

阳极氧化二氧化钛涂层 地热水腐蚀和沉积特性

张帆¹, 刘明言^{1,2*}, 徐杨书函¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072;

2. 化学工程联合国家重点实验室(天津大学), 天津 300072)

摘要: 拟采用金属二次阳极氧化等表面工程技术抑制地热水的腐蚀和结垢现象。在纯钛和钛合金(Ti-6Al-4V)板基底上采用二次阳极氧化法制备了二氧化钛微纳米管阵列涂层, 探讨了制备工艺参数对涂层结构的影响, 并进一步采用浸渍法对涂层进行了超疏水处理。通过场发射环境扫描电镜表征了涂层的微观结构形貌。应用视频光学接触角测量仪检测了涂层表面的静态接触角, 估算了表面自由能。对涂层的粗糙度也进行了测量。采用静态浸渍法评估了涂层的防垢性能。采用电化学线性极化曲线法研究了涂层在地热水中的耐腐蚀效果。结果表明, 在钛及钛合金基底上, 采用二次阳极氧化和浸渍工艺, 可以制得具有规整二氧化钛微纳米管阵列结构和较低表面能的功能涂层; 该涂层与基底相比, 在地热水中的耐腐蚀性能得以提高; 在碳酸钙饱和溶液中的污垢沉积速率降低约 15%。同时, 涂层与基底有较好的结合性能, 疏水涂层经历多次胶带剥离和砂纸磨损实验后, 依然保持着较高的疏水性。

关键词: 阳极氧化; 涂层; 腐蚀; 结垢; 表面; 疏水

1 引言

为解决能源和环境问题, 开发和利用可再生能源, 受到人们的关注。地热能是一种兼有热源、水资源和矿物资源等多种功能的特殊资源。作为一种可再生能源, 具有分布广、成本低、可直接利用且对环境污染小等优点^[1-3]。然而, 由于地热流体(包括油田地热水和干热岩地热水等)的化学成分十分复杂, 设备和管道系统等容易腐蚀和结垢, 使地热能难以高效和经济地利用^[4-5]。

地热水中存在结垢型组分和腐蚀型组分。易结垢成分主要为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 及 SiO_2 ; 易腐蚀成分主要为溶解 O_2 、 Cl^- 、 H^+ 、硫化物(H_2S 、 HS^- 、 S^{2-})等。当地热水流经传输管道和换热器等设备时, 结垢型离子和系统相互作用形成、析出无机盐, 黏附在设备表面。腐蚀性离子使金属管道和换热器发生腐蚀。其结果不仅增大流体在设备中流动的阻力、增加能量消耗、影响传输效率和换热效率, 而且污垢层不完整的地方会引起局部腐蚀, 导致设备修理及维护成本增加^[4-6]。

一些研究表明, 具有低表面能的材料可以减轻污染物的黏附^[6-8]。因此, 运用表面工程技术对表面进行修饰和改性, 降低其表面能, 可以减小其

对污垢的附着力。致密的涂层还可以阻隔地热水与基底发生反应, 达到防腐和防垢的双重效果。有一些常用的表面工程技术方法, 例如: 物理气相沉积、化学气相沉积、溶胶-凝胶、液相沉积、水解-沉淀、水热-沉积及其延伸方法等^[9]。但制备的涂层与基底结合力不强等问题一直没能很好解决, 制约着涂层在防腐防垢中发挥效用。

若采用某些方法直接在金属或合金基底上生成功能性涂层, 应用于地热水的防腐防垢, 可以较好地解决涂层与基底的结合力问题, 并通过控制制备工艺制得不同纳微表面结构的涂层, 便于进一步修饰制得(超)疏水或超疏油涂层, 以满足地热水防腐防垢功能对涂层材料性能提出的苛刻要求。钛和钛合金具有优良的耐腐蚀等性能, 在地热能利用系统具有重要应用前景。因此, 可以考虑在钛或钛合金基底上制备二氧化钛纳米管阵列功能涂层, 研究其抗腐蚀和抗结垢性能。在钛或钛合金基底上制备二氧化钛功能涂层的方法有多种, 其中, 阳极氧化法所需温度低、时间短, 过程不需要昂贵的设备、操作简单, 生长的二氧化钛涂层结构规整度高, 表面微观组织结构可控。

研究者已采用一次阳极氧化和二次阳极氧化

等方法,在钛和钛合金等金属基底上,制备出不同结构和功能的二氧化钛微纳结构涂层,对制备工艺和机理进行了研究,包括电解液性质、组成、浓度、pH 值、温度、阳极氧化电压等。制备的功能涂层具有广泛的用途,可用于诸如太阳能电池、光催化剂、过滤膜、传感器、池沸腾传热强化、生物相容性材料耐腐蚀海水等介质中光生阴极保护和涂层防腐、光催化抑制微生物防垢等。

但是,目前国内外尚未见到考虑地热水的腐蚀和结垢特性,在金属钛板基底上进行阳极氧化,尤其是进行 2 次阳极氧化,制备、表征和评估具有地热水防腐防垢功能的二氧化钛微纳米材料涂层等方面的任何文献报导。本文将在这些方面开展研究。主要研究钛基底上的 TiO_2 微纳米二次阳极氧化及疏水化制备工艺条件,并对制备涂层的物理化学性能进行测试表征。在此基础上,评估制备的功能涂层的地热水防腐防垢效果。研究结果将为地热能的高效经济利用提供防腐防垢关键技术基础。

1 实验

1.1 试剂与实验装置

试剂:氢氟酸(纯度:40%;分析纯;天津市海天化工技术有限),醋酸(纯度:>99.5%;分析纯;天津市科密欧化学试剂有限公司)。

钛板基底上阳极氧化法微纳米 TiO_2 涂层制备的实验装置如图 1 所示。实验过程在电解液中进行的,纳米管形成的影响因素包括阳极氧化的电压、时间、温度、电解液浓度、搅拌速度等。阳极氧化技术中可以分为直流电阳极氧化与交流电阳极氧化。本实验选用直流恒电压阳极氧化方法。

