



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101705488 B

(45) 授权公告日 2012.04.11

(21) 申请号 200910212774.X

1-10.

(22) 申请日 2009.11.09

CN 101429672 A, 2009.05.13, 权利要求 1.

(73) 专利权人 东南大学

易辉 等. 防覆冰涂覆材料的应用分析与研究. 《电力设备》. 2008, 第 9 卷 (第 6 期), 16-19 页.

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

审查员 张宇园

(72) 发明人 张友法 余新泉 陈锋 李康宁

周荃卉

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限

公司 32200

代理人 黄雪兰

(51) Int. Cl.

C23F 1/20 (2006.01)

C23F 1/30 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101463478 A, 2009.06.24, 全文.

CN 101532159 A, 2009.09.16, 权利要求

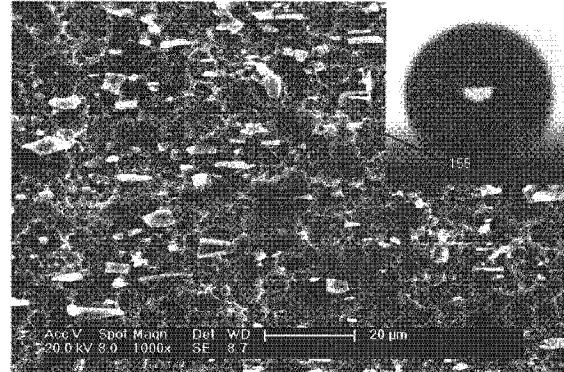
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表面
处理方法

(57) 摘要

具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表
面处理方法: 将铝片和钢片依次用丙酮、去离
子水超声波清洗并烘干, 悬挂于盛有体积分数
为 20%~80% 盐酸水溶液的密闭装置中, 然后在
水浴槽中 100℃沸水温度下, 用挥发盐酸刻蚀铝
片或钢片 15min~1h; 刻蚀后的铝片和钢片在氟
硅烷的正己烷溶液中蒸镀修饰氟硅烷, 蒸镀温
度 200~300℃, 时间 1~2h, 最后将取出的样品于
180~300℃下在空气中保温 1~2h, 氟硅烷溶液中,
氟硅烷的质量与正己烷的质量百分比为 1~5%,
加入的醋酸水溶液 pH 值为 3, 重量为氟硅烷正己
烷溶液的 2~4%。



1. 一种具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表面处理方法,其特征在于所述制备方法包括下列步骤:

(1) 前处理:将铝片和钢片依次用丙酮、去离子水超声波清洗并烘干;

(2) 湿化学刻蚀:将铝片或钢片悬挂于盛有盐酸溶液的密闭装置中,然后将密闭装置置于恒温水浴槽中,100℃沸水温度下使盐酸挥发,并用挥发的盐酸刻蚀铝片或钢片,取出铝片或钢片后用清水冲洗并烘干;所述盐酸的体积分数为20%-80%,刻蚀时间为15min-1h;

(3) 氟化处理:将刻蚀后的铝片和钢片放入盛有氟硅烷正己烷溶液的密闭容器内,并一同放入箱式电炉中200-300℃下保温1-2h,实现铝片和钢片表面的氟硅烷修饰;随后取出样品,于180-300℃下在空气中保温1-2h,即可得到具备超疏水特性的铝和钢表面;制备的铝和钢表面的结霜实验表明,这种表面有很好的防覆冰性能;所述氟硅烷溶液的配制过程为:将氟硅烷溶于正己烷溶剂中,氟硅烷与正己烷溶剂的重量百分比为1-5%,再加入氟硅烷正己烷溶液重量的2-4%、pH值为3的醋酸水溶液,充分搅拌后即可使用。

具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表面处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表面处理方法。

背景技术

[0002] 结霜现象广泛存在于制冷和低温运行设备的金属零部件中,例如热泵机组的空气盘管、航空航天器的机翼和表面、空调、冰箱内表面等,给设备的稳定工作带来了不同程度的危害。

