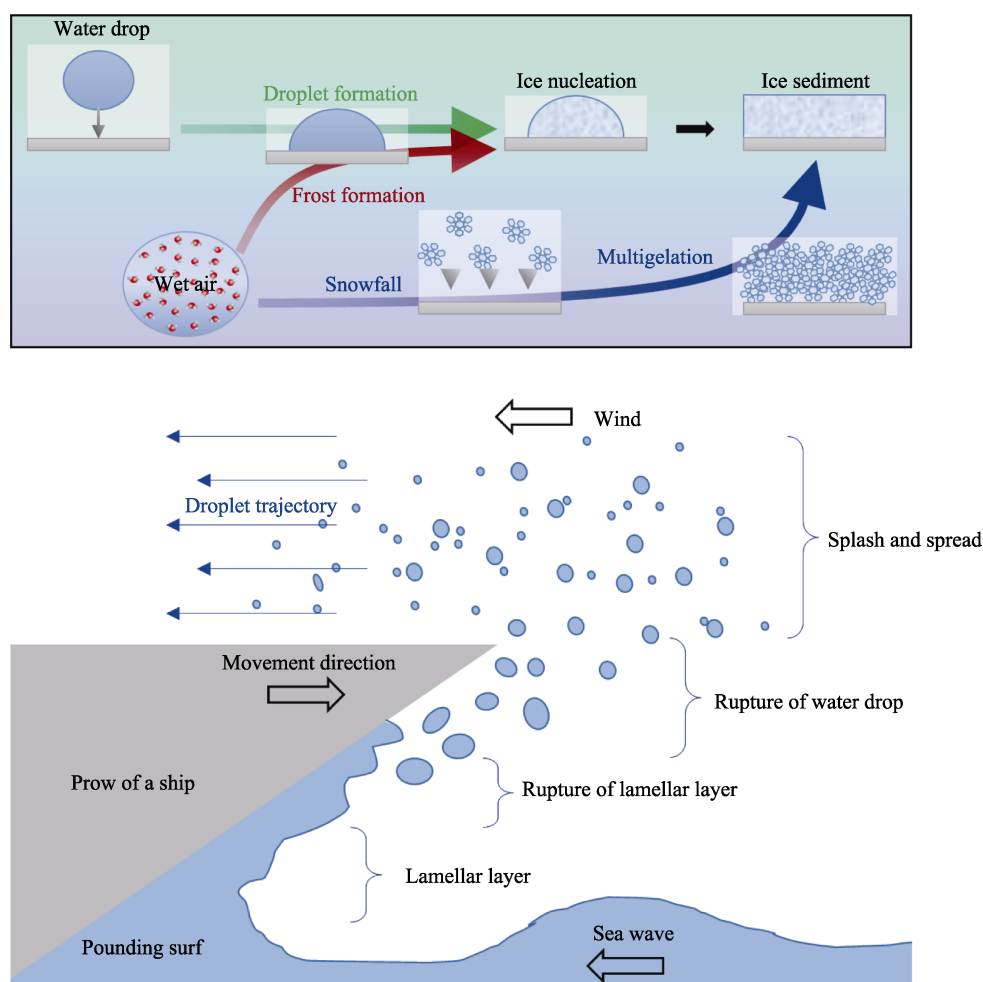


图 2 船舶结冰类型
Fig.2 Type of ship icing



图3 船舶表面覆冰情况
Fig.3 Ice covering of ship surface

1.2 大气结冰

大气结冰具体可分为明冰、霜冰、白霜3种形态,主要由环境的风速、气温、降水状态决定。例如,明冰主要在冻雨或雨夹雪天气形成,过冷水滴在表面沉积、铺展、冻结;在此条件下结的冰表现出密度大、透明且质地坚硬的特点。霜冰主要在过冷雾天气形成,取决于气温和风速,可细分为硬霜冰和软霜冰,当过冷水滴撞击到表面时瞬间冻结成冰,短时间内附

着在表面形成薄层。白霜的形成主要通过水蒸气在过冷物体表面凝华,其结构一般比较蓬松,易被去除。

在实际极地航海环境中,海水飞溅结冰和大气结冰往往不可避免。为了解决船舶覆冰的问题,多年来人们根据结冰路径的不同,提出了多种防除冰技术,主要包括主动除冰技术和被动防覆冰涂层技术等(见图4)。然而,极地船舶的结构复杂,结冰方式多种多样,迫切需要发展更具通用性的防除冰技术,实现船舶各部位的高效防冰。



图4 主动除冰技术和被动防覆冰涂层技术
Fig.4 Active de-icing technology and passive anti-icing coating technology

2 主动防除冰技术

主动防除冰技术是指结冰后借助外力除冰,包括机械除冰、超声导波除冰^[16]、加热除冰^[17]、化学熔融除冰^[18]等方法(如表1所示)。机械除冰是指通过机械冲击或震动的方式使冰的内部产生破坏应力,进而使冰从船体表面脱落。例如,利用铲、镐等工具将冰层进行人工剥离或破碎,这可能造成精密设备以及防护涂层的损坏,因此仅适用于不需要保护的区域除冰。超声导波除冰主要通过电信号在板管中的超声导波产生表面横向剪切力,利用冰与基板界面处产生的速度差,克服冰在表面上的黏附强度,实现表面除冰。超声导波除冰装置主要包括超声波发生器和压电制

动器。该除冰技术具有方便快捷、能耗低、无二次结冰风险等优点。但是,由于超声导波技术存在最佳除冰频率,且明显影响除冰效果,目前国内高频换能器的功能较小,要达到除冰功率,单位面积上的换能器数量庞大,因此该技术只适用于船舶的板管结构区域^[19]。

