

风电叶片水性复合涂层疏水、 抗冲蚀与抗结冰性能探究

罗彤彤, 汪涛, 项伟, 杨蒙蒙

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要: **目的** 以水性 FEVE 氟碳树脂为主要成膜物质, TiO_2 、 SiO_2 与 AlN 微纳复合颗粒作为颜填料, 制备一种适用于风电叶片上的具有疏水、抗冲蚀与抗结冰性能的环保型水性氟碳涂层。**方法** 利用透射电子显微镜 (TEM)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、激光扫描共聚焦显微镜 (LSCM) 及接触角测量仪等, 讨论加入不同成分颜填料改性后对涂层疏水性能的影响, 并分析加入硬质陶瓷 AlN 颗粒后, 涂层抗冲蚀性能及抗结冰性能的变化。**结果** 经氟硅烷改性后, 纳米 TiO_2 的分散性能、疏水性能及成膜性能都有所提高。涂层在经过微纳颗粒复合改性后, 其外观平整, 并具有良好的疏水性能, 接触角提升至 140° 左右。在模拟风沙环境的气-固冲蚀过程中可以发现, AlN 质量分数为 4% 时, 涂层具有最佳的抗冲蚀性能, 在冲蚀过程中, 涂层无明显剥落, 且疏水性能稳定, 接触角提升并稳定在 150° 以上, 出现了一种冲蚀激发的疏水性提高现象, 表现出优异的抗冲蚀性能和机械耐久性。此外, 改性复合涂层在模拟结冰过程中, 其结冰时间在 -10°C 达到 1601.4 s, 冰层附着力仅有 76 kPa, 并且在更低温的条件下也表现出良好的抗结冰性能。**结论** 所制水性复合涂层具有良好的疏水性、抗冲蚀性及抗结冰性, 符合风电叶片在风沙及冰冻等环境下的使用要求, 为新型风电叶片防护涂料的发展提供了一定的可行性研究。

关键词: 风电叶片; 水性; 复合涂层; 气固冲蚀; 疏水; 抗冲蚀; 抗结冰

中图分类号: TG174.4; TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0141-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.014

Hydrophobic, Anti-erosion and Anti-icing Properties of Water-based Composite Coating for Wind Turbine Blades

LUO Tong-tong, WANG Tao, XIANG Wei, YANG Meng-meng

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and
Astronautics, Nanjing 211106, China)

ABSTRACT: An environmental-friendly water-based coating with hydrophobic, anti-erosion and anti-icing properties for

收稿日期: 2020-11-25; 修订日期: 2021-01-26

Received: 2020-11-25; Revised: 2021-01-26

基金项目: 中国国际科技合作重点项目 (2018YFE0194100)

Fund: Cooperation Projects of China (2018YFE0194100)

作者简介: 罗彤彤 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面处理及功能涂层。

Biography: LUO Tong-tong (1996—), Female, Master degree candidate, Research focus: surface treatment and functional coating.

通讯作者: 汪涛 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高新装备用特种材料、生物医用材料。

Corresponding author: WANG Tao (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: special materials for high-tech equipment, biomedical materials.

引文格式: 罗彤彤, 汪涛, 项伟, 等. 风电叶片水性复合涂层疏水、抗冲蚀与抗结冰性能探究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 141-151.

LUO Tong-tong, WANG Tao, XIANG Wei, et al. Hydrophobic, anti-erosion and anti-icing properties of water-based composite coating for wind turbine blades[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 141-151.

fiberglass reinforced plastic (FRP) of wind turbine blades was prepared by incorporating $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{AlN}$ fillers into the waterborne FEVE fluorocarbon resin. The surface functionalization was characterized by transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), laser scanning confocal microscope (LSCM) and contact angle goniometer. The influence of different pigments and fillers on the hydrophobicity of the composite coating was discussed, and the change of the anti-erosion and anti-icing properties of the composite coating was also analyzed. The results showed that nano- TiO_2 was successfully coated with fluoroalkyl silane, resulting in the improved dispersion and hydrophobicity of the nanoparticles. After the modification of micro/nano-fillers, the composite coating has the smooth appearance and good hydrophobic property, the contact angle (CA) is increased to about 140° . Furthermore, the addition of AlN particles can effectively affect the erosion resistance of coatings, and the coating with 4 wt.% AlN has the best performance. In the process of simulating wind-sand (gas-solid) erosion, the modified composite coating has no obvious peeling off, the CA is improved and stabilized above 150° , resulting in a phenomenon of hydrophobicity induced by erosion, which shows excellent anti-erosion performance and mechanical durability. Additionally, during the simulated freezing process, the freezing time of the modified composite coating reached 1601.4 s at -10°C , and the ice adhesion force was only 76 kPa, exhibiting excellent ice delay performance and low ice adhesion. Moreover, the modified composite coating also showed good anti-icing performance under lower temperature conditions. The water-based composite coating meets the application requirements of sandstorm and freezing environment, effectively improve the service life of wind turbine blades and reduce the maintenance cost, which provides a certain feasibility study for the development of a new type of wind turbine blades protective coating.

KEY WORDS: wind turbine blades; water-based; composite coating; gas-solid erosion; hydrophobic; anti-erosion; anti-icing

疏水涂层因其在自清洁^[1-2]、防结冰^[3-5]、防腐蚀^[6-8]等领域的潜在应用而受到广泛关注,其疏水性能主要由表面能和表面微观结构两个因素决定。目前最简易常用的制备方法是,将填料与成膜物质共混后,经涂覆固化,构建具有低表面能及多级微观结构的涂层表面。如 Kapridaki 等人^[9]利用 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-PDMS}$ 为主要原料,制备了一种纳米复合疏水涂层。Karmouch 等人^[10]以环氧树脂为成膜物质,通过加入纳米 SiO_2 粒子,制备了一种适用于风电叶片的疏水防护涂层。

对风电叶片来说,其需要长期抵抗风沙、冰冻等恶劣环境及特殊气候的侵蚀和磨损^[11],因此风电功能涂层需要具有一定的机械耐久性。然而,大多数疏水表面受到机械刮擦都会显著影响其润湿状态^[12],因此疏水表面的机械耐久性仍然是限制其应用的重要原因。目前,许多研究都致力于通过各种方法来延长疏水涂层的使用寿命。如长效疏水改性^[13]、特殊涂层结构^[14-15]、通过刺激性条件(温度、湿度、介质)自我修复^[16-18]等。这些方法通过维持涂层的低表面能及微观结构,使涂层在受到机械磨损下的一定范围内,能够维持或只稍微削弱其疏水性。同时,目前大多现有的疏水涂层体系都大量使用有机溶剂,从而容易造成安全问题和环境污染。与溶剂型涂料相比,水性涂料更环保、安全,但也存在填料分散困难、机械耐磨性弱等缺点^[19],因此制备具有高机械耐久性的水性疏水涂层仍值得研究。

本文以水为溶剂,在水性 FEVE 氟碳树脂中添加纳米 TiO_2 、微米 SiO_2 以及微米 AlN 为改性颜填料,成功制备了一种集疏水、抗冲蚀与抗结冰性能于一体

的环保型氟碳涂层,并将该涂层用于风电叶片(玻璃纤维增强环氧树脂板,FRP)表面,满足了其在风沙及冰冻等环境下的使用要求,为发展新型风电叶片涂层提供了重要参考。

1 试验

1.1 二氧化钛纳米颜料溶液的制备

将氟硅烷(1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷,FAS)与 98%的乙醇水溶液以质量比 4:1 充分搅拌稀释,使氟硅烷完全水解。再向上述溶液中加入质量分数为 5%的金红石型纳米二氧化钛(TiO_2 , 15 nm)粉体,超声分散 1 h 后,得到纳米 TiO_2 改性溶液。

