

基于疏水功能表面的飞机防覆冰机理研究进展*

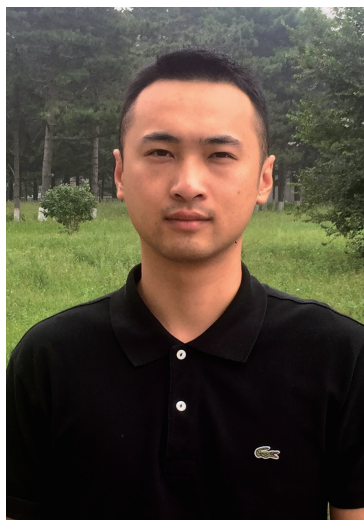
于竞尧¹, 薛磊², 陶海岩¹, 林景全¹

(1. 长春理工大学理学院, 长春 130000;
2. 航空工业成都凯天电子股份有限公司, 成都 610000)

[摘要] 如何规避飞机结冰产生的飞行安全隐患一直是航空领域的重要问题。近年来, 疏水材料表面被动防覆冰概念被提出并快速发展起来。首先介绍了在液滴冲击阶段防止表面结冰的机理及方法, 系统综述了包括减少水滴与表面接触时间以及减少冰核形成时间的研究方案。又进一步介绍了液滴结冰后的防覆冰机理, 综述了通过优化疏水表面性能及微纳结构形貌减小冰黏附力的研究进展。最后对疏水表面防覆冰的发展趋势进行了展望。

关键词: 飞机防覆冰; 飞机结冰机理; 疏水功能表面

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.17.055



于竞尧

硕士研究生, 主要研究方向为飞秒激光制备金属表面微纳结构及其特性。

飞机在飞行过程中, 关键部位出现结冰的现象, 是目前飞机飞行最大的安全隐患。飞机表面结冰, 其本质就是飞机在云、雾、雨或雪等气象条件下飞行时, 由于水滴冻结或水汽凝结而在飞机的机翼、机身、发动机进气道、螺旋桨、直升机旋翼、机外传感器等表面积聚成冰层。根据现象分析, 飞机结冰主要可以分为 3 种形式^[1]: 凝华结冰、干结冰、滴状结冰, 相对而言, 凝华结冰与干结冰出现的几率小且对飞机飞行时危害较小, 但滴状结冰对飞机飞行时性能及飞行安全的危害是很大的, 也是目前主要的研究目标。

气象学研究表明, 在一定的条件下, 云层中可以携带大量的过冷水滴, 当飞机穿越这类云层时, 过冷水滴会撞击在飞机的迎风部件表面, 这时就会有结冰的现象出现, 这类结冰就是滴状结冰。而这种气象条件在飞机飞行过程中是不可避免的。为了保障飞机飞行时的安全, 在很早以

前, 飞机配备防冰装置就已列为飞机出场的基本指标。现阶段传统的除防冰技术多基于除冰、融冰的方向考虑, 待冰形成后再以热力除冰、机械除冰或化学除冰等方式去除, 从未考虑过在结冰前阻止冰的形成, 并且传统方法在很大程度上存在能耗高、除冰废液多、除冰效率低下等问题, 与当代倡导的“绿色环保、高效节能”等航空可持续发展的理念相反。

近些年来, 表面防覆冰技术有了新的进展, “超疏水防冰表面”概念被提出, 超疏水材料以其自身高接触角与低滚动角, 可以使水滴不在表面停留而直接回弹或者滚落的优点, 有效地减少了水滴与机体表面的接触时间, 避免了水滴与机体表面进行热传导而结晶成冰滴, 更不能与周围的冰滴再结晶生长成冰块。因此, 如果飞机采用“超疏水防冰表面”, 在穿越云层过程中不容易在机体表面发生结冰^[1]。所以超疏水表面的制备及防冰性能表征与机理成为了热

* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (61605017); 中航工业凯天产学研横向合作项目; 长春理工大学青年科学基金项目 (XQNJJ-2015-01)。

门研究课题,本文详细概述了“超疏水防冰表面”在不同情况下的成冰机理及防冰策略。

液滴冲击阶段的防覆冰机理

当周围环境温度低于冰点时,液态水的水滴与表面相接触,在低温环境的作用下,水滴常常积聚在表面凝结成冰,在飞机飞行过程中,这种情况通常以“冻雨”的形式出现,由于超疏水防冰表面以其自身优异的疏水特性在解决这个问题上有着独特的优势^[2-4]。从目前研究成果来看,液滴冲击阶段的防冰策略可以用以下两种方法来预防:

(1)在表面形成冰核之前,最大限度减少水滴与表面接触时间,使液滴迅速脱落;

(2)通过材料表面形貌的改良、改变表面粗糙度等方式让表面上积聚的液滴延迟形成冰核^[5]。

1 减少液滴与表面接触时间

在一定条件下,由于极低的接触角滞后现象,水滴冲击超疏水表面将会导致回缩和回弹^[5]。利用这个现象,即使表面周围环境温度低于冰点,超疏水表面也可以动态的防止冰的形成。

如图1所示, Mishchenko 等在基板为 30° 倾斜角时,周围环境温度在 -5~60 °C、表面温度在 -30~20 °C 的范围内,研究液滴形态及大小分别对亲水、疏水、超疏水表面上冰形成的影响^[6]。研究表明,在超疏水表面上冰的形成,很大程度上取决于超疏水表面温度,与过冷水滴的大小无关。当表面温度高于 -25 °C 时,水滴可以在超疏水表面上冻结发生之前完全回缩,但是在光滑的亲水和疏水表面则很快就会形成冰核,出现结冰现象。而针对于结冰现象, Bahadur 等^[7]提出了一个对于液

滴冲击超疏水表面后,水滴与表面接触时间、热量转换和冰晶成核理论相结合的结冰模型,这个模型将水滴冲击超疏水表面的多个动态过程整合为一体。在这个模型中,当水滴撞击过冷表面时,在表面结构的顶端开始形成冰核,导致冲击水滴的回缩力减少,造成水滴的不完全回缩甚至水滴在表面完全冻结。如果水滴与表面的接触时间小于冰成核时间,那么水滴将不会在表面发生冻结。Alizadeh 等^[8]对在不同温度条件下化学修饰后的光滑及粗糙疏水表面的水滴冲击动力学进行了研究。研究结果也表明,材料表面温度会影响水滴在其表面的扩散与收缩过程。在相似的研究中, Maitra 等^[9]进行了极冷液滴对超疏水微纳结构表面冲击动力学的研究,如图2所示,通过对冲击后表面图案的分析,可以得到液滴侵入微纳内部的情况,研究结果表明,相比于室温条件,低温情况下液滴更容易浸入微结构内部产生结冰现象,这也是微纳结构形貌对防冰效果影响的重要原因。

低温环境液滴冲击表面动力学研究结果发现^[10-15],液滴动力学行为与常温环境下具有明显的差异:在室温条件下,大多数疏水表面在水滴冲击表面时,呈现的应为 Cassie 状态的润湿行为,如图3(a)所示,即水滴不会渗入到表面的微纳结构中而是短暂地停留于表面上发生回弹或滚落;当周围环境温度极低时,水滴会因为环境因素,在冲击的过程中使表面微纳结构中维持超疏水稳定性的空气腔失效,从而使液滴渗入到结构中,形成冰核结晶,破坏了原有的 Cassie 超疏水状态,造成了 Cassie 状态向 Wenzel 状态的润湿功能转换,如图3(b)所示。因此,液滴撞击表面后,怎样保持表面拥有稳定的 Cassie 状态的超疏水性能^[16],是液滴可以实现完全回弹的前提,同时也是提高防覆冰性能的关键问题。