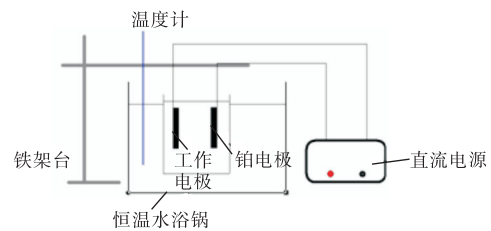


图 1 钛基底阳极氧化制备二氧化钛微纳米涂层实验装置

1.2 钛基底上微纳米 TiO_2 涂层阳极氧化法制备研究

1.2.1 阳极氧化制备工艺条件

钛及其合金基底上微纳米 TiO_2 涂层阳极氧化制备工艺条件见表 1。

表 1 钛基底上微纳米 TiO_2 涂层阳极氧化制备工艺参数

Run	Substrate	HF concentration/wt%	Acid solution /wt%	Temperature	Voltage	Time	Stirring, yes or no	Anodization, one or two-step
1	Ti	1%-5%	—	25℃	5V	2h	Yes	One
2	Ti alloy	1%-5%	—	25℃	5V	2h	Yes	One
3	Ti	1%-5%	—	25℃	10V	2h	Yes	One
4	Ti alloy	1%-5%	—	25℃	10V	2h	Yes	One
5	Ti	1%-5%	—	25℃	20V	2h	Yes	One
6	Ti alloy	1%-5%	—	25℃	20V	2h	Yes	One
7	Ti	1%-5%	—	25℃	30V	2h	Yes	One
8	Ti alloy	1%-5%	—	25℃	30V	2h	Yes	One
9	Ti	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	1h	Yes	One
10	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	1h	Yes	One
11	Ti	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	2h	Yes	One
12	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	2h	Yes	One
13	Ti	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	2h	Yes	Two
14	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	2h	Yes	Two
15	Ti	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	3h	Yes	Two
16	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	3h	Yes	Two
17	Ti	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	2h	No	Two
18	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	25℃	20V	2h	No	Two
19	Ti	1%-5%	0.1%-5%	15℃	20V	2h	Yes	Two
20	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	15℃	20V	2h	Yes	Two
21	Ti	1%-5%	0.1%-5%	35℃	20V	2h	Yes	Two
22	Ti alloy	1%-5%	0.1%-5%	35℃	20V	2h	Yes	Two

1.2.2 一次阳极氧化

将打磨、化学抛光、清洗干净后的钛金属基底与直流电源正极相连, 铂片与负极相连。打开直流电源调制一定电压后, 将实验基底和铂片同时放入一定温度和搅拌速率的 HF 阳极氧化液中, 进行阳极氧化。一定时间后完成, 取出样片用蒸馏水清洗。

1.2.3 二次阳极氧化

首先将打磨、化学抛光、清洗干净后的钛金属基底在一定浓度的 HF 阳极氧化液中恒电压 20V 下氧化 1h。之后, 在酸性溶液中超声 10min 后去除一次阳极氧化层。然后, 以相同工艺在一定浓度 HF 与醋酸的混合溶液中进行二次阳极氧化 1h。

1.2.4 疏水涂层的制备

将阳极氧化后的样片在 100 ~ 600℃ 烧结后, 对其涂覆, 进行疏水处理。其中, 氟硅烷溶液中溶剂为异丙醇, 溶液中还有微量的 HCl。

1.3 涂层的表征

涂层的微观形貌采用场发射扫描电子显微镜 (Supra 55VP, 德国 Zeiss 公司), 表面粗糙度采用触针式粗糙度测量仪进行测量 (JB-8C, 广州市广精精密仪器有限公司), 静态接触角采用视频光学接触角测量仪 (OCA20, Data Physics Co., Germany), 表面自由能采用 Young-Good-Girifalco-Fowkes 方程计算。涂层与基底的结合强度通过胶带剥离与砂纸磨损实验检验。污垢实验前后基底表面的宏观形貌采用数码相机 (Canon

1560) 进行采集。

1.4 污垢及腐蚀性能评价

在配置的 CaCO_3 饱和污垢水溶液中, 对不同样片进行了静态污垢实验, 以评估涂层的防垢效果。实验前, 测量进行实验的样片面积, 其余部分用生料带进行封装以对比研究。实验中, 每 24h 将试样从溶液中取出后烘干, 进行称量、图像记录。实验持续 10 天。以无水氯化钙 (CaCl_2) 和碳酸氢钠 (NaHCO_3) 配制碳酸钙 (CaCO_3) 过饱和溶液, 作为污垢溶液。其中, $[\text{CaCl}_2] = 0.6\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NaHCO}_3] = 0.9\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 静置 12h 待溶液中各离子达到平衡后再进行实验。

在取自天津某地热井的地热水中, 借助于电化学工作站, 进行了各样片的腐蚀电化学测试和耐腐蚀性评估, 水质成分见表 2。浸渍时间为 0 ~ 336h, 浸渍温度为 80℃, 一定时间间隔内取出样片, 用去离子水冲洗后烘干待用。采用电化学工作站测量 Tafel 曲线。采用三电极体系, 其中饱和甘汞电极作为参比电极, Pt 片作为对电极, 被检测的样片作为工作电极。样片涂层测量面积为 $1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2$, 非测量面采用环氧树脂和聚酰胺树脂混合胶密封。测试前, 将样片在测试溶液中浸渍 10min, 使电位达到稳态。实验测量 Tafel 极化曲线时, 扫描速率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。腐蚀电位 E_{corr} (vs.SCE) 直接在 Tafel 曲线图上确定, 腐蚀电流密度 I_{corr} 则通过 Tafel 外推法测量。

表 2 天津某地热水水质

Item	Concentration/(mg · L ⁻¹)	Item	Concentration/(mg · L ⁻¹)	Item	Concentration/(mg · L ⁻¹)
Na ⁺	461.6	SO ₄ ²⁻	319.4	Dissolved SiO ₂	64.5
K ⁺	71.2	HCO ₃ ⁻	393.6	Free CO ₂	19.8
Ca ²⁺	42.1	Cl ⁻	420.1	pH	7.52
Mg ²⁺	12.2	I ⁻	0.38	Total alkalinity	322.8
NH ₄ ⁺	1.62	PO ₄ ³⁻	< 0.02	Total hardness	155.1
Cu ²⁺	< 0.02	NO ₂ ⁻	0.08	Solids content	1600.4
Mn ²⁺	0.04	F ⁻	9.9	Total dissolved solids (TDS)	1797.2
Zn ²⁺	< 0.02	Br ⁻	0.2	NO ₃ ⁻	12.54

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 微纳米管涂层阳极氧化法制备工艺条件优化

2.1.1 一次阳极氧化制备工艺各参数的影响

(1) 阳极氧化电压对 TiO₂ 纳米管阵列的影响

具体的阳极氧化实验条件见表 1。实验中控制其它实验参数一定, 只改变阳极氧化电压 (Run1、Run3、Run5、Run7), 考察了 5V、10V、20V、30V 电压, 对在纯钛基底上制备 TiO₂ 纳米管阵列的影响。制备样片表面的微观形貌 (SEM 图)

见图 2。从图 2 可以看出,相同的电解液浓度、温度和氧化时间,不同的阳极氧化电压,对纯钛基底上生成的 TiO_2 纳米管结构影响较大。电压较小(5V)时,表面较粗糙,氧化层中只有少数孔状结构生成,如图 2(a)所示。随着电压的升高,孔结构更明显、清晰(如图 2(b))。氧化电压较大(20V)

时,生成的纳米管阵列清晰且完整,孔径分布也较均匀如图 2(c)。电压再增大(30V),从 SEM 图观察其微观形貌,与电压为 20V 时制得样片的微观形貌相比,变化不大,如图 2(d)。影响规律与文献结果一致。因此,本实验电解液的阳极氧化电压增至 20V 以上,才可生成规整的纳米管阵列。

