

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



СТАРОСТИН АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ВОДЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ
ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д. т. н., профессор
Вальцифер В.А.

Пермь 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Смачивание, гидрофильность, гидрофобность и супергидрофобность	12
1.1.1 Гидрофильные поверхности	15
1.1.2 Гидрофобные поверхности	16
1.1.3 Шероховатость и супергидрофобные свойства поверхности	18
1.2 Смачивание супергидрофобных поверхностей конденсационной влагой	23
1.3 Кристаллизация воды и формирование льда на текстурированных гидрофобных поверхностях	28
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	35
2.1. Характеристика исходных веществ.....	35
2.2. Методика получения супергидрофобных поверхностей	36
2.2.1 Описание методики получения сферолитов оксида алюминия	36
2.2.2 Описание методики гидрофобизации сферолитов оксида алюминия....	41
2.2.3. Описание методики получения супергидрофобного композиционного покрытия	43
2.1.1. Описание методики получения супергидрофобных алюминиевых поверхностей.....	44
2.3 Методы исследования.....	46
2.3.1 Изучение дисперсных компонентов Al_2O_3	46
2.3.2 Изучение элементного состава поверхности	46
2.3.3 Изучение структуры поверхности	46
2.3.4 Определение параметров смачивания.....	46
2.3.5 Определение стабильности супергидрофобного состояния.....	47
2.3.6 Конденсация водяных паров на текстурированных гидрофобных поверхностях.....	49
2.3.7 Задержка кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях.....	49
2.3.8 Определение эффективного поверхностного натяжения водяных капель, покрытых гидрофобными частицами.....	51
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53

3.1 Оценка влияния гидрофобизатора на гидрофобные свойства поверхности	54
3.2 Формирование конденсационной влаги на текстурированных гидрофобных поверхностях	65
3.3 Изучение кинетики роста конденсированных капель на супергидрофобной поверхности.....	69
3.4 Кристаллизация воды на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях.....	74
3.4.1 Тепловые расчеты процесса кристаллизации	79
3.5 Влияние температурного градиента на кристаллизацию водяных капель	85
3.5.1 Расчеты температурного поля в полимерном клине	89
3.5.2 Влияние температурного градиента при кристаллизации водяных капель на супергидрофобной поверхности.....	94
3.6 Влияние поверхностных гидрофобных частиц на форму закристаллизованных капель	101
3.6.1 Закрепление тройной линии и ее роль в формообразовании закристаллизованных капель	105
3.7 Оценка антиобледенительной способности супергидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	115
БЛАГОДАРНОСТИ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Предотвращение образования и накопления льда на твердых поверхностях является актуальной научной и технической задачей при проектировании и создании материалов и конструкций для аэрокосмической отрасли. Образование ледяных покровов на деталях газотурбинных двигателей и аэродинамических элементах летательных аппаратов создает серьезную угрозу при эксплуатации авиационной техники.

Замерзание водяных капель на твердой поверхности представляет собой сложный, многостадийный процесс, включающий различные теплофизические и межфазные явления, такие как теплообмен, фазовые переходы, выделение растворенных газов.

Исследование поведения текстурированных гидрофобных или «супергидрофобных» поверхностей, в условиях воздействия низких температур является одной из актуальных задач физической химии. Процессы фазового перехода воды на текстурированных гидрофобных поверхностях при низких температурах на сегодня недостаточно глубоко изучены и имеют свои особенности. Современные исследования показывают, что поверхностные свойства материала способны значительно влиять не только на процессы смачивания водой, но и на поведение поверхности в условиях формирования конденсированных капель воды из парогазовой фазы. На основании теоретических данных и изучения процесса зарождения кластеров новой фазы можно спрогнозировать, как поведет себя поверхность в определенных климатических условиях. В свою очередь, данные исследования позволят приблизиться к решению проблемы поверхностного обледенения в авиации. Изучение влияния поверхностных и теплофизических свойств материала позволит оценить эффективность работы текстурированных гидрофобных поверхностей в определенных температурных интервалах. Данное

исследование может послужить основой для получения новых антиобледенительных поверхностей.

Теоретические и экспериментальные исследования, представленные в данной работе, поддержаны программой РФФИ по теме: «Физико-химические факторы, влияющие на антиобледенительные свойства специальных покрытий для авиационных конструкций» (проект № 19-29-13026 «Теоретические и экспериментальные исследования устойчивости специальных покрытий к формированию конденсированной влаги как оценка фактора их антиобледенительной способности» 2019-2022 гг.).

Степень разработанности темы исследования

Смачивание гладких твердых поверхностей различными жидкостями впервые было описано Томасом Юнгом. Теория смачивания, связывающая углы смачивания с изотермами расклинивающего давления, построена А.Н. Фрумкиным и Б.Д. Дерягиным. Гетерогенное взаимодействие жидкости с гидрофобными шероховатыми поверхностями было описано Касси и Бакстером. Эффект супергидрофобности был открыт благодаря группе ученых под руководством профессора Вильгельма Бартлотта. Существенный вклад в изучение супергидрофобных и противобледенительных поверхностей в России за последние 10 лет внесли Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко с коллегами. Также исследованием супергидрофобных поверхностей успешно занимается группа под руководством О.И. Виноградовой. Наибольший вклад среди зарубежных ученых в исследование супергидрофобных и антиобледенительных свойств внесли К. Rykaczewski, К.К. Varanasi, Е. Vormashenko, J.В. Voreyko, J. Aizenberg.

Цель и задачи исследования

Целью работы является установление физико-химических закономерностей кристаллизации воды на границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях для оценки их антиобледенительной способности.

Для достижения поставленной цели в работе поставлены следующие задачи:

- получить текстурированные гидрофобные поверхности и изучить их характеристики смачивания;
- установить закономерности формирования процессов смачивания на текстурированных гидрофобных поверхностях при конденсации водяных паров;
- оценить влияние локальных энергетических барьеров смачивания на установление режимов конденсации;
- исследовать поведение текстурированных гидрофобных поверхностей при отрицательных температурах,
- установить временные задержки кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях, оценить влияние межфазных процессов на скорость движения фронта кристаллизации;
- провести тепловые расчеты процесса фазового перехода воды в капле и кинетики движения фронта кристаллизации при различном температурном градиенте;
- определить эффективность применения супергидрофобных поверхностей в качестве противобледенительных в условиях циклического воздействия температуры.