加热除冰技术主要利用电、高速热流或红外等方式加热结构表面至 0°C 以上实现表面不结冰或融冰的技术。电加热除冰技术^[20]多采用内埋式电阻加热元件将发电机产生的电能经电阻丝再次转化为热能实现除冰。该方法存在能耗大、易发生二次结冰等缺点,通常用于特殊部位的除冰,如天线除冰。高速热流除冰^[21]是利用喷射高温、高压蒸气或水流实现表面融冰

的技术。虽然该技术可以实现高效除冰,但是流体的高温以及除冰前后的大幅度快速冷热交替可能造成基材表面结构的损坏。因此,该技术不适宜对热敏或低玻璃化转变温度的材料以及无抗温度冲击的脆性材料进行除冰作业。红外线除冰^[22]是利用红外吸收材料进行光热转化使温度升高从而实现表面融冰除冰的方法。然而,由于材料对红外线的吸收效率与其波长范围直接相关,因此利用该方法除冰时应根据覆冰的类型以及吸光表面材料选取合适的红外线波长,多为 3~15 μm 的中波红外线。红外除冰技术不会对表面产生机械损伤,但依赖特殊的材料才能实现除冰功能,且存在二次结冰的风险。

化学物质除冰^[23]是利用化学材料包括盐类和醇类等降低冰点,达到防止结冰或加快融冰的目的。例如,飞机防冻液大多包含一些低凝固点的醇类,如乙

二醇、异丙醇、乙醇等,可有效降低水的凝固点。化学物质除冰具有高效快速的特点,但是用于除冰的化学物质往往是一次性使用的消耗品,这也导致该技术的成本较高;小分子化学物质易腐蚀装备,甚至会引起环境的污染和破坏。极地的生态较为脆弱,环境对污染物材料的降解过程极为缓慢,因此在极地航行船舶环境中应尽量减少化学物质除冰方法的使用。

目前,在船舶上甲板等区域的除冰主要以机械除冰为主。这是因为甲板位置较低,如果将冰用热力融化成水,流经寒冷的排水口和疏水管道时容易再次结冰发生堵塞;精密设备主要通过电热实现除冰。综上所述,传统主动除冰技术通常需要一定的机械能、热能和化学能的输入,从而造成大量的能源和材料损耗,化学试剂的大量使用还会严重危害环境。因此,主动除冰方法在实际应用中往往存在一定的局限性。

表 1 主动防除冰技术优缺点对比及适用范围
Tab.1 Comparison of advantages and disadvantages of active anti-icing and de-icing technology and its scope of application

Active deicing Technologies		Advantages	Disadvantages	Range of application
Mechanical deicing		Simple method, no operational limitations	Damage to precision equipment and protective coatings	Large areas not requiring protection
Ultrasonic guided wave deicing		Convenient, low energy consumption, no risk of secondary icing	Precise frequency requirements, energy consumption, large number of transducers required	Plate and tube structural areas of ships
Heating deicing	Microwave heating deicing	No mechanical damage to surfaces	De-icing efficiency is low, and the microwave frequency to achieve optimal deicing efficiency has more influencing factors and is difficult to control	Decks and other areas
	Electrically heating deicing	Efficient and fast, no mechanical damage to surfaces	High energy consumption, susceptible to secondary icing, may cause damage to substrate surface structure	For deicing of special areas, such as antennas, portholes
	High-speed heat flow deicing	Efficient	Large and rapid alternation of heat and cold may cause damage to the surface structure of the substrate	Areas not strongly affected by temperature
	Infrared deicing	Efficient, convenient, low energy consumption, no mechanical damage to surfaces	Strict wavelength range requirements and risk of secondary icing	Plate and tube structure area
Chemical melting deicing		Efficient	Higher cost, easy to corrode equipment, and even cause environmental pollution and damage	Glass deicing

3 被动防覆冰涂层技术

通过在基质表面构筑涂层,抑制冰的形成^[24],减少冰的沉积^[25],降低冰的黏附^[26],实现表面覆冰在外力如风力或自身重力条件下脱离的技术被称为被动防覆冰涂层技术(见图 5)。随着仿生材料在基础科学和实际应用领域被广泛研究,科研人员依次提出了气体润滑防覆冰涂层、液体润滑防覆冰涂层、“类液体”润滑防覆冰涂层和界面可控断裂防覆冰涂层等涂层技术。

3.1 气体润滑防覆冰涂层

超疏水表面主要由微/纳复合结构和低表面能疏水层组成。水滴在超疏水表面呈现 Cassie 态^[27],即水滴与固体表面之间同时存在少部分的固-液界面和大部分的气-液界面,进而导致水滴在超疏水表面呈现圆球形。气-液界面的存在可有效减少水滴在超疏水表面的黏附。利用这一特点,超疏水表面主要通过 3 种方法来抑制冰的沉积:一是通过缩短大水滴与表面的接触时间使其在结冰之前从表面快速脱落^[28];二