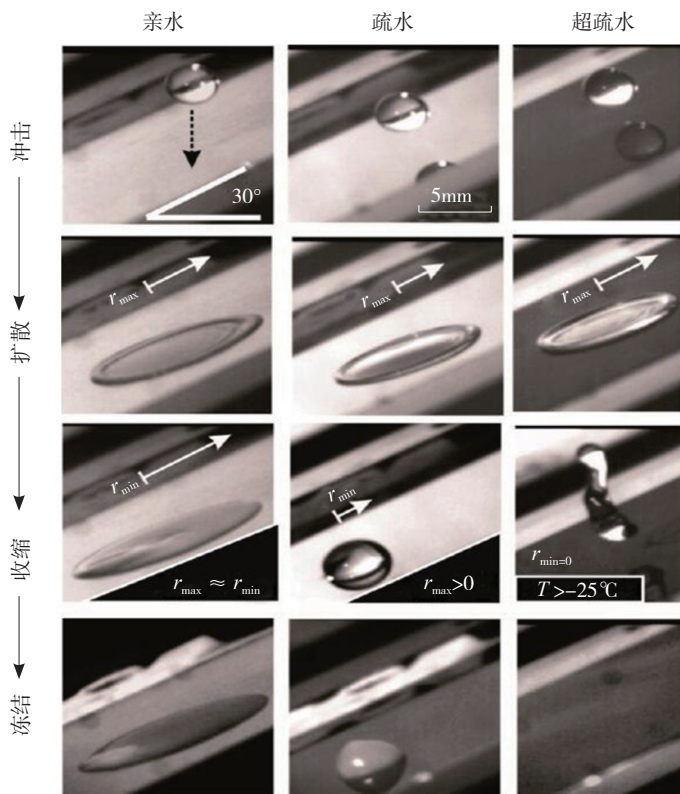


图1 当温度高于-25°C时,水滴撞击亲水、疏水与超疏水表面
Fig.1 When the temperature is higher than -25 °C, the water droplets impact the hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces

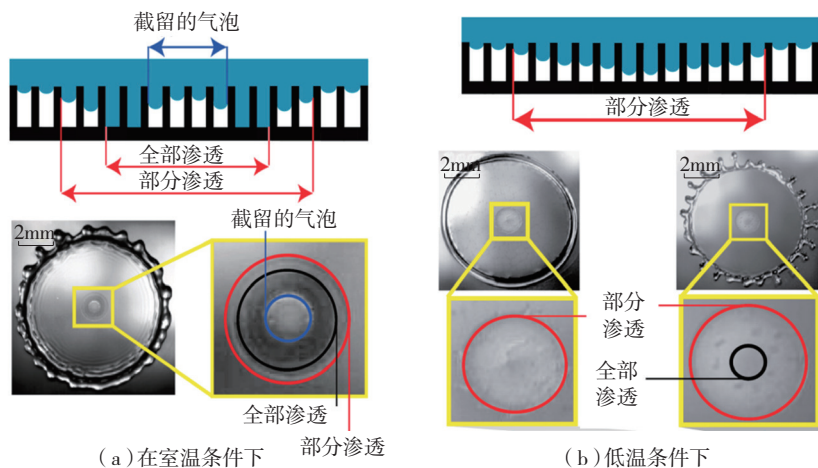


图2 超疏水纹理表面冲击动力学
Fig.2 Surface impact kinetics of superhydrophobic texture

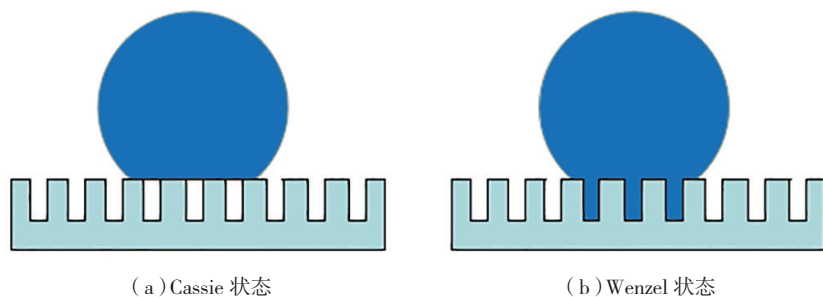


图3 润湿行为
Fig.3 Wetting behavior

2 减少冰核形成时间

虽然可以通过促进撞击液滴弹跳使水滴脱落来快速减少冰晶成核的时间,但在静态条件下,通过表面形貌和化学改性来延迟冰核的形成也是必不可少的方法。目前,有许多研究团队发现在拥有微纳结构的超疏水表面上可以延迟冰晶成核^[5]。他们还发现拥有纳米尺寸粗糙度的超疏水表面会对冰晶成核的时间有很大的影响,而且拥有微米与纳米相结合的分层复合结构也会进一步影响冰晶成核的时间。

如图4所示, Cao等^[17]利用纳米颗粒和聚合物复合的涂料在铝表面实现超疏水性,首先设计直径20nm的颗粒,与直径100nm的颗粒进行对比,通过试验后结果显示,直径为20nm的颗粒比直径100nm的颗粒拥有较低的冰成核几率,同时通