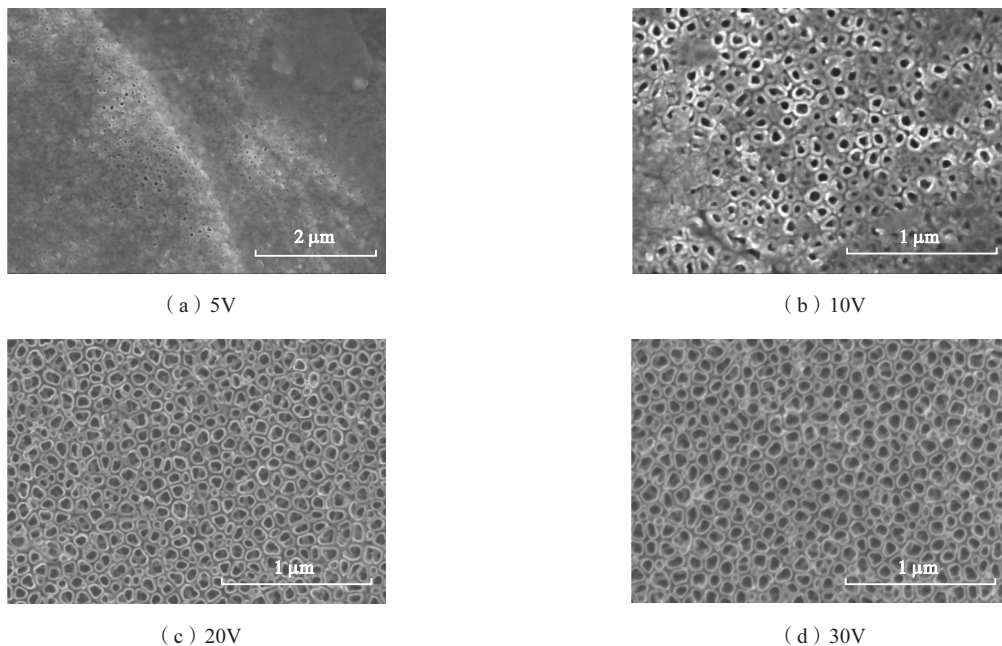
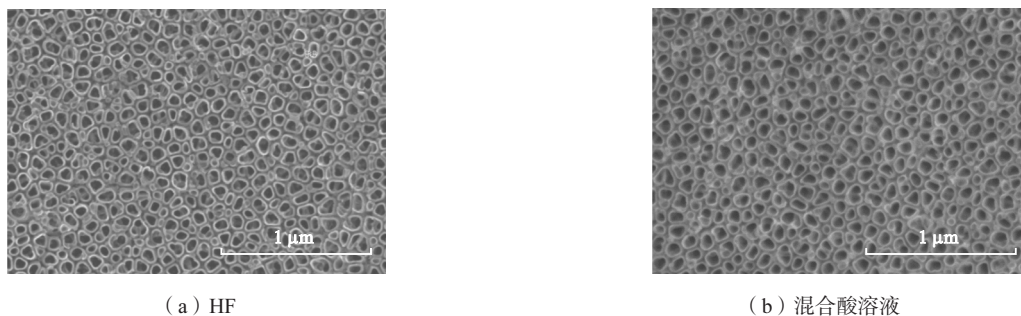


图 2 不同阳极氧化电压下纯钛板基底上生成的纳米管阵列的 SEM 图

(2) 电解液种类对制备 TiO_2 纳米管阵列的影响

实验考察了两种含氟离子的电解液,对制备 TiO_2 纳米管阵列的影响(Run5、Run11)。电解液分别是一定浓度的 HF 溶液和混合酸溶液,表面形貌如图 3 所示。保持其它实验参数不变,阳极氧化后,观察图 3 可发现,采用两种电解液制备的 TiO_2 纳米管阵列的规整度、孔径分布等没有明显区别。但是,将在两种电解液中制备的纳米管阵

列,放入超声波清洗器中超声 10min 后,再观察其表面形貌(图 4)发现,电解液中没有添加混合酸溶液制备的纳米管阵列被破坏了,基底表面不平整,分布着无数凹凸结构;而添加混合酸溶液的电解液制备的纳米管阵列的微观形貌和超声前没有差别。原因可能是:在电解液中加入一定含量的酸溶液后,制备的 TiO_2 纳米管和氧化层的结合强度更高。Macak 等在应用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列的过程中,通过对纳米管底部进行局部酸化



(a) HF

(b) 混合酸溶液

图 3 不同电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列表面 SEM 图

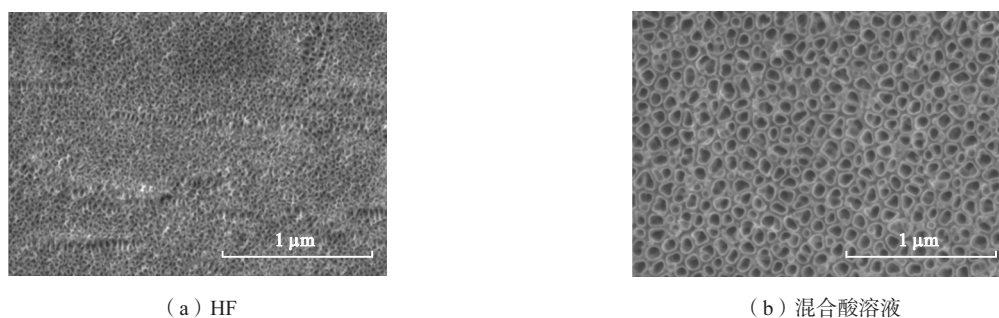


图 4 不同电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列超声 10min 后的表面 SEM 图

的方法,调节溶解速率制备出高纵横比的 TiO_2 纳米管阵列。加入酸性溶液后,可改变电解液的 pH 值,电解液中 H^+ 含量的增加,提高了与氧化钛阻拦层发生化学反应,生成可溶性 TiF_6^{2-} 的速率,这对于生成径比更高的纳米管阵列是有利的。但是,关于酸性溶液对生成纳米管强度的影响还不明确。

(3) 不同钛材基底对制备 TiO_2 纳米管阵列的影响

考察了不同钛材料基底对制备 TiO_2 纳米管阵列的影响。分别在纯钛和钛合金基底上制备 TiO_2 纳米管阵列,氧化电压为 20V,电解液为一定浓度

的混合酸溶液,氧化 2h。图 5 为在不同钛材基底上制备的 TiO_2 纳米管阵列的 SEM 图。从图 5 中可以看出,相同实验条件下,经过阳极氧化后的钛合金表面生成了上端开口、下端交联的纳米管阵列,孔径较均匀,大致为 $1\mu\text{m}$ 。但是,有部分纳米管的上端未完全开口,还有部分氧化层覆盖在管口上(见图 5(a)和(c))。观察同样实验条件下,纯钛基底上生成的 TiO_2 纳米管阵列的微观形貌(图 5(b)和(d)),较之钛合金表面的纳米管结构管径相当,也大致为 $1\mu\text{m}$ 左右。但纯钛表面上几乎所有的纳米管上端都已经开口。