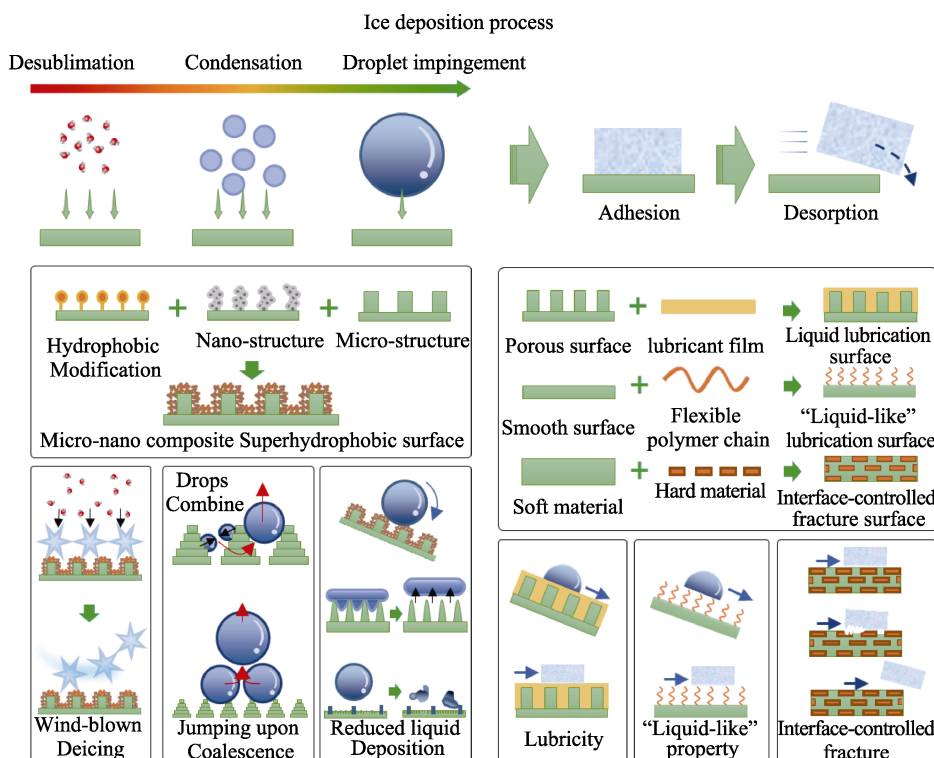


图5 冰沉积过程及被动防覆冰涂层技术原理

Fig.5 Process of ice deposition and principle of passive anti-ice coating technology

是气体层的存在有效延缓了异相成核造成的水滴结冰^[29]；三是利用超疏水表面的低黏附性能使冷凝微水滴在表面上合并后自发脱离表面来抑制表面覆霜^[30]。

在大水滴冲击超疏水表面的过程中，水滴会发生铺展-回缩-弹起的过程，利用这一现象，超疏水表面可以动态地防止冰在表面沉积。Mishchenko 等^[31]发现冰的形成在很大程度上取决于表面过冷度温度。当 $-5\sim-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水滴冲击倾斜 30° 的超疏水表面且表面温度高于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，液滴能够在冻结之前完全回缩并弹起。Alizadeh 等^[32]提出了一种液滴冲击超疏水表面的覆冰模型，包括液滴接触时间、热传导和异相成核理论。在该模型中，当液滴撞击过冷表面时，冰晶在结构的顶端成核，导致撞击液滴的回缩力下降，最终导致液滴的不完全回缩、钉扎进而完全冻结。他们发现，当液滴接触时间短于成核诱导时间时，表面不会发生覆冰现象。Bird 等^[33]通过在超疏水表面上设计亚毫米结构改变了垂直撞击液滴的表面形态和质量，加速了水滴的回弹，实现了水滴与表面接触时间的大幅度缩短。

当液滴冲击表面时，在惯性力的作用下会沿着垂直于冲击方向发生形变；这取决于表面形变剧烈程度，液滴易发生 Cassie-Wenzel 转变过程，进而导致液滴在表面发生不可逆的黏附。当撞击的液体在铺展和回缩后仍有足够的机械能时，液滴会发生反弹并脱离表面，进而减少表面覆冰现象；反之，当液滴以较高的动能撞击表面发生 Cassie-Wenzel 转变时，水滴会取代超疏水表面结构中的气穴，大大增大液滴与表面的接触面积，发生钉扎现象；此外，气体层的消失

增大了基体材料与液滴的传热效率，容易诱导发生异相成核，加速表面覆冰过程。因此，提高冰冻环境中液滴撞击时液-固界面 Cassie 态的稳定性对提高表面防覆冰效率具有重要的意义^[34]。Cassie-Wenzel 状态的转变可通过液滴形变过程中产生的 Laplace 压力进行调节。通过表面构筑纳米级拓扑结构、层级结构或使用闭孔结构可有效维持 Cassie 态的稳定性，抑制液滴发生 Cassie-Wenzel 转变，进而维持表面的超疏水性，使水滴在表面结冰之前脱离表面^[35]。

除了过冷水滴沉积造成的结冰外，传统超疏水表面在低温、高湿度或高压环境中的防覆冰性能会显著下降，甚至导致超疏水表面失效。当固体表面的温度低于露点温度时，水会在表面发生凝结。研究发现，超疏水表面微观结构内外的水滴成核并无明显差异，水滴在超疏水表面微/纳结构内部凝结，逐渐生长变大，呈现为 Wenzel 态。因此，通过表面结构设计，诱导微水滴在拉普拉斯压力作用下发生 Wenzel-Cassie 转变，是在高湿度或高过饱和度情况下提高表面防冰性能的一个有效途径。He 等^[36]设计了超疏水微米锥阵列，使冷凝液滴在拉普拉斯压力作用下自发地从 Wenzel 向 Cassie 状态转变，减小了固液接触面积，降低了表面的黏附性，促进了冷凝水的快速自去除。

