

化学腐蚀对超疏水涂层表面憎水性的影响研究

陈劲宇¹, 陈俊武¹, 李黎¹, 谢毅², 陈智³

(1. 华中科技大学 电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 3. 武汉疏能新材料有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要:利用质量变化表示法评估化学腐蚀过程中超疏水涂层表面的腐蚀速率,并制备出一种在面漆中添加含氟类化合物的超疏水涂层。在室温环境下对涂覆含氟超疏水涂层、无氟超疏水涂层与RTV涂层的玻璃基板进行耐酸、碱、盐腐蚀性试验,并在试验中设置了不同的腐蚀时间、腐蚀介质浓度,研究化学腐蚀对超疏水涂层表面憎水性的影响。结果表明:超疏水涂层的耐酸、盐腐蚀性强于耐碱腐蚀性;添加含氟类化合物能够显著提升超疏水涂层的耐化学腐蚀性;含氟超疏水涂层的耐酸、碱腐蚀性与RTV涂层接近,但耐盐腐蚀性明显优于RTV涂层。

关键词:超疏水涂层;RTV涂层;耐化学腐蚀性;静态接触角;滚动角

中图分类号:TM 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)01-0091-08

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.01.016

Effect of Chemical Corrosion on Surface Hydrophobicity of Superhydrophobic Coatings

CHEN Jinyu¹, CHEN Junwu¹, LI Li¹, XIE Yi², CHEN Zhi³

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430074, China; 3. Wuhan Super-converge New Material Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: The surface corrosion rate of superhydrophobic coating during chemical corrosion was evaluated by using mass change representation method, and a modified superhydrophobic coating by adding fluorine-containing compound to the final coating was proposed. Under room temperature, acid, alkali, and salt corrosion resistance experiments were conducted on glass substrates coated with fluorine-containing superhydrophobic coatings, fluorine-free superhydrophobic coatings, and RTV coatings, respectively, and different corrosion time and corrosive medium concentration were set. The results show that the acid and salt resistance of superhydrophobic coating is stronger than the alkali resistance. The addition of fluorine-containing compounds can significantly improve the chemical resistance of superhydrophobic coating. The acid and alkali resistance of the fluorine-containing superhydrophobic coatings is similar to that of the RTV coatings, but its salt corrosion resistance is significantly better than that of the RTV coatings.

Key words: superhydrophobic coating; RTV coating; chemical resistance; static contact angle; rolling angle

0 引言

在电力系统外绝缘领域,室温硫化硅橡胶(RTV)涂料目前已被广泛用于玻璃或瓷绝缘子的表

面涂覆^[1-2]。RTV涂料优异的憎水性能能够防止绝缘子表面形成大片连续水膜,从而减少绝缘子湿闪、污闪事件的发生^[3-4]。然而在实际生产过程中,由于同时受到气候、盐碱、酸雨和工业污秽等复杂环境因素的影响,RTV涂层会受到不同程度的化学腐蚀^[5-6],从而影响其防污闪能力。研究表明,硅橡胶在受到酸、碱溶液腐蚀后微观形貌会发生变化,引

收稿日期:2020-04-10 修回日期:2020-05-28

作者简介:陈劲宇(1997-),男(汉族),福建福州人,硕士生,主要从事绝缘材料耐老化性能的研究;李黎(1976-),男(汉族),湖北荆州人,教授,主要从事高电压与绝缘技术领域的研究。

起静态接触角减小和憎水性能下降^[7]。为解决上述问题或减少其对电力系统安全运行的影响,需要对现有 RTV 涂料进行改进或在必要时对某些污染严重地区引入新型材料。

仿生超疏水绝缘涂料是一种能增强憎水性能的外绝缘新型材料^[8]。相关专家、学者对其在电力系统外绝缘方面的应用进行了大量的试验研究,发现超疏水膜层具备隔绝腐蚀介质的能力^[9-12],在与腐蚀介质直接接触后仍能保持较高的静态接触角^[13-14],具有很大的发展潜力。而超疏水涂层在电气外绝缘领域的应用和推广还面临许多问题和挑战,其性能要求的必要条件之一是至少拥有与 RTV 涂层相当的耐化学腐蚀能力,但是目前尚缺乏超疏水涂层和 RTV 涂层在耐化学腐蚀性方面的详细对比分析。

本研究首先从物理结构和化学性质两方面对超疏水涂层的防化学腐蚀机理进行分析研究,并利用质量变化表示法评估化学腐蚀过程中超疏水涂层表面的腐蚀速率,提出一种在面漆中添加含氟类化合物的新型超疏水涂层。进一步通过与 RTV 涂层的酸、碱、盐溶液浸泡对比试验,研究不同的化学腐蚀性溶液类型、溶液浓度和浸泡时间对含氟超疏水涂层性能的影响。