Научная новизна работы

Установлено влияние локальных энергетических барьеров смачивания, разделяющих состояние смачивания Касси-Бакстера и состояние Венцеля. Показано, что повышение энергетического барьера смачивания за счет изменения химической природы поверхности приводит к формированию капельного режима смачивания в процессе конденсации водяных паров.

Экспериментально установлена ступенчатая кинетика роста микроразмерных капель при конденсации водяных паров на супергидрофобной поверхности.

Впервые исследовано влияние температурного градиента на асимметричное замерзание водяных капель.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования состоит в изучении физико-химических аспектов и закономерностей кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях, что дает возможность развить направление антиобледенительных материалов и покрытий. Определено влияние энергетических барьеров смачивания и нуклеации на процессы взаимодействия твердых поверхностей с водой.

Практическая значимость исследования состоит в том, что в процессе выполнения работы были получены металлические и композиционные текстурированные гидрофобные поверхности, проявляющие антиобледенительные свойства. Установленные временные интервалы задержки кристаллизации подтверждают, что текстурированные гидрофобные поверхности потенциально могут применяться для защиты различных конструкций и их элементов от обледенения. Временные задержки кристаллизации водяных капель на полученных текстурированных поверхностях, а также свойства самоочистки, проявляемые при циклическом воздействии температур, позволяют предотвращать образование и накопление льда.

Методология и методы исследования

Анализ физических свойств дисперсных компонентов Al_2O_3 проводили с помощью спектromетрии комбинационного рассеивания (КР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Топография и морфология дисперсных компонентов, а также полученных текстурированных поверхностей, изучалась с помощью

растрового электронного микроскопа с автоэмиссионным катодом FE-SEM, FEI, Quanta 650 FEG.

Химический состав поверхности образцов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (EDS, EDAX Octane Elite).

Характеристики смачивания супергидрофобных поверхностей определялись с помощью лабораторного анализатора формы капли высокого разрешения Kruss DSA-100, оснащенного программным обеспечением (KRUSS ADVANCE).

Изучение кинетики роста конденсированных капель на супергидрофобных поверхностях, а также процесса десублимации проводилось с помощью растрового электронного микроскопа в ESEM режиме низкого вакуума с использованием водяного пара. Кинетика роста микроразмерных капель изучалась путем измерения радиуса растущих капель до момента начала их коалесценции. Процесс роста водяных кристаллов на текстурированных гидрофобных поверхностях изучался при давлении в камере ESEM - 6,5 Торр и при температуре поверхности образца от $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Антиобледенительная способность супергидрофобных поверхностей изучалась на анализаторе Kruss DSA-100 с помощью специальной климатической ячейки, оснащенной охлаждающим элементом Пельтье и жидкостным теплообменником. Хладагент, циркулирующий через теплообменник, охлаждался с помощью низкотемпературного термокриостата (DAIHAN Scientific MaXircu CR8) с возможностью изменения температуры хладагента в пределах от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследование процесса замерзания водяных капель проводилось при непосредственном контроле температуры поверхности образца с помощью термопары К-типа и двойным лазерным ИК-датчиком. Изменение формы капли, движение фронта кристаллизации и определение скорости его

движения регистрировалось с помощью видеосъемки высокого разрешения 1920 x 1200 пикселей.

Положения, выносимые на защиту

Локальные энергетические барьеры смачивания оказывают существенное влияние на формирование режима конденсации на текстурированных гидрофобных поверхностях.

Межфазная граница раздела жидкости и твердого тела, а также режимы смачивания влияют на скорость кристаллизации водяных капель.

Температурный градиент поверхности твердого тела способствует изменению направления движения фронта кристаллизации в капле при ее охлаждении как на гладких, так и на текстурированных гидрофобных поверхностях.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены их воспроизводимостью, применением современных физико-химических методов исследования, использованием стандартных методик определения параметров смачивания. Полученные результаты не противоречат современным концепциям физической химии.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях и семинарах:

Всероссийская рабочая химическая конференция «Бутлеровское наследие - 2011» (Казань, 2011 г.); VI Всероссийская конференция молодых ученых аспирантов и студентов «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.); Международная конференция «Материаловедение и моделирование ММТ – 2014» (Израиль, 2014 г.); V Международная конференция «Техническая химия: от теории к практике» (Пермь, 2016); 12-й Всероссийский семинар «Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем» (Москва, 2022 г.).

Публикации

Материалы диссертационной работы представлены в 10 публикациях из списка ВАК (из них 7 Q₁ и 3 Q₂), 4 тезисах докладов, материалах Всероссийских и Международных конференций.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы по синтезу супергидрофобных поверхностей, исследованию их гидрофобных и антиобледенительных свойств, обсуждению, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Представленные в работе образцы супергидрофобных поверхностей были разработаны и исследованы автором совместно с профессором Э. Бормашенко (Ариэльский университет, Ариэль, Израиль), экспериментальные работы проводились автором совместно с профессором Э. Бормашенко, и к.т.н Д.М. Кисельковым (ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия), тепловые расчеты температурного поля проводились совместно с профессором Э. Бормашенко, профессором Л.А. Домбровским (Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия) и профессором О. Гендельманом (Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждения, заключение, список сокращения и условных обозначений, список цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 130 страницах машинописного текста, включают 65 рисунков, 5 таблиц. Список литературы содержит 144 наименования.

В первой главе приведен обзор литературы и рассмотрены современные представления о поверхностном натяжении, смачивании, конденсации и кристаллизации на текстурированных супергидрофобных поверхностях.

Во второй главе представлены характеристики исходных веществ, методика получения супергидрофобной поверхности, а также методы изучения гидрофобных свойств и процесса кристаллизации водяных капель при отрицательной температуре.