[0003] 传统的工程材料表面防结冰技术多利用机械或加热技术除冰、融冰,如热力融冰、过电流融冰、短路融冰、带负荷融冰等。现有的一些发明技术也是基于“融冰”的思路,如:采用高频脉冲电流加热振荡法对输配电线路防覆冰除融冰,采用与输配电的导线一同敷设的导体发热来防覆冰。但这些方法不能从根本上解决问题,且在除冰时需停止设备,并配以专门的除冰系统和装备。这无疑给生产带来了不便,同时也消耗了大量的能源,增加了成本。为此,部分研究人员以抑制结冰为出发点,探索出了一些抑制结冰的方法。如在冷表面涂以亲水性抑霜涂料 [Okoroafor EU, J Phy. D-App. Phy., 1999, 32(18) :2454-2461 ;Okoroafor EU, Newborough M, App. Thermal Eng., 2000, 20(8) :737-758],可降低霜的厚度达10-30%,但这种涂层较厚,约0.77mm,影响到冷表面空气流通,且涂料中的有机成分易挥发,使得其使用寿命较低;北京工业大学刘中良等开发了一种强亲水性抑霜涂料,该涂料含有吸水性树脂,可吸收大量水分,且添加的氯化钠或氯化钾颗粒可有效降低水的冰点,使吸收涂料内的水分长时间保持不冻结,从而抑制初始霜晶的出现,起到抑霜的作用,但这种强亲水性表面吸收的水分不易快速挥发,由于只是降低水的冰点,所以在温度更低时反而会促进霜晶的形成,加剧表面的结霜。

[0004] 仿照具有“荷叶效应 (Lotus Effect)”生物体特殊的表面微观结构,可在金属表面构筑类似的特殊结构,得到具有超疏水特性的金属表面。这种超疏水金属表面在自净、减阻、耐腐蚀、抗结冰等领域有着极大的应用潜力和广阔的应用前景。以此为启发,一些疏水性防结冰涂料和镀膜技术相继被开发。如将有机硅烷和/或氟硅树脂、快干性溶剂、主体溶剂室温搅拌后,相继加入聚氧化乙烯、硅烷偶联剂促进剂、氧化硅和/或氧化铝颗粒搅拌,最后涂覆在试样表面固化得到防结冰涂层,可使结霜量减少40%,但这种技术对形状复杂的设备和零件的一些部位不易涂覆,使得防护不均匀,且涂料中的有机溶剂易挥发,使用寿命较低,结霜层也需在机械振动下去除,对一些需防结冰但不能进行振动的精密仪器、设备和零件有一定的局限性;通过真空蒸镀方式,在输电电缆表面涂镀正三十六烷疏水层也可延迟初始霜晶的形成,形成的霜晶结构疏松,较易去除,但需要指出的是,这种镀膜方法需要在真空中度小于 1.3×10^{-5} 的真空条件下进行,显然不易进行大规模生产。

[0005] 研究表明 [Byeongchul N, Ralph LW, Int. J Heat&Mass Transfer, 2003, 46, 3797-3808],固体表面的粗糙度会降低水蒸气的过饱和度,从而降低水珠的成核率和成核速度,延缓初始霜晶的形成,起到抑霜的作用。同时,疏水性表面形成水珠的势垒比亲水性表面大,因此疏水性表面上凝结成液核的数量较亲水性表面小。因此,在固体表面,尤其是

应用广泛的铝和钢的表面同时构筑粗糙度和疏水性，将会更有效的延缓初始霜晶的出现，显著提高铝和钢表面的抗结冰性能。但基于这种思路，且针对铝和钢表面的疏水性防结冰技术尚未见有报道。

