

# TiO<sub>2</sub> 粒径对 TiO<sub>2</sub>/聚脲超疏水涂层机械稳定性和防覆冰性能的影响研究

胡丽娜\*, 杜一枝, 董立婷, 雷煜航

(新疆大学 电气工程学院, 乌鲁木齐 830047)

**摘要:** **目的** 研究改性 TiO<sub>2</sub> 粒径对 TiO<sub>2</sub>/聚脲超疏水涂层机械稳定性和防覆冰性能的影响, 解决低温环境下风机叶片结冰问题。**方法** 采用有机无机粒子共混, 以改性纳米 TiO<sub>2</sub> 和聚天门冬氨酸酯聚脲 (PAE 聚脲) 为材料, 利用一步法构建 TiO<sub>2</sub>/PAE 聚脲超疏水涂层。开展耐酸碱性、耐磨性、静态防覆冰、动态防覆冰、覆冰黏结强度等实验研究, 并应用在真实风电场。**结果** 超疏水涂层的机械稳定性、防覆冰性能随着粒径增大而逐渐变差。当 TiO<sub>2</sub> 粉末粒径为 100 nm 时, 接触角为 (162.4±2.1)°, 滚动角为 (3.8±0.7)°; 经过 250 次磨损, 接触角为 (158.8±0.31)°, 滚动角为 (7.3±0.1)°; 经过 14 d 的酸碱耐候性实验, 超疏水涂层仍具有超疏水性, 酸性和碱性溶液皆会导致涂层受损, 碱性溶液对涂层腐蚀作用更强; 机械稳定性较强、防覆冰性能较优。涂有超疏水涂层的风机在冻雨天平均比空白风机平均多运行 255 min, 对一台 2 MW 机组来讲, 相当于多产生 8 500 kW·h 的电能。**结论** 制备的超疏水涂层具备优良的机械稳定性与防覆冰性能, 推动了超疏水涂层在风机叶片被动防覆冰领域的应用。

**关键词:** 超疏水涂层; 防覆冰性能; 机械稳定性; 改性 TiO<sub>2</sub> 粒子; 粒子粒径; 风机叶片

**中图分类号:** TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)12-0240-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.12.020

## Effect of TiO<sub>2</sub> Particle Size on the Mechanical Stability and Anti-icing Performance of TiO<sub>2</sub>/Polyurea Superhydrophobic Coatings

HU Lina\*, DU Yizhi, DONG Liting, LEI Yuhang

(School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China)

**ABSTRACT:** The status of wind power in China's energy structure has risen to the third place, but 54% of unit downtime is caused by icing. For this reason, it is very important to carry out anti-icing work on wind turbine blades to ensure the safe operation of wind turbines. In prior research, scientists frequently utilized PTFE, PVDF, and polypyrrole polymers to produce hydrophobic coatings in order to address the icing issue of wind turbine blades. The drawbacks of these coatings included their high cost, lack of durability and biodegradability. To overcome the shortcomings of current methods, the work aims to introduce a robust superhydrophobic coating with exceptional durability, a straightforward preparation process, and significant anti-icing

收稿日期: 2023-11-22; 修订日期: 2024-04-12

**Received:** 2023-11-22; **Revised:** 2024-04-12

**基金项目:** 自治区重点研发任务专项 (2022B03028-4); 省部级高层次人才引进计划 (TCBR202106); 省部级自然科学基金 (2021D01C100)

**Fund:** Key R&D Tasks in the Autonomous Region (2022B03028-4); Provincial and Ministerial-level High-level Talent Introduction Programme (TCBR202106); Provincial and Ministerial Natural Science Youth Funds (2021D01C100)

**引文格式:** 胡丽娜, 杜一枝, 董立婷, 等. TiO<sub>2</sub> 粒径对 TiO<sub>2</sub>/聚脲超疏水涂层机械稳定性和防覆冰性能的影响研究[J]. 表面技术, 2024, 53(12): 240-251.

HU Lina, DU Yizhi, DONG Liting, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> Particle Size on the Mechanical Stability and Anti-icing Performance of TiO<sub>2</sub>/Polyurea Superhydrophobic Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(12): 240-251.

\*通信作者 (Corresponding author)

capabilities. It is designed to fulfill the outdoor operational demands of wind turbine blades. Additionally, the impact of four different  $\text{TiO}_2$  particle sizes on various properties of the coating was explored, including its linear abrasion resistance, acid and alkali resistance, anti-icing characteristics, and icing bond strength. Then, the comprehensive analysis was carried out to provide technical insights for preventing ice accumulation on wind turbines in icing-prone regions. Micro-nano composite superhydrophobic coating was developed with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and poly (aspartate) polyurea (PAE polyurea), and its mechanical stability and anti-icing performance were tested. The effect of the coating on ice coverage delay was examined during the freezing procedure.  $\text{TiO}_2$  particles of 100 nm exhibited a contact angle of  $162.4^\circ$  and a rolling angle of  $3.8^\circ$ , and the anti-icing performance and mechanical stability of the samples were better. The superhydrophobic coatings prepared by 100, 200, and 500 nm  $\text{TiO}_2$  still maintained good superhydrophobicity after 250 linear friction tests and the superhydrophobic coatings prepared by 1  $\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  maintained a certain degree of hydrophobicity. The superhydrophobic coatings retained their excellent superhydrophobicity even after being immersed in acidic, neutral, and alkaline solutions for extended period. However, both acidic and alkaline solutions were corrosive to the coatings, and the alkaline solution had a relatively greater impact on the superhydrophobic performance of the samples with stronger corrosive effects. In the static anti-icing and dynamic anti-icing tests, the freezing time of water droplets showed a gradual increase with the further increase of  $\text{TiO}_2$  particle size. The superhydrophobic coating, featuring a particle size of 100 nm, boasted a maximum contact angle of  $162.4^\circ$  and a rolling angle of  $3.8^\circ$ , exhibiting superior superhydrophobicity and anti-icing performance. In the ice-adhesion strength test, the ice-binding power of superhydrophobic coating samples increased as temperature plummeted, but remained inferior to that of uncoated samples. In the wind farm anti-icing test, the superhydrophobic coated wind turbines operated for an average of 705 min during one day of freezing rain, which was 255 min more than that of blank wind turbines, and for a 2 MW unit, this was equivalent to generating about 8 500 kW·h of additional electricity. Compared with the preparation cost, the superhydrophobic coating had a high economic benefit value. The robust superhydrophobic coatings prepared in this work have excellent hydrophobicity, mechanical stability and anti-icing performance, which are of some reference value for the study of superhydrophobic coatings and their practical application on wind turbine blades.

**KEY WORDS:** superhydrophobic coating; anti-icing performance; mechanical stability; modified  $\text{TiO}_2$  particles; particle sizes; wind turbine blades

风能作为一种可持续清洁能源, 遍布全球各地。目前, 全球可开发的风能资源约为  $2 \times 10^7$  MW, 超过水能资源的 10 倍之多<sup>[1]</sup>, 具有巨大的研究价值。然而, 在低温高湿环境下, 风机容易受到覆冰的影响, 导致风力发电机的输出功率低于标准。叶片覆冰导致发电效率锐减<sup>[2]</sup>, 可能引发风机振动和断裂事故。冰层融化脱落时, 会损坏建筑物, 威胁人畜安全。因此, 解决风机覆冰问题是能源发展的重要挑战。

超疏水性指静态接触角超过  $150^\circ$ , 滚动角低于  $10^\circ$  的表面<sup>[3]</sup>。举例来说, 荷叶表面便具备这种特性, 使水滴呈珠状停留在叶面上, 但当叶面略微倾斜, 水滴立刻滚落并带走杂质。基于这种独特的性质, 在防结冰<sup>[4]</sup>、水下减阻<sup>[5-6]</sup>、防腐蚀<sup>[7]</sup>、自清洁<sup>[8]</sup>等领域被广泛应用。当前实际应用中, 普遍面临以下问题: 表面附着力弱、容易脱落; 涂层稳定性差、耐用性低; 制备方法复杂、设备及制备条件要求高、成本高、生产效率低。超疏水表面的研究应用已在实验方面取得了重大的突破, 但其在真实风机叶片上的结冰情况仍值得进一步研究。

研究人员常采用 PTFE<sup>[9]</sup>、PVDF<sup>[10]</sup>、聚吡咯<sup>[11]</sup>等聚合物制备疏水涂层, 来解决风机叶片的防覆冰问题。

这些涂层的缺点是价格高、不耐磨, 且不易降解。因此, 在本研究中采用聚天门冬氨酸酯聚脲 (PAE 聚脲) 代替含氟聚合物。在聚脲分子中, 脲基密集存在, 脲基以  $\text{C}=\text{O}$  基团为中心, 具备极强的氢键作用, 分子间力大, 具有耐腐蚀、高耐磨、耐划伤、高延展等优点<sup>[12]</sup>。聚脲复合涂层在道路防覆冰方面已有研究<sup>[13]</sup>, 而少有在风机叶片防覆冰领域的研究。在以往的研究中, 已确认改性  $\text{TiO}_2$ : 醋酸丁酯溶剂: PAE 聚脲: 科思创 N75 固化剂的最优质量比为 3: 8: 2: 1<sup>[14]</sup>。