Третья глава диссертации посвящена исследованию гидрофобных характеристик полученных поверхностей: угла смачивания, гистерезиса краевого угла, стабильности состояния гетерогенного режима смачивания Касси-Бакстера, кинетике роста конденсационной влаги на супергидрофобных поверхностях, а также изучению процесса кристаллизации водяных капель на текстурированных гидрофобных поверхностях. В главе представлены тепловые расчеты процесса кристаллизации водяных капель, определено влияние асимметричного температурного поля на направление движения фронта кристаллизации в капле. Проведена оценка поведения текстурированных гидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры.

В заключении диссертационной работы представлены краткие выводы, список сокращений и благодарности.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Смачивание, гидрофильность, гидрофобность и супергидрофобность

Смачивание гладких твердых поверхностей жидкостью было описано Томасом Юнгом в начале XIX века с помощью уравнения, которое характеризует условия равновесия капли жидкости при смачивании гладкой твердой поверхности:

$$\cos(\theta_{ю}) = \frac{(\gamma_{тг} - \gamma_{тж})}{\gamma_{жг}}, \quad (1.1)$$

где $\theta_{ю}$ - величина краевого угла (угла Юнга), $\gamma_{тг}$ – поверхностная энергия на границе раздела «твердое тело/газ», $\gamma_{тж}$ – поверхностная энергия на границе раздела «твердое тело/жидкость», $\gamma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость/газ».

Уравнение Юнга представляет собой геометрическое соотношение между энергией, полученной при образовании единицы площади поверхности на границе раздела «твердое тело/жидкость», и энергией, необходимой для образования границы раздела «жидкость/газ».

Из уравнения (1.1.) следует, что поверхностная энергия на границе раздела «твердое тело/газ» ($\gamma_{тг}$) способствует увеличению площади соприкосновения жидкости с твердой поверхностью и, следовательно, растеканию капли. В противоположность этому поверхностная энергия ($\gamma_{тж}$) препятствует растеканию капли и стремится сократить границу раздела «жидкость/твердое тело», а поверхностное натяжение на границе раздела жидкости с газом ($\gamma_{жг}$) стремится максимально уменьшить поверхность жидкости, образуя сферическую форму.

Таким образом, для оценки смачивания гладкой твердой поверхности жидкостью используют значение угла смачивания ($\theta_{ю}$), который можно непосредственно измерить на гладкой твердой поверхности. Краевой угол определяется значением угла между поверхностью твердого тела и касательной, проведенной к межфазной границе раздела жидкость-газ, через

точку контакта трех фаз – твердой, жидкой и газообразной. Иными словами, краевой угол равен углу между направлениями векторов поверхностных натяжений $\gamma_{жг}$, $\gamma_{тж}$ (Рисунок 1.1).

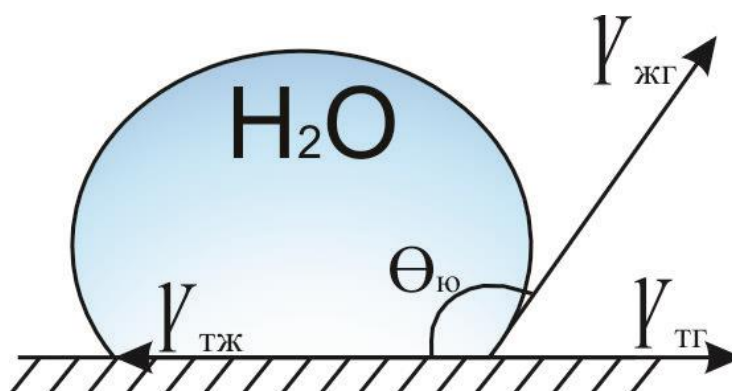


Рисунок 1.1 – Определение угла смачивания на плоской гидрофобной поверхности

Межмолекулярное взаимодействие на межфазной границе раздела трех фаз называют смачиванием. Смачивание – это способность жидкости сохранять контакт с твердой поверхностью за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Адгезия и смачивание – это две стороны одного и того же явления, возникающего при контакте жидкости с твердой поверхностью. Адгезия обуславливает взаимодействие между твердым телом и находящейся в контакте с ним жидкостью, а смачивание – это явление, которое имеет место в результате этого взаимодействия.

Смачивание, как правило, происходит на границе трех фаз, из которых одна является твердым телом, а две другие – либо несмешивающиеся жидкости, либо жидкость и газ. Адгезия определяется взаимодействием на границе раздела фаз. Это взаимодействие зависит от величин, которые обуславливают свойства поверхностей. Прежде всего, речь идет об удельной свободной поверхностной энергии и поверхностном натяжении [1].

Поверхность жидкости может самопроизвольно сокращаться. Это обстоятельство указывает на наличие удельной свободной поверхностной энергии. Удельная свободная поверхностная энергия определяется работой,

которую необходимо затратить на образование единицы новой поверхности жидкости.

При определении адгезии жидкости и смачивания вместо термина «удельная свободная поверхностная энергия» употребляют термин «поверхностное натяжение».

Поверхностное натяжение образуется за счет различного энергетического состояния молекул в объеме и на поверхности жидкости, которые не совпадают из-за разницы в окружении молекул. Каждая молекула в объеме жидкости окружена другими, тогда как молекулы, расположенные на границе раздела «жидкость/газ», взаимодействуют с другими молекулами лишь частично (Рисунок 1.2).