发明内容

- [0006] 本发明提供一种超疏水防覆冰粗糙铝和钢表面的处理方法。
- [0007] 本发明采用如下技术方案：
- [0008] 一种超疏水防覆冰粗糙铝和钢表面的处理方法，处理的步骤如下：
- [0009] (1) 前处理：将铝片和钢片依次用丙酮、去离子水超声波清洗并烘干；
- [0010] (2) 湿化学刻蚀：将铝片或钢片悬挂于盛有盐酸溶液的密闭装置中，然后将密闭装置置于恒温水浴槽中，100℃沸水温度下使盐酸挥发，并用挥发的盐酸刻蚀铝片或钢片，取出铝片或钢片后用清水冲洗并烘干；所述盐酸的体积分数为20%~80%，刻蚀时间为15min~1h；
- [0011] (3) 氟化处理：将刻蚀后的铝片和钢片放入盛有氟硅烷正己烷溶液的密闭容器内，并一同放入箱式电炉中200~300℃下保温1~2h，实现铝片和钢片表面的氟硅烷修饰；随后取出样品，于180~300℃下在空气中保温1~2h，即可得到具备超疏水特性的铝和钢表面；制备的铝和钢表面的结霜实验表明，这种表面有很好的防覆冰性能；所述氟硅烷溶液的配制过程为：将氟硅烷溶于正己烷溶剂中，氟硅烷与正己烷溶剂的重量百分比为1~5%，再加入氟硅烷正己烷溶液重量的2~4%、pH值为3的醋酸水溶液，充分搅拌后即可使用。
- [0012] 本发明制备得到了具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表面。首先，铝和钢表面的粗糙度会降低水蒸气的过饱和度，从而降低水滴的成核率和成核速度，延缓初始霜晶的形成，起到抑霜的作用。其次，这种表面对水具有优良的超疏水性能和很低的粘滞力，与水滴接触时，具有很高的接触角($>150^\circ$)和极低的滚动角(1°)。超疏水性表面不但会增大形成水珠的势垒，减小表面水滴凝结成液核的数量，同时会在与水滴接触时，在接触界面截留空气形成“气垫”，显著减小水珠与固体表面的实际接触面积(<10%)，从而在低温时有效降低表面与水滴间的热量交换，增大水珠凝结所需的能量，最终使得水滴难以凝结成核形成初始霜晶，并抑制在初始霜晶基础上生长的霜层的形成和生长。需要指出的是，由于制备的铝和钢表面对水滴的粘滞性较低，水滴在这种表面极易滚落，轻微的振动，甚至是风吹都有可能使得水滴滚落，从而不易吸附冻结形成霜晶，即使形成，也由于粘滞性较低而极易滑落，从而不但起到了抑制结冰的作用，还起到了除冰的效果，真正实现铝和钢表面的防覆冰。因此，在应用广泛的铝和钢表面制备具有一定粗糙度的超疏水防覆冰表面，不但会更有效的延缓初始霜晶的出现，显著提高铝和钢表面的抗结冰性能，还可以利用表面的低粘滞性来除冰，实现真正的铝和钢表面防覆冰。如在潜艇或舰船的外壳上制备这种超疏水防覆冰表面，不但可保持表面的自清洁、提高航行速度和耐海水腐蚀性，还可使外壳在低温条件下没有覆冰，从而为它们在低温条件下，如在南极、北极或其它高寒地区的航行，提供保障。
- [0013] 本发明提供的制备工艺基于湿化学刻蚀法，所需原材料为丙酮、盐酸、氟硅烷、正己烷、醋酸等常见溶剂，所需设备为超声波清洗机、恒温水浴槽、密闭容器、箱式电炉等常见设备，工艺步骤和设备操作十分简单，且根据生产规模的需求，通过适当调整即可满足要

求,效率高、成本低。此外,这种铝和钢表面超疏水防覆冰的处理方法,对铝和钢本身没有特殊要求,且对复杂产品的一些不易涂镀的部位也能进行有效处理。因此,本发明提供的具有粗糙表面的超疏水防覆冰铝和钢的表面处理方法适用性较广,易工业化应用。

附图说明 :

- [0014] 图 1 为制备的超疏水防覆冰粗糙铝表面的扫描电镜图及表面水珠形态。
- [0015] 图 2 为未经处理的铝表面在结霜实验条件下的结霜形态(二值化处理后)。
- [0016] 图 3 为制备的超疏水防覆冰粗糙铝表面在结霜实验条件下的结霜形态(二值化处理后)。
- [0017] 图 4 制备的超疏水防覆冰粗糙钢表面的扫描电镜图及表面水珠形态。
- [0018] 图 5 为未经处理的钢表面在结霜实验条件下的结霜形态(二值化处理后)。
- [0019] 图 6 为制备的超疏水防覆冰粗糙钢表面在结霜实验条件下的结霜形态(二值化处理后)。