1 超疏水涂层的制备与性能

本研究涉及的超疏水涂层包括含氟超疏水涂层与无氟超疏水涂层。两种超疏水涂层均由底漆和面漆两部分构成,分别由武汉疏能新材料有限公司及武汉理工大学提供。两种涂层的底漆部分均由树脂、尼龙粉和助剂等构成。无氟超疏水涂层的面漆使用六甲基二硅胺烷(HMDS)取代修饰二氧化硅表面羟基得到的改性二氧化硅颗粒;含氟超疏水涂层的面漆使用十三氟辛基三甲氧基硅烷(FAS13)取代修饰二氧化硅表面羟基得到的改性二氧化硅颗粒,该硅烷具有耐化学稳定性强、耐热性高和表面自由能低等突出优点。

在制备两种超疏水涂层时使用气枪将底漆和面漆先后喷涂在玻璃、陶瓷等基板表面,待干燥成型后即可得到超疏水涂层样品。

图1是含氟与无氟超疏水涂层的扫描电镜图和静态接触角测试结果。从图1可以看出,两种超疏水涂层均拥有优异的憎水性能。经过试验测量,涂层表面分布有微米级乳突状结构,工业蒸馏水在涂

层表面的静态接触角均大于150°,滚动角均小于10°。且涂层的绝缘性能优异,涂层的电气强度大于8 kV/mm,涂层的直流耐压值大于45.1 kV。

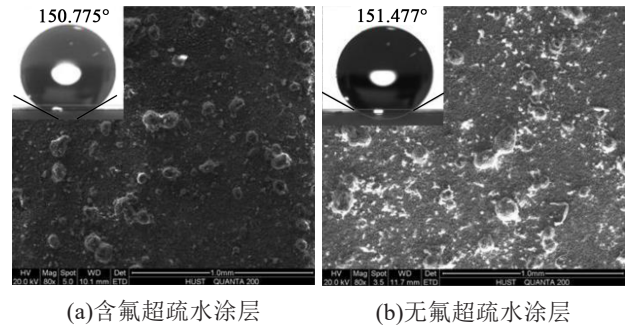


图1 含氟与无氟超疏水涂层扫描电镜及静态接触角照片

Fig.1 SEM and static contact angle photos of fluorine-containing and fluorine-free superhydrophobic coatings

2 超疏水涂层防腐蚀机理分析

根据 Cassie-Baxter 理论,由于超疏水涂层表面微纳结构的存在,液体与涂层表面为复合接触,固液接触面实际上是由超疏水涂层表面的微米级乳突与乳突间隙间充斥的气体共同组合而成,如图2所示。Cassie-Baxter 理论模型的方程为式(1)。

$$\cos\theta = f\cos\theta_0 + f - 1 \quad (1)$$

式(1)可转化为式(2)。

$$f = \frac{\cos\theta + 1}{\cos\theta_0 + 1} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)~(2)中: θ 为超疏水涂层的表面静态接触角; θ_0 为干燥光滑平面的表面静态接触角; f 为超疏水涂层表面乳突相对于表面积的相对面积,即固-液接触面占总接触面的面积分数。

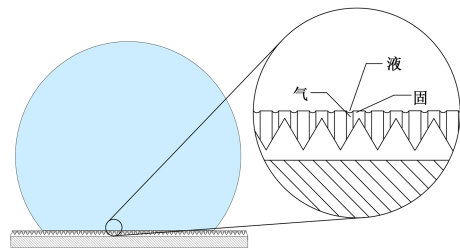


图2 超疏水涂层表面示意图

Fig.2 Schematic of superhydrophobic coating surface

因此在超疏水涂层表面直接接触或覆盖液体的情况下,由于涂层表面乳突间气体形成的空气膜阻隔了涂层与液体的直接接触,液体仅能与超疏水

涂层表层的乳突顶部接触,从而导致实际固液接触面积大幅减小,实际接触面积占比 $f < 20%$ (在 $\theta = 150^\circ, \theta_0 = 109^\circ$ 情况下)。将上述超疏水涂层与腐蚀液以固-液-气状态接触下受到腐蚀的阶段定义为超疏水涂层腐蚀的第一阶段。

在超疏水涂层经过长时间的腐蚀后,表面微纳结构将受到破坏而逐渐丧失包裹空气的能力,固-液-气接触状态将缓慢过渡为固-液接触状态。至此超疏水涂层腐蚀的第一阶段完全结束,进入腐蚀的第二阶段。