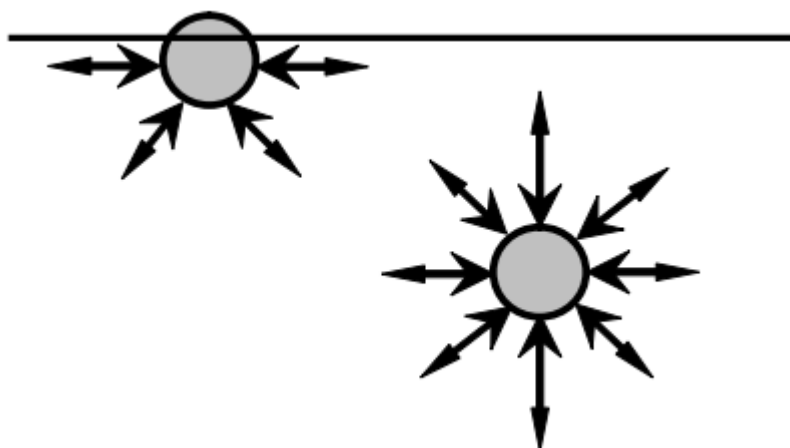


Рисунок 1.2 – Взаимодействие молекулы жидкости в объеме и на межфазной границе раздела

Результирующая сила, действующая на молекулу в объеме и на границе раздела, равна нулю (как «объемные», так и «поверхностные» молекулы находятся в механическом равновесии) [2]. Жидкость стремится сократить количество молекул на границе раздела для уменьшения поверхностной энергии. Это термодинамически нежелательное расположение молекул и приводит к появлению поверхностного натяжения γ . Поверхностное натяжение стремится сократить поверхность жидкости до минимальных

размеров, образуя сферическую форму. В случае отсутствия адсорбции на границе раздела фаз, поверхностное натяжение будет равно:

$$\gamma = \left(\frac{dW_c}{dS} \right)_{V,T}, \quad (1.2)$$

где W_c – свободная энергия системы, или работа обратимого изотермического процесса образования новой поверхности жидкости; S – поверхность системы; V – объем; T – температура.

Существует определенная зависимость между значением краевого угла смачивания и работой адгезии, а именно, работа адгезии уменьшается с увеличением значения краевого угла. Подобная закономерность обнаружена в случае смачивания различных поверхностей водой.

Для границы раздела «жидкость/твердое тело» работа адгезии ($W_{жт}$) может быть рассчитана по значению краевого угла Юнга ($\theta_{ю}$) с помощью уравнения Юнга-Дюпре:

$$W_{жт} = \gamma(1 + \cos\theta_{ю}), \quad (1.3)$$

Экспериментально было установлено, что при увеличении значения краевого угла смачивания на полимерных материалах с 0° до 108° работа адгезии уменьшается от 20 до 1,5 кгс/см² [3].

Основным выводом из этого является то, что работа адгезии зависит от краевого угла и с его увеличением работа адгезии уменьшается. При смачивании твердых поверхностей водой адгезия обусловлена как водородными связями, так и дисперсионным взаимодействием, при этом большой вклад вносят электростатические силы, энергия адгезии существенно зависит от площади межфазной границы, которую также определяет структурные особенности поверхности.

1.1.1 Гидрофильные поверхности

Из названия «гидрофильный» следует, что такие поверхности активно взаимодействуют с жидкостью, в частности с водой или водными растворами.

В случае гидрофильной поверхности, капля жидкости соприкасается с твердой поверхностью на значительно большей площади, либо полностью растекается по поверхности, смачивая ее (Рисунок 1.3).

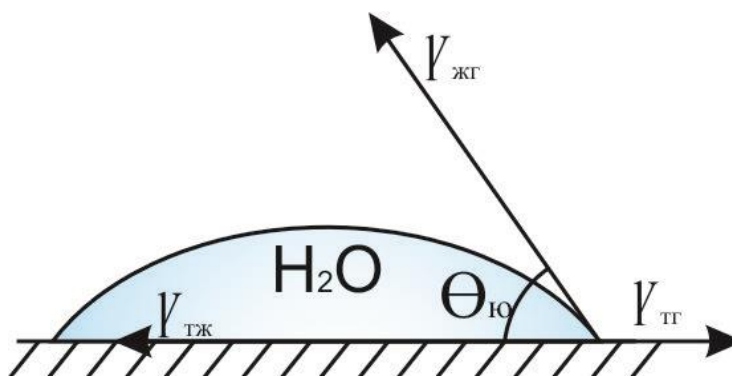


Рисунок 1.3 – Капля жидкости на гидрофильной поверхности

Как видно из рисунка 1.3., в случае гидрофильной поверхности, капле жидкости термодинамически более выгодно покрыть часть твердой поверхности, чем сократить площадь собственной поверхности на границе раздела с газовой фазой. Объясняется это высоким адгезионным взаимодействием между жидкой и твердой поверхностью, которое происходит в приповерхностном слое за счет образования водородных связей. Иными словами, адгезионное взаимодействие жидкости с твердой поверхностью является следствием природы самой поверхности. Гидрофильные поверхности присутствуют повсеместно и весьма полезны во многих областях, однако, рассматривать применение таких поверхностей в качестве антиобледенительных нецелесообразно из-за их высокого адгезионного взаимодействия с водой.

1.1.2 Гидрофобные поверхности

К гидрофобным относят поверхности с краевым углом смачивания более 90° (Рисунок 1.1). Вода и водные растворы на таких поверхностях не растекаются, а собираются в отдельные капли за счет сокращения площади межфазного взаимодействия. Как ранее отмечалось, для достижения высоких значений краевого угла смачивания, в первую очередь, важна химическая

природа поверхности. Гидрофобные поверхности характеризуются наличием поверхностных неполярных молекулярных групп, таких как углеводородные или фторуглеродные: $(-\text{CH}_2)$; $(-\text{CH}_3)$; $(-\text{CF}_2)$; $(-\text{CF}_3)$. В случае наличия на поверхности углеводородных молекулярных групп атомы водорода, ковалентно связанные с атомами углерода, не несут частичного положительного заряда и поэтому не способны образовывать водородные связи с жидкостью.

В качестве примера, работа адгезии для капли воды на поверхности полиэтилена примерно на 60% больше, чем на поверхности, имеющей метильные группы.

Причина различия в смачивании поверхностей, имеющих группы молекул $(-\text{CH}_3)$; $(-\text{CH}_2)$; $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$, заключается в том, что чем меньше атомов водорода у атома углерода, тем ближе расстояние между молекулами воды и атомами углерода, это приводит к росту дисперсионного взаимодействия [1].