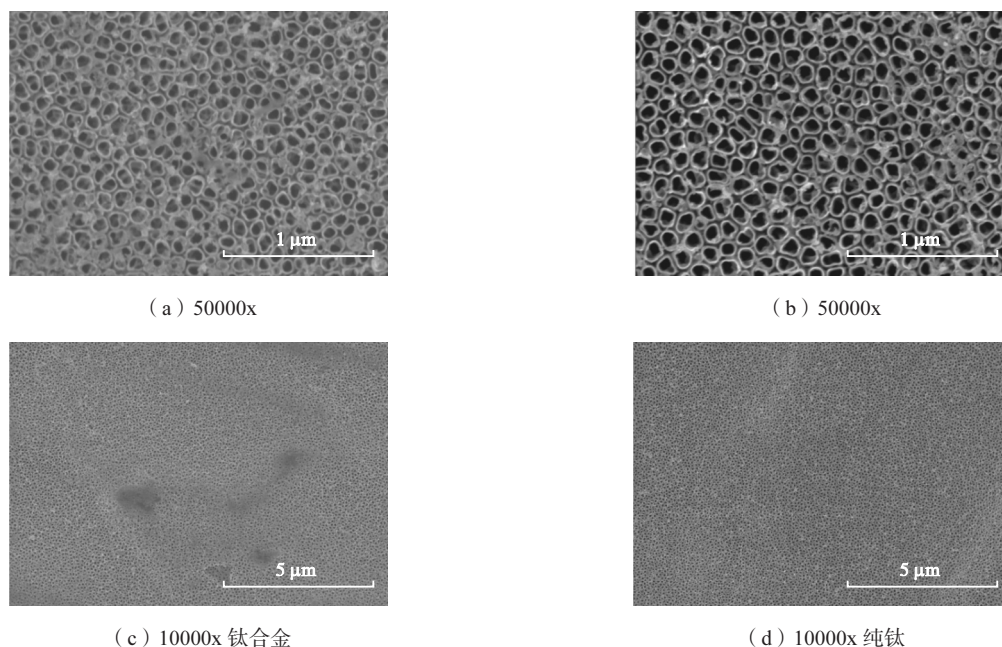


图 5 不同钛材料基底上制备的 TiO_2 纳米管阵列表面 SEM 图

产生以上现象的原因可以根据 TiO_2 纳米管阵列生成机理解释:金属钛作为阳极带电浸入电解

质溶液中,首先会在电场作用下,在钛表面形成致密的氧化钛阻拦层。随后,电解质中氟离子在电场

的作用下迁移至阳极附近,与氧化钛阻拦层发生化学反应,生成可溶性的 TiF_6^{2-} ,致使钛表面形成不规则的凹点,这是形成纳米管的关键步骤。随着时间的增加,凹点逐渐形成不规则的小孔。小孔密度不断增加,最后均匀分布在表面形成有序结构。当阻拦层向钛基底的推进速度,与孔底氧化层的溶解速度相等时,孔长度也就不再增加。由于纯钛和钛合金基底中,参加阳极氧化的钛的含量不一样,且钛合金中钛的分布也不是完全均匀,会导致钛合金表面不能像纯钛表面一样,孔底氧化层的速度均匀一致,进而致使纳米管上端开口不完全。

(4) 氧化时间、温度、搅拌速度对制备 TiO_2 纳米管阵列的影响

将抛光后的钛基底施加恒定电压后放入电解液中,在实验的最初阶段,通过肉眼可以观察到基底表面颜色变化顺序为:紫色-蓝色-浅绿-浅红。产生此现象是二氧化钛涂层的厚度不同所致。在不同基底上阳极氧化 2h 后,基底表面呈现均匀的黄绿色,电解液为无色透明液体,而经过 1h 阳极氧化后的基底表面为淡红色。经过阳极氧化 4h 的溶液呈淡红色,基底表面也呈淡红色。产生此现象的原因是:长时间的阳极氧化使基底表面生成的纳米管阵列从基底脱落。上述现象说明:阳极氧化时间对生成纳米管的长度有影响,但是并不是氧化时间越长纳米管长度就越长,过长的氧化时间会破坏基底表面的纳米管结构。实验中还考察了温度对制备纳米管阵列的影响,分别将相同组成的电解液恒温在 15°C 、 25°C 、 35°C 的水浴中,保持其它实验参数不变,经过 2h 氧化后,基底表面都为均匀的淡绿色。为了考察搅拌转速对纳米管阵列制备过程的影响,分别将电解液中磁力转子的搅拌转速控制在 0r/min 和最大,保持其他实验参数一定,实验后基底表面的形貌没有明显的差异。

2.1.2 二次阳极氧化制备工艺

研究表明,制备孔径更加均匀,更规整的纳米管阵列,需要使用二次阳极氧化的方法。二次阳极氧化是指使用机械或者化学方法将一次阳极氧化后的纳米管阵列除去,只留下基底表面有序的凹坑,在凹坑之上进行第二次阳极氧化,从而得到形貌更加均一、规整的 TiO_2 纳米管阵列结构。

图 6 为分别使用一次阳极氧化法和二次阳极

氧化法,在纯钛基底上使用相同实验条件氧化 2h 后的表面微观形貌图。从图 6(a) 和 (b) 中可以看出,一次阳极氧化后纳米管阵列表面无太多缺陷或杂质存在,管口上端只有少数未开口。但是,缺陷是形貌均一程度不佳,管径不一致。将一次阳极氧化后的 TiO_2 纳米管阵列经过机械超声 10min 后,表面纳米管结构全部被去除,只剩下密集的凹坑结构(见图 6(c) 和 (d))。将带有凹坑结构的基底作为第二次生成纳米管阵列的多孔结构模版,二次阳极氧化后生成的 TiO_2 纳米管阵列的微观表面形貌如图 6(e) ~ (h) 所示,所制备的纳米管阵列形貌比较均一、孔径一致,孔径约 $1\mu\text{m}$ 。比一次阳极氧化的试样表面更平整,孔径分布更均匀。由此可见,使用二次阳极氧化工艺制备 TiO_2 纳米管阵列,尽管在去除一次氧化膜的过程中需要额外工序,但从形貌结构上,完全达到了进行 TiO_2 微纳米涂层制备的要求。

2.1.3 二次阳极氧化 TiO_2 涂层的浸渍疏水化

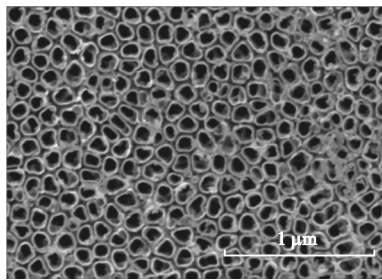
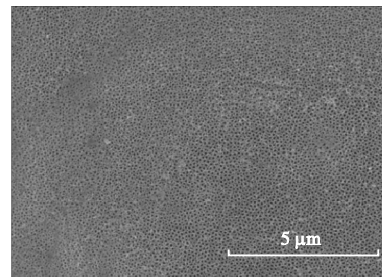
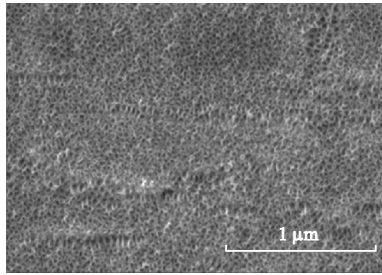
将通过二次阳极氧化工艺制备的 TiO_2 纳米管阵列涂层样片,在 $100 \sim 600^\circ\text{C}$ 条件下烧结之后,采用浸渍法利用氟硅烷水解后的氟硅醇中羟基与二氧化钛表面羟基的缩聚作用,将氟硅烷中氟化的碳链与基底牢固地结合在一起。对于具有微纳米结构的表面,经表面氟化处理,可以形成更强的疏水性^[28]。对其在氟硅烷 (FPS) 溶液中进行疏水化处理,也包括涂覆溶胶-凝胶 (sol-gel) SiO_2 涂层的疏水化处理,以期降低其表面自由能,获得一定的防垢功能,具体方法同文献。