将纳米 TiO_2 改性溶液放入高速离心机进行固液分离处理,并放入恒温干燥箱(70°C)干燥 24 h,得到经氟硅烷改性的纳米 TiO_2 颗粒,对其行表征分析。

1.2 改性复合涂层的制备

改性复合涂层的制备步骤如下:(1)取 50 g 水性 FEVE 氟碳树脂,向其中加入 24 g 上述改性纳米 TiO_2 颜料溶液和 2.4 g 微米二氧化硅(SiO_2 , 2 μm)粉体,用去离子水调节涂料黏度,高速分散搅拌 2 h 后,得到改性涂料(简称 A 组份);(2)称取不同质量分数(1%, 2%, ..., 7%)的微米氮化铝(AlN, 1~3 μm)硬质陶瓷粉体加入 A 组份中,用去离子水调节黏度,高速分散搅拌 2 h 后,得到改性涂料(简称 B 组份);(3)在分散过程中,向 A、B 组份中都分别加入 0.8 g 的消泡剂和流平剂,并加入 6 g 固化剂,搅拌均匀后,通过喷枪喷涂至 FRP 基板(30 mm×

30 mm×6 mm) 上, 室温固化 6 h, 拟分别得到疏水改性复合涂层和疏水/抗冲蚀改性复合涂层。

1.3 表征

采用 Bruker MAGNA-IR550 型傅里叶变换红外光谱分析仪 (FTIR) 和 JOEL 2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 及其配置的能谱仪 (EDS), 观察分析改性前后纳米 TiO_2 的结构、形貌及成分变化。样品涂层的表面形貌和三维形貌分别采用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和 KEYENCE VK-X150 型激光扫描共聚焦显微镜 (LSCM) 进行观察。样品的线/面粗糙度分别采用 SURFTEST SJ-210 型便携式表面粗糙度测量仪和 LSCM 进行表征。参照 GB/T 9286—1998, 采用划格法表征涂层与基板之间的附着结合情况。此外, 利用 JC2000D7M 型接触角分析仪, 测量 6 μL 蒸馏水在样品表面的静态接触角 (CA), 表征样品表面的润湿性, 每个样品测量 3~5 个不同位置, 取平均值作为最终结果。结合接触角分析仪和高速相机 (30 帧/秒), 记录观察水滴在粉末样品上的润湿过程。

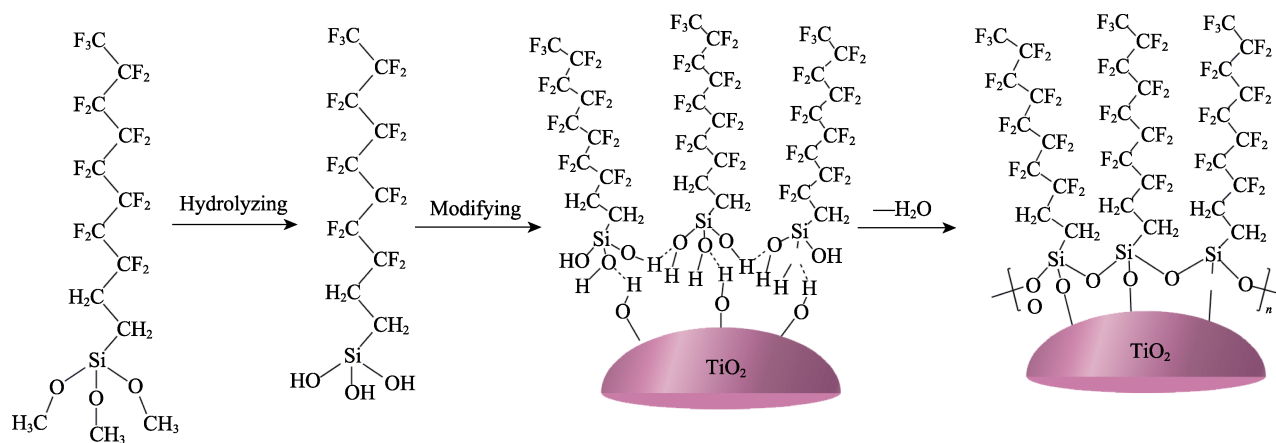


图 1 FAS 改性纳米 TiO_2 过程

Fig.1 Schematic diagram of nano- TiO_2 modified by FAS

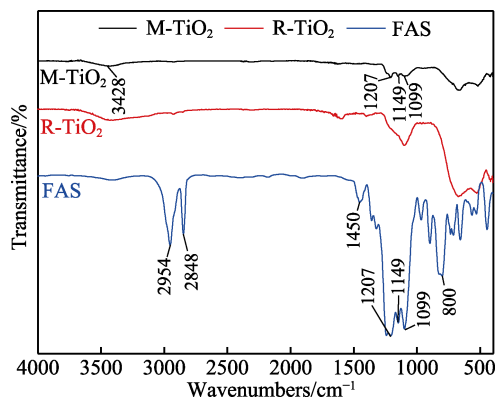


图 2 FAS 改性前后纳米 TiO_2 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectrogram of nano- TiO_2 modified by FAS

纳米 TiO_2 颗粒改性前后的 TEM 图像见图 3。可以发现, 改性前, 纳米 TiO_2 粒子团聚严重, 颗粒之

2 结果及分析

2.1 纳米 TiO_2 颜料溶液的改性分析

纳米 TiO_2 的改性过程如图 1 所示。氟硅烷分子经水解后, 接枝在纳米 TiO_2 颗粒表面, 相邻的氟硅烷分子间—OH 脱去 H_2O 分子, 相互连接形成连续的氟硅烷分子层。结合纳米 TiO_2 改性前后的 FTIR 图 (图 2), 改性前的原始纳米 TiO_2 (R- TiO_2) 在 3335 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰, 主要可归结为表面羟基和水分子的伸缩振动^[20]。经氟硅烷改性后, 纳米 TiO_2 (M- TiO_2) 在 1207 、 1149 、 1099 cm^{-1} 附近都有较明显的特征吸收峰出现, 对应氟硅烷中 C—F 和 C—H 键的弯曲振动。这说明在纳米 TiO_2 表面已引入氟硅烷偶联剂中相应的有机基团, 形成的包裹层会让纳米颗粒间产生静电排斥作用和空间位阻效应, 使纳米 TiO_2 在基体溶液中具有较好的相容性和分散性^[21]。此外, 氟硅烷的加入也减少了原始 TiO_2 亲水性羟基的含量, 结合低表面能的氟, 这在很大程度上提高了纳米 TiO_2 的疏水性能。

间相互重叠, 很难观察到明显的单个颗粒。经偶联剂改性后, 颗粒之间重叠不多, 可以区分出单个颗粒, 并发现其表面出现厚约为 15 nm 的包裹层。此外, 在对 TEM 图像观察的同时, 对经氟硅烷改性后的纳米 TiO_2 进行 EDS 图谱分析。由图 3b 可知, 除纳米 TiO_2 的基体元素 Ti 和 O 外, 还发现有 C、F、Si 元素存在, 这正是氟硅烷 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 中所特有的元素。由此证明, 氟硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 颗粒成功地进行了有机包裹, 并且改性后的颗粒团聚现象也得到了抑制, 分散性得到了明显的改善。除此之外, EDS 图谱中还显示了 Cu 元素的存在, 这主要来源于 TEM 测试制样过程中铜网的基体元素。