如何保持超疏水性能, 提高机械稳定性是学术界研究的热点。现阶段主要的方法有 2 种, 一种是采用多重微纳米结构。如 Bai 等<sup>[15]</sup>使用热喷涂技术, 采用悬浮高速氧燃料制备了拥有特殊微纳米尺度的超疏水陶瓷涂层; Peng 等<sup>[16]</sup>研发的全有机柔性纳米复合涂层, 具有出色的机械和化学鲁棒性, 以及多重氟化超疏水性能; Yamauchi 等<sup>[17]</sup>使用疏松填充的四足形氧化锌, 创建了“二维针形表面”和“三维多孔结构”; Wang 等<sup>[18]</sup>兼顾超疏水涂层的润湿性和鲁棒性, 设计了机械鲁棒性优良的微结构铠甲。另一种提高超疏水涂层机械稳定性的方法是构筑自修复超疏水表面。Guo 等<sup>[19]</sup>采用环氧树脂和 PDMS 材料, 成功构筑了

一种具有自修复功能的超疏水涂层,这种涂层在 85 ℃ 下热处理 2 min 后,能够恢复其微纳粗糙结构;Wang 等<sup>[20]</sup>通过聚二甲基硅氧烷和正十九烷构建了能够快速自修复的超疏水涂层,在没有外界刺激的情况下,该涂层可以在 20 min 内恢复其疏水性;Cao 等<sup>[21]</sup>使用硅基纳米颗粒和超高分子硅酮聚合物制备了自修复超疏水涂料,10 μm 切割损伤在 120 ℃ 下加热 3 min 可恢复。这些方法在一定程度上提高了涂层的机械稳定性,但成本高、制备程序复杂,难以大面积推广使用。

为了弥补现有方法的不足,本文制备了耐久性佳、制备工艺简单、防覆冰效果好且可满足风机叶片户外作业要求的坚固超疏水涂层,研究了 4 种 TiO<sub>2</sub> 粒径对超疏水涂层耐磨性、耐酸碱性和防覆冰性的影响,为覆冰地区风机防冰提供了技术参考。

## 1 实验

### 1.1 材料与预处理

选用 3240 环氧树脂板作基底,并将其制成尺寸为 100 mm×100 mm×2 mm 的块体。无水乙醇、醋酸丁酯、全(十七)氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)、原硅酸四乙基酯、氨水、聚天门冬氨酸酯聚脲(PAE 聚脲)等实验用辅助药剂均购于上海阿拉丁试剂有限公司。TiO<sub>2</sub> 粉末购自上海茂果科技有限公司。科思创 N75 固化剂购自科思创(上海)投资有限公司。聚脲树脂采用聚天门冬氨酸酯聚脲,简称天冬聚脲或 PAE 聚脲。PAE 聚脲是一种大分子聚合物,由脂肪族异氰酸酯与聚天冬氨酸酯反应得到。聚天冬氨酸酯的分子结构见图 1a, PAE 聚脲反应式见图 1b<sup>[22]</sup>。首先,使用 600 目砂纸对环氧树脂板表面进行精细打磨。随后,先后使用无水乙醇和去离子水分别进行超声清洗,清除环氧树脂板上的污渍。待其自然风干后,即可用于后续操作。

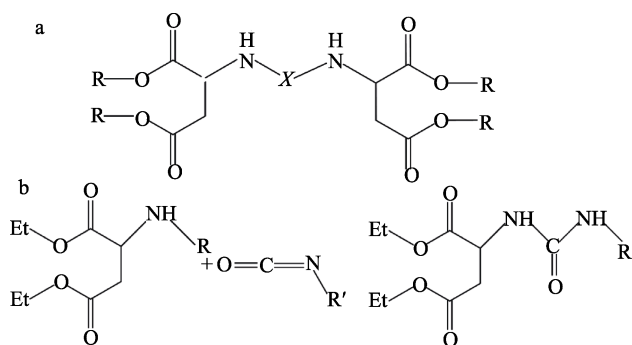


图 1 聚天冬氨酸酯(a)和 PAE 聚脲(b)反应式  
Fig.1 Reaction formula of polyaspartic acid ester (a) and PAE polyurea (b)

### 1.2 涂层制备

以 Stober 法<sup>[23]</sup>为基础,用无水乙醇、全(十七)氟癸基三乙氧基硅烷对不同粒径的 TiO<sub>2</sub> 粉末进行改性。制备过程如图 2 所示。首先,取 50 mL 无水乙醇放入烧杯 I,向烧杯 I 中加入 10 g 不同粒径的 TiO<sub>2</sub> 粉末,以 500 r/min 的转速在磁力搅拌器上搅拌 10 min,接着将其置于超声振动清洗机中分散 20 min,确保 TiO<sub>2</sub> 粉末均匀分散。之后,在烧杯 II 中称量 12 g 全(十七)氟癸基三乙氧基硅烷和 18 g 原硅酸四乙基酯,并搅拌 15 min。使用电磁加热搅拌器加热去离子水至 40 ℃。将烧杯 I 中的液体倒入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶放在 40 ℃ 水里继续加热。圆底烧瓶中溶液也达到 40 ℃ 后继续加热 5 min,向其中加入 30 mL 氨水,加热 10 min。再缓缓地将烧杯 II 中的溶液逐滴添加至正在进行加热的圆底烧瓶中,盖上盖子继续反应 2 h。最后将疏水性 TiO<sub>2</sub> 分散液取出,并倒入铺好滤纸的抽滤瓶中,连接循环水式多用真空泵,抽滤至无水滴滴落。将上层得到的粉末烘干 24 h,即可得到改性 TiO<sub>2</sub> 粉末(FAS-TiO<sub>2</sub>)。

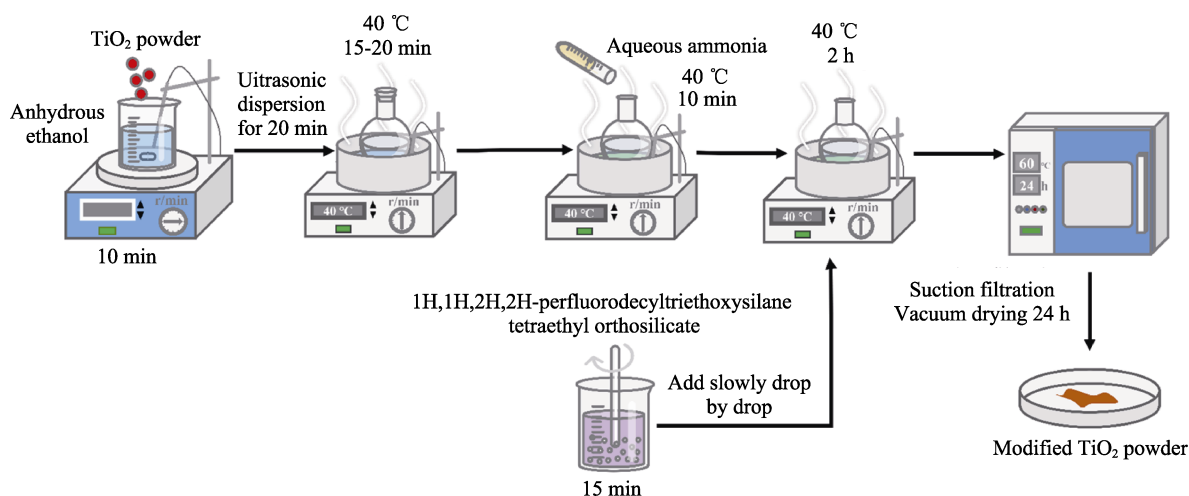
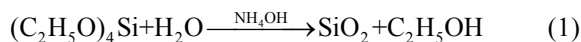
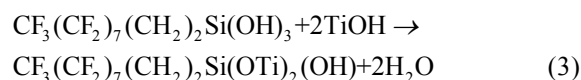
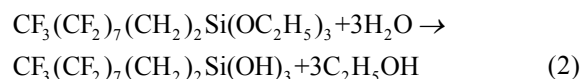


图 2 改性 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备流程  
Fig.2 Preparation process of modified TiO<sub>2</sub>

改性过程的化学反应如式 (1) ~ (3) 所示。



采用 FAS-17 进行低表面能改性处理:



在这个过程中, FAS-17 在催化剂的作用下与 TiO<sub>2</sub> 粒子表面的羟基发生缩合反应, 进一步提升了改性后 TiO<sub>2</sub> 的疏水性能。