Наименьшее адгезионное взаимодействие с водой среди гладких поверхностей демонстрируют фторзамещенные полимерные материалы, которые содержат фторуглеродные молекулярные группы $(-\text{CF}_2)$, $(-\text{CF}_3)$. Связь «фтор-углерод» является наиболее прочной среди связей, встречающихся в молекулах органических соединений: энергия ее разрыва превышает 100 ккал/моль [4]. За счет большего атомного радиуса, фтор более плотно окружает углеродную цепь, что уменьшает дисперсионное взаимодействие. Кроме того, фтор является наиболее электроотрицательным элементом, а это означает, что среди органических соединений фторуглероды содержат углерод в состоянии максимальной степени окисления.

Например, гладкая поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) при взаимодействии с водой демонстрирует значение краевого угла порядка 120° , что по сути является пределом для гладких поверхностей. Дальнейшее увеличение значения краевого угла смачивания возможно лишь за счет

изменения микротекстуры твердой поверхности и включения третьей (воздушной) фазы на границе раздела [5].

1.1.3 Шероховатость и супергидрофобные свойства поверхности

Для шероховатых поверхностей Роберт Венцель в 1936 году предложил дополненное уравнение Юнга (1.1) [6], которое уже учитывало наличие поверхностной текстуры:

$$\cos(\Theta_{\text{ш}}) = R_{\Delta} \cdot \cos(\Theta_{\text{ю}}), \quad (1.4)$$

где R_{Δ} – коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличилась фактическая площадь контакта жидкости на шероховатой поверхности по сравнению с гладкой.

Так как коэффициент R_{Δ} всегда имеет положительное значение ($R_{\Delta} > 1$), то для гидрофильной поверхности неравенство будет иметь вид:

$$\cos(\Theta_{\text{ш}}) > \cos(\Theta_{\text{ю}}), \text{ а } \Theta_{\text{ш}} < \Theta_{\text{ю}}, \quad (1.5)$$

Для гидрофобной поверхности $\cos(\Theta_{\text{ю}})$ имеет отрицательное значение, следовательно, неравенство будет иметь вид:

$$\cos(\Theta_{\text{ш}}) < \cos(\Theta_{\text{ю}}), \text{ а } (\Theta_{\text{ш}}) > (\Theta_{\text{ю}}), \quad (1.6)$$

Из неравенства (1.5) следует, что наличие шероховатости или пористости материала приводит к увеличению его гидрофильности вследствие увеличения удельной площади на межфазной границе раздела с жидкостью. Рост площади фактического контакта с жидкостью приводит к пропорциональному увеличению удельной свободной поверхностной энергии шероховатой поверхности по сравнению с гладкой. Однако, если поверхность изначально гидрофобная, то, согласно неравенству (1.6), наличие рельефа напротив приведет к повышению гидрофобности. Термодинамическое обоснование уравнения Венцеля представлено в работах [7,8,9].

Эффект супергидрофобности, или же полной несмачиваемости поверхности водой, был открыт благодаря группе ученых под руководством профессора Вильгельма Бартлотта, который впервые изучил поверхности листьев некоторых растений под электронным микроскопом и обнаружил необычную рельефную текстуру [10] (Рисунок 1.4).

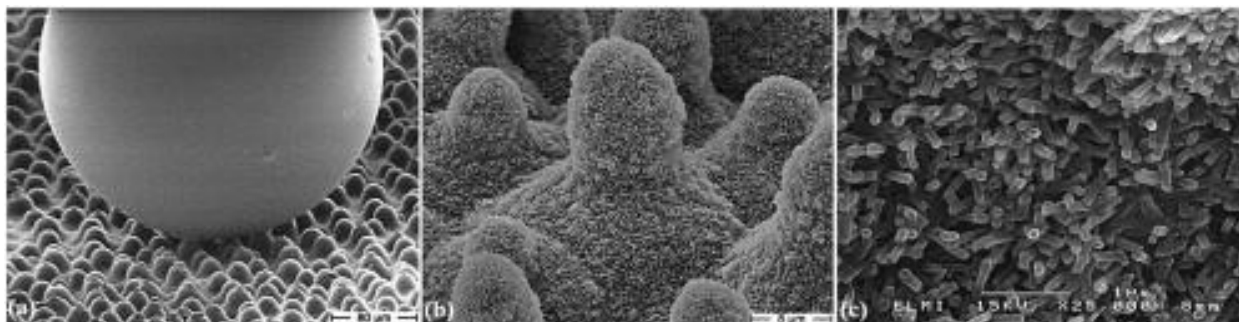


Рисунок 1.4 – РЭМ фотография поверхности листа лотоса

Было установлено, что «секрет» супергидрофобности заключается в комбинации химической природы и многоуровневой микро- и наномасштабной топографии поверхности [11].

В результате взаимодействия воды с такой поверхностью значительно сокращается площадь контакта и, следовательно, адгезионное взаимодействие. Капля воды на такой поверхности приобретает сферическую форму, а между жидкостью и твердой поверхностью образуется третья фаза – воздух, и смачивание поверхности жидкостью переходит из гомогенного режима в гетерогенный (Рисунок 1.5).

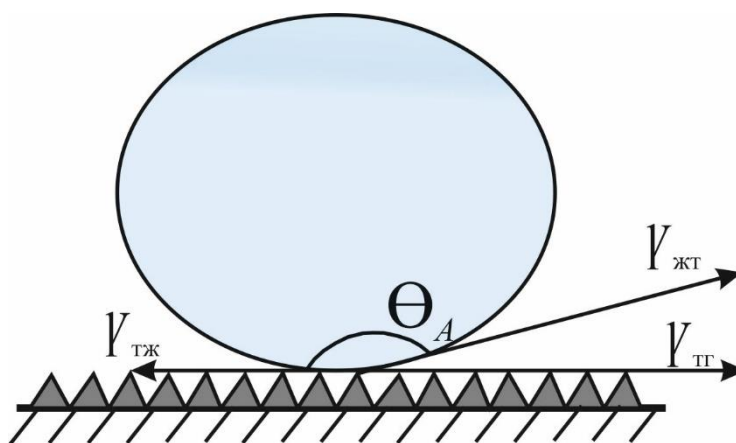


Рисунок 1.5 – Капля жидкости на супергидрофобной поверхности

Теорию смачивания гидрофобных шероховатых поверхностей впервые выдвинули Касси и Бакстер в 1944 году [12,13]. В зарубежной литературе встречается такое понятие как «apparent contact angle» (APCA) или видимый краевой угол (θ_A), который можно непосредственно измерить на рельефной горизонтальной поверхности [14].