由于氟硅烷本身的低表面能, 因此其包覆在亲水性金红石纳米 TiO_2 颗粒表面后, 会使得颗粒展现出优异的疏水性质。由图 4 可知, 水滴在接触到未改性

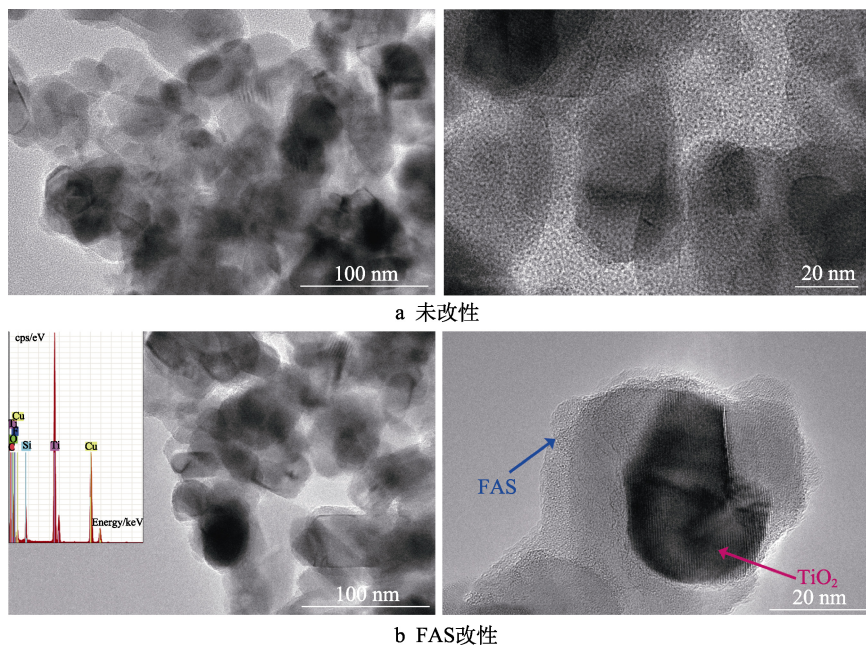


图 3 FAS 改性前后纳米 TiO_2 的 TEM 图像
Fig.3 TEM images of (a) unmodified and (b) FAS-modified nano- TiO_2

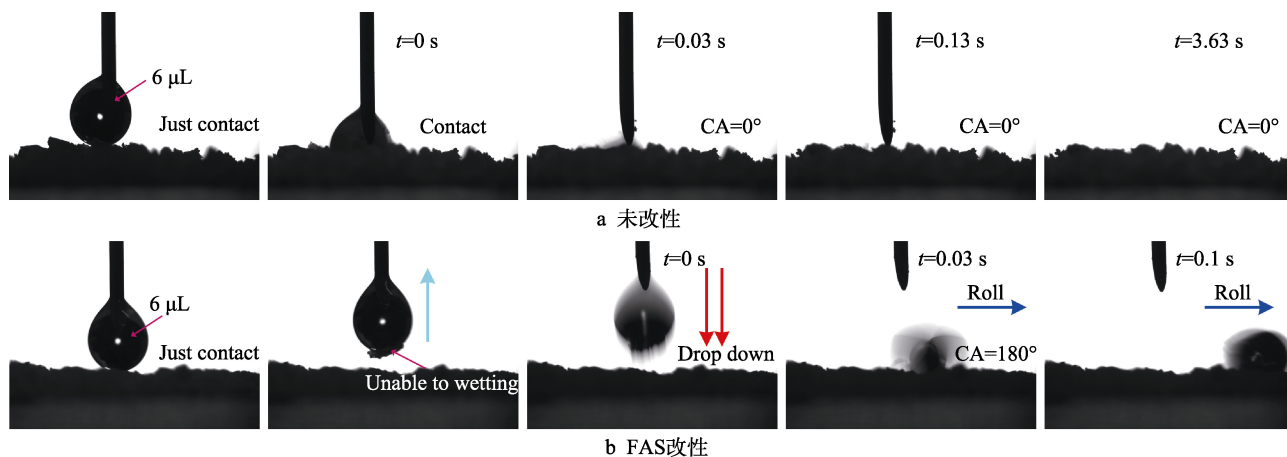


图 4 FAS 改性前后纳米 TiO_2 粉体的润湿性
Fig.4 Wettability of (a) unmodified and (b) FAS-modified nano- TiO_2 powders

TiO_2 粉体的一瞬间就被吸收, 呈现出的接触角接近于 0° , 展现了其本身亲水的特性。经氟硅烷改性后, 在 TiO_2 颗粒表面形成了一层“防护罩”, 阻碍了水滴的浸入, 水滴无法脱离进样器润湿粉体。因此, 加大水滴的体积, 使其受重力影响而落下。可以发现, 落下的水滴接触到粉体表面后直接滚动, 接触角接近 180° , 展现出了优异的非润湿现象。

将改性前后的纳米 TiO_2 颜料溶液分别取相同体积 (25 mL) 倒入柱状容器内, 如图 5a 所示。静置相同时间后, 观察对比上层清液的高度 (H)。若 H 较大, 则说明溶液中粒子容易团聚, 分散稳定性较差; 相反, 则说明溶液较稳定, 分散效果好。3 d 的沉降结果如图 5b 所示, 可以明显地看出, $H_{\text{Modified}} < H_{\text{Unmodified}}$, 表明了改性后, 纳米 TiO_2 颜料溶液的分散性有所提高。

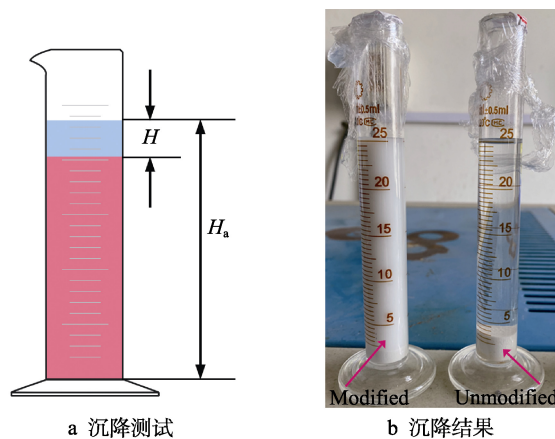


图 5 FAS 改性前后纳米 TiO_2 颜料溶液的分散沉降对比
Fig.5 Comparison of dispersion and deposition of unmodified and FAS-modified nano- TiO_2 pigment solution: a) settlement test; b) settlement results

将改性前后的纳米 TiO_2 颜料溶液涂覆在载玻片上进行观察。从图 6 可以看出, 改性前, 涂膜中颗粒团聚较为严重, 出现了密集网络状孔洞, 且涂膜不均匀。这种不致密的涂膜结构以及 TiO_2 本身的亲水特性, 使得未改性的纳米 TiO_2 涂膜展现出较大的亲水型润湿性, 接触角仅为 10.28° 。经氟硅烷改性后, 涂膜表面致密, 纳米颗粒的团聚现象也有所抑制。由于这种纳米结构与低表面能的结合, 使得涂膜的疏水性得到显著的提高, 接触角也由未改性时的 10.28° 提升

到 168.82° 。

2.2 疏水性分析

对单一水性 FEVE 氟碳树脂来说, 加入固化剂常温固化后, 涂层呈透明亲水性, 同时在涂层中间出现了类似于“人”字形的微米级固化收缩纹, 如图 7a 所示。因此, 选择加入适当的颜填料对涂层的外观形貌及疏水性能进行改进。

