

文章编号: 1674-8190(2022)02-064-07

基于成核理论的水温对结冰黏附强度影响研究

刘振国¹, 王榆淞¹, 朱程香¹, 朱春玲², 刘森云³

(1. 南京航空航天大学 飞行器先进设计技术国防重点学科实验室, 南京 210016)

(2. 南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室, 南京 210016)

(3. 中国空气动力研究与发展中心 结冰与防除冰重点实验室, 绵阳 621000)

摘要: 飞机结冰会影响飞行安全, 甚至导致严重的飞行事故。研究结冰与基底的黏附强度, 可以为飞机防除冰系统的设计提供具体的指标要求。设计剪切黏附力测量实验平台, 并利用该平台测量基底在不同冻结用水初始温度下的结冰黏附力; 采集水/冰在冻结过程中的温度变化, 并通过成核理论分析实验现象, 着重研究冻结用水的初始温度对黏附强度的影响。结果表明: 冻结水温初始温度的增加会促进冰晶成核, 进而提高黏附强度。

关键词: 飞机结冰; 剪切黏附强度; 成核理论; 冻结冰; 过冷度

中图分类号: V244.1+5

DOI: 10.16615/j.cnki.1674-8190.2022.02.10

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Water Temperature on Ice Adhesion Strength Based on Nucleation Theory

LIU Zhenguo¹, WANG Yusong¹, ZHU Chengxiang¹, ZHU Chunling², LIU Senyun³

(1. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense-advanced Design Technology of Flight Vehicle, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(3. Key Laboratory of Icing and Anti/De-icing, China Aerodynamic Research and Development Center, Mianyang 621000, China)

Abstract: Aircraft icing will affect flight safety and even lead to serious flight accidents. Studying the adhesion strength between icing and substrate can provide specific index requirements for the design of aircraft anti-icing and de-icing system. An experimental platform for measuring shear adhesion force is designed, which is used to measure the freezing adhesion force of the substrate at different initial temperatures of freezing water. The temperature changes of water/ice during freezing are collected, and the experimental phenomena are analyzed by nucleation theory, focusing on the effect of the initial temperature of frozen water on the adhesion strength. The results show that the increase of initial freezing water temperature will promote ice crystal nucleation and improve the adhesion strength.

Key words: aircraft icing; shear adhesion strength; nucleation theory; frozen ice; super-cooling degree

收稿日期: 2021-07-08; 修回日期: 2021-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(11832012); 结冰与防除冰重点实验室开放课题资助(IADL20190302)

通信作者: 朱程香, cxzhu@nuaa.edu.cn

引用格式: 刘振国, 王榆淞, 朱程香, 等. 基于成核理论的水温对结冰黏附强度影响研究[J]. 航空工程进展, 2022, 13(2): 64-70.

LIU Zhenguo, WANG Yusong, ZHU Chengxiang, et al. Effect of water temperature on ice adhesion strength based on nucleation theory[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2022, 13(2): 64-70. (in Chinese)

0 引言

飞机在负温云层飞行,具有负温表面的飞机在正温云层或无云大气中飞行时,会出现结冰现象^[1]。结冰的主要部位包括升力表面、发动机进气道及动力装置、风挡玻璃、测温/测压传感头等。飞机结冰不仅会增加飞机重量,还会破坏飞机的气动外形,进而影响飞机的操纵性和稳定性;仪器/仪表结冰后还会导致其指示失常^[2]。另外,飞机表面上冰的脱落也可能破坏飞机外部的一些关键部位;冰若落入发动机内还可能引起发动机故障^[3]。结冰现象严重时,还有可能导致飞行事故,造成严重的人员伤亡和财产损失。1969—2005年,世界上由于结冰引起的飞行事故已经造成500多人死亡,并且造成了重大的财产损失^[4]。