将 FAS-TiO<sub>2</sub> 颗粒与醋酸丁酯按一定比例混合, 倒入烧杯中, 放在磁力搅拌器上, 并用 500 r/min 的转速搅拌 10 min, 随后进行 20 min 的超声分散处理。待 TiO<sub>2</sub> 均匀溶在溶剂中后, 加入聚脲树脂, 保持相同速度搅拌 15 min。然后添加固化剂 (树脂与固化剂质量比为 2 : 1), 搅拌均匀。将配制好的溶液均匀喷涂在环氧树脂板上, 制备好的样板放入烘箱, 在 80 °C 下固化 3 h, 最后取出样板冷却至室温待后续实验测试。其中, 改性 TiO<sub>2</sub> : 醋酸丁酯溶剂 : PAE 聚脲 : 科思创 N75 固化剂的质量比为 3 : 8 : 2 : 1<sup>[14]</sup>。

### 1.3 表面表征

采用场发射扫描电子显微镜 (日立 (Hitachi), 日立 Regulus8100) 及红外光谱仪 (FTIR 布鲁克, 布鲁克 (北京) 科技有限公司) 表征涂层的表面微观形貌和结构。运用扫描电镜中的附件能谱仪对涂层表面进行扫描, 分析涂层表面的元素。用接触角测量仪 (SDC350, 重庆尚立仪器设备有限公司) 测量样品的接触角和滚动角。

### 1.4 稳定性测试

稳定性测试包括线性磨损试验和耐酸碱试验。

在线性磨损试验中, 使用固定的 600 目砂纸作为磨损面, 上方放置 100 g 砝码以模拟磨损负荷。试验时, 将细铁丝的一端与样品相连, 并以匀速、与砂纸平行的方式拉动样品与砝码, 进行磨损测试。每次将样品从一侧拉至另一侧视为磨损一次。磨损 50、100、

150、200、250 次后, 观察样品的宏观形貌并测试样品的接触角和滚动角。

根据 GB/T 9274—1988 测定标准<sup>[24]</sup>, 通过浸泡测试以评估超疏水涂层的耐酸碱性。为了研究涂层在酸、碱和中性环境下的腐蚀情况, 配制了 pH 值分别为 5、7 和 9 的硫酸、去离子水和氨水溶液。随后, 将样品分别在这些溶液中浸泡不同天数, 取出后干燥, 并用接触角测量仪测定各样品的静态接触角和滚动角。

### 1.5 防覆冰性能测试

防结冰性能测试包括静态防覆冰试验、动态防覆冰试验、覆冰黏结强度试验。

在静态结冰试验中, 完全冻结时间  $t_0$  是指水蒸气冷凝的小水滴和低速运动的小水滴完全冻结的时间。在 -25~-5 °C 下, 将单个 10 μL 小水滴滴在样品表面, 利用高速 CCD 相机实时捕捉水滴冻结情况, 关注水滴完全结冰所需时间。其中, 完全结冰时间定义为水滴的透明度开始发生变化到冰锥尖端产生的时间间隔<sup>[25-26]</sup>。

在动态结冰试验中, 水滴以一定的速度撞击样品, 指标是水滴的冻结时间  $t$ 。该实验装置包括制冷台、输液装置、自制的 30° 倾斜台、计算机 4 个部分。基底温度为 -25~-5 °C。控制液滴口与样本间距为 10 cm, 保持流速稳定, 每分钟 10~15 滴。摄像机实时记录液滴的结冰过程和水滴的结冰时间。

剪切力主要决定风机叶片是否留存冰。因此, 本文采用剪切力与接触面积的比值作为覆冰黏结强度。覆冰黏结强度用  $\delta$  表示, 可按式 (4) 计算得到。

$$\delta = F / S \quad (4)$$

式中:  $F$  为去除冰层所施加的剪切力;  $S$  为冰层与物体的接触面积。

使用 5 cm×5 cm×5 cm 的冰盒在样品上制作冰块。一端固定样本, 另一端平稳地拉动拉杆, 使测量设备与样品表面逐渐脱离。记录拉力传感器的数值, 即覆冰的剪切力。待样品干燥后, 测量脱冰的剪切力, 如图 3 所示。每个温度下测试 5 组并求平均值。将测量得到的剪切黏结力代入式 (4), 得到覆冰黏结强度。

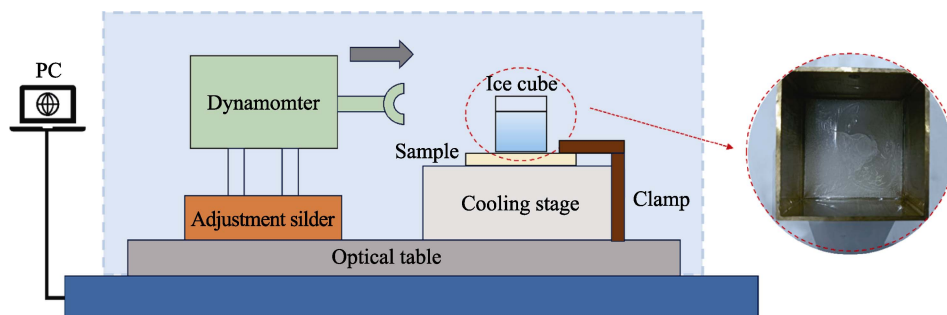


图 3 覆冰剪切黏结强度测试装置

Fig.3 Ice cover shear bond strength testing device



## 2 超疏水涂层冻结过程分析

水滴冻结涉及 2 主要过程：结晶核生成和结晶生长。而临界成核势垒  $\Delta G_c$  与临界半径  $r_c$  有关，所以水滴的冻结速率受到临界成核势垒  $\Delta G_c$  的影响。在风机叶片表面，结晶核的形成通常是异相成核过程。根据经典成核理论，临界异相成核势垒  $\Delta G_c$  与临界均相成核势垒  $\Delta G_c^{\text{homo}}$  之间存在一个特定的因子  $f$ ，可以得到<sup>[27]</sup>：

$$\Delta G_c = \Delta G_c^{\text{homo}} f \quad (5)$$

均相成核势垒较高，导致成核速度较慢，因此  $f$  反映了异相成核的难易程度。

对于光滑的表面， $f$  根据式 (6) 计算<sup>[28]</sup>：

$$f = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (6)$$

体系自由能变化值  $\Delta G$  的计算公式为：

$$\Delta G \approx -C_p T \left[ \ln(T/T_m) + \frac{T_m}{T} - 1 \right] \quad (7)$$

根据成核理论，临界成核半径  $r_c$  的计算公式为：

$$r_c = -\frac{2\gamma v}{\Delta G} \quad (8)$$

对于凸起状的粗糙表面，则  $f$  为<sup>[29]</sup>：

$$f = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left( \frac{1-mx}{g_v} \right)^3 + x^3 \left[ 2 - 3 \left( \frac{x-m}{g_v} \right) + \left( \frac{x-m}{g_v} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left( \frac{x-m}{g_v} - 1 \right) \right\} \quad (9)$$

式中： $\theta$  为表面的本征接触角； $C_p$ 、 $T_m$  分别为水的定压摩尔热容和熔点， $C_p = 75.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ， $T_m = 273.15 \text{ K}$ ； $T$  为环境温度； $\gamma$  为冰-水界面张力， $\gamma = 0.034 \text{ J/m}^2$ ； $v$  为水的摩尔体积， $v = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ， $g_v = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$ ， $x = R/r_c$ ， $m = \cos\theta$ ； $R$  为球状颗粒半径。

由实验测量可得，环氧树脂板上的静态接触角为  $68^\circ$ ，500 nm  $\text{TiO}_2$  制备的超疏水涂层的粒子粒径为 485.9 nm，则粒子半径  $R$  为 242.9 nm，环境温度  $T$  为 263.15 K ( $-10^\circ\text{C}$ )。计算可得，光滑表面的因子  $f_1 = 0.27$ ，体系自由能的变化值  $\Delta G \approx -13.955 \text{ J/mol}$ ，临界成核半径  $r_c = 87.7 \text{ nm}$ ，带入式 (9) 得到粗糙表面因子  $f_2$  约为 0.35。可得  $f_2$  大于  $f_1$ ，即超疏水涂层上液滴的异相成核能垒大于无涂层表面，成核难度较大；同时，液滴和超疏水涂层接触面积较小，导致结晶核位点减少，表面成核速度更慢，进而推迟了覆冰的形成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面表征

图 4a~d 为分别含 100、200、500、1 000 nm  $\text{TiO}_2$  涂层的 SEM 图。改性  $\text{TiO}_2$  均匀覆盖在聚脲树脂表面，与树脂的微米级骨架和纳米级微孔组成丰富的微纳米复合粗糙结构。在表面存在双粗糙结构，微米级结构形成的原因是改性纳米  $\text{TiO}_2$  粒子和 PAE 聚脲发生