过与原始铝表面的对比,证明了超疏水表面具有优异的抗结冰性能,且其抗结冰性能与纳米颗粒的尺寸有关,利用优化参数制备的表面,可以有效避免-20℃的过冷水在表面的结冰。此外,经过一系列表面的化学成分分析及形貌观测, Eberle等^[18]通过试验进一步研究证明,纳米尺寸粗糙度与微米尺寸粗糙度相结合的微纳复合结构与单一纳米结构表面相比较可以延迟水滴冻结时间。在-21℃时,这种微纳复合结构的超疏水表面可将液体冻结时间推迟25h。

液滴结冰后的防覆冰机理： 减小冰与表面黏附力

当前,虽然各课题组研究人员在防冰前期的液滴冲击阶段做了很多试验,也找到了很多种防止液滴结冰的策略。但是在一些极端空气条件下,经过液滴冲击阶段后,液体因为周围气温过冷、自身速度过快、液滴体积过大等原因而没有回弹或离开表面,超疏水表面依旧还是会发生结冰现象。假设初始水滴结冰形成

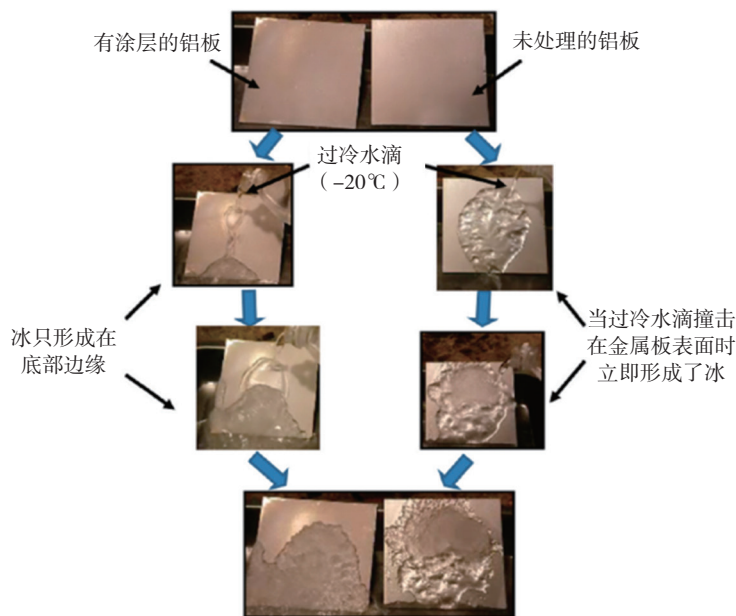


图4 经过处理的铝表面与未经处理的铝表面在外界温度为-20℃时的疏水特性
Fig.4 Hydrophobic properties of treated aluminum surface and untreated aluminum surface at ambient temperature of -20℃

了冰滴并且没有得到及时清除,冰滴就会快速积累生长成对安全造成威胁的冰层。这时,如果冰滴与表面的结合力(冰黏附力)不强,飞机飞行中伴随周围风力作用就会将其清除。从冰黏附力形成机理分析^[19-20],在物理角度,所谓的冰黏附力主要来源于冰与物体表面形成的范德瓦耳斯力和静电相互作用力。由于冰表面的电荷无时无刻不在与固体表面的感应电荷相作用,所以会以静电相互作用的理论作为解释冰黏附力的主导机制。从化学角度来看,大多数固体表面上都会存在羟基,而在羟基表面上通过与氢键的相互作用也可以增加冰的附着力。