具体实施方式

- [0020] 一种超疏水防覆冰粗糙铝和钢表面的处理方法：
 - [0021] (1) 前处理：将铝片和钢片依次用丙酮、去离子水超声波清洗并烘干；
 - [0022] (2) 湿化学刻蚀：将铝片或钢片悬挂于盛有盐酸溶液的密闭装置中,然后将密闭装置置于恒温水浴槽中,100℃沸水温度下使盐酸挥发,并用挥发的盐酸刻蚀铝片或钢片,取出铝片或钢片后用清水冲洗并烘干；所述盐酸的体积分数为 20% -80%,刻蚀时间为 15min-1h；在本实施例中,盐酸的体积分数选用 20%、80% 或 68%,刻蚀时间 15min、1h 或 37min；
 - [0023] (3) 氟化处理：将刻蚀后的铝片或钢片放入盛有氟硅烷正己烷溶液的密闭容器内,并一同放入箱式电炉中 200-300℃下保温 1-2h,实现铝片和钢片表面的氟硅烷修饰；随后取出样品,于 180-300℃下在空气中保温 1-2h,即可得到具备超疏水特性的铝和钢表面；制备的铝和钢表面的结霜实验表明,这种表面有很好的防覆冰性能；所述氟硅烷溶液的配制过程为：将氟硅烷溶于正己烷溶剂中,氟硅烷与正己烷溶剂的重量百分比为 1-5%,再加入氟硅烷正己烷溶液重量的 2-4%、pH 值为 3 的醋酸水溶液,充分搅拌后即可使用；在本实施例中,氟化用的氟硅烷正己烷溶液中,氟硅烷与正己烷溶剂的重量百分比为 1%、5% 或 3.2%,加入的醋酸水溶液为氟硅烷正己烷溶液重量的 2%、4% 或 3.3%,密闭容器放入箱式电炉中加热至 200℃、300℃ 或 148℃,并保温 1h、2h 或 1.4h,铝片或钢片样品最后在 180℃、300℃ 或 247℃下的空气中保温 1h、2h 或 1.7h。

[0024] 实例 1

- [0025] 首先用丙酮、去离子水超声波清洗铝片并烘干；随后用浓度为 40% 的盐酸水溶液,在沸水槽内的密闭容器中,蒸汽法刻蚀铝片 1h,取出后清水冲洗并烘干；用 pH 值为 3 的醋酸水溶液调节氟硅烷正己烷溶剂,其中氟硅烷与正己烷的重量百分比为 2%,醋酸水溶液与氟硅烷正己烷溶液的重量百分比也为 2%；将刻蚀后的铝片悬挂于上述氟硅烷正己烷溶液上方,密闭后一同放入箱式电炉中 250℃下保温 2h,实现铝片表面的氟硅烷修饰；随后取出样品,继续于 250℃下~保温 0.5h,得到的具备超疏水特性的粗糙铝表面的形貌及表面

水滴形态如图 1 所示, 相应数据如表 1 所示。从表 1 可见, 同未处理的铝片表面相比, 制备得到的铝表面超疏水性能较好, 且水滴极易滚落。

[0026] 试样结霜实验的条件如下: 环境温度 5°C, 冷表面温度 -5°C, 相对湿度 77%, 采用半导体制冷方式制冷, 每 2min 通过图像采集系统对结霜的过程进行实时采集, 并对采集的图像进行二值化处理, 最后从二值化图像中获取霜层高度等相关信息, 并以此来衡量试样的抗结冰性能。

[0027] 对于未经处理的铝片表面, 其结霜实验结果如图 2 所示, 结霜试验进行 2min 时, 未经处理的铝片表面已形成霜层, 且分布均匀(图 2 中 1 所指); 随着结霜试验的进行, 表面上的霜层不断生长, 霜层高度不断增加, 10min 时结霜严重(图 2 中 5 所指), 霜高达到 0.1542mm, 显示出较差的防结冰性能。对于制备的超疏水防覆冰粗糙铝表面, 其结霜实验结果如图 3 所示。这种表面的结霜速度明显降低, 在最初的 4min 里几乎没有霜晶形成(图 3 中 1 和 2 所指), 随后虽有少量初始霜晶形成(图 3 中 3 和 4 所指), 但速度较低, 至 10min 时, 也仅有少量初始霜晶, 仍未形成霜层(图 3 中 5 所指), 霜晶的平均高度仅为 0.0354mm。