为了提高移除表面冷凝水滴的速率，抑制冰的成核和生长，Chen 等^[37]发现一种依赖超疏水微纳复合结构的新技术，即微水滴在超疏水表面上发生合并时会自发跳离表面。这种水滴的自发运动受多种参数的影响，包括初始水滴体积、黏性耗散、表面特征尺寸、

结构层次和黏附功等。Hou 等^[38]通过引入超疏水纳米结构的亲水微柱阵列(其间距与凝聚微滴的直径相当),对水滴凝结位点进行了空间调控,加速了水滴合并跳离表面的速率。通过这种方式可有效减少表面冷凝水的量,进而有效抑制冰的成核和生长过程。为了进一步维持高过饱和度下凝结水滴在超疏水表面上稳定的 Cassie 态,Zhang 等^[29]受小麦叶片的启发,利用超快脉冲激光沉积制备出具有光热转化性能的微纳结构仿生超疏水表面。过热表面进一步稳定了表面对水滴的超疏性,使太阳光照射的表面即使在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下也保持高于冰点温度,实现了表面不结冰。

综上所述,超疏水表面可通过减少水滴附着的方式有效抑制结冰过程,在实现极地船舶防冰涂层应用方面有巨大的潜力。

3.2 液体润滑防覆冰涂层

在高寒、高湿的环境下,表面极易发生覆冰现象。因此,实现表面覆冰在重力或微弱外力作用下的快速去除是防覆冰表面的关键之一。一般认为,低于 20 kPa 的横向剪切冰黏附强度为通过风或振动等微弱外力实现除冰的基准。冰与大多数固体的强烈相互作用可归因于范德华力和静电相互作用,后者被认为是主导机制。因此,通过有效减少冰与固体表面强物理相互作用的方式可大大降低冰在固体表面的黏附强度。其中最有效的方式是在冰与固体表面之间引入液体润滑层,根据液体润滑层的化学组成又可细分为水润滑层和油润滑层。

3.2.1 水润滑防覆冰涂层

王健君团队受滑冰运动的启发首次提出了水润滑降低冰黏附这一全新液体润滑理念^[39],具体可通过在表面接枝亲水高分子凝胶或聚合物刷的方式来实现。这种涂层在低温、高湿环境下可自发吸收空气中的水分或凝结水,使其在较低温度下不结冰,在表面形成自润滑水层,从而有效降低冰与固体表面之间的剪切黏附强度。水润滑防覆冰表面上的冰黏附强度比超疏水和超亲水表面的低 1 个数量级。为了进一步提高水润滑涂层的稳定性,Chen 等^[40]通过在硅片表面的微孔内接枝交联吸湿聚合物,制备了一种具有自润滑水层的高效抗冰涂层。该涂层表现出优异的机械稳定性和自修复能力,可有效抵抗砂纸的打磨损耗。然而,此类水润滑防覆冰涂层因其高表面能而表现出较差的疏液性能,容易被污染进而失去防冰能力。因此,该涂层多用于长期暴露于水下的防覆冰表面,因其具有非常强的吸水能力以及非常优异的水下自清洁性能而可实现高效抗油污和抗生物黏附性能。

3.2.2 油润滑防覆冰涂层

油润滑防覆冰涂层是由哈佛大学的 Aizenberg 受猪笼草植物启发而提出的^[41]。在具有微纳复合多孔结构的基底上灌注惰性液体,表面液体的流层滑动性和

分子级光滑度使材料表面的冰黏附强度低于 10 kPa 。油润滑防覆冰表面的冰可在自身重力的作用下自发脱离。随后,他们又将全氟化液体注入铝基板表面的纳米结构(SLIPS-AI)中,相对于无涂层表面,冰的黏附强度有 2 个数量级的降低($\approx 15\text{ kPa}$)^[42]。同时,由于油润滑涂层的均匀性和超滑性质,过冷水在表面的成核位点减少,从而有效降低了成核温度^[43]。Subramanyam 等^[44]通过冷冻电镜表明,在微结构注入液体的油润滑涂层中,顶部润滑层对降低冰黏附强度至关重要。Urata 等^[45]将有机液体注入交联的聚甲基硅氧烷网络中,获得了自润滑的有机凝胶,冰在其上有着极小的黏附力($\approx 0.4\text{ kPa}$)。截至目前,对于大部分油润滑涂层,水与涂层之间存在较大的接触面积,因此水在其上有较大的黏附力,撞击的过冷水无法迅速脱离,而易在其上形成冰晶^[46]。Yeong 等^[47]制备了具有微米结构的聚合物涂层,同时展示了较低冰黏附强度以及类超疏水表面的撞击液滴快速脱离属性^[48],但表面需要较大的倾斜角($\approx 30^{\circ}$)和较高的液滴撞击速度(液滴释放高度 $\approx 11\text{ cm}$)。

低表面能的润滑层液体通常存在易迁移和易流失损耗等缺陷,这也造成油润滑材料的使用寿命较短。从环保角度,润滑层液体的流失会造成一定的环境污染。在未来,如何将油润滑表面的低冰黏附性、抑制冰成核等性质与超疏水性结合起来,同时提高油层的稳定性对实现油润滑防覆冰表面的推广应用具有重要意义。