对于剪切黏附强度的测试方法,目前还没有一套统一的测试标准。近年来,国内外研究人员通过多种实验方法,对不同环境条件、不同基底性质的冰黏附特性进行了研究。

国外,R. Frederking等^[5]对不同材料制成的实验样品进行了实验,以研究它们在高荷载率下与冰层的黏附力,同时,他们还研究了拉伸或压缩应力状态对聚乙烯材料实验基底的影响,发现由于实验样品和冰的相对刚度,在拉伸时的黏附强度为0.06 MPa,在压缩时的黏附强度为0.13 MPa;J. Adam等^[6]研究了材料的润湿性和结冰黏附强度的关系,在分别具有不同疏水性的基底上测量平均结冰黏附强度,结果显示,平均结冰黏附强度与从实验表面上去除液态水滴所需的实际黏附功(数值为 $[1+\cos\theta_{\text{rec}}]$,其中 θ_{rec} 为基底材料的后退接触角)之间有很强的相关性,表明可以通过测量基底上水滴的后退接触角来预测名义上光滑表面的疏冰性;M. Pervier等^[7]设计了一种可以在结冰原位测量黏附强度的实验装置,并通过分析平均剪切黏附强度随环境温度、液态水含量(LWC)和风洞速度等因素变化的规律,研究发现,温度的下降和风洞速度的增加都会减小平均剪切黏附强度,而平均剪切黏附强度与LWC近似无关;J. Jeon等^[8]研究了表面微结构对结冰黏附强度的影响,制备了一种具有低表面纵横比的铝表面,通过实验

研究了裸铝与上述表面的黏附强度,结果表明,处理后的铝表面减少了高达95%的结冰黏附强度;Y. Zhuo等^[9]制备了一种能够在水滴—基底界面产生离子液体的凝胶表面,研究发现,由于从水滴—空气界面开始向内的结冰方式和离子液体的存在,制备的离子凝胶表面可以通过产生界面液层的方式降低结冰黏附强度。

国内,郭琦等^[10]设计了基于普通直接机械法的实验,以研究影响积冰黏附力的因素,并通过冻结的方式来模拟结冰,结果表明,积冰黏附强度受基底材料种类影响,基底材料表面粗糙度越大,材料积冰黏附强度越高。此外,还有研究者基于成核理论等探讨了物理参数对黏附强度的影响。徐爱祥^[11]基于传统的成核理论,分析了影响冰晶成核的物理因素及其变化规律,结果表明,当增大接触角时,临界成核能会降低,从而促进异质成核,表面粗糙度和过冷度也有同样的影响规律;王博伟^[12]把传统热力学相变成核理论与表面润湿模型相结合,讨论了不同润湿状态下表面结构对于粗糙表面相变成核的影响,并通过理论推导,找出不同状态下异相成核所对应的表观接触角;田元^[13]通过分析发现,杂质的存在会使水结冰所需的过冷度减小,一定程度上促进了水的冻结,此外,由于杂质而产生的应力集中现象不仅影响了冻结而成的冰的强度,还使结冰黏附强度显著下降。

上述研究多认为黏附强度的影响因素包括环境温度、粗糙度、材料性质和表面性质等,但缺少对冻结用水初始温度的研究,这也是造成不同研究人员的实验数据有很大差异的原因之一。而且,目前有关成核理论的研究虽较多,但很少有人将其与黏附强度结合起来开展研究。

本文设计结冰黏附强度测量装置,测量在不同水温情况下的结冰黏附强度,分析冻结用水初始温度对结冰黏附强度的影响,并根据成核理论探讨黏附强度的变化原因,以期为结冰黏附强度实验中冻结水温的选取提供指导和参考。