根据 2.1 节中纳米 TiO_2 颜料的改性分析, 由于高

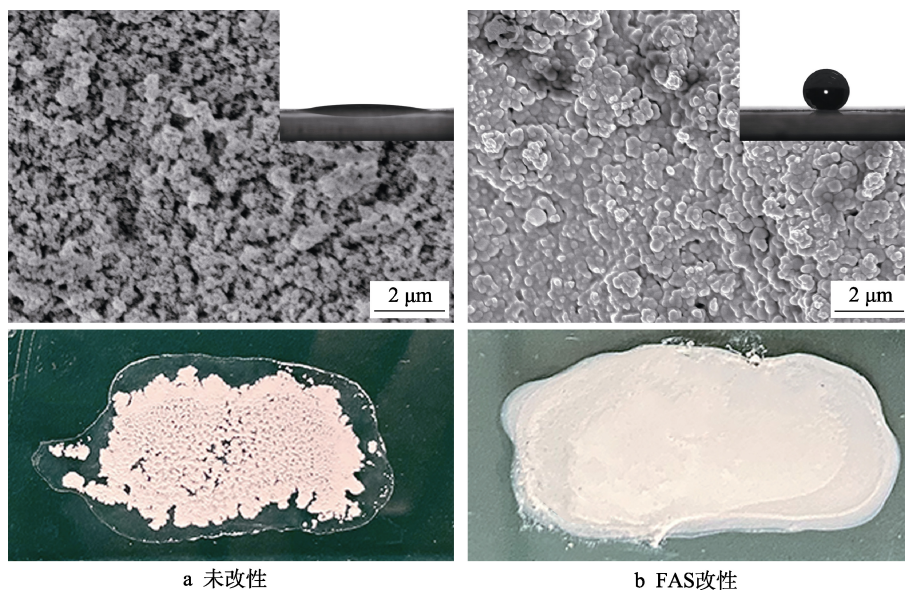


图 6 FAS 改性前后纳米 TiO_2 涂膜的 SEM 图像、接触角以及光学图像
Fig.6 SEM images, CA and optical images of (a) unmodified and (b) FAS-modified nano- TiO_2 coatings

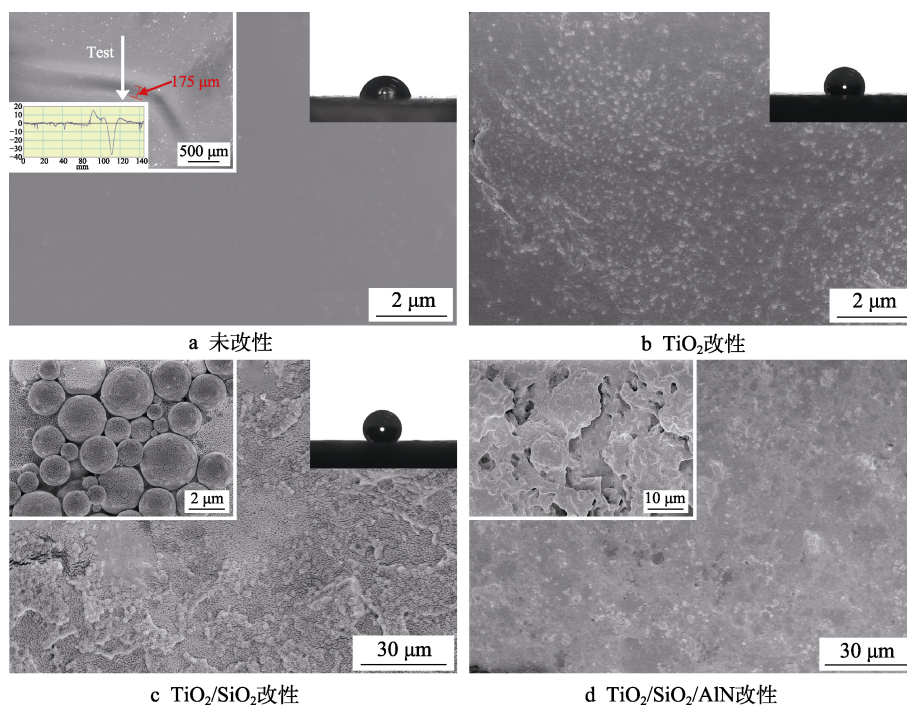


图 7 未改性水性氟碳涂层以及不同成分改性复合涂层的 SEM 图像 (右上角插图为对应涂层的接触角图像)
Fig.7 SEM images of unmodified water-based fluorocarbon coating and modified composite coatings with different components (The upper right insets being corresponding CA images)

度疏水性粉体在水性物质体系中难以润湿共混,所以选择将氟硅烷改性的纳米 TiO_2 颜料溶液作为填料加入水性 FEVE 氟碳树脂中制备改性涂层。由图 7b 可知,加入颜料溶液的复合涂层中,形成了纳米粗糙结构。这种低表面能和表面粗糙结构的结合,正是涂层展现出疏水性的原因。改性后,涂层的接触角从 78.20° 提升到 114.46° 。为进一步提高涂层的疏水性,将微米 SiO_2 粉体与纳米 TiO_2 颜料溶液作为复合填料加入水性氟碳树脂中。从图 7c 可以观察到,涂层出现许多微纳二元粗糙结构,进一步提高了涂层的疏水性能,接触角提高至 138.39° 。

基于材料本身的外观及性能考虑,氮化铝作为一种陶瓷颗粒,其晶体结构非常致密,具有硬度高、机械耐磨性好等优点^[22],且作为白色粉体加入涂料体系后,并不影响复合涂层的外观,因此为后续探究涂层的耐冲蚀性能,将其作为填料加入复合涂层中。从图 7d 可以看出,加入少量的微米级 AlN 颗粒并没有影响涂层表面的微观二元粗糙结构,在疏水性方面,对涂层并没有显著的影响。添加不同含量的硬质微米级 AlN 颗粒,涂层接触角的变化不大,如图 8 所示。因此,加入微米 AlN 对涂层进行抗冲蚀性能改性,对其原本的疏水性能并没有太大的影响,涂层仍具有疏水性能,且接触角稳定在 140° 左右。同时,由划格法测试后,观察到所制备涂层切割边缘完全光滑,无明显脱落,涂层与基板之间的附着结合等级达到 0 级^[23],因此可得出,所制备的目标涂层与 FRP 基板之间具有良好的结合力。

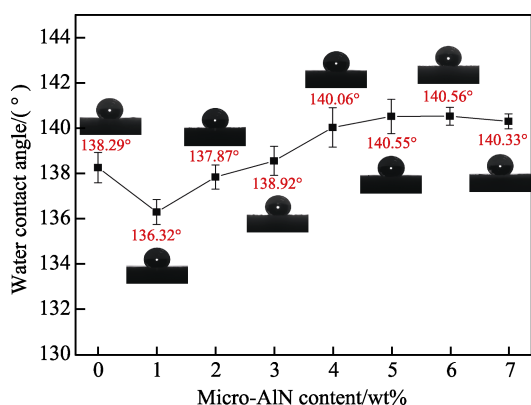


图 8 不同 AlN 含量改性复合涂层接触角的变化曲线
Fig.8 CA change of modified composite coatings with different AlN content

2.3 抗冲蚀性分析

为探究 AlN 硬质陶瓷颗粒的加入对涂层抗冲蚀性能的影响,根据 ASTM G76^[24]模拟风沙环境下改性复合涂层的气固冲蚀行为,如图 9 所示。实验中,由空气压缩机向喷砂机提供的压力保持在 0.15 MPa 左右。所用磨料均为 SiC 颗粒(比标准用磨料 Al_2O_3 硬

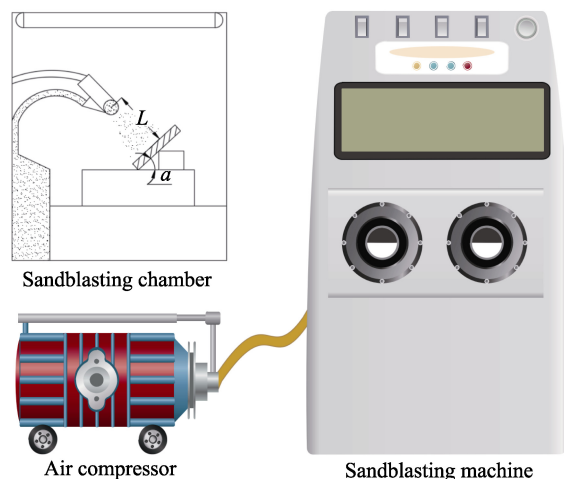


图 9 气固冲蚀实验装置
Fig.9 Schematic diagram of gas-solid erosion experiment

度更大),外观不规则,粒度约为 $150 \mu\text{m}$ 。喷砂口距样品(涂层面)约 10 mm ,角度为 $90^\circ \pm 5^\circ$ 。每个试样都采用相同的冲蚀条件和冲蚀时间(10 min 为 1 周期,冲蚀 1 周期所用磨料约为 1.25 kg)。