Теоретический предел значения краевого угла (θ_A) для супергидрофобных поверхностей, при малом объеме капли составляет 180° . Однако, высокое значение краевого угла недостаточно для полной оценки адгезионного взаимодействия жидкости с поверхностью. Помимо высокого значения краевого угла, важен показатель его гистерезиса. Для супергидрофобных поверхностей, чем меньше гистерезис краевого угла, тем меньше адгезионное взаимодействие жидкости с твердой поверхностью. Значение гистерезиса краевого угла для супергидрофобных поверхностей по литературным данным изменяется от 10° до 3° [7, 15].

В работе [16] показано, как изменяется величина краевого угла и гистерезиса на наклонных поверхностях. При наклоне поверхности, помимо определения гистерезиса, измеряют и угол наклона, при котором капля начинает скатываться (угол скатывания), и чем он меньше, тем меньше адгезионное взаимодействие и выше гидрофобные свойства. При измерении угла скатывания необходимо также учитывать и объем капли. С увеличением объема капли значение угла скатывания будет уменьшаться из-за увеличения массы капли, как правило, данное значение определяют для капель объемом от 5 до 10 мкл.

Таким образом, можно сделать вывод, что состояние смачивания Касси-Бакстера обеспечивает наименьшее адгезионное взаимодействие с жидкостью и демонстрирует высокие значения краевого угла (более 150°).

Уравнение смачивания Касси-Бакстера, для текстурированных гидрофобных поверхностей выглядит следующим образом:

$$\cos\theta_A = R_{\Delta}f\cos\theta_{Ю} + f - 1 \quad (1.7)$$

где, f - доля площади твердой поверхности, смачиваемой жидкостью.

Однако, на основании литературных данных, известно, что поверхности в процессе взаимодействия могут переходить из состояния смачивания Касси-Бакстера в состояние смачивания Венцеля. При таком переходе воздушная фаза на границе смачивания вытесняется из межрельефного пространства и, как следствие, происходит резкое увеличение адгезионного взаимодействия с последующим уменьшением значения краевого угла, что было показано в работах [5, 17, 18].

Таким образом, высокие значения краевого угла смачивания являются необходимым, но еще не достаточным условием для оценки гидрофобных свойств поверхности. Супергидрофобная поверхность также должна характеризоваться высокой стабильностью состояния Касси-Бакстера. Иными словами, поверхность должна обладать высоким физическим барьером, предотвращающим Касси-Венцель переход, соответствующий переходу режима смачивания от низкой адгезии к «прилипанию» [19-20].

Наличие энергетического барьера смачивания при Касси-Венцель переходе [17] объясняется тем, что при термодинамически невыгодных условиях режим смачивания Венцеля является метастабильным [6, 21].

Понимание физико-химических процессов при переходе смачивания имеет решающее значение для проектирования супергидрофобных самоочищающихся поверхностей [22-25].

Как ранее сообщалось, макроскопическим параметром, характеризующим смачивание гладких твердых поверхностей, является краевой угол (угол Юнга), который определяется уравнением (1.1).

Линия, на которой соприкасаются твердая, жидкая и газообразная фазы, называется тройной (или трехфазной) линией контакта (Рисунок 1.6).

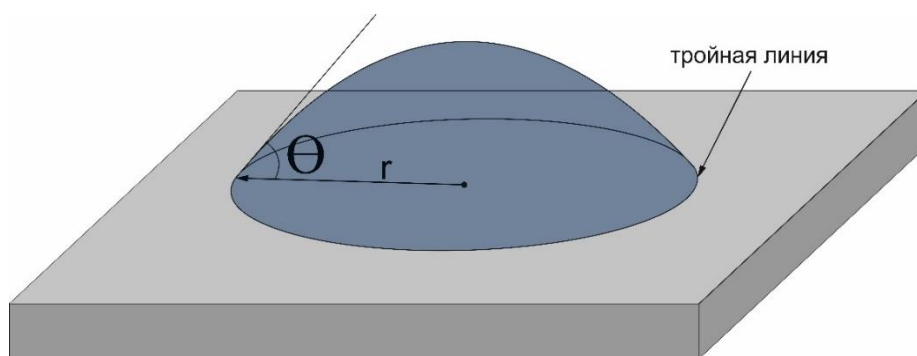


Рисунок 1.6 –Тройная линия контакта при смачивании твердой поверхности

Поведение тройной линии играет решающую роль в явлениях смачивания. Уравнение (1.1) следует из условия трансверсальности соответствующей вариационной задачи смачивания. Значение краевого угла Юнга не зависит от объема капли [26].

Переход смачивания из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля (Касси-Венцель переход) на текстурированных гидрофобных поверхностях может происходить по многим причинам, включая гравитацию [27], давление [28], испарение капли [29 - 32], воздействие вибрации [33–38].

Касси-Венцель переход на текстурированных гидрофобных поверхностях представляет собой быстрый процесс, происходящий за миллисекунды [36], поэтому его сложно наблюдать [31], [32]. Значение краевого угла (но не энергия адгезии) полностью определяется режимом смачивания вблизи тройной линии [21].

1.2 Смачивание супергидрофобных поверхностей конденсационной влагой

Конденсация представляет собой процесс образования жидкой фазы из газовой (паровой), и она является инверсной для испарения. Существуют гомогенные и гетерогенные сценарии образования зародыша.

Гетерогенное зарождение происходит в присутствии посторонних частиц или поверхностей, тогда как гомогенное зарождение происходит при образовании и выращивании небольших кластеров молекул. Если размер кластера достигает критического значения, то, за счет флуктуации, термодинамически происходит его дальнейший рост и кластеры становятся видимыми каплями жидкой фазы. Гидрофобные свойства поверхности могут влиять не только на смачивание, но и на процессы формирования конденсационной влаги из воздуха.