[0028] 表 1 制备的铝片表面与水的接触角、滚动角及防覆冰性能

[0029]

试样	接触角	滚动角	10min 时覆冰层 高度 (mm)
超疏水防覆冰粗 糙铝表面	155°	1°	0.0354
未处理铝表面	75°	-	0.1542

[0030] 实例 2

[0031] 将钢片依次用丙酮、去离子水超声波清洗并烘干; 将浓度为 75% 的盐酸溶液和悬挂有钢片的密闭容器置于沸水槽内 30min, 随后取出, 清水冲洗并烘干; 用 pH 值为 3 的醋酸水溶液调节氟硅烷正己烷溶剂, 其中氟硅烷与正己烷的重量百分比为 2%, 醋酸水溶液与氟硅烷正己烷溶液的重量百分比也为 2%; 将刻蚀后的钢片放入盛有上述氟硅烷正己烷溶液的密闭容器内, 并一同放入箱式电炉中 250°C 下保温 2h, 实现钢片表面的氟硅烷修饰; 随后取出样品, 继续于 250°C 下保温 0.5h, 得到的具备超疏水特性的粗糙钢表面的形貌及表面水滴形态如图 4 所示, 相应数据如表 2 所示。从表 2 可见, 同未处理的钢片表面相比, 制备得到的钢表面超疏水性能较好, 且水滴极易滚落。

[0032] 表 2 制备的钢片表面与水的接触角、滚动角及防覆冰性能

[0033]

试样	接触角	滚动角	10min 时覆冰层高度 (mm)
超疏水防覆冰粗糙钢表面	161°	1°	0.0108
未处理钢表面	72°	-	0.1400

[0034] 钢片表面结霜实验条件与铝片表面结霜实验相同, 相应的结果如图 5 和图 6 所示。未经处理的钢片表面的结霜情况与未经处理的铝片类似, 结霜实验 2min 就开始出现霜晶, 但分布稀疏, 4min 时出现了霜层, 且随着结霜试验的进行, 霜层不断增高, 如图 5 所示, 10min 时达到了 0.14mm, 结冰现象严重。同制备的超疏水防覆冰粗糙铝表面类似, 制备的超疏水防覆冰粗糙钢表面在结霜实验的 10min 里只出现很稀疏的霜晶, 一直未形成霜层, 如图 6 所示, 且 10min 时的平均霜晶高只有 0.0108mm, 显示出优异的防覆冰效果。