不同 AlN 含量的涂层在冲蚀 1 周期(10 min)后的冲蚀失重率(ω)如图 10 所示。冲蚀失重率的计算公式为:

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为样品冲蚀前后的质量(称量多次取平均值)。

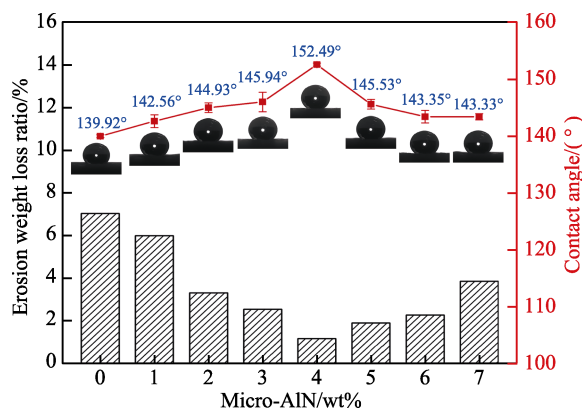


图 10 不同 AlN 含量的改性复合涂层气固冲蚀 10 min 后的冲蚀失重率和接触角变化

Fig.10 The change of erosion weight loss ratio and CA of modified composite coatings with different AlN content after 10 min of gas-solid erosion

从图 10 可以看出,添加硬质 AlN 颗粒可明显降低涂层在冲蚀过程中的失重率,并且 AlN 的质量分数为 4% 时,涂层的失重率最低(0.116%)。这主要因为硬质颗粒的加入可在一定程度上强化涂层,并抵消一部分磨料对软质涂层基体的冲蚀作用,减缓了涂层受冲蚀磨损的进度。一般来说,加入过少的硬质颗粒,

颗粒之间的间距较大,在冲蚀作用下,磨料会很容易磨损周围的软质基体;加入过多的硬质颗粒,会使得成膜树脂不足以包覆添加的所有颜填料,从而削弱了树脂与填料之间的相容结合力,容易出现裂纹、剥落或其他缺陷,使磨料很容易冲蚀涂层。同时,从接触角来看,冲蚀 10 min 后,含 4%AlN 的涂层仍具有很高的疏水性,接触角达 152.49° ,并且相对于冲蚀前涂层的接触角 (140.06°) 有所提升,呈超疏水状态,出现了冲蚀激发的疏水性提高现象,说明该涂层具有很好的抗冲蚀性能。

为进一步探究涂层在模拟风沙环境中的加速气固冲蚀行为,对上述性能最优的复合改性涂层 (AlN 质量分数为 4%) 进行冲蚀分析,如图 11 所示。在冲蚀过程中,涂层的冲蚀失重率随冲蚀时间的延长而稳步增加,但在每 5 min 的冲蚀周期内,涂层的冲蚀失重率都较为平稳,并未出现明显的冲蚀剥落,表现出

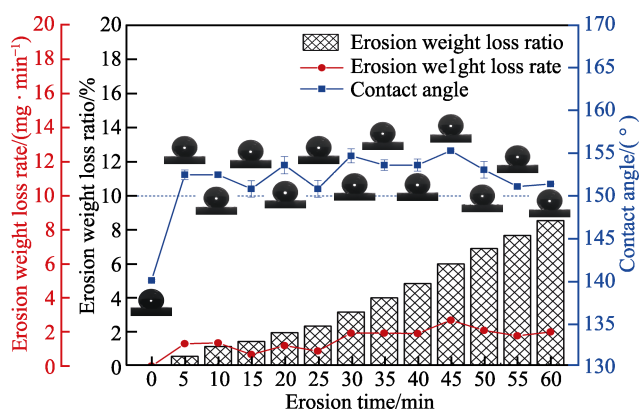


图 11 不同冲蚀时间下复合涂层的冲蚀行为

Fig.11 Erosion behaviors of the composite coating at different erosion times

了优异的抗冲蚀性能。同时可以发现,涂层在受冲蚀作用下,其润湿行为由高疏水性转变为了超疏水性 ($CA > 150^\circ$)。在整个冲蚀过程中,接触角一直稳定维持在 150° 以上,可以表明,这种冲蚀激发的疏水性提高现象在气-固冲蚀的过程中具有一定的耐久性。

涂层在气固冲蚀中的磨损机理如图 12 所示。添加 AlN 硬质陶瓷颗粒,能够赋予涂层在冲蚀环境下机械耐久性的主要原因是,涂层中存在的硬质颗粒在一定程度上能够抵消一部分磨料的冲蚀磨损作用,在气-固冲蚀时,磨料对涂层会同时存在微切削和凹痕变形作用。在冲蚀过程中,硬质填料颗粒周围的软质基体会被逐渐冲蚀,并且部分软质粒子因受到磨粒的剪切作用而脱落,形成切削颗粒。这些微观尺度的冲蚀变形使涂层表面出现了许多不规则的鱼鳞状或犁耕状沟槽及凹坑,产生具有多级微纳结构突起的形貌 (如图 13 所示),类似于生物学上具有高疏水性能的荷叶表面不规则的乳突结构。这使得先前涂层的微纳粗糙结构变得多级化,粗糙度增大,使得接触角比冲刷前有所提高,从而出现了冲蚀激发的疏水性能提高现象。

2.4 抗结冰性分析

具有高疏水性能的涂层在一定程度上具有抗结冰的作用,为了减少风沙及冰冻对风电叶片防护涂层的影响,往往需要设计一种具有机械耐久性的疏水涂层来对其进行防护。利用低温恒温槽制冷装置构建制冷台,对上述改性涂层进行抗结冰性能测试分析,根据结冰延迟和冰层附着情况进行评估,如图 14 所示。

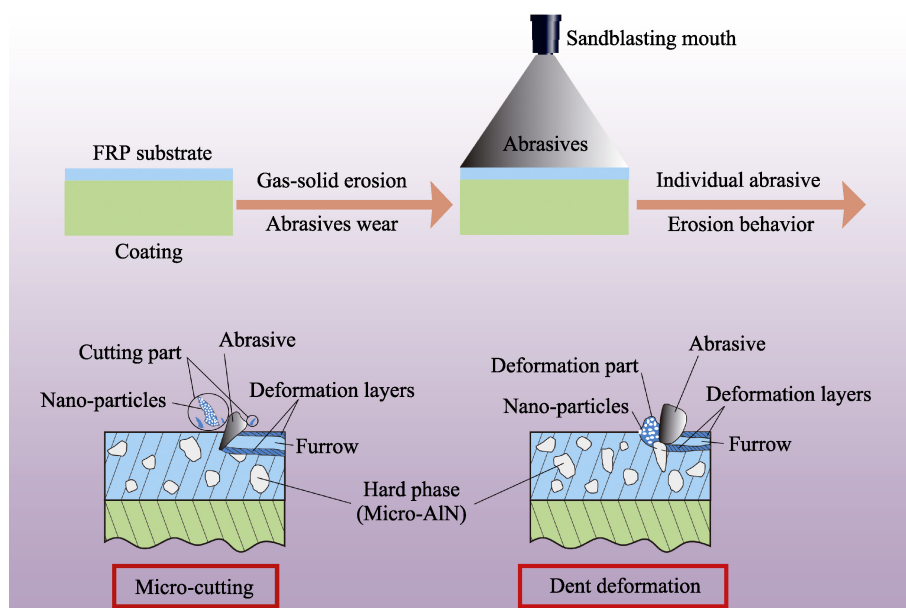


图 12 改性复合涂层在气-固冲蚀下的磨损机理

Fig.12 Schematic diagram of wear mechanism of modified composite coating under gas-solid erosion