对决定腐蚀阶段的因素进行详细分析。超疏水涂层表面毛细管的曲面压强为式(3)。腐蚀液重力的压强为式(4)。

$$P_c = \frac{2\gamma|\cos\theta|}{r} \quad (3)$$

$$P_g = \rho gh \quad (4)$$

式(3)~(4)中: r 为毛细管半径; γ 为液-气界面的表面张力; ρ 为腐蚀液密度; g 为重力加速度; h 为超疏水涂层相对于腐蚀液表面的深度。

若 $P_c < P_g$,即在超疏水涂层表面毛细管曲面压强小于腐蚀液重力压强的情况下,毛细管半径为式(5)。

$$r > \frac{2\gamma|\cos\theta|}{\rho gh} \quad (5)$$

说明超疏水涂层表面微纳结构中的部分乳突已受到破坏甚至消失,导致有效乳突之间的间隙尺寸增加至毛细管半径的临界值以上。此时腐蚀液将渗入超疏水涂层表面微纳结构的乳突间隙内,从而使得涂层表面与腐蚀液的接触面积突增至涂层未被腐蚀前的数倍。

以质量变化表示法,即单位时间、单位面积上材料质量的变化来表示超疏水涂层的腐蚀速度。由于超疏水涂层自身质量远小于基板质量,且二者同时受到腐蚀作用,故无法精确获得腐蚀前后超疏水涂层的质量差 Δm 。但是对于一块总面积一定的超疏水涂层,涂层表面与腐蚀液的直接接触面积与 Δm 成正相关关系,即越大的直接接触面积将导致越快的腐蚀速度。

根据扫描电镜下的超疏水涂层形貌,假设在理想状态下,超疏水涂层表面的微纳米乳突为圆台状。圆台上表面半径为 r_1 ,下表面半径为 r_2 ,高度为 h 。相邻乳突的间距均为 x ,且相邻乳突间的平面是光滑的。划定某一包含两个乳突的区域,长宽分别

为 a 和 b ,该区域的俯视图如图3所示。

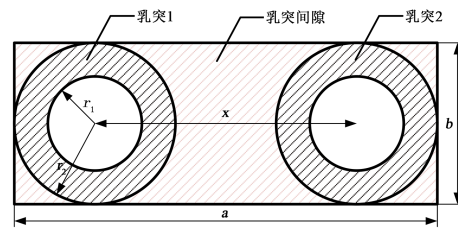


图3 超疏水涂层理想微观结构示意图

Fig.3 Schematic of ideal microstructure of superhydrophobic coating

处于腐蚀第一阶段的超疏水涂层与腐蚀液的直接接触面积,即乳突1、2的顶部面积之和为式(6)。

$$S_1 = 2\pi r_1^2 \quad (6)$$

处于腐蚀第二阶段的超疏水涂层与腐蚀液的直接接触面积,即超疏水涂层区域的总表面积为式(7)。

$$S_2 = ab - 2\pi r_2^2 + 2\pi r_1^2 + 2(\pi r_1 l + \pi r_2 l) \quad (7)$$

式(7)中, $l = \sqrt{(r_2 - r_1)^2 + h^2}$ 。

S_1 与 S_2 的面积之比为式(8)。

$$\alpha = \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\pi r_1^2}{ab - 2\pi r_2^2 + 2\pi r_1^2 + 2(\pi r_1 l + \pi r_2 l)} \ll 1 \quad (8)$$

因此处于腐蚀第一阶段的超疏水涂层与腐蚀液的直接接触面积远小于处于腐蚀第二阶段的直接接触面积,腐蚀第一阶段的腐蚀速率远小于腐蚀第二阶段的腐蚀速率。故超疏水涂层耐腐蚀性强度的关键是腐蚀第一阶段的时间长度,即超疏水涂层表面微纳结构的所有乳突在与腐蚀液接触并仍能保持超疏水性的时间。

为延长超疏水涂层腐蚀第一阶段的时间,在涂层的制备过程中,可向面漆中加入含氟类化合物(氟硅烷)。含氟化合物在化学性质上表现出高热稳定性和化学惰性,通常具有耐化学品、防腐蚀性、耐磨性、耐候性、绝缘性等特点^[15-16]。

表1是含碳化学键的基本参数对比。从表1可以看出,C-F键的键能可达486 kJ/mol,相较于C-C键表现出更加优秀的化学稳定性,从而能够更好地与基底相结合,同时C-F基团也可引起极低的表面能。因此腐蚀液使含氟超疏水涂层表面的C-F键断裂,进而破坏表面结构所需的时间相对较长,即含氟超疏水涂层的耐化学腐蚀性应显著优于无氟超疏水涂层。

表1 含碳化学键基本参数

Tab.1 Basic parameters of carbon-containing chemical bonds

化学键键型	典型代表物	键能/(kJ/mol)	键长/pm
C-F	CF ₄	486	131.7
C-H	CH ₄	414	109.0
C-C	C ₂ H ₆	347	154.0

3 耐腐蚀性试验仪器与方法

3.1 试验仪器及试品

试验中使用东莞晟鼎公司的SDC-100型号接触角测量仪测量涂层表面静态接触角;使用倾斜平台测量涂层表面滚动角;使用荷兰FEI公司的Quanta 200型环境扫描电子显微分析仪(ESEM)表征涂层表面微观结构形貌。