对于怎样减少其凝结的冰滴与表面间的作用力,从目前情况来看,可以通过多种试验去进行验证。美国空军研究试验室与麻省理工学院合作^[21],经过对光滑钢板与其余 21 种带有不同润湿性涂层的光滑钢板测量冰黏附力,得出了冰黏附力的平均强度,然后通过测量接触角,得出了接触角与冰黏附力的关系,表面制备疏水润湿特性薄膜后其水润湿特性会对冰黏附产生影响,接触角越大其相应的冰黏附力便越小,而后,将光滑钢板上涂上含氟的多面体低聚倍半硅氧烷的涂层,其结果显示,冰黏附力的平均强度比之前减少了 80%。随后, Ling 等^[22]通过激光刻柱、编织不锈钢网以及多层碳纳米管覆盖钢网 3 种方式制备出了 3 种不同表面,编织的不锈钢网表现出最佳的性能,相比于抛光的不锈钢表面,减少了 93% 的冰黏附力;而相比于未经过加工的铜表面,具有方形支柱的表面表现出了较高的黏附力,冰黏附力增加高达 67%^[22]。相同的结论, Yong 等^[23]在大气环境下的化学超疏水薄膜冰黏附性能的研究中也发现,表面形貌在降低冰黏附力中也起到了重要作用。He 等^[24-25]通过等离子刻蚀与电化学腐蚀方法在硅片

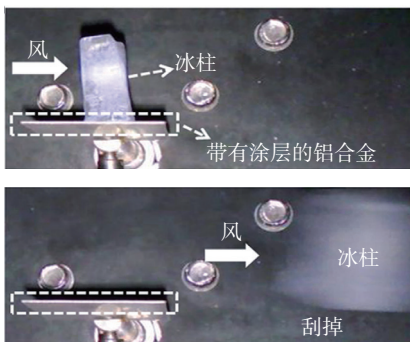


图5 风力模拟测试
Fig.5 Wind simulation test

表面制备不同形貌,研究了微结构形貌对其表面冰黏附力的影响规律,试验结果表明,双尺度的微纳米复合结构更有利于降低冰黏附力。因此如何优化表面形貌也是降低冰黏附力的重要研究内容之一。

为了更好地研究结冰现象,就需要测量水滴凝结后表面的冰黏附力,关于测量冰黏附力的方法科学家及工程师采取了多种方式,典型的有: Jellinek 等^[26]利用在容器上冻结一定体积的冰柱,然后通过测力探针去推动冰柱,当冰柱被推动时,测力探针显示的力就为冰黏附力; Laforte 等^[27]为将水滴冻结在离心机上形成冰柱,然后启动离心机,当冰柱从离心机上脱落时,此时的离心力就为冰黏附力; Dou 等^[28]等通过化学涂层法制备出了超疏水表面,如图 5 所示,并且通过可控温度与风速的风洞进行风阻力模拟,对结冰冰块进行试验,当冰块被风吹动时,风对于冰块的压力即为冰黏附力。

虽然目前对于冰黏附力测试的方法很多,但不同方法测量的冰黏附力存在差异性,始终缺少一个标准化的方法去表征,因此未来研制标准化的试验室冰黏附力测试设备也是一个重要的研究方向。

结论

本文对超疏水表面防覆冰机理进行了系统的综述,针对液滴与机体

表面作用不同阶段的飞机结冰机理可以提出多种防覆冰应对策略。然而,如何平衡各个阶段防覆冰机理,从而综合考虑并设计兼顾各种结冰机制的综合防覆冰解决方案是未来要面对和解决的重要问题。同时,如何提高稳定性及可靠性也是一个重要研究内容。

参考文献

- [1] 林贵平,卜雪琴,申晓彬,等. 飞机结冰与防冰技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2016.
LIN Guiping, BU Xueqin, SHEN Xiaobin, et al. Aircraft icing and anti icing technology[M]. Beijing: Beihang University Press, 2016.
- [2] CARRIVEAU R, EDRISY A, CADIEUX P, et al. Ice adhesion issues in renewable energy infrastructure[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(4-5): 447-461.
- [3] POLITOVICH M K. Aircraft icing[J]. Encyclopedia of Atmospheric Sciences, 2003, 358(1776):68-75.
- [4] SCHUTZIUS T M, JUNG S, MAITRA T, et al. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity[J]. Langmuir, 2015, 31(17): 4807-4821.
- [5] KREDER M J, ALVARENGA J, KIM P, et al. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery?[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(1):15003.
- [6] 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): 699-707.
- [7] BAHADUR V, MISHCHENKO L, HATTON B, et al. Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2011, 27(23): 141-143.
- [8] ALIZADEH A, BAHADUR V, ZHONG S, et al. Temperature dependent droplet impact dynamics on flat and textured surfaces[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(11): 76-99.
- [9] MAITRA T, ANTONINI C, TIWARI M K, et al. On supercooled water drops impacting