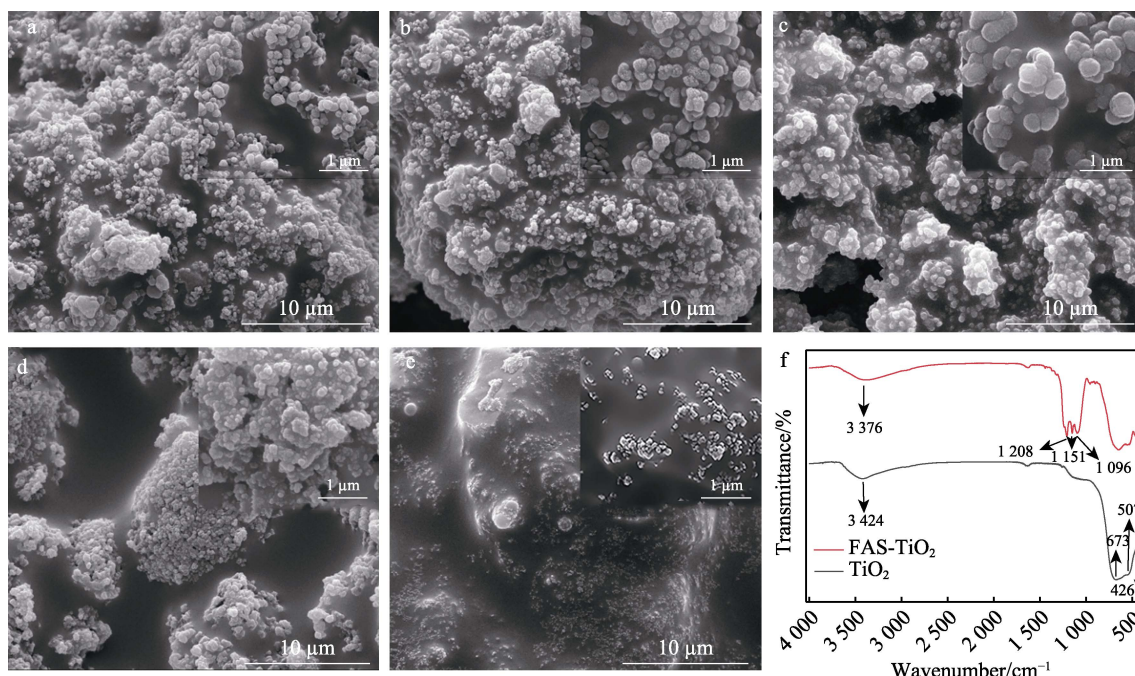


图 4 100 nm、200 nm、500 nm、1  $\mu\text{m}$ 、50 nm 粒径  $\text{TiO}_2$  制备出的超疏水涂层 SEM 图 (a~e)

以及纳米  $\text{TiO}_2$  和改性纳米  $\text{TiO}_2$  的红外图 (f)

Fig.4 SEM images of superhydrophobic coatings made with  $\text{TiO}_2$  particles of varying sizes of 100 nm, 200 nm, 500 nm, 1  $\mu\text{m}$  and 50 nm (a-e) and infrared images of nano- $\text{TiO}_2$  and modified nano- $\text{TiO}_2$  (f)

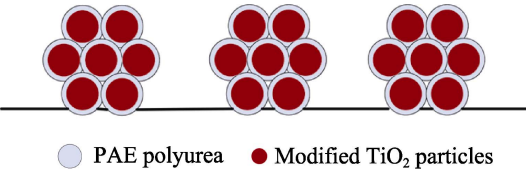


图 5 PAE 聚脲与改性 TiO<sub>2</sub> 粒子形成的双粗糙结构  
Fig.5 Double roughness structure formed by PAE polyurea with modified TiO<sub>2</sub> particles

了团聚,而纳米级结构是改性 TiO<sub>2</sub> 粒子。这种结构使大量空气存于空隙中,在一定程度上阻止了 Cassie 状态向 Wenzel 状态的转变,同时具有较强的耐磨损性能,如图 5 所示。当粒径为 50 nm 时,其 SEM 图粒子分布稀疏,团聚不明显,且所制涂层的接触角为 138.9°,滚动角大于 20°,严格意义上未达到超疏水的定义,不予讨论,如图 4e 所示。

图 4f 展示了 TiO<sub>2</sub> 改性前后的红外光谱对比。在

未改性的 TiO<sub>2</sub> 的红外光谱中,3 424 cm<sup>-1</sup> 处为纳米 TiO<sub>2</sub> 表面硅羟基 (O—H) 的伸缩振动吸收峰<sup>[30]</sup>,此处范围较宽,峰值较大,说明纳米 TiO<sub>2</sub> 表面富含大量亲水羟基。经改性后,羟基伸缩振动吸收峰显著降低<sup>[31]</sup>。同时,新出现的 1 208、1 151、1 096 cm<sup>-1</sup> 处的峰,通过亚甲基的伸缩振动,证实了硅烷偶联剂已成功地接枝到 TiO<sub>2</sub> 表面。此外,673、507、426 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别对应 Ti—O—Ti 键的反对称伸缩振动吸收峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰<sup>[32]</sup>。FT-IR 谱图的结果证明了 TiO<sub>2</sub> 粒子表面改性的成功。

涂层表面元素分析主要关注各元素比重。增加 F、Si 含量能提高接触角,使涂层具有较好的疏水性能,进而增强涂层的防冻黏性能。图 6 是改性前后涂层的 EDS 元素分析图,改性后的涂层中 F、Si 元素大量增加,疏水性能大幅提升,与图 4f 红外光谱图分析结果一致。

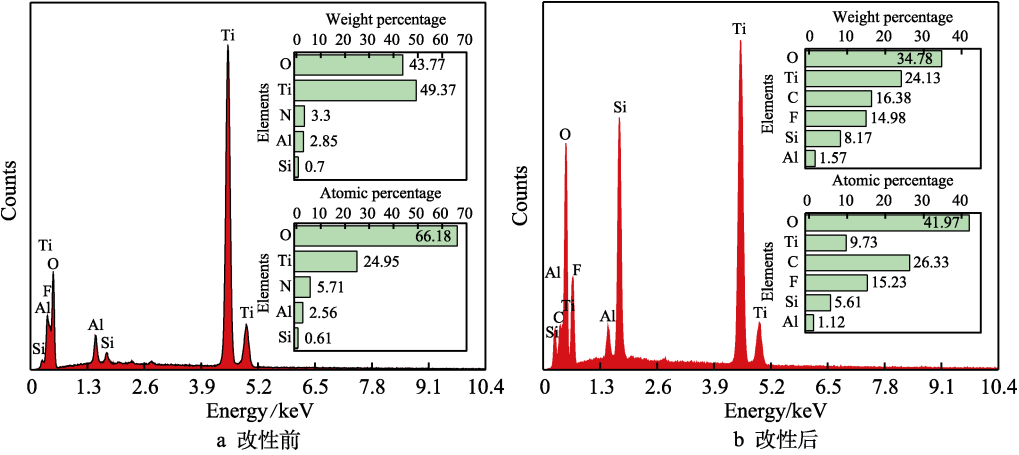


图 6 涂层的 EDS 元素分析图  
Fig.6 EDS elemental analysis of coatings: a) before modification; b) after modification

Cassie-Baxter 模型强调,液体在粗糙表面的凹陷区域不仅与固体表面接触,还会与凹陷内的空气接触,存在气-液-固三相共存状态,从而得出 Cassie-Baxter 方程。在液滴与超疏水表面相互作用时,大部分面积接触的是空气,所以超疏水表面无法被液体充分润湿。本研究中,水滴与 100 nm 改性 TiO<sub>2</sub> 制备的超疏水涂层的接触角为 162.4°,与环氧树脂板的接触角为 68°,水与空气的静态接触角为 180°,依据 Cassie-Baxter 方程,可得式 (10):

cos162.4° = f<sub>1</sub> cos68° + f<sub>1</sub> - 1 (10)

式中; f<sub>1</sub> 为水滴与空气接触面积占总接触面积的百分比,根据式 (10) 可得 f<sub>1</sub> 为 0.034 1,即当水滴接触超疏水涂层时,空气与涂层的接触面积约占 96.59%,因此,水滴几乎不与涂层表面接触。液相主要接触空气,因而无法通过微纳米颗粒之间的孔隙,空气相当于在涂层表面形成了一道特殊的保护层。

根据表 1 可知,不同粒径 TiO<sub>2</sub> 制备的涂层接触角如下:当粒径为 100 nm、200 nm、500 nm、1 μm

时,接触角分别为 162.4°、162.1°、161.4°、150.3°。水滴和涂层的接触面积占比分别为 3.41%、3.52%、3.80%、9.56%。100 nm TiO<sub>2</sub> 制备的涂层疏水能力较优。对于大粒径涂层,粒子在聚脲树脂表面的分散较稀疏,对涂层表面粗糙度影响较小。因此,超疏水涂层微纳结构优化需借助小尺寸纳米粒子,丰富纳米尺度结构,以提升疏水性能。

表 1 TiO<sub>2</sub> 粒径不同时所获涂层的接触角  
Tab.1 Contact angles of coatings obtained under different TiO<sub>2</sub> particle sizes