试品分别为喷涂有含氟超疏水涂层、无氟超疏水涂层和RTV涂层的尺寸为76 mm×25 mm×1 mm的玻璃载玻片。

3.2 预处理

超疏水涂层表面富余的疏水物质六甲基硅氧烷^[7]能够自发地通过溶液进行迁移,因此为防止腐蚀试验过程中,游离至溶液表面的六甲基硅氧烷二次迁移回到超疏水涂层表面,影响涂层本身的憎水性,在试验前需要先对超疏水涂层进行预处理。具体的预处理方法为:将喷涂有超疏水涂层的样片置于装有去离子水的烧杯中,烧杯使用保鲜膜封口并浸泡72 h,期间每隔24 h更换一次去离子水。

对含氟与无氟超疏水涂层同时进行预处理操作,含氟超疏水涂层的预处理溶液如图4所示。从图4可以看出,在涂层样片浸泡24 h后烧杯表面悬浮有大量白色纤维状物质,且去离子水液滴可立于该类物质上层;48 h后烧杯表面仍然存在该类物质,但数量已大幅减少;72 h后烧杯表面几乎观察不到该物质的存在,故可以认为此时涂层表面富余的疏水物质迁移至去离子水中的过程已结束。

在预处理前、后对含氟超疏水涂层表面的静态接触角、滚动角和质量进行测量,具体数值如表2所示。从表2可以看出,预处理前后含氟超疏水涂层的各项基本参数变化量小于1%,处于测量误差范围内。试验还发现,无氟超疏水涂层预处理过程中的相关现象及数据与含氟超疏水涂层相近。说明预处理操作对含氟与无氟超疏水涂层表面结构均



图4 预处理溶液图

Fig.4 Diagram of pretreatment solution

未产生影响。

表2 含氟超疏水涂层预处理基本数据对比

Tab.2 Comparison of basic data of fluorine-containing superhydrophobic coating after pretreatment

预处理时间/h	静态接触角/(°)	滚动角/(°)	质量/g
0	151.6	3.2	5.154
24	151.5	3.4	5.153
48	151.8	3.3	5.154
72	151.8	3.2	5.155

3.3 试验方案

选取已预处理完毕的喷涂有含氟超疏水涂层、无氟超疏水涂层和RTV涂层的载玻片各两片,并配制足量pH=1、2、3的酸性腐蚀液,pH=11、12、13的碱性腐蚀液以及pH=7的3.5%NaCl盐性腐蚀液。

在各敞口烧杯内预先加入相同体积的单一腐蚀液,将各组样片分别置入不同烧杯内,并保证样片完全浸入腐蚀液中。将所有烧杯放置于一个内含室温蒸馏水(20℃)的方形容器内部,通过水浴的方式保证各试验组所处环境温度一致。

在15天的时间内每隔24 h将各组样片从腐蚀液中取出一次,并对其进行清洗干燥。用去离子水清洗各组样片表面,防止因为样片表面残存腐蚀液而影响后续的试验测量。接着用无屑纸去除样片表面的可见液滴,并静置于通风干燥处。

使用接触角测量仪和倾斜平台分别测量各组样片表面的静态接触角和滚动角数值。

测量静态接触角时,以坐滴法方式将10 μL的去离子水液滴于样片表面的4个不同位置。待液滴状态稳定后进行测量,取4组测量数据的平均值作为该样片表面的静态接触角,取试验组中所有样片静态接触角的平均值作为该试验组的平均静态接

触角数值。

测量滚动角时,将样片固定于倾斜平台表面,以相同方法将 10 μL 去离子水液滴于样片表面的两个不同位置。旋转平台手柄以缓慢调整样片与水平面的夹角,直至液滴首次发生滚动,取两组液滴滚动临界时刻角度的平均值为该样品表面的滚动角,取试验组中所有样片滚动角的平均值作为该试验组的平均滚动角数值。

每次测量结束后对每组样片重复上述清洗干燥操作,再放回腐蚀液中开始下一周期的浸泡,直至整个试验周期结束。

4 耐腐蚀性试验结果与分析

4.1 耐酸腐蚀性试验

经过试验测量,在 pH=1 的 H₂SO₄ 溶液中浸泡 15 d 后各组样片的质量基本无变化(不超过 0.1%)。各组样片的静态接触角随时间变化曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出,含氟超疏水涂层和 RTV 涂层的静态接触角下降幅度非常小,在酸性溶液中浸泡 15 d 后表面静态接触角分别为 146.0° 和 103.9°,比浸泡前静态接触角仅分别减小了 4.9° 和 5.1°。而无氟超疏水涂层的静态接触角下降幅度明显大于含氟超疏水涂层,浸泡 15 d 后其表面静态接触角减小至 136.0°,比浸泡前减小了 15.4°。同时,测试发现含氟超疏水涂层在酸性溶液中浸泡 15 d 后滚动角增加至 13.3°,而无氟超疏水涂层在浸泡 4 d 后滚动角已增加至 90° 以上。