1 成核理论

根据经典成核理论,若系统的熔点为 T_m ,则晶体和熔体两相平衡时,晶体和熔体中的摩尔吉布

斯自由能相等。根据吉布斯自由能的定义,有:

$$H_s(T_m) - H_L(T_m) = T_m [S_s(T_m) - S_L(T_m)] \quad (1)$$

式中: H_s 为晶体摩尔焓; H_L 为熔体摩尔焓; S_s 为晶体摩尔熵; S_L 为熔体摩尔熵。

分别用 $\Delta H(T)$ 和 $\Delta S(T)$ 表示晶体与熔体摩尔焓和摩尔熵的差, 则式(1)可以表示为

$$\Delta H(T_m) = T_m \Delta S(T_m) \quad (2)$$

由热力学可知, 在等温等压过程中焓的增加等于系统释放的热量 L_{SL} , 即

$$L_{SL} = -\Delta H(T_m) \quad (3)$$

根据式(2)和式(3)可得:

$$\Delta S(T_m) = -\frac{L_{SL}}{T_m} \quad (4)$$

在熔体生长系统中, 若系统的温度低于熔点 T_m , 两相中摩尔吉布斯自由能不相等, 根据吉布斯自由能的定义, 两者之差可以表示为

$$\Delta G = \Delta H(T) - T \Delta S(T) \quad (5)$$

式中: $\Delta H(T)$ 和 $\Delta S(T)$ 分别为温度为 T 时两相中摩尔焓的差值和摩尔熵的差值。

将式(3)和式(4)代入式(5), 可得:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T_m) - T \Delta S(T_m) = -L_{SL} \frac{\Delta T}{T_m} \quad (6)$$

在式(6)的左右两边同除以阿伏伽德罗常数 N , 即可获得在过冷度为 ΔT 时的相变驱动力:

$$\Delta g = \frac{\Delta G(T)}{N} = -\frac{L_{SL}}{N} \frac{\Delta T}{T_m} = -l_{SL} \frac{\Delta T}{T_m} \quad (7)$$

式中: Δg 为驱动力, 表示单个原子由流体相转变为晶体所引起的系统吉布斯自由能的降低量; l_{SL} 为单个原子的熔化潜热; ΔT 为熔体的过冷度, 也称之为名义驱动力。

在流体相中, 聚集在一起的小分子团称为胚团, 胚团是不稳定的, 但是当体积达到足够大时, 就能稳定发展下去而不消失, 这时就称之为晶核。假设成核于外部因素的胚团为球冠状, 如图 1 所示, 则系统成核引起的吉布斯自由能变化可以表示为^[14]

$$\Delta G = \frac{V_s}{\Omega_s} \Delta g + (A_{SF} \gamma_{SF} + A_{SC} \gamma_{SC} - A_{SC} \gamma_{SF}) \quad (8)$$

式中: V_s 为胚团的体积; Ω_s 为单个原子或分子的体积; A_{SF} 为胚团与流体的界面面积; A_{SC} 为胚团与杂质的界面面积; γ_{SF} 为胚团与流体的单位表面界面能; γ_{SC} 为胚团与杂质的单位表面界面能。

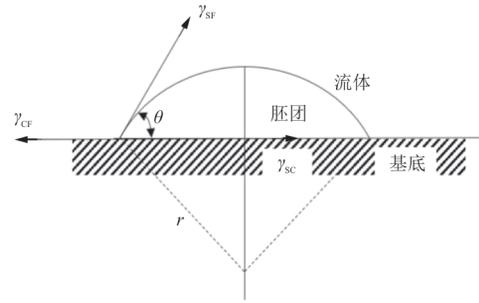


图 1 非均匀成核示意图^[14]

Fig. 1 Schematic diagram of heterogeneous nucleation^[14]

根据几何关系, 有:

$$A_{SF} = 2\pi r^2 (1 - m) \quad (9)$$

$$A_{SC} = \pi r^2 (1 - m^2) \quad (10)$$

$$V_s = \frac{\pi r^3}{3} (2 + m)(1 - m)^2 \quad (11)$$

式中: r 为球冠状胚团的半径; m 为接触角 θ 的余弦。

将式(9)~式(11)代入式(8), 可以得到球冠状胚团在杂质上形成时引起的系统吉布斯自由能变化:

$$\Delta G(r) = \left(\frac{\pi}{3} r^3 \frac{\Delta g}{\Omega_s} + \pi r^2 \gamma_{SF} \right) (1 - m)^2 (2 + m) \quad (12)$$