对比分析了空白 FRP 试样 (Blank FRP)、单一未改性涂层 (Unmodified coating) 以及疏水/抗冲蚀改性涂层 (Modified coating) 在低温条件下表面液滴

结冰的时间 (从常温液滴接触低温试样表面开始到完全结冰所用的时间), 并利用高速摄像机对结冰过程进行观察。如图 15 所示, 在低温环境下 ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$),

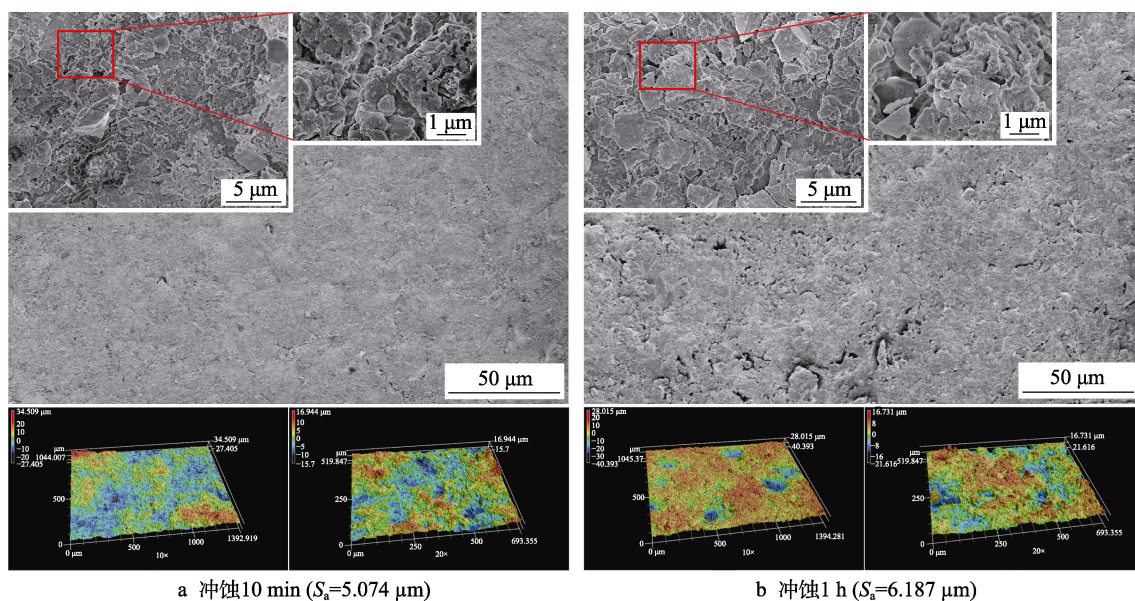


图 13 气固冲蚀不同时间后复合涂层的 SEM 图像和三维图像

Fig.13 SEM images and 3D images of composite coating after different time of gas-solid erosion: a) erosion 10 min ($S_a=5.074\text{ }\mu\text{m}$); b) erosion 1 h ($S_a=6.187\text{ }\mu\text{m}$)

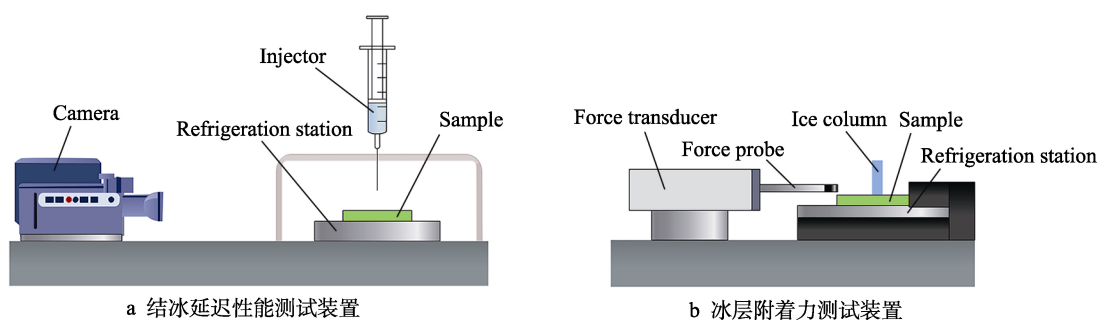


图 14 抗结冰性能测试装置

Fig.14 Schematic diagrams of anti-icing performance test devices: a) ice delay performance test device; b) ice layer adhesion test device

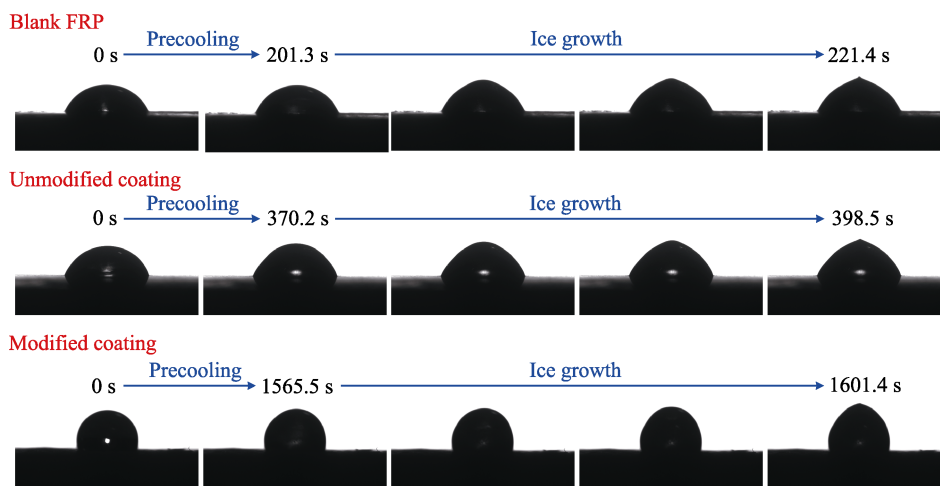


图 15 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不同试样表面液滴的结冰过程

Fig.15 The freezing process of liquid droplets on the surface of different samples at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

三种试样的静态接触角分别为 66.01° 、 71.13° 、 120.93° ，对比在常温环境下三种试样的接触角（分别为 67.34° 、 78.20° 、 140.06° ），低温环境下试样的接触角有一定程度的降低，并且原本接触角越高的，下降程度越大^[25-26]。这主要是因为试样在低温环境预冷时，表面会形成一定的凝露或凝霜现象，导致了涂层表面的液滴接触状态一部分会从液-固转变为液-液状态，在一定程度上影响了试样静态接触角的大小。

从试样的液滴结冰过程可以看出，水滴在接触到低温试样表面时，由于 FRP 基板的导热性能差（导热系数仅为 $0.768 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ），导致液滴并没有迅速结冰，而是在 221.4 s 后完成结冰过程。对单一未改性涂层，尽管接触角相比空白试样没有很大的升高，仍为亲水性，但其导热系数有所下降（ $0.633 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ），导致预冷时间（冰层开始生长前）延长至 370.2 s ，结冰完成总时间延长至 398.5 s 。此外，由于加入了导热性较好的 AIN 填料，改性涂层的导热系数有一定的提高（ $0.702 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ），但这种表面液滴以 Cassie-Baxter 润湿模型为主的微纳复合改性涂层，其结冰过程具有较高的延迟性，预冷时间达到 1565.5 s ，结冰完成总时间延长至 1601.4 s ，是空白试样表面结冰时间的 8 倍左右。