Particle size/nm	Contact angle/(°)	Rolling angle/(°)
Uncoated blades	68.0±1.34	—
50	138.9±2.2	>20
100	162.4±2.1	3.8±0.7
200	162.1±1.2	4.2±0.6
500	161.4±0.2	4.7±0.45
1 000	150.3±2.6	11.3±1.1

3.2 机械稳定性测试结果

由线性磨损试验结果可知，随着磨擦次数的增加，超疏水涂层样品的接触角逐渐减小，滚动角逐渐增大。经过 250 次线性摩擦，除 1  $\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  制备的样品外，其余样品仍保持较好的超疏水性能，其中 100 nm 样品接触角最大，为 158.8°，滚动角为 7.3°，1  $\mu\text{m}$  样品保持一定的疏水性能。超疏水涂层的性能主要取决于其纳米结构。图 7 表明，即便微米结构受损，表面依然保持超疏水性。但纳米结构的力学强度往往不如微米结构，易因外力作废。因此，优化微米级粗糙度的力学强度能有效保护纳米结构，进而增强涂层的耐久性。

在耐酸碱试验中，粗糙结构中的空气分子得以保留，使涂层能够保持润湿状态。当光线透过液体照射到涂层上时，会反射产生类似“镜面”的效果，尤其是在酸碱溶液浸泡过程中，如图 8a 所示。此时涂层和酸碱溶液的接触部分很小，能够有效防止涂层被酸碱腐蚀。

耐酸碱试验结果显示，不同粒径的  $\text{TiO}_2$  粒子制备的超疏水涂层，其样品接触角、滚动角较初始状态的变化趋势相同，变化幅度不明显。100 nm 样品的

机械稳定性较强，本试验以 100 nm  $\text{TiO}_2$  粒子制备的超疏水涂层为例进行说明，如图 8 所示。超疏水涂层在酸、中、碱溶液中长期浸泡后，仍具备优异的超疏水特性。然而，酸、碱对表面产生腐蚀作用，疏水性能与浸泡时间成反比。图 8 显示，碱性溶液处理的样品在最初 2 天的静态接触角增加幅度明显低于酸性和中性溶液。然而，后续降幅的进一步增大，显示出碱性溶液对样品超疏水性能有显著影响，腐蚀效果也更为突出。这是因为聚脲树脂分子中含有大量的酯键和氨基甲酸酯键，这些化学键在酸性环境中相对于碱性环境较稳定，难以被破坏。而在碱性环境中，由于碱性物质的腐蚀性强，可能会破坏聚脲树脂分子中的化学键，导致涂层的性能下降。

观察经过机械稳定性测试后样品的 SEM 图发现，样品形貌仅有受损程度的差别，根据耐线性磨损试验、耐酸碱试验结果，以机械稳定性最好的 100 nm  $\text{TiO}_2$  制备的样品为例进行说明。由图 9 可以看出，在耐久性测试后，大部分表面仍可以维持原状；在耐线性磨损试验后，少部分粒子不能维持较圆的球形状；在耐酸性试验后，少部分微纳米结构发生粘连现象；在耐碱性试验后，粘连部分的占比变得更多，与图 7~8 分析结果一致。

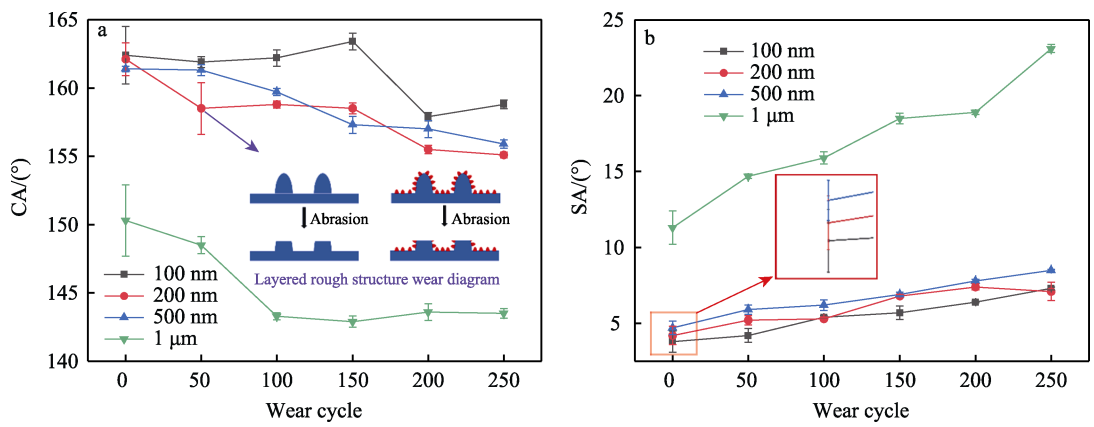


图 7 磨损次数对静态接触角、滚动角的影响  
Fig.7 Effect of wear cycles on static contact angles and rolling angles

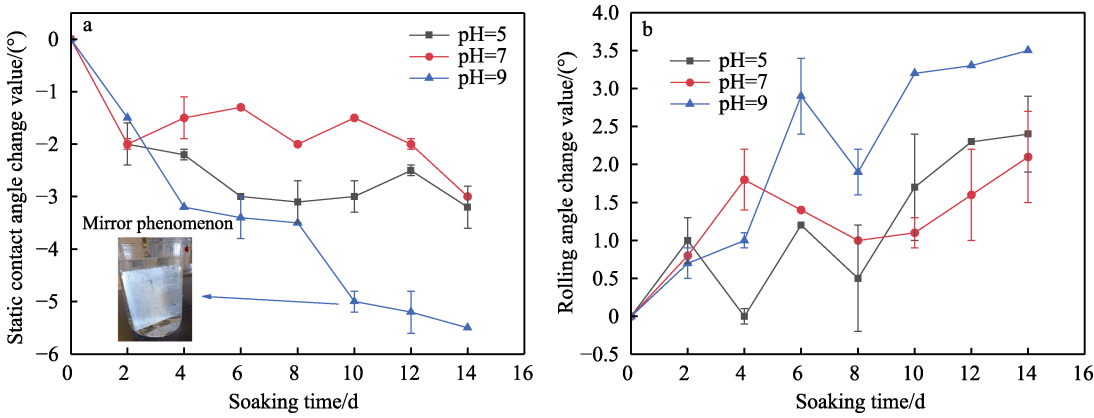


图 8 耐酸碱试验中超疏水涂层接触角 (a) 和滚动角 (b) 的变化情况  
Fig.8 Changes in contact angle (a) and rolling angle (b) of the superhydrophobic coating during acid and alkali resistance testing



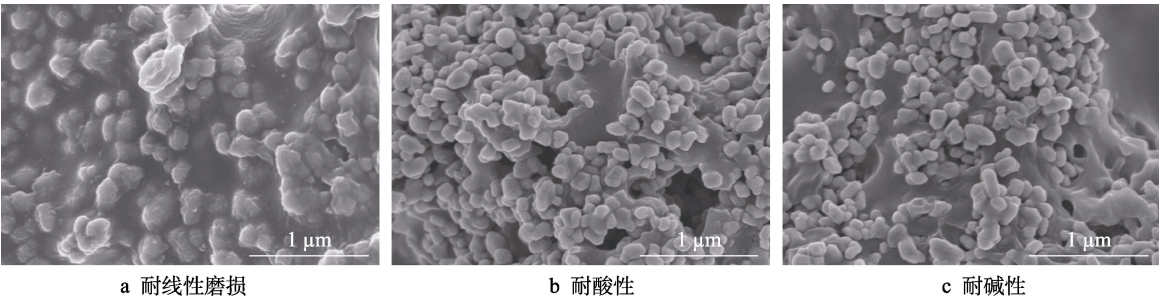


图 9 经过耐久性测试后的样品 SEM 图:  
Fig.9 SEM images of samples after durability testing: a) resistance to linear wear;  
b) resistance to acidity; c) resistance to alkali

采用原子力显微镜 (AFM, 日立 5100N) 对经过机械稳定性测试后的样品进行微观形貌和粗糙度的表征, 以 100 nm TiO<sub>2</sub> 制备的涂层为例进行说明, 如图 10 所示。通过对比不同表面的三维形貌结构, 发现样品表面均具有明显的突起和凹陷, 形成了类似山

峰的结构。这有助于涂层在样品表面捕捉空气, 在涂层表面形成的气垫使样品具备了超疏水性。经过机械稳定性测试后, 样片表面粗糙度均略微下降。经过耐碱性测试的样品粗糙度比酸性测试后下降得更多。表 2 中粗糙度参数的变化也证实了这种变化。