2.2 TiO_2 涂层的表面粗糙度和接触角测量及性能表征

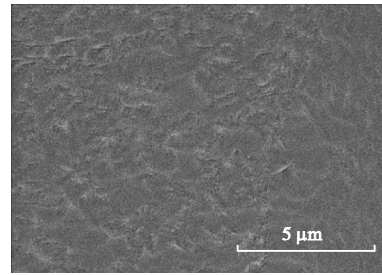
2.2.1 表面粗糙度

对纯钛基底经过二次阳极氧化后的 TiO_2 表面,以及进一步疏水化的 TiO_2 涂层表面的粗糙度进行了测量,结果见表 3。其中 S0 代表抛光后的纯钛样片, S1 代表经过二次阳极氧化后的样片, S2 代表进一步经过氟硅烷浸渍的样片, S3 代表二次阳极氧化表面经过 sol-gel 法涂覆 SiO_2 后浸渍氟硅烷的样片。

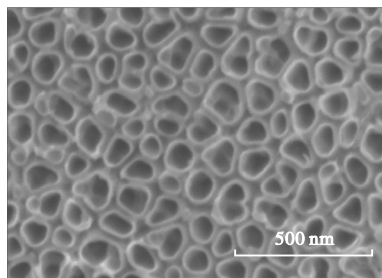
由表 3 可以看出,所有表面的粗糙度 Ra 均在 $0.5\mu\text{m}$ 以下。经过抛光后的纯钛基底粗糙度最小 ($\text{Ra} = 0.1056 \pm 0.0023\mu\text{m}$), 二次阳极氧化表面的粗

(a) 50000x 纯钛基底表面一次阳极氧化 TiO_2 涂层(b) 10000x 纯钛基底表面一次阳极氧化 TiO_2 涂层

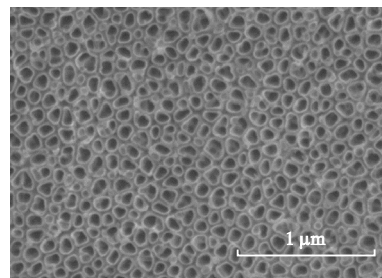
(c) 50000x 一次阳极氧化超声后



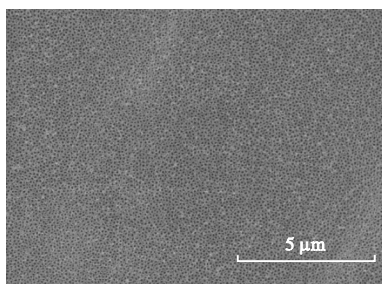
(d) 10000x 一次阳极氧化超声后



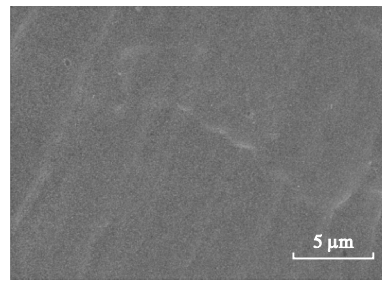
(e) 100000x 二次阳极氧化后涂层的 SEM 图



(f) 50000x 二次阳极氧化后涂层的 SEM 图



(g) 10000x 二次阳极氧化后涂层的 SEM 图



(h) 3000x 二次阳极氧化后涂层的 SEM 图

图 6 纯钛基底表面一次阳极氧化 TiO_2 涂层; 一次阳极氧化超声后; 二次阳极氧化后涂层的 SEM 图

糙度最大,而在纳米管阵列表面浸渍氟硅烷,以及 sol-gel SiO_2 -FPS 后,表面粗糙度都略有下降。经过二次阳极氧化后, TiO_2 纳米管长度达到了微米级。涂覆涂层都是在常压下进行。纳米管阵列存

在毛细管效应。黏度小的液体可以在毛细管效应的驱动下,排出微孔中的气体,进入微孔,降低表面粗糙度(S2)。黏度较大的溶胶则相对难浸入纳米管内彻底排除液体,粗糙度较大(S3)。

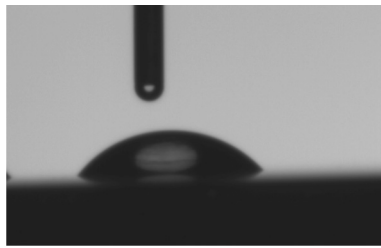
表 3 实验样片表面的粗糙度

Samples	S0	S1	S2	S3
Ra/ μm	0.1056 $\pm$ 0.0023	0.4475 $\pm$ 0.0104	0.2725 $\pm$ 0.0016	0.3334 $\pm$ 0.0035
Rz/ μm	2.1084 $\pm$ 0.2200	3.9795 $\pm$ 0.0980	2.5869 $\pm$ 0.1004	2.5322 $\pm$ 0.0770

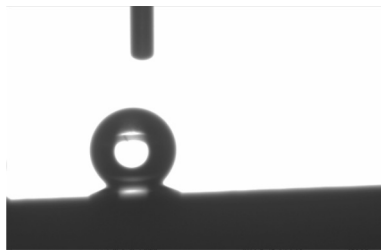
2.2.2 静态接触角及表面能

图 7 是超纯水在不同样片表面的静态接触角,图 8 是根据接触角计算的表面能及其分量。

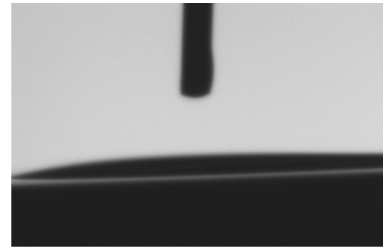
抛光的纯钛表面接触角为 60.6° ,具有亲水性,表面能为 $44.638\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 7(a),图 8)。二次阳极氧化后表面的接触角急剧减小,水滴在表面上几乎完全铺展开,接触角小于 10° ,表面能较高, $68.448\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 7(b),图 8)。纳米管阵列表现出亲水性是由于管状结构存在毛细管现象。