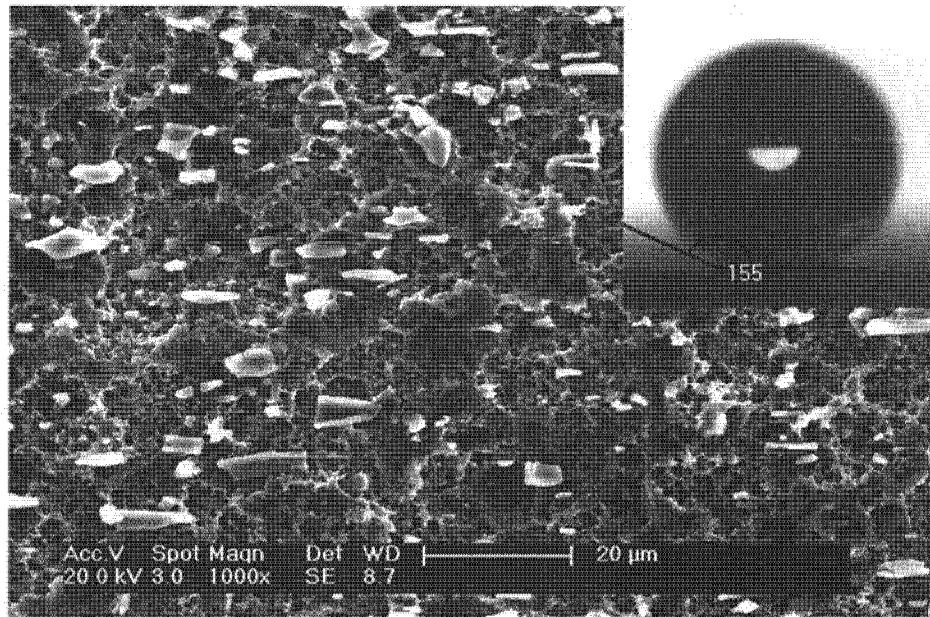


图 1

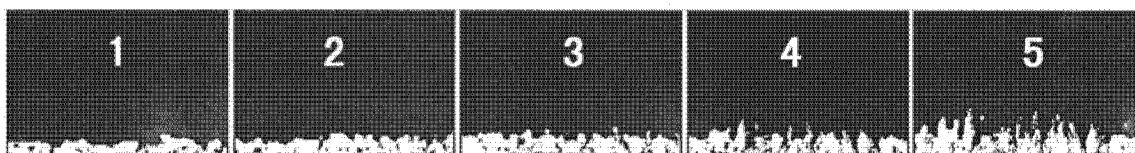


图 2



图 3

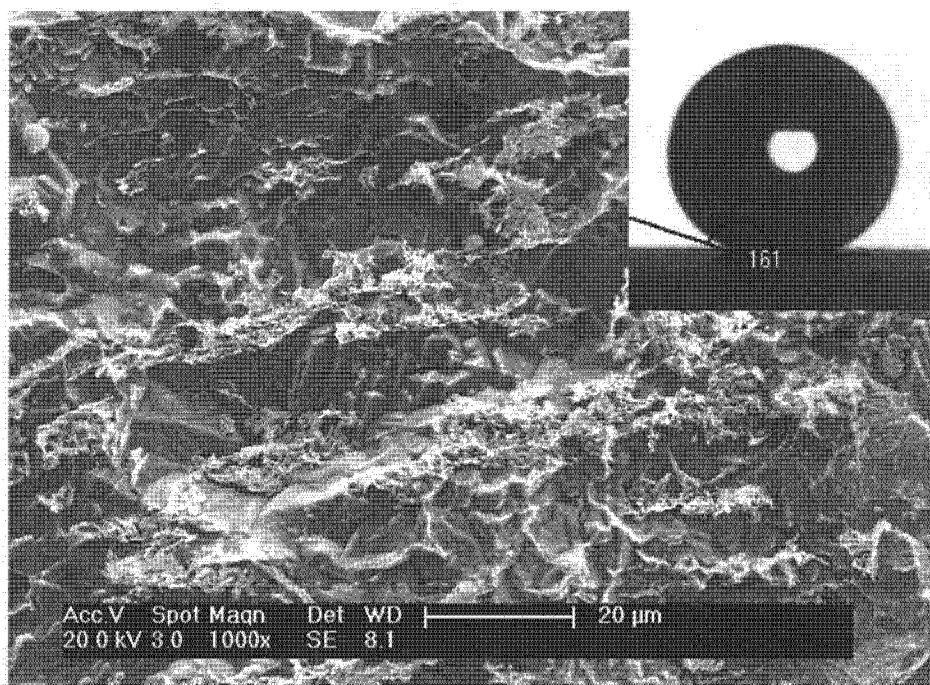


图 4



图 5

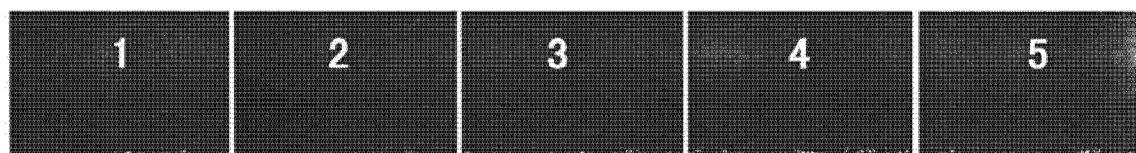


图 6