为进一步研究不同试样表面的结冰延迟性能，对 -15°C 、 -20°C 、 -25°C 条件下液滴的结冰过程进行了表征，结果如图 16 所示。在更低的温度条件下，相比于空白 FRP 基板和单一未改性涂层，微纳复合改性涂层仍能较大程度地延缓结冰过程。可以发现，预冷时间几乎占整个结冰过程时间的 90% 以上，并且不同试样在预冷时间上有很大的区别，改性涂层的预冷时间有大幅度提升，展示出较高的结冰延迟性能。但当温度逐渐降低时，涂层延缓结冰的程度也逐渐降低，尤其当温度低至 -20°C 时，改性涂层预冷时间的延缓优势不再明显。同样，从冰层生长时间的对比分析中可知，和预冷时间相同的是，随温度的降低，冰层生

长的延缓优势也逐渐减小，但微纳复合改性涂层的冰层生长时间还是最长的，相比于空白 FRP 基板而言，冰层的生长时间延长了将近 1 倍。

由上述结冰延迟性能的测试可知，尽管疏水/抗冲蚀改性涂层在结冰时间上有延缓的优势，但是在足够低的温度或者是足够长的时间下，试样表面都会出现结冰的现象。因此，结冰之后的冰层附着力也是权衡试样表面抗结冰性能的一个重要指标^[27]。冰层附着力越低，涂层的抗结冰性能越好。

将试样（涂层面）倒置在填满水的比色皿管口（ $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 45 \text{ mm}$ ）上，放置到冰箱中 24 h 后，即可在试样表面获得截面为 100 mm^2 的冰柱，利用图 14b 所示装置来测试冰层与试样表面之间的剪切作用力。根据式（2），可得出冰层在试样表面附着的剪切强度（ T ）。为准确测出实验结果，通常取 3~5 个测试值的平均值，以此评估冰层附着情况。

$$T = \frac{F}{A} \quad (2)$$

式中： F 为力传感器记录的冰层脱落试样表面时的瞬时剪切力； A 为冰层与试样表面的接触面积。

在不同低温条件下，不同试样表面冰层附着剪切强度的测试结果如图 17 所示。由图 17 可知，在空白 FRP 试样表面，冰层的附着力在 -10°C 达到 880 kPa ；而经微纳填料复合改性后的水性涂层，表面的冰层附着力降为 76 kPa ，与空白试样相比，降低了 90% 左右，抗结冰性能得到明显提升，而且在更低的温度下也基本维持不变。此外，含有少量纳米粒子的单一未改性涂层表面的冰层附着力在低温环境下也高于改性涂层，大约分布在 400 kPa 左右。

分析认为，疏水涂层表面冰层的附着力大小仍然与其润湿模型有关。改性涂层形成的 Cassie-Baxter 润湿模型将大量的空气捕获在液体与固体的接触面之间，并且在液滴结冰之后也能够有效地保留，在冰层与固体表面之间形成了一种复合的接触形式，而冰

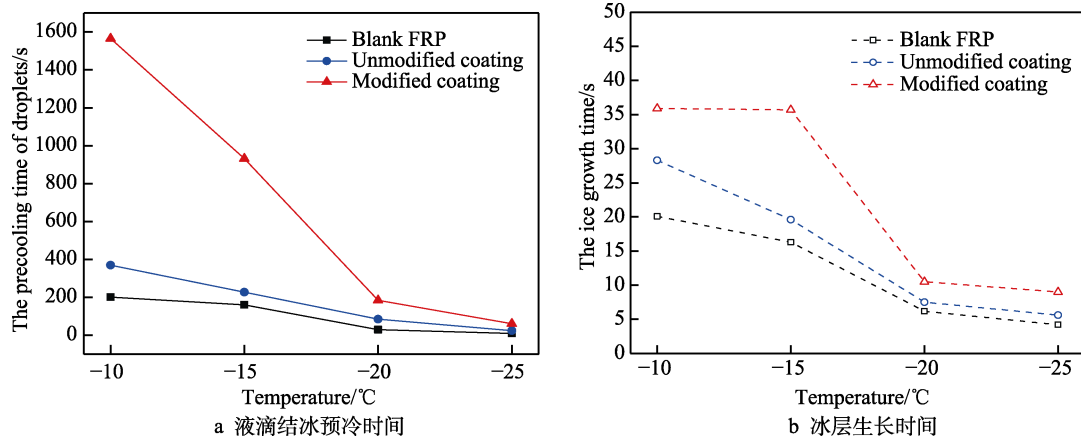


图 16 不同温度下不同试样表面液滴结冰预冷时间和冰层生长时间变化

Fig.16 Changes of (a) precooling time and (b) ice growth time of droplets on the surface of different samples at different temperatures

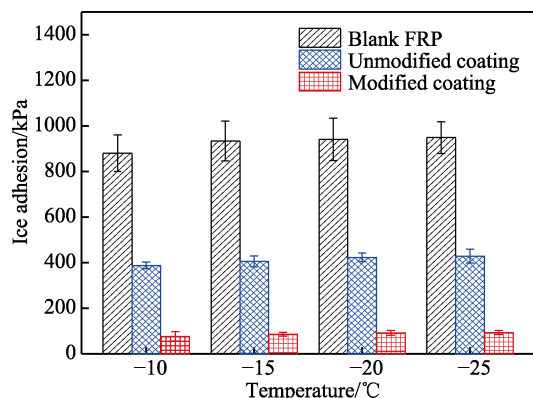


图 17 不同温度下不同试样表面冰层附着力的测试结果
Fig.17 Test results of ice adhesion on the surface of different samples at different temperatures

层的脱落总是沿着表观接触界面中实际试样表面与冰层的接触面处发生。因此,在一定程度上,捕获的空气越多,冰层的附着力就越小。此外,在冰层与固体表面之间的复合接触面上,存在着一层极性的水分子层,充当了一部分的润滑作用,在一定程度上也减小了冰层的附着力^[28]。

同时,研究了改性涂层在低温环境下的抗冲蚀性能。将改性涂层放置于制冷台上维持低温(-10℃),用笔式喷砂机进行1周期气-固冲蚀实验(10 min),发现在低温环境下,涂层的冲蚀失重率约为0.112%,与上述常温条件中的冲蚀结果基本一致。由此可见,在低温环境下,该涂层的抗冲蚀性能并不受较大影响,仍具有较好的抗冲蚀性能。

3 结论

1) 利用氟硅烷偶联剂对纳米TiO₂进行改性,分析所得的颜料溶液(所制粉体试样或涂膜)发现,改性后有效提高了其润湿性能、分散性能及成膜性能。

2) 向单一未改性水性氟碳树脂中加入纳米TiO₂颜料溶液、微米SiO₂颗粒来减少涂层的收缩势能,提高涂层的疏水性,得到的微纳复合改性涂层外观平整、无缺陷,并且接触角也从单一未改性涂层的78.20°提升到138.39°。

3) 向疏水改性涂层体系中添加硬质陶瓷微AlN颗粒,涂层的疏水性能没有明显变化,抗冲蚀性能得到明显提升,并且在模拟风沙环境的气-固冲蚀过程中,出现了冲蚀激发的疏水性提高现象,其润湿行为由高疏水性(140.06°)转变为了超疏水性(CA>150°)。

4) 通过对疏水/抗冲蚀改性涂层的结冰延迟性能和冰层附着力进行测试发现,改性涂层的结冰时间在一-10℃为1601.4 s,冰层附着力仅有约76 kPa,并且在更低温的条件下也表现出良好的抗结冰性能。