令 $\Delta G(r)$ 对 r 求偏导, 可以得到 $\Delta G(r)$ 以 r 为自变量的极大值:

$$\Delta G(r^*) = \frac{1}{3} \times \frac{16\pi \Omega_s^2 \gamma_{SF}^3 (2 + m)(1 - m)^2}{\Delta g^2} \quad (13)$$

式中: r^* 为 $\Delta G(r)$ 取得极大值时的半径; $\Delta G(r^*)$ 为临界晶核的形成能。

通过上述分析可知, 结冰现象的出现, 首先要形成晶核, 而晶核的形成需要跨越一个热力学位垒, 在成核理论中形成临界晶核的成核位垒即为 $\Delta G(r^*)$ 。

2 实验

2.1 实验原理

目前测量结冰黏附力的方法总体上可以分为三类: 普通直接机械实验、离心实验和其他方法^[15]。相比于其他方法, 直接机械实验的优点是测量过程中较少受到无关因素的影响, 可以较方便地更换和清洗实验基底。因此, 本文将采取直接机械作用的原理设计实验装置。

普通直接机械实验的原理(如图 2 所示)为:通过在冰块上缓慢施加一个水平载荷 F 的方法来测量冰与基底之间的黏附强度,水平载荷 F 逐渐增大,当 F 到达一定数值时,冰层与基底分离。此时的 F 即为冰层与基底之间的黏附力。根据公式(14),可以获得冰层与基底之间的黏附强度。

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (14)$$

式中: τ 为基底与冰层的黏附强度; A 为冰层与基底的接触面积。

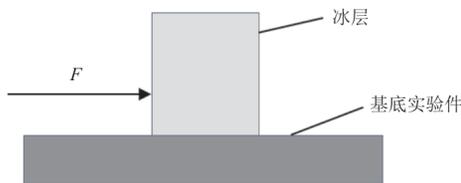


图 2 实验原理图

Fig. 2 Experimental schematic diagram

根据实验原理,搭建黏附力测量装置,如图 3 所示。黏附力测量装置主要由运动控制模块、数据采集模块和冰样制作模块三部分组成。运动控制模块由伺服电机、移动滑块和测力探头等组成,测量过程中,伺服电机提供动力,使安装在移动滑块上的探头缓慢向前移动,接触到结冰模具后,产生载荷 F ;数据采集模块由温度传感器和拉压传感器及相应的采集卡组成,作用是采集温度数据和载荷 F 的值;冰样制作模块由模具和基底实验件组成,作用是冻结实验中所需要的冰块。

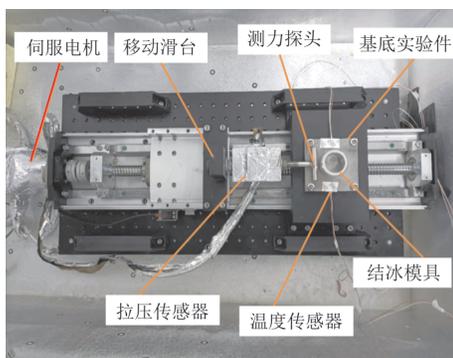


图 3 实验装置实物图

Fig. 3 Physical drawing of experimental device

在实验过程中使用温度传感器对冻结用水的温度变化进行实时监测。将两个温度传感器放置在模具中,使两个温度传感器保持一定距离,并尽

量靠近基底实验件,如图 4 所示。

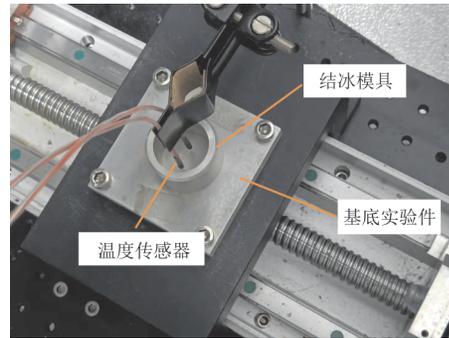


图 4 温度传感器放置实物图

Fig. 4 Physical drawing of temperature sensor placement

2.2 实验过程

实验中,环境温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。基底为铝材料,使用 5 000 目的砂纸进行打磨,以保证铝板的粗糙度保持不变。测力探头的移动速度为 0.5 mm/s 。