Формирование конденсационной влаги происходит через механизм зарождения (нуклеации) или образования ядра новой фазы [22, 39-42]. Нуклеация преодолевает барьеры свободной энергии, которые препятствуют формированию новой фазы вещества. Если конденсация происходит в воздухе без наличия каких-либо примесей, то энергетические барьеры обусловлены термодинамически нежелательным расположением молекул на поверхности сформированных капель (Рисунок 1.2). Как ранее сообщалось, это термодинамически нежелательное расположение молекул и приводит к появлению поверхностного натяжения γ жидкости.

В классической теории нуклеации, свободная энергия образования кластера с радиусом r , содержащего N атомов или молекул, представляет собой сумму двух слагаемых:

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 4\pi^2\gamma \quad (1.8)$$

Где $\Delta\mu$ скачок химического потенциала при фазовом переходе (образование жидкости из пара) [43, 44]. В уравнении (1.8) $(-N\Delta\mu)$ – это

энергия переноса N молекул из одной фазы в другую, а $(4\pi r^2 \gamma)$ - является поверхностной энергией кластера. Поскольку эти члены противоположны по знаку, и по-разному изменяются с размером кластера, функция $\Delta G(r)$ проходит через экстремум.

Для гомогенной конденсации справедливо уравнение:

$$-N\Delta\mu = NkT \ln\left(\frac{P}{P_v}\right) \quad (1.9)$$

Где P и P_v - давление и давление насыщенного пара. Число молекул в кластере выражается через концентрацию молекул n (плотностью $n = \frac{N}{V}$, где V - объем кластера):

$$N = n \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.10)$$

Принимая производную от свободной энергии по радиусу или числу и устанавливая ее равной нулю, получаем критические значения N или r [45]:

$$N_c = \frac{32\pi\gamma^3}{3n(\Delta\mu)^3} \quad (1.11)$$

$$r_c = \frac{2\gamma}{n\Delta\mu} \quad (1.12)$$

При объединении уравнений 1.8 и 1.12 можно получить величину энергетического барьера для гомогенного зарождения, которая равна одной трети поверхностной энергии, необходимой для образования ядра жидкой фазы:

$$\Delta G_{\max}^{\text{hom}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3n^2(\Delta\mu)^2} = \frac{\gamma 4\pi r_c^2}{3}, \quad (1.13)$$

При гетерогенном зарождении максимальный барьер свободной энергии понижается за счет энергетически более благоприятного образования кластеров на твердой поверхности [40, 46].

Кроме того, микротекстура поверхности также способствует формированию еще более благоприятных условий к нуклеации. Исходя из этого можно прогнозировать более интенсивный процесс формирования конденсационной влаги на пористых и текстурированных поверхностях.

Однако, если рассматривать конденсацию капель на твердой поверхности, как показано на рисунке 1.7, то процесс зарождения будет зависеть также от величины краевого угла ($\theta_{ю}$), который по уравнению (1.1) выражается через значения поверхностных натяжений на межфазных границах раздела.

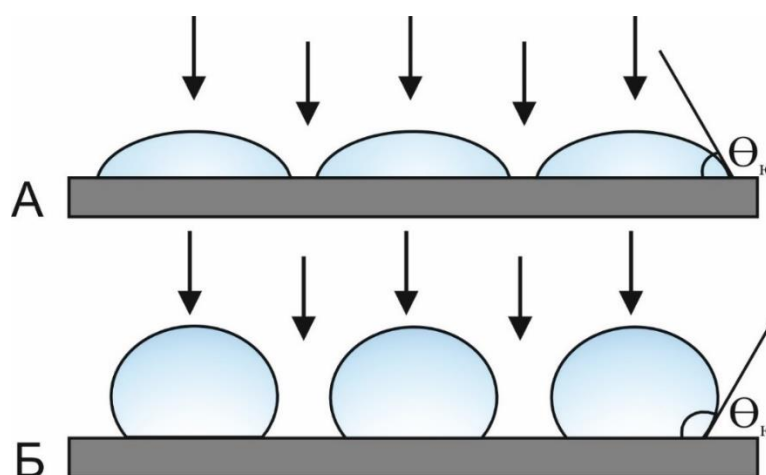


Рисунок 1.7 - Процесс гетерогенной нуклеации на гидрофильной (А) и гидрофобной (Б) поверхностях

Значение величины энергетического барьера для гетерогенной системы (ΔG_{max}^{het}) будет выглядеть, с учетом понижающей величины для твердой поверхности равной $(2 + \cos\theta_{ю})(1 - \cos\theta_{ю})^2/4$ [47], следующим образом:

$$\Delta G_{max}^{het} = \Delta G_{max}^{hom} \frac{(2 + \cos\theta_{ю})(1 - \cos\theta_{ю})^2}{4}, \quad (1.14)$$

В результате, процесс нуклеации будет существенно зависеть и от гидрофобности поверхности. При $\theta_{ю}=0^\circ$ (когда жидкость полностью смачивает твердое тело), спонтанное гетерогенное зарождение будет происходить без перенасыщения при равновесной температуре.

Когда $\theta_Y = 90^\circ$, то $\Delta G_{\max}^{het}(\theta_Y) = \frac{1}{2} \Delta G_{\max}^{hom}$, а если предположить, что $\theta_Y = 180^\circ$,

тогда: $\Delta G_{\max}^{het}(\theta_Y) = \Delta G_{\max}^{hom}$.

Поэтому при гетерогенной нуклеации процесс формирования конденсационной влаги будет происходить при меньших перепадах температур, чем требуется для гомогенного зарождения. Следует также учитывать, что гетерогенная нуклеация существенно зависит от температурных условий [47]. Энергетический барьер нуклеации также зависит от шероховатости поверхности [48], приводящей к установлению режимов смачивания Касси-Бакстера и Венцеля. Изучение процессов формирования конденсационной влаги очень важно при разработке антиобледенительных поверхностей, так как процессы нуклеации в основном происходят при понижении температуры поверхности.