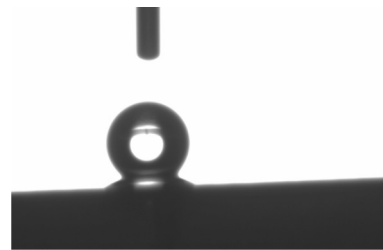
(a) 60.6° , S0



(b) 6.5° , S1



(c) 153.6° , S2



(d) 150.2° , S3

图 7 实验样片表面的静态接触角

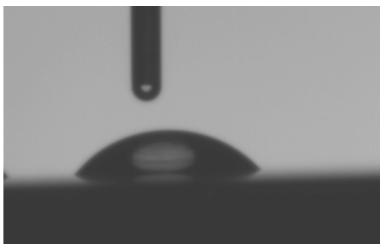


图 8 实验样片的表面能及其分量

2.2.3 疏水涂层与钛基底的结合强度考察

采用晨光透明胶带(型号: AJD97339)对涂覆有疏水涂层的钛片进行了黏附-剥离实验。实验中,将透明胶带黏附于涂层表面后,随后再剥离胶带,利用静态接触角测量仪测量不同黏附-剥离次数后,涂层表面的接触角。图 9 为涂层表面经过不同次数黏附-剥离实验后,水在涂层表面的静态接触角的变化情况。

从图 9 可以看出,水的静态接触角随着剥离

经过氟硅烷疏水涂层处理后,水在表面的接触角增至 153.6° ,具有超疏水特性,表面能为所有样片中最低,其值为 $4.830\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 7(c),图 8)。该涂层具有很低的表面能由两个方面的因素造成,一是在基底表面上,构建了微纳米结构,一是在该层级结构上涂覆了低表面能物质。S3 是水在 SiO_2 -FPS 涂层表面的接触角,比 S2 略低些,也具有超疏水特性,表面能也很低(图 7(d),图 8)。

次数的增加总体呈降低趋势。其中,第一次剥离对接触角影响最大,剥离后接触角降低了 27.6° 。在前 10 次的剥离实验中,接触角降低比较明显。当剥离次数超过 10 次之后,接触角降低不再明显。疏水涂层经 30 次的剥离实验后,接触角仍不低于 100° 。

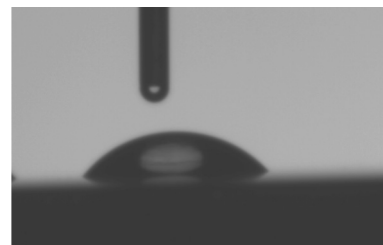


图 9 接触角随剥离次数的变化情况

钛基底表面的砂纸磨损实验如图 10 所示。实验中,将样片的疏水表面与 800 目的 SiC 砂纸接触,并在样片上方放置 300g 的重物,此时样片所

受压强为 5.65KPa, 每次磨损实验将压有重物的样片在砂纸上拖动 43mm。涂层经磨损实验后的疏水性通过水的静态接触角进行考察。图 11 为水在疏水涂层上静态接触角随磨损次数的变化情况。

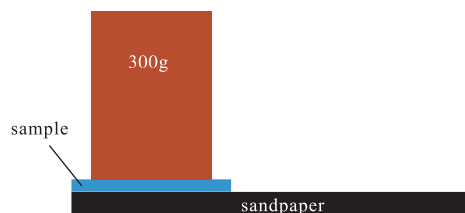


图 10 疏水涂层的磨损实验示意图

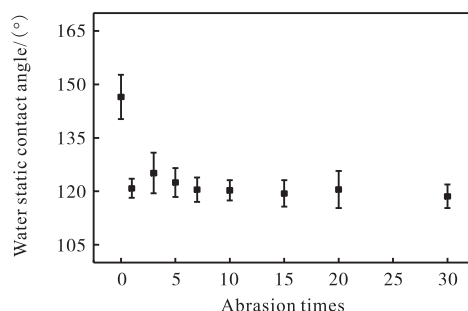


图 11 接触角随磨损次数的变化情况

从图 11 可知, 与胶带剥离实验类似, 涂层经第一次磨损实验后接触角下降明显。在随后的磨损实验中, 水的接触角随磨损次数的变化并不明显, 只有略微的降低。涂层经历 30 次磨损实验后依然保持着较好的疏水性, 接触角维持在 120° 左右。

2.3 静态污垢和腐蚀性能评估

2.3.1 污垢性能分析

(1) 表面观察

在配置的饱和碳酸钙溶液中, 采用静态模拟法, 研究了抛光电钛样片(SS1)、抛光钛合金样片(SS2)、纯钛经二次阳极氧化后的样片(SS3)、钛合金经二次阳极氧化后的样片(SS4)、SS3 浸渍氟硅烷的样片(SS5)、SS4 浸渍氟硅烷的样片(SS6)的抗垢性能。

各样片 SS1-SS6 在饱和碳酸钙水溶液中浸泡后的表面形貌如 12 所示。从图 12 中可以看出: SS1 和 SS2 在 48h 时表面完全被污垢覆盖, 但不均匀。实验 96h 时, SS1 表面上沉积的不均匀污垢脱落, 此时的污垢层致密。随着实验的进行, 污垢层逐渐增厚。SS3、SS4 表面在 72h 才完全被污垢

覆盖, 168h 时表面沉积了大量污垢, 且不均匀。在生料带封装附近的污垢较多。此两种表面沉积的污垢较 SS1、SS2 更厚, 也更疏松。涂覆有氟硅烷的 SS5、SS6 样片 48h 后, 表面就完全被污垢覆盖, 但是, 随着实验的进行, 污垢层没有明显的增厚。实验结束时, 较之前 4 种涂层, 氟硅烷涂层的表面污垢沉积层较薄, 且均匀、疏松。

(2) 污垢称重分析

各样片上 CaCO_3 污垢的质量随浸渍时间的变化规律如图 13 所示, 污垢沉积速率随时间的变化曲线如图 14 所示。从图 13 可以看出, SS1、SS2 样片的质量随着实验的进行持续和近似线性地增加; 在相同的时间下, SS3、SS4 样片表面的污垢沉积量, 较未处理样片 SS1 和 SS2 的表面要少。但是, 从采集的图片结果来看, SS3 和 SS4 表面上的污垢沉积层较厚, 说明 TiO_2 纳米管表面的污垢层较未处理基底表面上的污垢层疏松。厚而疏松的污垢层容易去除。超疏水化处理的样片 SS5、SS6 质量随浸渍时间的增加, 在实验最初的 72h 内, 污垢质量增加缓慢, 之后质量增加速度变快。结合图片分析的结果, 72h 后样片表面全部被污垢覆盖。研究表明, 初始结垢速率强烈依赖于表面材料性能; 一旦表面完全被污垢覆盖, 材料性能的影响就可以忽略。然而, 从污垢脱出角度考虑, 表面材料的性质仍对污垢沉积有影响。经过氟硅烷超疏水化的 SS5、SS6 样片表面, 表面自由能较小, 污垢不容易沉积, 而且容易脱除。因此, 较低表面能传热表面具有较好的防垢效果。

从样片表面上污垢沉积的快慢(即速率)角度分析, SS1 表面的结垢速率在最初的 24h 就达到了最大值 $3.9\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 其后的结垢速率逐渐减小; SS2 表面的结垢速率先缓慢增加, 其后增速大致不变, 在 168h 后缓慢增加, 实验结束时的污垢沉积速率达到 $2.9\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 如图 14 所示。而基底经过二次阳极氧化的表面(SS3、SS4)上的污垢沉积速率在前 168h 在变化不大, 168h 后逐渐增加, 实验结束时达到 $2.5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。经过氟硅烷超疏水化的样片 SS5、SS6, 在前 120h 的污垢沉积速率呈线性增加, 实验结束时, 污垢沉积速率分别为 2.7 和 $2.8\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