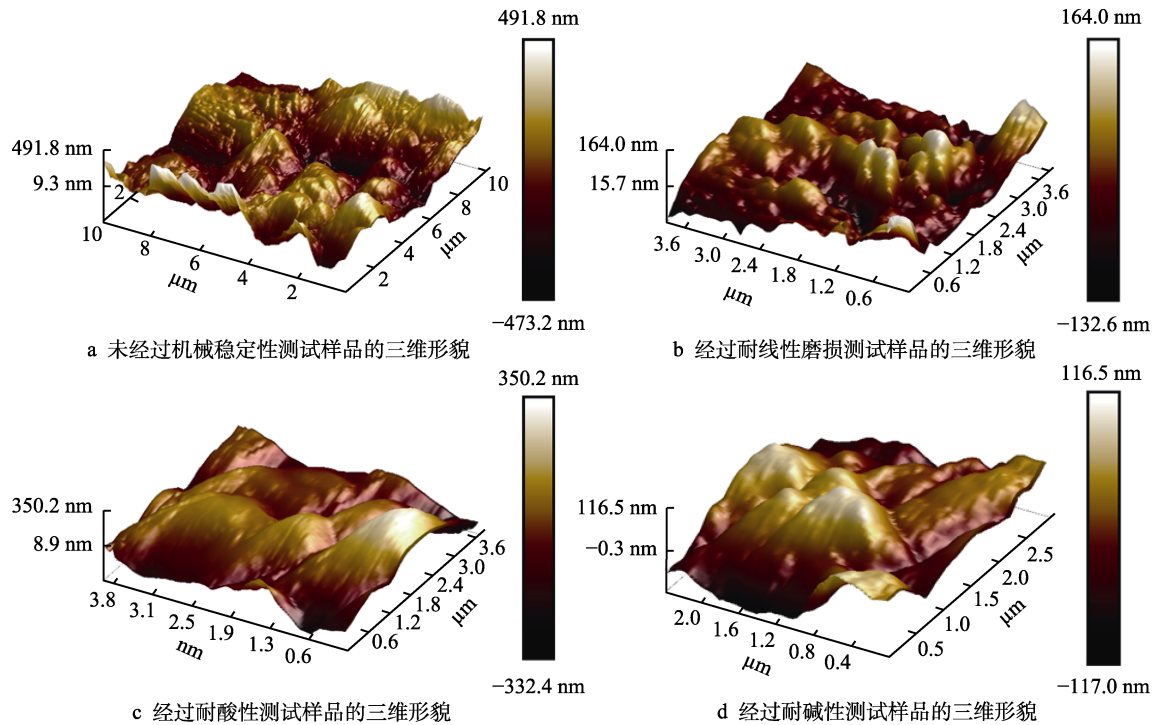


图 10 不同样品表面的 AFM 图像  
Fig.10 AFM images of different sample surfaces: a) 3D morphology of samples without mechanical stability test;  
b) 3D morphology of samples subjected to linear abrasion resistance test; c) 3D morphology of samples subjected to acid resistance test; d) 3D morphology of samples subjected to alkaline resistance test

表 2 不同样品表面的粗糙度参数

Tab.2 Surface roughness parameters of different samples

Samples	Ra/nm	R <sub>q</sub> /nm	R <sub>max</sub> /nm
Original sample	98.8	127	1 018
After linear wear resistance	91.8	100.8	909
After acid resistance test	85.5	68.1	539
After alkali resistance test	74.6	65.6	437

3.3 防覆冰性能测试结果

由图 11a 可知, 超疏水涂层的静态结冰时间随着温度的升高而不断增加, 随着 TiO<sub>2</sub> 粒径的增加而不断降低, 均远超无涂层样品。无涂层样品的静态结冰时间随着温度升高无明显变化。当改性的纳米 TiO<sub>2</sub> 微球粒径在 50 nm 左右时, 静态接触角值较小, 平均值为 138.9°, 此时所形成的表面粗糙度仅仅是纳米尺

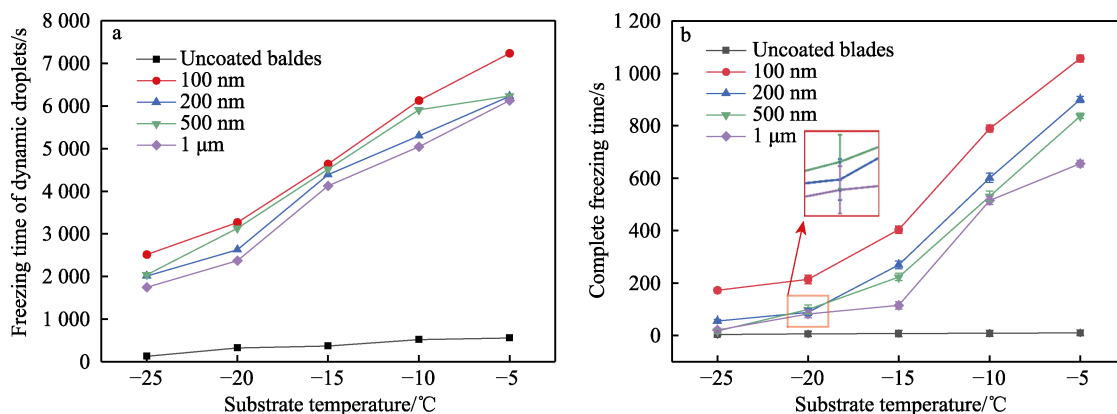


图 11 基底温度对液滴静态 (a) 和动态 (b) 结冰时间的影响

Fig.11 Effect of substrate temperature on droplet static (a) and dynamic (b) freezing time

度。随着纳米  $\text{TiO}_2$  粒径的增大,表面疏水角先增大后减小。当粒径约为 100 nm 时,改性纳米粒子涂层的最大接触角达到  $162.4^\circ$ ,展现出最佳的疏水性。这是因为氟硅烷的水解产物包覆在  $\text{TiO}_2$  粒子上,不仅增大了粒径,还降低了材料表面能。改性粒子所形成的微米级“褶皱”及其表面的纳米级粗糙度,形成了一种二级复合结构,这种结构使疏水角超过了  $160^\circ$ ,赋予了涂层超疏水性能。当粒径进一步增大,达到  $1\ \mu\text{m}$  后,改性  $\text{TiO}_2$  的粒径便达到了微米尺度,所形成的粗糙度过大,接触角也随之下降。

图 11b 动态防覆冰试验结果显示,涂覆超疏水涂层的样品动态结冰时间随着温度升高而逐渐增加,随着粒径增大而逐渐减小,但仍远大于未涂覆涂层样品。 $-5^\circ\text{C}$  时,100 nm 的静态结冰时间接近 1 100 s,动态结冰时间接近 7 500 s,远高于普通的超疏水涂层。超疏水表面的粗糙结构通过捕获空气,使水滴保持非浸润状态。在这种情况下,截留的空气减少了水滴与固体表面间的相互作用,使表面在微倾时水滴便能轻松滑落。在实际结冰环境中,若水珠因重力由表面坠落,就可以防止表面结冰;超疏水表面形成的气-液-固三相接触状态有效减少了传热效率,形成隔热层,从而避免了水滴结冰,延长了冻结持续时间;而纳米结构中的孔隙使冰晶不均匀成核的可能性降低,进而减小了冰层的附着力<sup>[33]</sup>,进一步说明双粗糙结构的超疏水涂层具有优异的防冰性能。

由图 12 覆冰黏结强度试验结果可知, $-5^\circ\text{C}$  时,100 nm、200 nm、500 nm、 $1\ \mu\text{m}$ 、无涂层样品的覆冰黏结强度分别为 46.44、44.44、53.56、108.56、113.56 kPa。超疏水涂层样品的覆冰黏结强度随着温度降低而逐渐增加,100、200、500 nm  $\text{TiO}_2$  制备的超疏水涂层的覆冰黏结强度远小于无涂层样品。 $1\ \mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  制备的超疏水涂层由于其粒子粒径过大,制备涂层粗糙度太低,覆冰黏结强度仅次于无涂层样品。超疏水涂层样品初次脱冰后,表面干净无冰渣、液滴残留,脱冰完全,冰面上未见脱落的涂层。这种无残留

现象得益于涂层表面微米级粗糙结构中的空气,使覆冰层与超疏水涂层的实际接触面积远小于其理论接触面积。因此,脱冰时不容易留下冰渣和液滴,覆冰层与超疏水表面的黏结强度也远低于非超疏水材料。这种优秀的疏冰特性是超疏水涂层在风力发电机叶片应用中的一大优势。

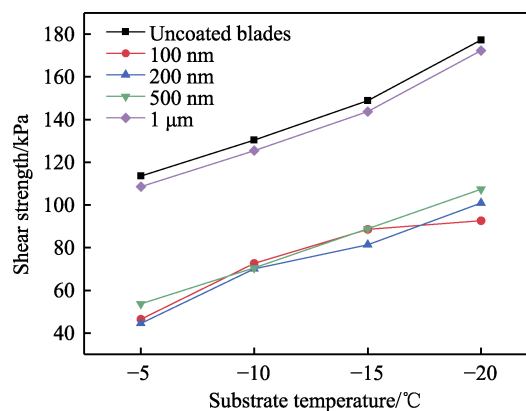


图 12 基底温度对不同尺寸超疏水涂层剪切黏结强度的影响

Fig.12 Effect of substrate temperature on the shear bond strength of superhydrophobic coatings of different sizes