具体的实验过程为:

(1) 用清水将基底冲洗干净,随后用风枪吹干。

(2) 在基底实验件两侧贴上温度传感器,以监测实验过程中基底实验件的温度变化。

(3) 将基底实验件固定到实验装置上,放上结冰模具,开启制冷,等待降温。

(4) 当环境温度和基底温度降低到指定温度后,向结冰模具中倒入一定温度的水,并在水中放入温度传感器,测量冻结过程中水温的变化,冻结 40 min 。

(5) 冻结完成后,启动伺服电机,驱动探头向前移动,向冰层施加推力。同时启动数据采集模块,记录实验过程中 F 的变化。

(6) 当观察到传感器示数由逐渐增大到突然减小时,即冰已脱离基底实验件,此时停止伺服电机和采集模组,保存实验数据。并将基底实验件从实验装置上取下。

(7) 根据公式(14)计算黏附强度 τ 并记录。

(8) 结束本次实验,重复步骤(1)~步骤(7)即为下一次实验。

3 结果与讨论

3.1 剪切黏附强度

实验过程中,利用采集卡及 Labview 控制程序

对力传感器输出的电压信号进行记录。将电压信号根据标定结果转化为力,如图5所示。

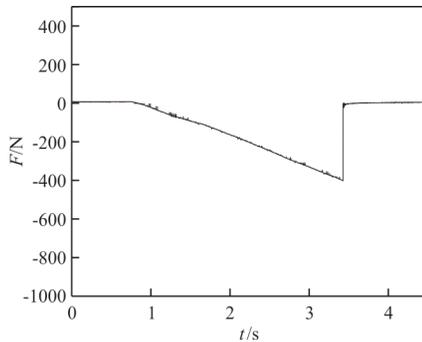


图5 实验过程中 F 变化曲线

Fig. 5 The curve of F during the experiment

所选择的水温分别是3、25、45、65和80℃。测量的数据如表1所示,并根据其平均值和离散程度绘制黏附强度随水温的变化曲线,如图6所示。

表1 不同冻结用水初始温度的黏附强度实验数据
Table 1 Experimental data of adhesion strength at different initial temperatures of freezing water

编号	环境温度/℃	冻结用水初始温度/℃	黏附强度/MPa	平均黏附值/MPa
1	-10	3	0.53	
2	-10	3	0.48	
3	-10	3	0.57	0.53
4	-10	3	0.57	
5	-10	3	0.52	
6	-10	25	0.65	
7	-10	25	0.55	
8	-10	25	0.73	0.65
9	-10	25	0.65	
10	-10	25	0.65	
11	-10	45	0.99	
12	-10	45	0.81	
13	-10	45	0.87	0.83
14	-10	45	0.80	
15	-10	45	0.66	
16	-10	65	0.84	
17	-10	65	0.65	0.70
18	-10	65	0.62	
19	-10	80	0.92	
20	-10	80	1.04	0.96
21	-10	80	0.90	

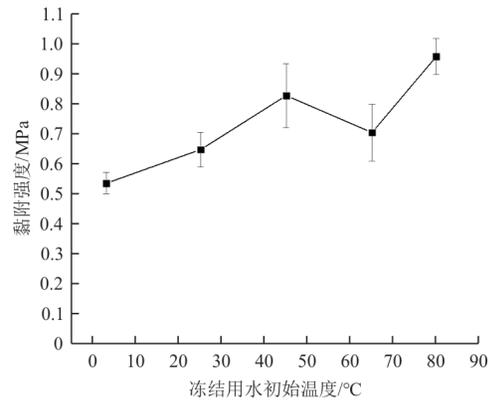


图6 黏附强度随水温变化曲线

Fig. 6 Curve of adhesion strength versus water temperature

从图6可以看出:总体上,冰与基底的剪切黏附强度随着水温的增加而逐渐增大,在水温分别为45和65℃时,两者的黏附强度接近;水温为80℃时,平均黏附强度为0.96 MPa,相比3℃时增加了0.53 MPa,增加了81%。