总之, 经过二次阳极氧化和氟硅烷浸渍后的 4

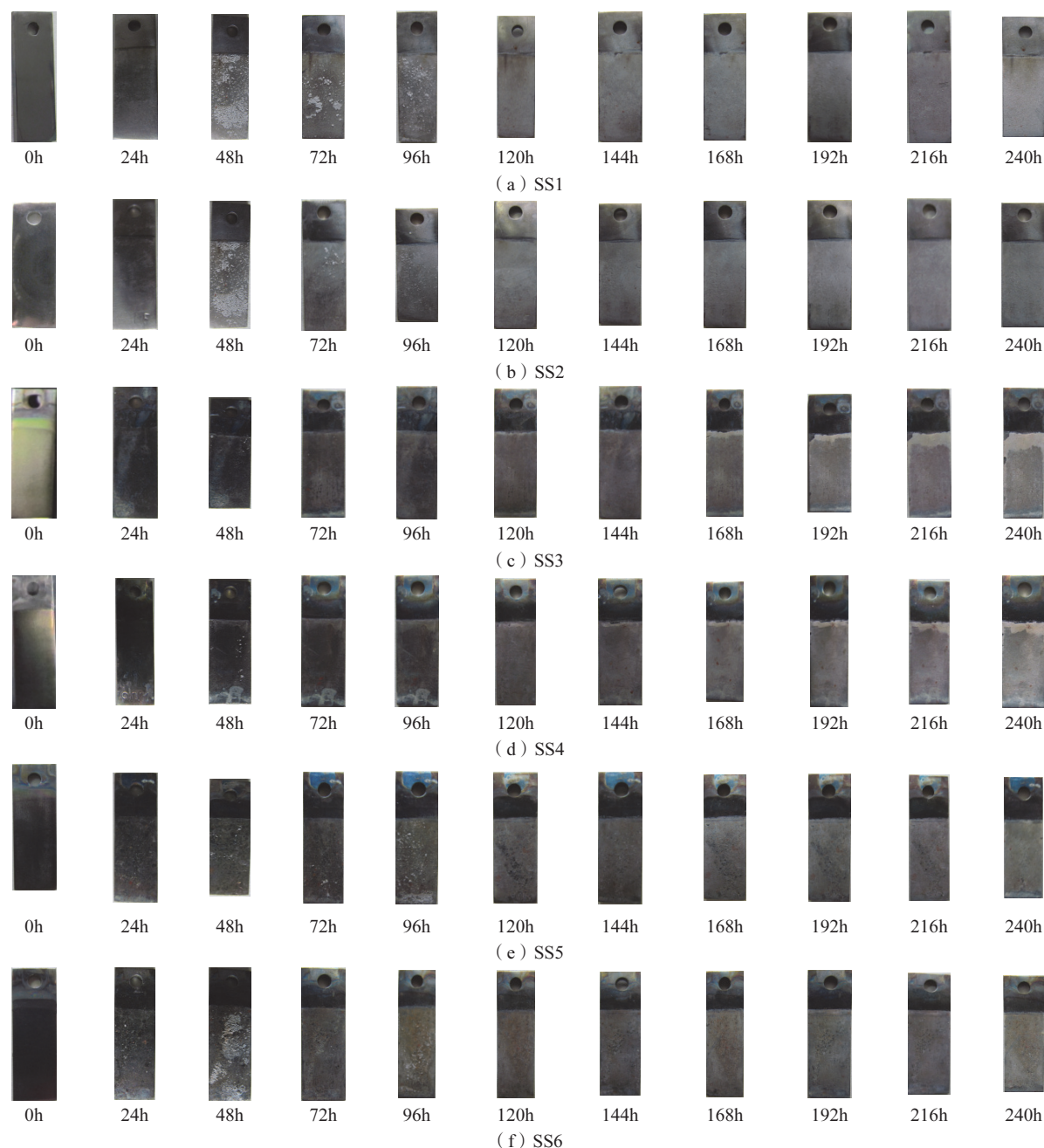


图 12 不同样片在污垢实验中浸渍不同时间后的表面形貌

种样片, 10 天的污垢沉积质量和污垢沉积速率均较未处理基底降低约 15%, 污垢较疏松。二次阳极氧化后, 表面上的污垢沉积规律与氟硅烷疏水化表面上的污垢沉积规律不同, 前者在实验初期和中期的速率相差无几, 而后者在实验最初的污垢沉积速率很小, 其后逐渐增加。经氟硅烷处理的疏水表面在实验初始阶段具有较小的污垢增长速率, 推测原因之一是因为当样片浸入污垢液中后,

疏水表面与液相污垢液之间会滞留一层空气层, 阻碍了污垢液中的污垢向基底表面的传递过程。浸渍一段时间后, 污垢基本覆盖于基底表面, 此时表面的污垢附着性不再由最初的疏水表面决定, 而是转变为由附着在其上方的 CaCO_3 等污垢表面决定。涂层的疏水性能随时间而逐渐下降可能是另一原因。因此, 表面自由能较小的表面, 其初始防垢效果好。

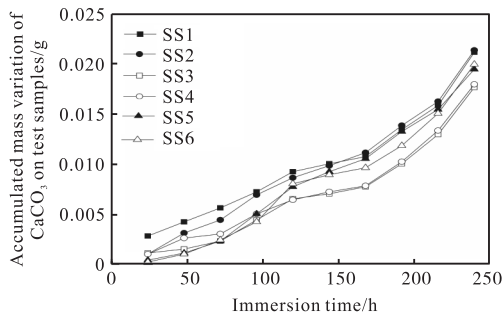


图 13 样片 SS1-SS6 上 CaCO_3 的累积质量变化随浸渍时间的变化曲线

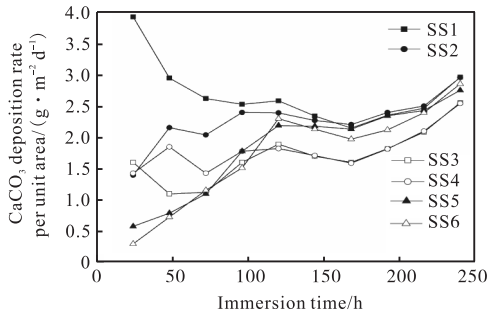


图 14 样片 SS1-SS6 上的 CaCO_3 沉积速率随浸渍时间的变化曲线

2.3.2 腐蚀性能分析

采用静态浸渍法, 对不同涂层样片在天津地热水中的腐蚀性能进行了评估。图 15 为纯钛基底二次阳极氧化 (样片 SS3) 后, 在地热水中经过不同浸渍时间的 Tafel 曲线, 表 4 给出了腐蚀电化学参数测量和计算结果。