3.3 “类液体”润滑防覆冰涂层

通过将疏水、柔性链高分子材料(如聚二甲基硅氧烷和全氟聚醚等)以聚合物刷的形式接枝到固体表面可制备得到类液体聚合物刷涂层材料,该材料表现出与油润滑防冰材料非常相近的疏液、疏冰性能。例如,在聚二甲基硅氧烷接枝的自润滑材料上,分子链的高运动能力使其无须引入液体润滑剂即可表现出自润滑性能。Krumpfer 等^[49]系统地研究了以二甲基二甲基氧硅烷为单体制备聚合物刷的方法,极性或非极性液体均可在此倾斜(角度小于 5°)表面滑落而无液体残留^[50]。Zhang 等^[51]将聚合物刷表面应用于风力除冰中,在 4.6 kPa 的稳定风压下,冰可以在 2 s 内从聚合物刷表面脱离。Li 等^[52]利用蒸气将聚合物刷溶胀,实现了重力驱动下的自润滑除冰。其中,聚二甲基硅氧烷聚合物刷表现出了良好的化学、机械稳定性,在胶带剥离、超声、加热、紫外线降解、酸腐蚀等条件下仍可稳定存在^[53],为开发极地防冰涂层技术提供了新策略。

3.4 界面可控断裂防覆冰涂层

为了提高防覆冰表面材料的机械稳定性,近年来,研究者们提出了一种“界面可控断裂”的除冰新概念,即通过构筑材料界面结构、机械和化学异质

性,使裂纹在界面特定位置快速形核与生长,加速界面断裂进程,进而使冰在低剪切力作用下快速脱附。文献[54-56]通过在PDMS涂层内部引入不同尺寸($10\sim 2\,000\ \mu\text{m}$)的孔,构筑了表面刚性不均一的防冰涂层,有效降低了冰的黏附强度($<30\ \text{kPa}$)。在剪切力作用下,冰与基底间的界面形变不均一,在低剪切模量区域优先产生了宏观裂痕(宏观裂痕引发剂),裂痕迅速扩展,使冰较为容易地从基底表面脱离。文献[57-60]设计了一种应力集中除冰涂层,以较高剪切模量的硅弹性体为基质材料(连续相),以较低剪切模量的硅基有机凝胶为分散相,显著降低了涂层的冰黏附强度。通过原位观察发现,在剪切力作用下,在低模量的分散相处优先形成了界面裂纹,裂纹迅速扩展直至脱离。这进一步证实了利用界面可控断裂降低冰黏附强度的可行性。

两极地区气温长年低于 $-10\ ^\circ\text{C}$,船舶积冰不可避免。当冰附着于材料表面时,冰黏附强度的大小代表了除冰的难易程度。一般将冰黏附强度 $<100\ \text{kPa}$ 的表面称为疏冰表面,而常见的金属、陶瓷等表面的冰黏附强度在 $1\,000\ \text{kPa}$ 左右,因此,在表面构筑低冰黏附涂层是有效防止船舶大范围覆冰的手段之一(见图6)。近几年,随着涂层技术的研究与应用,多种防覆冰表面相继被发展出来,对船舶防冰性能的作用也逐渐显现。超疏水表面降低了水与表面的接触面积,具有一定降低冰黏附强度的作用,然而传统超疏水表面会在高湿天气中失效而引起冰在表面累积。同时,表面微纳结构的耐久性差、刻蚀成本较高,无法大规模应用于船体。润滑层能降低冰黏附强度,但由于其润滑剂易流失,仅适用于小范围、短时效的表面。类液体聚合物刷涂层和界面可控断裂涂层在一定程度上解决了耐久性和稳定性等问题,同时降低冰黏附强度的效果明显,但其研究体系仍不完善,需要更进一步的研究。

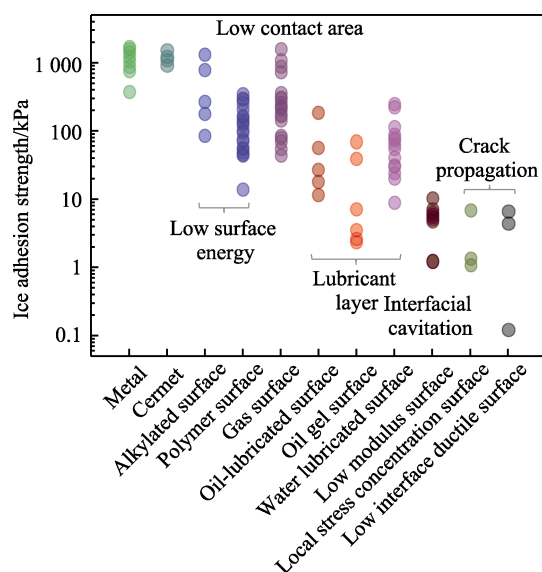


图6 不同防覆冰涂层的冰黏附强度

Fig.6 Ice adhesion strength of different anti-icing coatings

4 极地防覆冰涂层技术面临挑战与展望

虽然针对防覆冰材料的研究已经取得了诸多进展,但是始终没有任何一种表面能够在复杂工况条件下同时实现沉积水滴的快速脱落、抑制冰成核、减少冰附着以及保持优异的耐久性和服役寿命。例如超疏水表面在除冰过程中的耐湿性和耐久性问题仍是限制其实际应用的关键问题;提高疏水润滑层表面的耐用性、寿命和自补充性等是实现实际应用的主要挑战。因此,面向极地船舶装备所处的复杂工况条件,研发出兼具防覆冰、防腐、高强、高韧、抗冲击、耐盐雾、透光、透波等多功能复合涂层将是极地防护材料发展的主要方向之一。其中,利用自相似结构^[61]、界面分子链迁移或可化学重建的自修复涂层^[62],并结合高强度和硬度材料构筑防护表面的方法是当前解决材料机械耐久性差问题的重要发展热点方向。在研发防覆冰材料的同时,发展一体化结构复合制造工艺,形成多功能集成的极地特种防护材料系列化、批量化制备和涂装能力,为确保船舶在极地安全稳定运行提供技术支撑。