### 3.4 风电场防覆冰试验

通过实验室试验法可知,目前虽然超疏水涂层不能完全防止结冰的发生,但已经证明可以较好地延迟结冰时间,减轻结冰情况。但实验室环境与风电场实际中的结冰情况差异,目前缺乏相关的实验数据,为了更准确地了解超疏水涂层应用于风机叶片上对防冰的效果,本文选取效果最优的 100 nm  $\text{TiO}_2$  纳米粒子制备的超疏水涂层进行风电场实际刷机试涂。选择安徽某风电场的 2 台 2 MW 风机喷涂超疏水涂层,并编号为 1 号和 2 号。同时,选取相邻近的 3 号和 4 号风机作为空白对照,观察 3 台风机在冻雨天气下的结冰情况。





图 13 风机叶片喷涂过程  
Fig.13 Wind turbine blade spraying process

主要通过监测冻雨天气下风机的延迟停机时间,进行超疏水涂层的防覆冰效果评价。延迟停机时间越

长,说明防覆冰效果越好。检测了 2023 年 2 月 25 日风机在冻雨天气下风速、功率、温度在 1 d 内各个时刻的变化,如图 14 所示。

由图 14 可知,1 号风机达到稳定运行的时间段是 5:30—18:30,共 780 min;2 号风机达到稳定运行的时间段是 5:30—16:00,共 630 min;3 号风机达到稳定运行的时间段是 6:20—15:10,共 530 min;4 号风机达到稳定运行的时间段是 5:20—11:30,共 370 min。涂有超疏水涂层的风机平均运行时间为 705 min,比空白风机平均多运行 255 min。对一台 2 MW 机组来讲,相当于多产生 8 500 kW·h 的电能。与制备成本相比,超疏水涂层有较高的经济效益价值。

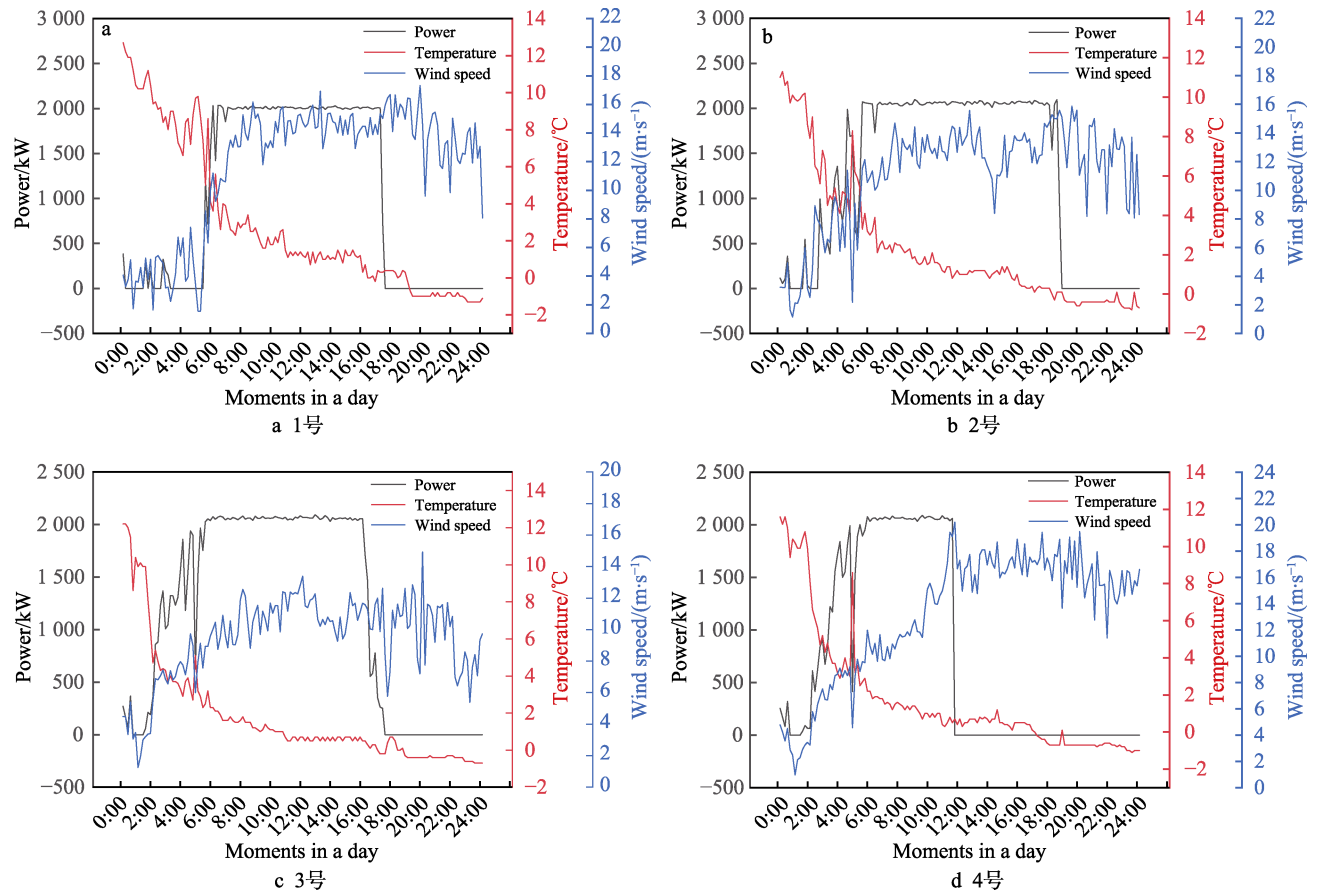


图 14 不同编号风机的功率、温度、风速在一天内各时刻的变化图  
Fig.14 Plots of power, temperature and wind speed of fans of different numbers at various moments in a day: a) No. 1; b) No. 2; c) No. 3; d) No. 4

4 结论

- 1) 当 TiO<sub>2</sub> 粒子粒径为 100 nm 时,接触角为 162.4°,滚动角为 3.8°,样品的防覆冰性能、机械稳定性能较优。
- 2) 100、200、500 nm TiO<sub>2</sub> 制备的超疏水涂层在经过 250 次线性磨损试验后,仍能保持较好的超疏水性能;1 μm TiO<sub>2</sub> 制备的超疏水涂层能保持一定的疏

水性能。超疏水涂层在酸、中、碱性溶液中长时间浸泡后,依然可以维持出色的超疏水特性。然而,酸性和碱性溶液都会对涂层产生腐蚀作用,其中碱性溶液的影响更为显著,腐蚀效应更强。

3) 在静态防覆冰、动态防覆冰试验中,随着 TiO<sub>2</sub> 粒径的进一步增大,水滴冻结时间呈现逐渐增大的趋势。当粒径为 100 nm 时,超疏水涂层有最大的接触角 162.4°,滚动角为 3.8°,超疏水性与防覆冰性能最好。在覆冰黏结强度试验中,超疏水涂层样品的

剪切黏结强度随着温度降低而逐渐增加,且小于无涂层样品。

4) 在风电场防覆冰试验中,涂有超疏水涂层的风机在冻雨天气下(1 d)平均运行时间为 705 min,比空白风机平均多运行 255 min。对一台 2 MW 机组来讲,相当于多产生 8 500 kW·h 的电能。与制备成本相比,超疏水涂层有较高的经济效益价值。