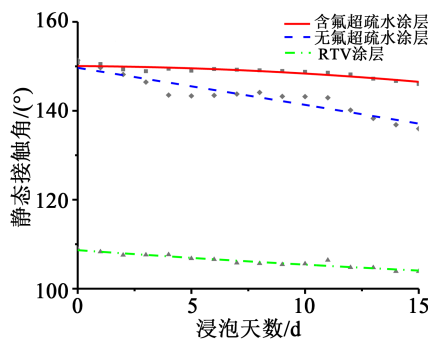


图5 pH=1 环境下不同涂层静态接触角变化曲线
Fig.5 Variation curves of static contact angle of different coatings under pH=1

腐蚀后的超疏水涂层表面如图 6 所示。从图 6 可以看出,含氟与无氟超疏水涂层的表面形貌出现明显差异,无氟超疏水涂层表面已明显不再具有超疏水性,从酸性腐蚀液中取出时表面能够形成大面

积水膜。而含氟超疏水涂层表面仍然无法直接观测出存在微小液滴停滞的现象。

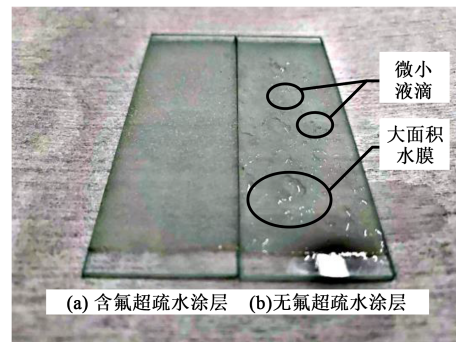
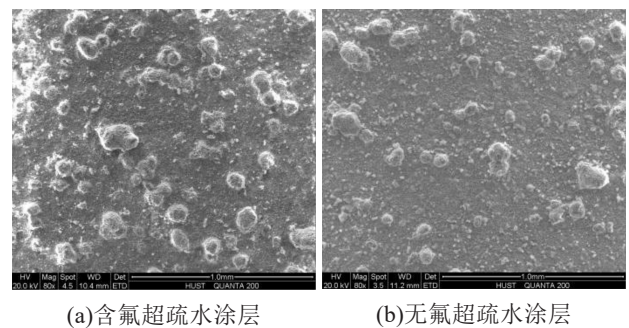


图6 耐酸性试验超疏水涂层表面示意图

Fig.6 Schematic of the surface of superhydrophobic coating for acid resistance experiments

通过扫描电镜观察腐蚀后含氟与无氟超疏水涂层的表面微观形貌,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,浸泡前后含氟超疏水涂层的表面形貌几乎无变化,而无氟超疏水涂层的表面突起状物质的数量已大幅减少,半径也明显减小,但突起状物质间的平坦部分尚未被破坏。该现象说明酸性溶液仅腐蚀超疏水涂层的面漆部分,而对底漆和基板未产生明显作用。



(a)含氟超疏水涂层 (b)无氟超疏水涂层

图7 耐酸性试验后含氟与无氟超疏水涂层扫描电镜对比照片

Fig.7 SEM comparison of fluorine-containing and fluorine-free superhydrophobic coatings after acid resistance experiments

图 8 是 pH=2 和 pH=3 环境下不同涂层的静态接触角变化曲线。从图 8 可以看出,较低浓度的酸性溶液对超疏水涂层表面的静态接触角和滚动角的影响较小。在 pH=2 和 pH=3 的酸性溶液中浸泡 15 d 后,含氟超疏水涂层的静态接触角仅减小至 149.5° 和 149.9°,滚动角仅增大到 6.1° 和 4.9°,仍然具有超疏水性;无氟超疏水涂层的静态接触角减小至

146.9°和149.1°,滚动角增大到8.6°和6.8°,仍然具有强疏水性。上述现象说明不同化学成分构成的超疏水涂层均拥有较好的耐弱酸性,主要原因是在弱酸环境下超疏水涂层腐蚀第一阶段的时间较长。

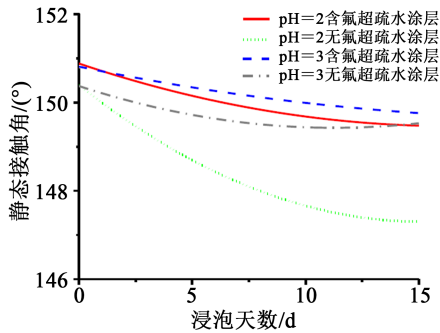


图8 pH=2和pH=3环境下不同涂层静态接触角变化曲线
Fig.8 Variation curves of static contact angle of different coatings under pH=2 and pH=3