随着对高效除冰的需求不断增加,单一的除冰方法已经无法满足实际需求,已逐步发展为主、被动结合的复合型除冰技术^[63]。对环境无害且经济高效的主、被动结合的防除冰技术是未来防冰策略的主流方向。例如,将电热除冰与光热除冰策略结合^[64],可制备出具有长期稳定性和环境适宜性的全天无冰表面。将电热除冰与超疏水涂层相结合在输电线路等领域的应用前景广阔,目前直流电流法是工程中唯一可用的除冰方法,主、被动结合的复合型电热、超疏水防除冰策略使冰更加容易脱落,进而避免再次冻结。此外,将除冰巡检机器人^[65]用于超低冰黏附涂层涂覆的高压线等领域,可促进电力线路、海上平台等领域进一步发展。因此,如何进一步发展简单、经济、高效和可扩展的主被动复合防冰技术,是未来突破极地船舶防冰技术的重点。

除了研发高效防除冰材料和技术外,还应发展针对极地工况条件下的材料表征技术,实现对材料形貌、物相、成分、热性能、力学性能等多方面的测试与分析,形成与材料防覆冰性能评价相关的国际标准、国家标准、行业标准或企业标准,推动材料性能的进一步提高,进而为防除冰材料和技术的应用提供重要的理论和数据支撑。

涂层的商业化可行性在很大程度上取决于所使用材料和制造方法。例如,光刻技术加工表面价格昂贵、工艺复杂、难以大规模廉价制造,适用于小平面和刚性表面,在工艺放大和商业化上仍有一定难度,这限制了它们的实际应用。目前涂层工艺,如电化学加工、化学蚀刻、气相沉积等,可使新涂层的规模扩大和商业过渡更加容易。用于制造和加工涂层的材料

化学性质也至关重要。在制造过程中使用大量腐蚀性、含氟或重金属的化学品的挥发性和有机化合物, 会因环境和监管问题而影响商业转化。近几十年来, 高品质防水涂层一直使用长链含氟化学品。然而, 随着人们对这些化学物质有毒副产物和环境累积的深入了解, 世界各国都在寻找无氟替代品, 以提供与长链碳氟化合物类似的防水性和防污性。展望未来, 需要不同学科的科学家和工程师通力合作, 开发出既能防止各种污物附着, 又能满足涂层可量化性和耐久性工业标准的下一代表面涂层。

参考文献:

- [1] 侯隽. 北极的千亿商机和中国机会[J]. 中国经济周刊, 2016(7): 33-35.
HOU J. Billions of Business Opportunities in the Arctic and Opportunities for China[J]. China Economic Weekly, 2016(7): 33-35.
- [2] 吴春亚, 黄俊杰, 李曦光, 等. 金属基超疏水表面的制备技术研究新进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2021, 53(7): 1-19.
WU C Y, HUANG J J, LI X G, et al. New Progress of Fabrication Techniques for Metal-based Superhydrophobic Surfaces[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2021, 53(7): 1-19.
- [3] 邓喜玲, 陈凯峰, 王晶晶. 防覆冰涂层设计制备及性能研究[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(3): 104-110.
DENG X L, CHEN K F, WANG J J. Study on Design, Preparation and Properties of Anti-Icing Coatings[J]. Development and Application of Materials, 2018, 33(3): 104-110.
- [4] 谢强, 陈海龙, 章继峰. 极地航行船舶及海洋平台防冰和除冰技术研究进展[J]. 中国舰船研究, 2017, 12(1): 45-53.
XIE Q, CHEN H L, ZHANG J F. Research Progress of Anti-Icing/Deicing Technologies for Polar Ships and Offshore Platforms[J]. Chinese Journal of Ship Research, 2017, 12(1): 45-53.
- [5] 卜淑霞, 储纪龙, 鲁江, 等. 积冰对船舶稳性的影响[C]// 第二十七届全国水动力学研讨会, 南京: 工程科技 II 辑, 2015: 63-69.
BU S X, CHU J L, LU J, et al. Effect of Ice Accumulation on Ship Stability[C]// The Twenty-seventh National Symposium on Hydrodynamics. Nanjing: Engineering Science and Technology II, 2015: 63-69.
- [6] 于立伟, 王俊荣, 王树青, 等. 我国极地装备技术发展策略研究[J]. 中国工程科学, 2020, 22(6): 84-93.
YU L W, WANG J R, WANG S Q, et al. Development Strategy for Polar Equipment in China[J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(6): 84-93.
- [7] HUANG L F, LI Z Y, RYAN C, et al. Ship Resistance when Operating in Floating Ice Floes: Derivation, Validation, and Application of an Empirical Equation[J]. Marine Structures, 2021, 79: 102817.
- [8] MOMBER A, IRMER M, GLUCK N. Performance Characteristics of Protective Coatings under Low-Temperature Offshore Conditions Part 2: Surface Status, Hoarfrost Accretion and Mechanical Properties[J]. Cold Regions Science and Technology, 2016, 127: 76-82.
- [9] YU M D, FAN C Q, GE F, et al. Anticorrosion Behavior of Organic Offshore Coating Systems in UV, Salt Spray and Low Temperature Alternation Simulated Arctic Offshore Environment[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102545.
- [10] MUNETAKA K, HISAKI O. Influence of Heat Treatment and Cold Working on Low-Temperature Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steels[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1984, 25(10): 683-691.
- [11] 崔中雨, 葛峰, 王昕. 几种苛刻海洋大气环境下的海工材料腐蚀机制[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(3): 403-409.
CUI Z Y, GE F, WANG X. Corrosion Mechanism of Materials in Three Typical Harsh Marine Atmospheric Environments[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(3): 403-409.
- [12] 周靓, 李维浩, 石雅楠, 等. 船舶飞沫结冰研究综述[J]. 舰船科学技术, 2022, 44(10): 1-5.
ZHOU J, LI W H, SHI Y N, et al. Overview of Foreign Research on Ship Spray Icing[J]. Ship Science and Technology, 2022, 44(10): 1-5.
- [13] MINTU S, MOLYNEUX D. Ice Accretion for Ships and Offshore Structures Part 1-State of the Art Review[J]. Ocean Engineering, 2022, 258: 111501.
- [14] DEGHANI S R, MUZYCHKA Y S, NATERER G F. Droplet Trajectories of Wave-Impact Sea Spray on a Marine Vessel[J]. Cold Regions Science and Technology, 2016, 127: 1-9.
- [15] VERON F. Ocean Spray[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2015, 47(1): 507-538.
- [16] HABIBI H, CHENG L, ZHENG H T, et al. A Dual De-Icing System for Wind Turbine Blades Combining High-Power Ultrasonic Guided Waves and Low-Frequency Forced Vibrations[J]. Renewable Energy, 2015, 83: 859-870.
- [17] VERTUCCIO L, SANTIS F D, PANTANI R, et al. Effective De-Icing Skin Using Graphene-Based Flexible Heater[J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 162: 600-610.
- [18] YANG H, WANG Z H, TAN S C, et al. Bio-Inspired Anti-Icing Material as an Energy-Saving Design toward Sustainable Ice Repellency[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 202200502.
- [19] 吕锡锋. 高压输电线路覆冰状态监测与除冰技术研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
LYU X F. Research on Icing Condition Monitoring and Deicing Technology of High Voltage Transmission Lines [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2015.
- [20] MATSUBAYASHI T, TENJIMBAYASHI M, MANABE K, et al. Integrated Anti-Icing Property of Super-Repellency and Electrothermogenesis Exhibited by PEDOT: PSS/Cyanoacrylate Composite Nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(36): 24212-24220.
- [21] 侯庆落. 蒸汽射流除冰机理及效率研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2012.
HOU Q L. Study on Deicing Mechanism and Efficiency of Steam Jet[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2012.
- [22] 彭华乔, 夏祖西, 苏正良, 等. 红外线加热技术在飞机除冰中的应用[J]. 红外技术, 2008, 30(6): 368-370.
PENG H Q, XIA Z X, SU Z L, et al. The Application of Infrared Heating Technology in De-Icing an Airplane[J]. Infrared Technology, 2008, 30(6): 368-370.
- [23] 喻文兵, 李双洋, 冯文杰, 等. 道路融雪除冰技术现状与发展趋势分析[J]. 冰川冻土, 2011, 33(4): 933-940.
YU W B, LI S Y, FENG W J, et al. Snow and Ice Melting Techniques of Pavement: State of the Art and Development Tendency[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2011, 33(4): 933-940.
- [24] HE Z Y, WU C Y, HUA M T, et al. Bioinspired Multifunctional Anti-Icing Hydrogel[J]. Matter, 2020, 2(3): 723-734.
- [25] LYU J Y, SONG Y L, JIANG L, et al. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3152-3169.
- [26] 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.