3.2 冻结过程中水/冰层的温度变化

在实验的冻结阶段,记录水从注入模具到结冰完成的温度变化,如图7所示。

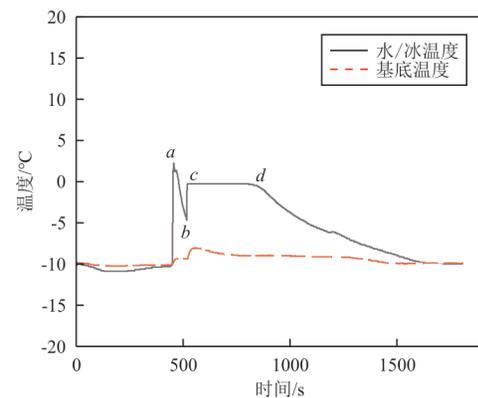


图7 水/冰温度变化曲线

Fig. 7 Water/ice temperature curve versus time

从图7可以看出:在 a 点将水倒入模具中,因为环境温度和基底温度的影响,水温降至过冷点 b ,此时,冰层开始冻结,由于冻结过程释放大量潜热,水的温度以极快的速度上升到 c 点,同时基底温度也伴有1~2℃的上升; c 点到 d 点为冰水混合物状态,在这一阶段,持续进行冻结并伴有潜热释放;在 d 点时,冻结完成,而后受环境温度影响,已

经完成冻结的冰逐渐降温,直到与基底温度一致。

3.3 讨论

根据成核理论分析黏附强度随水温的变化原因。将 $\Delta T = T_c - T_b$ 定义为过冷度,其意义为物质的理论结晶温度与实际结晶温度的差值,其中, T_c 为理论结晶温度,即图7中c点所对应的温度值,统一取为 0°C ; T_b 为实际结晶温度,即b点所对应的温度值。

根据过冷度的定义,结合冻结过程中水/冰层的温度变化曲线,可以计算得到不同水温下的过冷度,如图8所示,可以看出:随着水温的升高,冻结过程中的过冷度也逐渐增大。

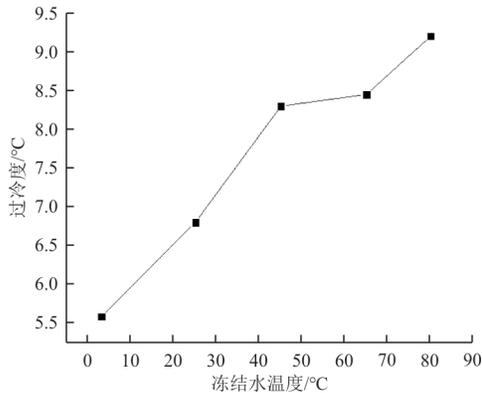


图8 过冷度随水温变化曲线

Fig. 8 Supercooling degree versus freezing water temperatures

由式(7)可知,假设实验过程中物质性质保持不变,即接触角和表面能等系数为常数,则 Δg 仅为 ΔT 的函数,即过冷度 ΔT 越大,驱动力 Δg 也越大。同样的,根据公式(13),驱动力越大,临界晶核的形成能 $\Delta G(r^*)$ 越小。

根据成核速率公式^[12]:

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left[-\frac{\Delta G(r^*)}{kT}\right] \quad (15)$$

式中: B_0 为前因子,与单位体积分子数等有关; ΔG_m 为分子跃迁新旧表面的迁移活化能; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度。

根据公式(15)可知,临界晶核的成核能越低,成核速率越高。因此,使用较高温度的水冻结时,结晶速率更快,也更易形成致密的冰层,从而最终

使冰与基底的黏附强度增加。此外,观察到 45°C 时的过冷度和 65°C 接近,这与黏附强度的变化规律(如图6所示)一致,根据成核理论,再一次表明不同的水温会改变过冷度,从而影响成核位垒,最终影响冰与基底的剪切黏附强度。