综上所述,本文制备的集疏水、抗冲蚀与抗结冰性能于一体的水性复合氟碳涂层,作为新型风电叶片

及户外设施防护涂层具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] LIANG Yue-yao, JU Jing-ge, DENG Nan-ping, et al. Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications[J]. Applied surface science, 2018, 442: 54-64.
- [2] WONG W S Y, STACHURSKI Z H, NISBET D R, et al. Ultra-durable and transparent self-cleaning surfaces by large-scale self-assembly of hierarchical interpenetrated polymer networks[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(21): 13615-13623.[PubMed]
- [3] PENG Chao-yi, XING Su-li, YUAN Zhi-qing, et al. Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade[J]. Applied surface science, 2012, 259: 764-768.
- [4] HAN Sen, YAO Teng-fei, YANG Xiao-fei. Preparation and anti-icing properties of a hydrophobic emulsified asphalt coating[J]. Construction and building materials, 2019, 220: 214-227.
- [5] WANG Zuo-jia, KWON D J, LAWRENCE DEVRIES K, et al. Frost formation and anti-icing performance of a hydrophobic coating on aluminum[J]. Experimental thermal and fluid science, 2015, 60: 132-137.
- [6] HUANG W F, XIAO Y L, HUANG Z J, et al. Super-hydrophobic polyaniline-TiO₂ hierarchical nanocomposite as anticorrosion coating[J]. Materials letters, 2020, 258: 126822.
- [7] 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.
- [8] 康红伟, 陈东旭, 王亚男, 等. AH32 钢表面等离子喷涂制备疏水涂层及其耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 104-112.
- [9] KANG Hong-wei, CHEN Dong-xu, WANG Ya-nan, et al. Study on corrosion resistance of hydrophobic coating prepared on AH32 steel by plasma spraying[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 104-112.
- [10] KAPRIDAKI C, MARAVELAKI-KALAITZAKI P. TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection[J]. Progress in organic coatings, 2013, 76(2-3): 400-410.
- [11] KARMOUCH R, ROSS G G. Superhydrophobic wind turbine blade surfaces obtained by a simple deposition of silica nanoparticles embedded in epoxy[J]. Applied surface science, 2010, 257(3): 665-669.
- [12] 王晓, 王华进, 赵薇, 等. 风电叶片涂料用树脂研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 28-35.
- [13] WANG Xiao, WANG Hua-jin, ZHAO Wei, et al. Rese-

- arch progress in resins for wind turbine blades coatings[J]. Surface technology, 2016, 45(6): 28-35.
- [12] XUE Chao-hua, MA Jian-zhong. Long-lived superhydrophobic surfaces[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 1(13): 4146.
- [13] ZHOU Hua, WANG Hong-xia, NIU Hai-tao, et al. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: A super durable, robust superhydrophobic fabric coating[J]. Advanced materials, 2012, 24(18): 2409-2412.
- [14] SHAH S M, ZULFIQAR U, HUSSAIN S Z, et al. A durable superhydrophobic coating for the protection of wood materials[J]. Materials letters, 2017, 203: 17-20.
- [15] WANG De-hui, SUN Qiang-qiang, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. Nature, 2020, 582(7810): 55-59.
- [16] CHEN Kun-lin, ZHOU Shu-xue, YANG Shu, et al. Fabrication of all-water-based self-repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules[J]. Advanced functional materials, 2015, 25(7): 1035-1041.
- [17] ZHAO Run, CHEN Yu, LIU Guo-zhen, et al. Fabrication of self-healing waterbased superhydrophobic coatings from POSS modified silica nanoparticles[J]. Materials letters, 2018, 229: 281-285.
- [18] ZULFIQAR U, AWAIS M, HUSSAIN S Z, et al. Durable and self-healing superhydrophobic surfaces for building materials[J]. Materials letters, 2017, 192: 56-59.
- [19] ZHOU Hua, WANG Hong-xia, NIU Hai-tao, et al. A waterborne coating system for preparing robust, self-healing, superamphiphobic surfaces[J]. Advanced functional materials, 2017, 27(14): 1604261.
- [20] CHEN Quan, YAKOVLEV N L. Adsorption and interaction of organosilanes on TiO₂ nanoparticles[J]. Applied surface science, 2010, 257(5): 1395-1400.
- [21] 董云鹤, 李静, 张玉忠, 等. TiO₂ 纳米颗粒自清洁航空涂料的性能研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(5): 741-748.
- DONG Yun-he, LI Jing, ZHANG Yu-zhong, et al. Self-cleaning function of TiO₂ nanoparticle aeronautical coatings[J]. Chinese journal of rare metals, 2014, 38(5): 741-748.
- [22] 丁利文, 范桂芬, 李镜人, 等. AlN 陶瓷的性能及应用[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(1): 22-33.
- DING Li-wen, FAN Gui-fen, LI Jing-ren, et al. Performance and application of AlN ceramics[J]. Advanced ceramics, 2016, 37(1): 22-33.
- [23] GB/T 9286—1998, 色漆和清漆 漆膜的划格试验[S]. GB/T 9286—1998, Paints and varnishes—Cross cut test for films[S].
- [24] ASTM G76-13, Standard test method for conducting erosion tests by solid particle impingement using gas jets[S].
- [25] MOMEN G, FARZANEH M, JAFARI R. Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface[J]. Applied surface science, 2011, 257(15): 6489-6493.
- [26] HEYDARI G, THORMANN E, JÄRN M, et al. Hydrophobic surfaces: Topography effects on wetting by supercooled water and freezing delay[J]. The journal of physical chemistry C, 2013, 117(42): 21752-21762.
- [27] SHEN YIZHOU, TAO JIE, TAO HAIJUN, et al. Superhydrophobic Ti6Al4V surfaces with regular array patterns for anti-icing applications[J]. RSC advances, 2015, 5(41): 32813-32818.
- [28] BOINOVICH L B, EMELYANENKO A M. Anti-icing potential of superhydrophobic coatings[J]. Mendelev communications, 2013, 23(1): 3-10.

(上接第 90 页)

- [25] KALNAUS S, FAN F, JIANG Y, et al. An experimental investigation of fatigue crack growth of stainless steel 304L[J]. International journal of fatigue, 2009, 31(5): 840-849.
- [26] WU Gang, WANG Zhou, GAN Jin, et al. FE analysis of shot-peening-induced residual stresses of AISI 304 stainless steel by considering mesh density and friction coefficient[J]. Surface engineering, 2019, 35(3): 242-254.
- [27] WANG Cheng, WANG Chuan-li, WANG Long, et al. A dislocation density-based comparative study of grain refinement, residual stresses, and surface roughness induced by shot peening and surface mechanical attrition treatment[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2020, 108(1-2): 505-525.
- [28] YANG Xin-jun, LING Xiang, ZHOU Jian-xin. Optimization of the fatigue resistance of AISI304 stainless steel by ultrasonic impact treatment[J]. International journal of fatigue, 2014, 61: 28-38.
- [29] KIM T, LEE J H, LEE H, et al. An area-average approach to peening residual stress under multi-impacts using a three-dimensional symmetry-cell finite element model with plastic shots[J]. Materials & design, 2010, 31(1): 50-59.
- [30] WANG Cheng, HU Jia-cheng, GU Zhen-biao, et al. Simulation on residual stress of shot peening based on a symmetrical cell model[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2017, 30(2): 344-351.
- [31] 王成, 王龙. 高温喷丸强化 Ti6Al4V 合金的热力耦合数值模拟[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 143-153.
- WANG Cheng, WANG Long. Thermo-mechanical coupled simulation of warm shot peening of Ti6Al4V alloy[J]. China surface engineering, 2019, 32(2): 143-153.
- [32] 姜传海, 詹科, 杨传铮. 材料喷丸强化及其 X 射线衍射表征[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- JIANG Chuan-hai, ZHAN Ke, YANG Chuan-zheng. Material shot peening and its X-ray diffraction characterization[M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [33] FARRAHI G H, MAJZOobi G H, HOSSEINZADEH F, et al. Experimental evaluation of the effect of residual stress field on crack growth behaviour in C(T) specimen[J]. Engineering fracture mechanics, 2006, 73(13): 1772-1782.