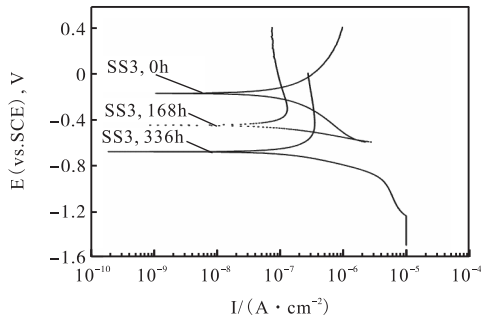


图 15 样片 SS3 在不同腐蚀时间的 Tafel 曲线

表 4 SS3 样片不同腐蚀时间的动电位极化曲线测量结果

Immersion time/h	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}/\text{cm}^2)$
0	-0.1718	2.6309×10^{-7}
168	-0.4543	1.7675×10^{-7}
336	-0.6617	4.2112×10^{-7}

由表 4 可知, 纯钛基底经二次阳极氧化处理

后的自腐蚀电位为 -0.1718V , 腐蚀电流为 $2.6309 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。随着腐蚀时间的增加, 腐蚀电位向电势减小的方向移动, 从最初的 -0.1718V 减小到 336h 的 -0.6617V 。腐蚀电流也从 $2.6309 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到了 $4.2112 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此结果表明, 随着腐蚀时间的增加, 涂层的抗腐蚀性能减弱。观察处理后的样片在地热水中浸渍 336h, 涂层的光泽度和颜色基本不变, 未发现任何腐蚀现象。对比图 15 中不同腐蚀时间下的 Tafel 曲线, 发现浸渍 168h 和 336h 后的 Tafel 曲线形状相似, 而和浸渍 0h 的曲线形状略有不同。这表明在腐蚀溶液中, 涂层随着腐蚀的进行, 腐蚀机理可能有变化。

图 16 为纯钛基底二次阳极氧化后, 再浸渍氟硅烷的样片 (SS5) 在地热水中, 经过不同浸渍时间的 Tafel 曲线, 电化学测量和参数计算结果见表 5。

对比 SS3 和 SS5 在未浸渍时的自腐蚀电位, 发现纳米管阵列在氟硅烷浸渍后的自腐蚀电位略微增大。SS3 的自腐蚀电位为 -0.1718V , 经过疏水处理后 SS5 的自腐蚀电位增大至 -0.1667V (表 5)。这可能是氟硅烷在纳米管阵列外形成的单层接枝聚合物可以对腐蚀性离子的浸入起到阻碍作用。但随着腐蚀时间的增加, 腐蚀电位也向腐蚀电位减小的方向移动。在 168h 和 336h 的腐蚀电位和腐蚀电流分别为 -0.5722V , $1.0286 \times 10^{-6} \text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 -0.6876V , $4.5319 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而且在浸渍的最初 168h, 腐蚀电位下降非常快, 但从 168h 到 336h, 下降趋势明显减小。浸渍时间较短时, 涂层表面部分被破坏, 形成腐蚀点, 电子很容易通过腐蚀点转移至钛基底表面。随着腐蚀时间的增长, 腐蚀点处生成许多腐蚀产物, 一定程度上起到了保护层的作用。因此 168h 后, 腐蚀电位下降速度有所降低。

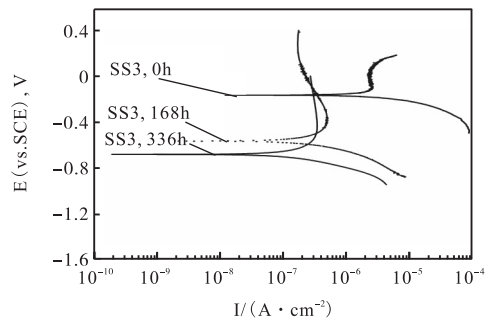


图 16 样片 SS5 不同腐蚀时间的 Tafel 曲线

表 5 SS5 样片不同腐蚀时间的动电位极化曲线测量结果

Immersion time/h	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-0.1667	1.1359×10^{-6}
168	-0.5722	1.0286×10^{-6}
336	-0.6876	4.5319×10^{-7}

3 结 语

采用二次阳极氧化法在钛材基底表面制备了 TiO_2 纳米管阵列涂层。通过改变阳极氧化电压、氧化时间、电解液成分、氧化次数等条件,制备了规整度较高,管径较均一的阵列结构。经氟硅烷浸渍后,钛基底的表面能较之未处理前下降了约 $40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

考察了表面处理后样片在地热水中的防垢性能。经过二次阳极氧化和氟硅烷浸渍后的 4 种样

片 10 天的污垢沉积质量和沉积速率,较未处理样片表面降低 15%左右,防垢性能有一定提高。由于氟硅烷在纳米管阵列外形成的单层接枝聚合物对腐蚀性离子会起到一定的阻碍作用,纳米管阵列在氟硅烷浸渍后的自腐蚀电位,较浸渍前略微增大。但是,随着腐蚀时间的延长,腐蚀电位向减小的方向移动。涂层经胶带剥离实验与砂纸磨损实验后,依然保持着较高的接触角,表明疏水涂层与基底的结合特性较好。

深化涂层的耐腐蚀和抗垢机理研究,采用诸如多层梯度涂覆等方法进一步增加涂层的防腐和防垢性能,防止超疏水涂层的老化等,是今后应进一步关注的研究方向。

参考文献略

转自《化工学报》2016, 67(2)

甘肃建材院兰州国际机场 中深层地热供暖项目开工

甘肃省建材科研设计院有限公司

3月15日,中国地热产业工作委委员单位——甘肃省建材科研设计院有限责任公司承建的兰州中川国际机场三期扩建飞行区保障区中深层地岩热供热工程项目开工仪式在兰州新区隆重举行。

该项目依托省建材院自主知识产权的中深层无干扰地岩热技术,为兰州中川机场三期提供高效节能的清洁供暖,供热量 4800kW,配置 8 口换热孔,4 台地岩热机组及相应的附属设备。该技术井下封闭换热,取热不取水,对地下水、土壤等自然环境无干扰,全过程均为低温、低压交换过程,可实现自动化控制,安全可靠,运行成本低。

项目建成后,可在一个采暖季节约标煤 1535 吨, CO_2 减排约 3792 吨, SO_2 减排约 31 吨,粉尘减排约 16 吨,节能减排效果十分显著,具有良好的社会、环境和经济效益,为四型机场增添科技亮点、注入绿色元素,对推动双碳经济协同发展具有

重要示范效应。本项目的实施拓宽了无干扰地岩热技术的应用场景,也标志着甘肃科技集团实施科技成果转化、产业化取得了新成就,达到有效调整和平衡机场能源供需结构、推动节能减排、提高能源利用效率、提升管理运营水平的目标。

截至目前,甘肃建材院在建和投入使用的有 12 个中深层地岩热供暖项目,供热面积达到 100 万 m^2 。目前已受理或授权的与地热能相关的专利 29 件,其中 2 件为国际专利,并于 2018 年编制了国内首个中深层地岩热供暖地方标准。中深层地岩热供热作为一种绿色低碳技术,入选国家《绿色技术推广目录》,是《“十四五”可再生能源发展规划》中重点推动的科技成果转化项目,对我国实现“双碳”战略目标、能源绿色低碳转型具有十分重要的意义。

转自:地热加 APP