4 结论

(1) 随着冻结用水初始温度的升高,冰和铝板之间的剪切黏附强度呈现逐渐增大的趋势。

(2) 随着冻结用水初始温度的升高,水在冻结前的过冷度呈现逐渐增大的趋势。

(3) 不同的冻结用水初始温度通过改变过冷度,从而改变成核位垒和成核速率,最终对黏附强度造成影响。

参考文献

- [1] 巫瑞锐. 结冰力学特性的理论与实验研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
WU Ruirui. Research on theories and experiments of mechanical properties of impact ice[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014. (in Chinese)
- [2] 裴斐纲, 韩风华. 飞机防冰系统[M]. 南京: 南京航空航天大学出版社, 1996.
QIU Xiegang, HAN Fenghua. Aircraft icing protection aircraft icing[M]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics University Press, 1996. (in Chinese)
- [3] 朱春玲, 朱程香. 飞机结冰及其防护[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
ZHU Chunling, ZHU Chengxiang. Aircraft icing and its protection[M]. Beijing: Science Press, 2016. (in Chinese)
- [4] 李红琳. 严格飞机除冰/防冰液适航审定[J]. 中国民用航空, 2006(2): 29-31.
LI Honglin. Strict aircraft deicing/anti-icing fluid airworthiness certification[J]. China Civil Aviation, 2006(2): 29-31. (in Chinese)
- [5] FREDERKING R, KARRI J. Effects of pile material and loading state on adhesive strength of piles in ice[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1983, 20(4): 673-680.
- [6] ADAM J, MEULER J, SMITH D, et al. Relationships between water wettability and ice adhesion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(11): 3100-3110.
- [7] PERVIER M, LERMA B G, MONCHOMIE P, et al. A

- new test apparatus to measure the adhesive shear strength of impact ice on titanium 6Al-4V alloy[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019, 214: 212-222.
- [8] JEON J, JANG H, CHANG J, et al. Fabrication of micro-patterned aluminum surfaces for low ice adhesion strength[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 643-650.
- [9] ZHUO Y, XIAO S, HAKONSEN V, et al. Anti-icing ionogel surfaces: inhibiting ice nucleation, growth, and adhesion[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(6): 616-623.
- [10] 郭琦, 申晓斌, 林贵平, 等. 积冰黏附力试验及影响因素分析[J]. *飞机设计*, 2019, 39(4): 33-37.
GUO Qi, SHEN Xiaobin, LIN Guipin, et al. Ice accumulation adhesion test and influencing factor analysis[J]. *Aircraft Design*, 2019, 39(4): 33-37. (in Chinese)
- [11] 徐爱祥. 冰晶动力学行为与粒径分布演化规律研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
XU Aixiang. Study on the dynamic behavior of ice crystals and the evolution of particle size distribution[D]. Changsha: Central South University, 2014. (in Chinese)
- [12] 王博伟. 表面微结构对材料疏冰性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
WANG Bowei. The effect of surface microstructure on the ice-repellent properties of materials[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019. (in Chinese)
- [13] 田元. 积冰黏附强度测量[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
TIAN Yuan. Testing and influencing factors analysis of ice bonding strength[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019. (in Chinese)
- [14] 朱世富, 赵北君. 材料制备科学与技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
ZHU Shifu, ZHAO Beijun. Material preparation science and technology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. (in Chinese)
- [15] WORK A, LIAN Y. A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2018, 98: 1-26.

作者简介:

刘振国(1997—),男,硕士研究生。主要研究方向:飞机防/除冰技术。

王榆淞(1995—),男,博士研究生。主要研究方向:飞机防/除冰技术。

朱程香(1984—),女,博士,副教授。主要研究方向:飞机防/除冰技术。

朱春玲(1968—),女,博士,教授。主要研究方向:飞行器环境控制、飞机结冰与防除冰技术。

刘森云(1986—),男,博士,工程师。主要研究方向:水滴动力学、飞机结冰与防除冰技术。

(编辑:马文静)