综合耐酸腐蚀性试验结果表明含氟超疏水涂层的耐酸腐蚀性与RTV涂层相近,略优于无氟超疏水涂层。

4.2 耐碱腐蚀性试验

在pH=13的NaOH溶液中浸泡15d的各组样片静态接触角变化曲线如图9所示。

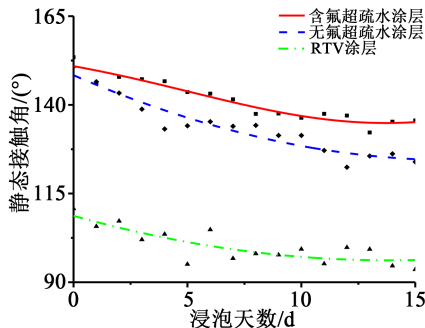


图9 pH=13环境下不同涂层静态接触角变化曲线
Fig.9 Variation curves of static contact angle of different coatings under pH=13

从图9可以看出,含氟超疏水涂层的静态接触角变化幅度较小,在碱性溶液中浸泡15d后表面接触角减小至135.6°左右,比浸泡前减小约17.8°。无氟超疏水涂层的静态接触角变化显著,在浸泡后减小至123.9°左右,比浸泡前减小约26.8°,失去超疏水性,已由超疏水态转换为疏水态。RTV涂层的静态接触角变化幅度较小,在浸泡后静态接触角减小至93.6°左右,比浸泡前减小约17.2°。

对比含氟与无氟超疏水涂层的静态接触角变化趋势可发现,在浸泡天数分别达到5d和2d后二者的表面静态接触角首次低于145°,在浸泡天数分别达到8d和3d后二者的表面静态接触角首次低于140°。

图10是pH=13环境下含氟和无氟超疏水涂层滚动角的变化曲线。从图10可以看出,在碱性溶液浸泡的过程中,含氟超疏水涂层的滚动角在7d后大于90°,即在测试过程中对样片进行90°倾斜,仍有部分水滴悬挂在样品表面。无氟超疏水涂层的滚动角在1d后就已大于90°,即造成含氟超疏水涂层滚动角大于90°所需的浸泡时间远长于无氟超疏水涂层。

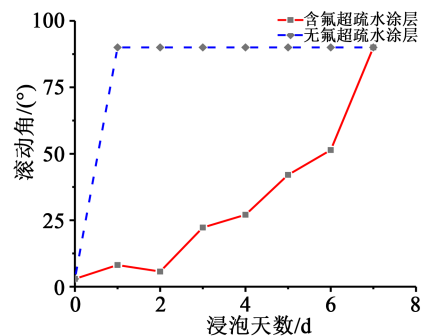


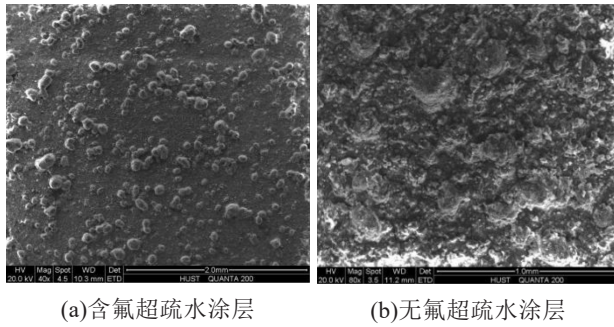
图10 pH=13环境下含氟和无氟超疏水涂层滚动角的变化曲线

Fig.10 Variation curves of rolling angle of fluorine-containing and fluorine-free superhydrophobic coating under pH=13

随着浸泡时间的增加,含氟超疏水涂层的滚动角变化幅度相应增加。说明在腐蚀性溶液的浸泡下,超疏水涂层表面的部分微纳结构被破坏,逐渐丧失了亲气疏水的性质,使得超疏水涂层表面与腐蚀性溶液的接触面积大幅增加,导致其进入腐蚀第二阶段,腐蚀速率逐渐加快,最终造成了滚动角不断增大的现象。

通过扫描电镜观察腐蚀后涂层的微观形貌,结果如图11所示。从图11可以看出,含氟超疏水涂层的表面形貌未发生明显变化,而无氟超疏水涂层的表面已完全无突起状物质,且原有平坦部分出现大面积的凹槽和孔洞。上述现象说明碱性溶液能够同时对无氟超疏水涂层的底漆和面漆产生腐蚀效果。

基于腐蚀后含氟与无氟超疏水涂层表面静态接触角和滚动角的变化趋势,并结合二者在扫描电



(a)含氟超疏水涂层 (b)无氟超疏水涂层

图11 耐碱性试验后含氟与无氟超疏水涂层扫描电镜照片

Fig.11 SEM comparison of fluorine-containing and fluorine-free superhydrophobic coatings after alkali resistance experiments