#### 参考文献:

- [1] 中国化工学会涂料涂装专业委员会海洋石油工业防腐分会. 风电保护涂料市场发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2010, 31(3): 3-9.  
Anti-corrosion Branch of Offshore Oil Industry, Coatings and Painting Committee, Chinese Chemical Industry Society (CCS). Market Development Status of Wind Power Equipment Protection Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2010, 31(3): 3-9.
- [2] PARENT O, ILINCA A. Anti-Icing and De-Icing Techniques for Wind Turbines: Critical Review[J]. Cold Regions Science and Technology, 2011, 65(1): 88-96.
- [3] XIAO X Y, XIE W, YE Z H. Preparation of Corrosion-Resisting Superhydrophobic Surface on Aluminium Substrate[J]. Surface Engineering, 2019, 35(5): 411-417.
- [4] 李天然, 卢晨光, 原子超, 等. 耐用铝基超疏水涂层的机械稳定性及抗结冰性能[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 385-394.  
LI T R, LU C G, YUAN Z C, et al. Mechanical Stability and Anti-Icing Performance of Robust Aluminum-Based Superhydrophobic Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 385-394.
- [5] 朱孟磊. 低表面能仿生微纳表面的制备及减阻性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.  
ZHU M L. Fabrication of Low Surface Energy and Bionic Micro-Nano Surface for Drag Reduction[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [6] 孙树伟, 郑旭, 孔高攀, 等. 壁面带微结构管道内 Cassie 状态稳定性的实验研究[J]. 实验流体力学, 2013, 27(3): 1-6.  
SUN S W, ZHENG X, KONG G P, et al. Experimental Study of Cassie State Stability Inside a Microchannel with Microstructured Surface[J]. Journal of Experiments in Fluid Mechanics, 2013, 27(3): 1-6.
- [7] 张海永, 曹京宜, 冯亚菲, 等. AZ31 镁合金 Ni-P/NiO 耐腐蚀超疏水表面的制备及其性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(4): 411-416.  
ZHANG H Y, CAO J Y, FENG Y F, et al. Preparation and Corrosion Performance of Ni-P/NiO Superhydrophobic Surface Film on AZ31 Mg-Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(4): 411-416.
- [8] VOROBYEV A Y, GUO C L. Multifunctional Surfaces Produced by Femtosecond Laser Pulses[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(3): 033103.
- [9] GLARIS P, COULON J F, DORGET M, et al. Thermal Annealing as a New Simple Method for PTFE Texturing[J]. Polymer, 2013, 54(21): 5858-5864.
- [10] LI K L, HOU D Y, FU C C, et al. Fabrication of PVDF Nanofibrous Hydrophobic Composite Membranes Reinforced with Fabric Substrates via Electrospinning for Membrane Distillation Desalination[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75: 277-288.
- [11] QU B, SUN Z, FENG F, et al. Preparation and Anti-Icing of Hydrophobic Polypyrrole Coatings on Wind Turbine Blade[J]. International Journal of Rotating Machinery, 2020, 2020: 8626457.
- [12] BICH THUY N T. Effects of Additives, Pigment and Filler on physico-Mechanical Properties and Weather Resistance of Polyurea Coatings[J]. Vietnam Journal of Science and Technology, 2018, 55(5B): 153.
- [13] CHEN J, MA X, WANG H, et al. Experimental Study on Anti-Icing and Deicing Performance of Polyurethane Concrete as Road Surface Layer[J]. Construction and Building Materials, 2018, 161: 598-605.
- [14] DU Y, HU L N, DONG L T, et al. Experimental Study on Anti-Icing of Robust TiO<sub>2</sub>/Polyurea Superhydrophobic Coating[J]. Coatings, 2023, 13(7): 23-38.
- [15] BAI M, KAZI H, ZHANG X, et al. Robust Hydrophobic Surfaces from Suspension HVOF Thermal Sprayed Rare-Earth Oxide Ceramics Coatings[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 6973.
- [16] PENG C Y, CHEN Z Y, TIWARI M K. All-Organic Superhydrophobic Coatings with Mechanochemical Robustness and Liquid Impalement Resistance[J]. Nature Materials, 2018, 17(4): 355-360.
- [17] YAMAUCHI Y, TENJIMBAYASHI M, SAMITSU S, et al. Durable and Flexible Superhydrophobic Materials: Abrasion/Scratching/Slicing/Droplet Impacting/Bending/Twisting-Tolerant Composite with Porcupinefish-Like Structure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35): 32381-32389.
- [18] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, et al. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces[J]. Nature, 2020, 582(7810): 55-59.
- [19] GUO X J, XUE C H, SATHASIVAM S, et al. Fabrication of Robust Superhydrophobic Surfaces via Aerosol-Assisted CVD and Thermo-Triggered Healing of Superhydrophobicity by Recovery of Roughness Structures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(29): 17604-17612.
- [20] WANG Y K, LIU Y P, LI J, et al. Fast Self-Healing Superhydrophobic Surfaces Enabled by Biomimetic Wax Regeneration[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124311.
- [21] CAO C Y, YI B, ZHANG J Q, et al. Sprayable Superhydrophobic Coating with High Processability and Rapid Damage-Healing Nature[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 124834.

- [22] ANGELOFF C, SQUILLER E P, BEST K E. Two-component Aliphatic Polyurea Coatings for High Productivity Applications[J]. *Journal of Protective Coatings and Linings*, 2002, 19(8): 42-47.
- [23] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [24] 国家标准局. 色漆和清漆耐液体介质的测定. GB/T 9274—1988[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.  
National Bureau of Standards. Color paints and varnishes - determination of resistance to liquid media. GB/T 9274-1988[S]. Beijing: Standards Press of China, 1988.
- [25] VU T V, TRYGGVASON G, HOMMA S, et al. Numerical Investigations of Drop Solidification on a Cold Plate in the Presence of Volume Change[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2015, 76: 73-85.
- [26] ZHANG H F, ZHAO Y G, LV R, et al. Freezing of Sessile Water Droplet for Various Contact Angles[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016, 101: 59-67.
- [27] JUNG S, TIWARI M K, DOAN N V, et al. Mechanism of Supercooled Droplet Freezing on Surfaces[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 615.
- [28] BOINOVICH L B, EMELYANENKO A M. Anti-Icing Potential of Superhydrophobic Coatings[J]. *Mendelev Communications*, 2013, 23(1): 3-10.
- [29] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anti-icing Superhydrophobic Coatings[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21): 12444-12448.
- [30] JARNTHONG M, PENG Z, NAKASON C, et al. Surface Modification of Silica Nanoparticles for Reinforcement of Epoxidized Natural Rubber[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 93/94: 370-376.
- [31] 谭秀民, 冯安生, 赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J]. *中国粉体技术*, 2011, 17(1): 14-17.  
TAN X M, FENG A S, ZHAO H Q. Graft Modification of SiO<sub>2</sub> Nano-Particles with Silane Coupling Agent[J]. *China Powder Science and Technology*, 2011, 17(1): 14-17.
- [32] 郑文芝. 二氧化硅气凝胶研制及其结构性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.  
ZHENG W Z. The Preparation of Silica Aerogels and Their Structures and Properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [33] QI C H, LEI X L, ZHOU B, et al. Temperature Regulation of the Contact Angle of Water Droplets on the Solid Surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150(23): 234703.

(上接第 157 页)

- [16] FAZI A, ABOULFADL H, IYER A H S, et al. Characterization of As-Deposited Cold Sprayed Cr-Coating on Optimized ZIRLO™ Claddings[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 549: 152892.
- [17] FAZI A, STILLER K, ANDRÉN H O, et al. Cold Sprayed Cr-Coating on Optimized ZIRLO™ Claddings: The Cr/Zr Interface and Its Microstructural and Chemical Evolution after Autoclave Corrosion Testing[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 560: 153505.
- [18] 彭振驯, 王占伟, 严俊, 等. Cr 涂层对 Zr-1Nb 合金包壳微动磨损行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(9): 3419-3426.  
PENG Z X, WANG Z W, YAN J, et al. Effects of Cr Coating on Fretting Wear Behavior of Zr-1Nb Alloy Cladding[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(9): 3419-3426.
- [19] 段振刚, 陈平, 周毅, 等. 耐事故燃料用 Cr 涂层锆合金包壳研究进展[J]. *核技术*, 2022, 45(3): 3-14.  
DUAN Z G, CHEN P, ZHOU Y, et al. Current Progress of Cr-Coated Zirconium Alloy Cladding for Accident Tolerant Fuel[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, 45(3): 3-14.
- [20] REED B, WANG R, LU R Y, et al. Autoclave Grid-to-Rod Fretting Wear Evaluation of a Candidate Cladding Coating for Accident-Tolerant Fuel[J]. *Wear*, 2021, 466: 203578.
- [21] HONG K, BARBER J R, THOULESS M D, et al. Cracking of Cr-Coated Accident-Tolerant Fuel during Normal Operation and under Power-Ramping Conditions [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2019, 353: 110275.
- [22] 廖业宏, 彭振驯, 严俊, 等. Cr 涂层锆合金包壳高温蒸汽氧化动力学及微观机理[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(1): 291-299.  
LIAO Y H, PENG Z X, YAN J, et al. High-Temperature Steam Oxidation Kinetics and Mechanisms of Cr-Coated Zr Alloy Claddings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(1): 291-299.
- [23] WANG D, ZHONG R H, ZHANG Y P, et al. Isothermal Experiments on Steam Oxidation of Magnetron-Sputtered Chromium-Coated Zirconium Alloy Cladding at 1 200 °C [J]. *Corrosion Science*, 2022, 206: 110544.
- [24] KASHKAROV E B, SIDELEV D V, PUSHILINA N S, et al. Influence of Coating Parameters on Oxidation Behavior of Cr-Coated Zirconium Alloy for Accident Tolerant Fuel Claddings[J]. *Corrosion Science*, 2022, 203: 110359.
- [25] WANG D, ZHONG R H, ZHANG Y P, et al. Oxidation Behavior and Kinetics of Magnetron-Sputtered Cr-Coated Zr Alloy Cladding in 1 000–1 300 °C Steam Environment [J]. *Corrosion Science*, 2023, 218: 111215.
- [26] HAN X C, CHEN C, TAN Y Q, et al. A Systematic Study of the Oxidation Behavior of Cr Coatings on Zry4 Substrates in High Temperature Steam Environment[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108826.