- on superhydrophobic textures[J]. *Langmuir*, 2014,30(36): 10855–10861.
- [10] BAHADUR V, GARIMELLA S V. Preventing the Cassie–Wenzel transition using surfaces with noncommunicating roughness elements[J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4815–4820.
- [11] BARTOLO D, BOUAMRIRENE F, VERNEUIL E, et al. Bouncing or sticky droplets: Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces[J]. *Europhysics Letters*, 2005, 74(2): 299.
- [12] DENG T, VARANASI K K, MING H, et al. Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(13): 481.
- [13] EXTRAND C W. Designing for optimum liquid repellency[J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1711–1714.
- [14] LIU B, LANGE F F. Pressure induced transition between superhydrophobic states: configuration diagrams and effect of surface feature size[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2006, 298(2): 899–909.
- [15] ISHINO C, OKUMURA K, QUÉRÉ D. Wetting transitions on rough surfaces[J]. *Europhysics Letters*, 2004, 68(3): 419–425.
- [16] LONG J, LIN P, FAN P, et al. Cassie–state stability of metallic superhydrophobic surfaces with various micro/nanostructures produced by a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 1065–1072.
- [17] CAO L, JONES A K, SIKKA V K, et al. Anti-icing superhydrophobic coatings[J]. *Langmuir*, 2009, 25(21):12444–12448.
- [18] EBERLE P, TIWARI M K, MAITRA T, et al. Rational nanostructuring of surfaces for extraordinary icephobicity[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(9): 4874–4881.
- [19] WILEN L A, WETTLAUFER J S, ELBAUM M, et al. Dispersion–force effects in interfacial premelting of ice[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1995, 52(16): 12426–12433.
- [20] IVAN A, RYZHKIN, PETRENKO V F. Physical mechanisms responsible for ice adhesion[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(32): 6267–6270.
- [21] MEULER A J, SMITH J D, VARANASI K K, et al. Relationships between water wettability and ice adhesion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 2(11): 3100–3110.
- [22] LING E J Y, UONG V, RENAULTCRISPO J, et al. Reducing ice adhesion on nonsmooth metallic surfaces: wettability and topography effects[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13): 8789–8800.
- [23] YONG H Y, MILIONIS A, LOTH E, et al. Atmospheric ice adhesion on water–repellent coatings: wetting and surface topology effects[J]. *Langmuir*, 2015, 31(48): 13107–13116.
- [24] HE Y, JIANG C, CAO X, et al. Reducing ice adhesion by hierarchical micro–nano–pillars[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(3): 589–595.
- [25] HE Y, JIANG C, WANG S, et al. Ice shear fracture on nanowires with different wetting states[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20): 18063–18071.
- [26] JELLINEK H H G, KACHI H, KITTAKA S, et al. Ice releasing block–copolymer coatings[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1978, 256(6): 544–551.
- [27] LAFORTE C, BEISSWENGER A. Icephobic materials centrifuge adhesion test[C]// IWAI, Montréal, 2005.
- [28] DOU R, CHEN J, ZHANG Y, et al. Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 6998–7003.

通讯作者: 陶海岩, 讲师, 研究方向为飞秒激光与微纳结构制备, E-mail: hytao@cust.edu.cn。

Research on Anti-Icing Mechanism of Aircraft Based on Hydrophobic Functional Surface

YU Jingyao¹, XUE Lei², TAO Haiyan¹, LIN Jingquan¹

(1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130000, China;
2. AVIC Chengdu CAIC Electronics Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

[ABSTRACT] How to avoid the latent problem caused by ice frozen on the aircraft has been an important issue in the aviation field. Recently, the concept of passive anti-icing ice on the surface of hydrophobic materials has been proposed and developed rapidly. In this paper, the mechanism and method of preventing surface icing at the stage of droplet impact are introduced. The research methods including the reduction of the contact time of water droplet and surface and reducing the formation time of ice nucleus, are systematically reviewed. And the anti-icing mechanism of the droplets after freezing is also mentioned. The research progress of reducing the ice adhesion by hydrophobic surface performance and micro/nano-structure morphology is concerned. Finally, the development of hydrophobic surface anti-icing is prospected.

Keywords: Aircraft anti-icing; Aircraft icing mechanism; Hydrophobic function surface

(责编 大漠)