- [27] LIU Y H, MOEVIUS L, XU X P, et al. Pancake Bouncing on Superhydrophobic Surfaces[J]. *Nature Physics*, 2014, 10(7): 515-519.
- [28] WANG S, JIANG L. Definition of Superhydrophobic States[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(21): 3423-3424.
- [29] ZHANG Q L, HE M, CHEN J, et al. Anti-Icing Surfaces Based on Enhanced Self-Propelled Jumping of Condensed Water Microdroplets[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(40): 4516-4518.
- [30] ZHANG H Q, ZHAO G L, WU S W, et al. Solar Anti-Icing Surface with Enhanced Condensate Self-Removing at Extreme Environmental Conditions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(18): e2100978118.
- [31] MISHCHENKO L, HATTON B, BAHADUR V, et al. Design of Ice-Free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7699-7707.
- [32] ALIZADEH A, YAMADA M, LI R, et al. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces[J]. *Langmuir*, 2012, 28(6): 3180-3186.
- [33] BIRD J C, DHIMAN R, KWON H M, et al. Reducing the Contact Time of a Bouncing Drop[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 385-388.
- [34] SCHUTZIUS T M, JUNG S, MAITRA T, et al. Spontaneous Droplet Trapping on Rigid Superhydrophobic Surfaces[J]. *Nature*, 2015, 527(7576): 82-85.
- [35] WANG L Z, TIAN Z, JIANG G C, et al. Spontaneous Dewetting Transitions of Droplets during Icing & Melting Cycle[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 378.
- [36] HE M, DING Y, CHEN J, et al. Spontaneous Uphill Movement and Self-Removal of Condensates on Hierarchical Tower-Like Arrays[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(10): 9456-9462.
- [37] CHEN J, LIU J, HE M, et al. Superhydrophobic Surfaces Cannot Reduce Ice Adhesion[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(11): 111603.
- [38] HOU Y M, YU M, SHANG Y H, et al. Suppressing Ice Nucleation of Supercooled Condensate with Biphilic Topography[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(7): 075902.
- [39] CHEN J, LUO Z Q, FAN Q R, et al. Anti-Ice Coating Inspired by Ice Skating[J]. *Small*, 2014, 10(22): 4693-4699.
- [40] CHEN J, DOU R, CUI D, et al. Robust Prototypical Anti-Icing Coatings with a Self-Lubricating Liquid Water Layer between Ice and Substrate[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(10): 4026-4030.
- [41] WONG T S, KANG S H, TANG S K Y, et al. Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity[J]. *Nature*, 2011, 477(7365): 443-447.
- [42] KIM P, WONG T S, ALVARENGA J, et al. Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 6569-6577.
- [43] WILSON P W, LU W Z, XU H J, et al. Inhibition of Ice Nucleation by Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPS)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(2): 581-585.
- [44] SUBRAMANYAM S B, RYKACZEWSKI K, VARANASI K K. Ice Adhesion on Lubricant-Impregnated Textured Surfaces[J]. *Langmuir*, 2013, 29(44): 13414-13418.
- [45] URATA C, DUNDERDALE G, ENGLAND M, et al. Self-Lubricating Organogels (SLUGs) with Exceptional Syneresis-Induced Anti-Sticking Properties Against Viscous Emulsions and Ices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(24): 12626-12630.
- [46] CAO M Y, GUO D W, YU C M, et al. Water-Repellent Properties of Superhydrophobic and Lubricant-Infused "Slippery" Surfaces: A Brief Study on the Functions and Applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3615-3623.
- [47] YEONG Y, GUPTA M. Hot Embossed Micro-Textured Thin Superhydrophobic Teflon FEP Sheets for Low Ice Adhesion[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313(12): 17-23.
- [48] YEONG Y H, WANG C Y, WYNNE K J, et al. Oil-Infused Superhydrophobic Silicone Material for Low Ice Adhesion with Long-Term Infusion Stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 32050-32059.
- [49] KRUMPFER J W, MCCARTHY T J. Rediscovering Silicones: "Unreactive" Silicones React with Inorganic Surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, 27(18): 11514-11519.
- [50] LIU P, ZHANG H D, HE W Q, et al. Development of "Liquid-Like" Copolymer Nanocoatings for Reactive Oil-Repellent Surface[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2248-2256.
- [51] ZHANG L, GUO Z Q, SARMA J, et al. Passive Removal of Highly Wetting Liquids and Ice on Quasi-Liquid Surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 20084-20095.
- [52] LI S, HOU Y M, KAPPL M, et al. Vapor Lubrication for Reducing Water and Ice Adhesion on Poly(Dimethylsiloxane) Brushes[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(34): e2203242.
- [53] LIU J, SUN Y L, ZHOU X T, et al. One-Step Synthesis of a Durable and Liquid-Repellent Poly(Dimethylsiloxane) Coating[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(23): e2100237.
- [54] HE Z W, XIAO S B, GAO H J, et al. Multiscale Crack Initiator Promoted Super-Low Ice Adhesion Surfaces[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(37): 6562-6568.
- [55] HE Z W, ZHUO Y Z, HE J Y, et al. Design and Preparation of Sandwich-Like Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponges with Super-Low Ice Adhesion[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(23): 4846-4851.
- [56] CHEN C H, FAN P X, ZHU D Y, et al. Crack-Initiated Durable Low-Adhesion Trilayer Icephobic Surfaces with Microcone-Array Anchored Porous Sponges and Polydimethylsiloxane Cover[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(4): 6025-6034.
- [57] IRAJIZAD P, AL-BAYATI A, ESLAMI B, et al. Stress-Localized Durable Icephobic Surfaces[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(4): 758-766.
- [58] ZHOU C P, ZHAO X, ZHAO X Y, et al. Low Ice Adhesion Surfaces Based on Flexible Fluorinated Polymers with a Polynorbornene Backbone[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 53494-53502.
- [59] WOOD M J, BROCK G, SERVIO P, et al. Leveraging Solidification Dynamics to Design Robust Ice-Shedding Surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33): 38379-38387.
- [60] NAZIFI S, HUANG Z X, HAKIMIAN A, et al. Fracture-Controlled Surfaces as Extremely Durable Ice-Shedding Materials[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(10): 2524-2532.
- [61] WANG Y L, YAO X, WU S W, et al. Bioinspired Solid Organogel Materials with a Regenerable Sacrificial Alkane Surface Layer[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1700865.
- [62] LI R Q, TIAN S, TIAN Y Q, et al. An Extreme- Environment-Resistant Self-Healing Anti-Icing Coating [J]. *Small*, 2023, 19(10): e2206075.
- [63] 陆焯, 崔玫, 曹洪波, 等. 船舶防冻除冰技术现状与发展[J]. *航海工程*, 2016, 45(2): 37-39.
- [64] LU X, CUI M, CAO H B, et al. Present Situation and Development of De-Icing and Prevent Frostbite Technology of Ships[J]. *Ship & Ocean Engineering*, 2016, 45(2): 37-39.
- [65] HAO T T, ZHU Z C, YANG H G, et al. All-Day Anti-Icing/Deicing Film Based on Combined Photo-Electro-Thermal Conversion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44948-44955.
- [66] 李海, 张吉, 杨汝舟, 等. 架空高压输电线路除冰机器人设计[J]. *中国科技信息*, 2010(19): 111-112.
- [67] LI H, ZHANG J, YANG R Z, et al. Design of Robot for Deicing on Overhead Transmission Lines[J]. *China Science and Technology Information*, 2010(19): 111-112.