镜下表面微观形貌的巨大差异,可证明含氟物质的加入显著提升了超疏水涂层的耐腐蚀性。含氟超疏水涂层在受到强碱腐蚀的情况下,能够持续保持超疏水态(滚动角 $\alpha < 10^\circ$)的时间大于3 d,液体无法粘附于涂层表面(滚动角 $\alpha < 90^\circ$)的时间大于6 d。

不同浓度的碱性溶液对含氟超疏水涂层表面静态接触角的影响如图12所示。从图12可以看出,在pH=13的碱性溶液中浸泡15 d后,含氟超疏水涂层的静态接触角从153.4°减小至135.6°,浸泡后减小约17.8°,下降比例约为11.6%。而在pH=12和pH=11的碱性溶液中,静态接触角仅分别减小6.9°和4.2°,下降比例约为4.5%和2.7%。说明含氟超疏水涂层在弱碱环境下静态接触角的下降速率较小且较平缓,远小于强碱环境下的下降速率,即在弱碱环境下腐蚀第一阶段的时间仍然较长,腐蚀速率较慢。

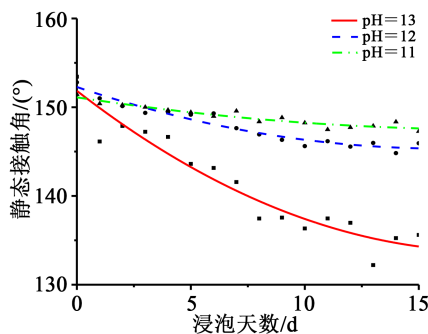


图12 不同碱性环境下含氟超疏水涂层静态接触角变化曲线
Fig.12 Variation curves of static contact angle of fluorine-containing superhydrophobic coating under different alkaline environments

综合耐碱腐蚀性试验结果表明含氟超疏水涂层的耐碱腐蚀性与RTV涂层相近,但明显优于无氟超疏水涂层。

4.3 耐盐腐蚀性试验

经过试验测量,在pH=7的3.5%NaCl溶液中浸泡15 d的各组样片静态接触角变化曲线如图13所示。从图13可以看出,对于超疏水涂层,耐盐性与耐酸性腐蚀试验结果数据相近。其中含氟超疏水涂层的静态接触角下降幅度仍然明显小于无氟超疏水涂层,含氟与无氟超疏水涂层在盐溶液中浸泡15 d后静态接触角减小至147.0°和133.6°,比浸泡前分别减小了3.9°和16.6°。含氟超疏水涂层的滚动角上升幅度也仍然明显小于无氟超疏水涂层,含氟超疏水涂层在盐溶液中浸泡15 d后滚动角增加至18.1°,而无氟超疏水涂层在浸泡4 d后滚动角已增加至90°以上。

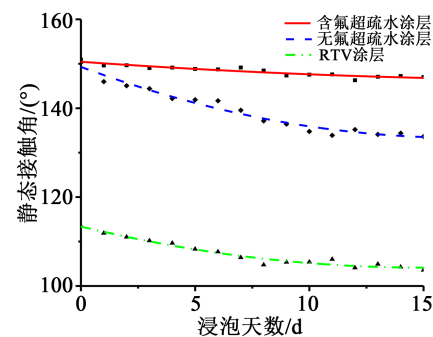


图13 3.5%NaCl环境下不同涂层静态接触角变化曲线
Fig.13 Variation curves of static contact angle of different coatings under 3.5% sodium chloride

而对于RTV涂层,耐盐性与耐酸性腐蚀试验结果数据差异较大。RTV涂层在盐溶液中浸泡15 d后静态接触角减小至103.6°,比浸泡前减小9.9°。

耐盐腐蚀性试验结果表明含氟超疏水涂层的耐盐腐蚀性稍优于RTV涂层,但明显优于无氟超疏水涂层。这可能是由于NaCl分子能够紧密地嵌入RTV涂层内部,从内部加快对涂层的腐蚀。而含氟超疏水涂层由于表面物理结构的存在,NaCl分子无法直接嵌入涂层内部,故仅能腐蚀涂层表面乳突结构的上表面,从而导致腐蚀速率较慢。

4.4 辅助性验证试验

为进一步研究含氟超疏水涂层、无氟超疏水涂层与RTV涂层在受到化学腐蚀后的其他性能指标变化,分别根据GB/T 9286—1998 百格测试法^[18]和GB 1720—79(89)^[19]的漆膜附着力测定法对腐蚀前

后的3种涂层进行测试,结果如表3所示。从表3可以看出,在受到化学腐蚀后含氟超疏水涂层与RTV涂层均仍能表现出良好的对基材的黏附性和力学性能。而无氟超疏水涂层的表面相对更加容易脱落,对基材的黏附性和力学性能明显下降。

表3 辅助性验证试验结果

Tab.3 Auxiliary verification test results

涂层种类	GB/T 9286—1998 百格测试法	GB 1720—79(89) 漆膜附着力测定法
含氟超疏水涂层	0级	1级
无氟超疏水涂层	0级	1级
RTV涂层	0级	3级
腐蚀后含氟超疏水涂层	2级	3级
腐蚀后无氟超疏水涂层	4级	4级
腐蚀后RTV涂层	2级	3级

5 结论

(1)超疏水涂层表面的耐化学腐蚀性强度由其物理结构和化学性质共同决定。其中物理结构决定了超疏水涂层的腐蚀过程分为速率不同的两个阶段,化学性质决定了腐蚀第一阶段的时间。在超疏水涂层的制备过程中加入含氟物质能够有效延长腐蚀第一阶段的时间,从而大幅提升涂层的耐化学腐蚀性。

(2)含氟超疏水涂层的耐酸、碱、盐腐蚀性均明显优于无氟超疏水涂层;含氟超疏水涂层的耐酸碱腐蚀性与RTV涂层接近,但耐盐腐蚀性稍优于RTV涂层。故含氟超疏水涂层拥有与RTV涂层相当,且显著优于无氟超疏水涂层的耐化学腐蚀性,在沿海及工业发达等受盐碱污染较严重的地区,含氟超疏水涂层拥有更为广泛的适用性。

(3)超疏水涂层对于酸性和盐性腐蚀液的耐受性强于碱性腐蚀液,具体体现在更小的静态接触角减小速率和滚动角增加速率,且超疏水涂层的耐腐蚀能力与腐蚀液浓度呈负相关关系。

参考文献:

- [1] 关志成,王绍武,梁曦东,等. 我国电力系统绝缘子污闪事故及其对策[J]. 高电压技术,2000,26(6):37-39.
- [2] 关志成,于素竹,贾志东. RTV硅橡胶涂层耐污闪性能及憎水迁移特性[J]. 高电压技术,1993,19(4):30-34.
- [3] 贾志东,陆海,胡亚荣,等. 高湿气候下RTV防污闪涂层的运行特性分析[J]. 电网技术,2014,38(8):2291-2297.
- [4] 方茂欢,贾志东,饶章权,等. 高温多雨环境下RTV涂层附着力下降的试验研究[J]. 高电压技术,2018,44(11):3587-3594.
- [5] 李星. RTV涂层损伤对绝缘子交流污闪特性的影响研究[D]. 重庆:重庆大学,2015.
- [6] 刘凯,周舟,郭新茹. RTV涂料表面污秽成分分析及化学清洗技术研究[J]. 电瓷避雷器,2013(6):11-14.
- [7] 高海峰,贾志东,关志成,等. 运行多年RTV涂料绝缘子防污性能的研究[J]. 中国电力,2004,37(12):26-30.
- [8] 肖前波,邓帮飞,吴卓霖,等. 纳米氮化硼对氟碳树脂超疏水涂层耐电蚀性能的影响[J]. 绝缘材料,2020,53(4):1-5.
- [9] HE Tian, WANG Yuanchao, ZHANG Yijian, et al. Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater[J]. Corrosion Science,2009,51(8):1757-1761.
- [10] ISHIZAKI T, HIEDA J, SAITO N, et al. Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Electrochimica Acta,2010,55(23):7094-7101.
- [11] WANG Peng, ZHANG Dun, QIU Ri. Liquid/solid contact mode of super-hydrophobic film in aqueous solution and its effect on corrosion resistance[J]. Corrosion Science,2012,54:77-84.
- [12] 张迅,田承越,曾华荣,等. 大气压等离子体气相沉积制备超疏水表面及其防污防酸碱腐蚀性能研究[J]. 高电压技术,2019,45(5):1367-1374.
- [13] 陈晓彤,王鹏,张盾. 仿生超疏水表面在海洋腐蚀防护中的应用[J]. 装备环境工程,2018,15(10):1-7.
- [14] 张凯,文邦伟,谭勇. 超疏水膜层防腐蚀机理及气相法制备技术研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2018,30(4):441-448.
- [15] 高英力,何倍,蒋正武,等. 超疏水改性自发光水泥基材料的性能与微结构[J]. 建筑材料学报,2020,23(1):192-199,209.
- [16] 侯成敏,李娜,董海涛,等. 含氟环氧树脂杂化纳米二氧化硅超疏水材料的制备与性能[J]. 应用化学,2019,36(7):798-806.
- [17] 陈冠三,陈俊武,谢毅,等. 超疏水防污闪绝缘材料的疏水物质转移研究[J]. 绝缘材料,2020,53(6):25-29.
- [18] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆漆膜的划格试验: GB/T 9286—1998[S]. 北京:中国标准出版社,1998.
- [19] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜附着力测定法: GB 1720—79(89)[S]. 北京:国家标准总局,1979.