Вода может конденсироваться на поверхности как в виде пленки, так и в виде отдельных капель, формируя при этом капельный или пленочный режимы конденсации. Понятие капельной конденсации было введено более четырех десятилетий назад. Влияние краевого угла на капельную конденсацию имеет решающее значение. В работе [49] показано, что капля меньшего размера при капельной конденсации может передавать больше тепла поверхности, а с увеличением значения краевого угла тепловой поток дополнительно увеличивается. Высокие значения краевого угла смачивания приводят к уменьшению размера конденсированных капель, обеспечивая при этом увеличение их удельного количества. Была рассчитана скорость теплопередачи при капельной конденсации и установлено, что шероховатые гидрофобные поверхности могут быть эффективны для теплопередачи за счет возможности создавать большее количество центров нуклеации [50].

Переходы смачивания при формировании конденсационной влаги на шероховатых поверхностях были обнаружены авторами в работе [51]. Показано, что шероховатость поверхности имеет решающее значение для достижения супергидрофобности. Установлено, что поверхностная энергия,

высвобождаемая при слиянии двух капель примерно в 10 раз больше, чем энергетический барьер Касси-Венцель перехода. Коалесценция капель может способствовать самопроизвольному их отрыву от поверхности за счет поверхностной энергии, выделяющейся при слиянии капель [52].

Процессы конденсации воды на текстурированных поверхностях являются достаточно сложными. В работе [53] было предположено, что существенное влияние как на процессы роста капель, так и на их плотность и морфологию, оказывают локальные энергетические барьеры. Установлено, что локальные энергетические барьеры можно определить количественно.

В работе [54] был исследован механизм образования микрокапель размером менее 10 мкм. В процессе роста конденсированных капель удалось измерить значение краевых углов, которые находились в пределах 130-150°. Было установлено, что при высоком значении краевого угла снижается время формирования капель. Результаты показывают, что механизм образования микрокапель имеет решающее значение при моделировании процессов теплопередачи при капельной конденсации на супергидрофобных поверхностях.

В работе [55] показано, что поверхностная шероховатость способствует образованию капиллярных мостиков между отдельными элементами. Даются количественные рекомендации для проектирования поверхностей, которые проявляют супергидрофобные свойства при конденсации. Исследованы режимы смачивания Касси-Бакстера и Венцеля при конденсации на различных поверхностных текстурах.

1.3 Кристаллизация воды и формирование льда на текстурированных гидрофобных поверхностях

Обледенение – это широко распространенное явление в странах с холодным климатом, где происходит взаимодействие твердых поверхностей с водой или влажным воздухом. Процессы обледенения оказывают существенное влияние на безопасность промышленности, включая транспортные системы, передачу электроэнергии, инфраструктуру и авиацию [56-59].

Проблема создания антиобледенительных поверхностей привлекла особое внимание исследователей в последнее десятилетие [60-65]. Понятие «антиобледенение» или «ледофобность» не имеет однозначного определения [60]. С точки зрения интерпретации противообледенительных свойств существует по крайней мере три различных подхода [61].

Во-первых, антиобледенительную способность определяют как относительно низкую энергию адгезии (с помощью уравнения Юнга-Дюпре (1.3)) между кристаллами льда и поверхностью [66-68]. Это явление было представлено в работе [66], где показана корреляция между адгезией льда и работой адгезии, необходимой для удаления капли жидкой фазы с гладкой гидрофобной поверхности. Авторы работы исследовали различные гладкие гидрофобные поверхности и пришли к выводу, что дополнительное снижение адгезионной прочности льда с твердой поверхностью требует разработки поверхностей, обладающих микротекстурой.

Альтернативный подход определяет антиобледенение как способность предотвращать образование льда на поверхности [67]. Следовательно, необходимо создавать покрытия, на которых наблюдается наиболее низкая температура зарождения льда. Такие поверхности смогут успешно эксплуатироваться при температуре на несколько градусов выше той, при которой наблюдается задержка кристаллизации [68]. Оптимальная топография такой поверхности должна иметь многоуровневую текстуру. Это необходимо

для учета термодинамики гетерогенной нуклеации и одновременного уменьшения площади контакта на границе раздела «жидкость-твердое тело», а также для предотвращения перехода смачивания из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля [17]. Очевидно, что изучение текстурных особенностей поверхностей, предотвращающих образование льда, требует глубокого понимания процессов нуклеации воды на микро- и наношероховатых границах раздела [42,69]. Следует подчеркнуть, что некоторые супергидрофобные поверхности с высоким значением краевого угла смачивания могут иметь высокую адгезию со льдом [70].

Третий подход говорит о том, что антиобледенительные поверхности должны предотвращать или замедлять кристаллизацию воды на поверхности.

Несмотря на большие усилия, вложенные в изучение и разработку противообледенительных поверхностей, как в России, так и за рубежом, они остаются актуальными по настоящее время [67,71].

Существуют различные условия и процессы образования льда на твердых поверхностях. Образование плотных и твердых ледяных покровов происходит при взаимодействии твердой поверхности с крупными каплями диаметром от 70 мкм до нескольких миллиметров. Плотные образования льда можно наблюдать, например, при «ледяном дожде», когда температура поверхности отрицательная, а капли воды еще находятся в жидкой фазе.

Пористые ледяные покровы образуются при замерзании на поверхности переохлажденных капель с диаметром 5-70 мкм, которые находятся в атмосфере в виде облаков или тумана.

Формирование конденсационной влаги на твердых поверхностях при отрицательной температуре может происходить, минуя жидкую фазу, за счет десублимации [72], а также за счет конденсации с последующим замораживанием и образованием измороси, состоящей из редких дендритных кристаллов.

Методы борьбы с обледенением условно можно разделить на активные и пассивные. Активные методы включают удаление льда с подведением

дополнительной внешней энергии [73-75], в то время как пассивные подходы предполагают использование поверхностных свойств материала [59, 76-81].

Однако, в авиации негативным последствием активной борьбы с образованием льда, а именно подогрева кромки крыла, является формирование барьерного льда. Барьерный лед формируется на границе нагретого и холодного участков, в таких условиях могут формироваться крупные ледяные образования с большой плотностью.

Пассивные методы борьбы с обледенением подразумевают борьбу с формированием льда, без использования дополнительной энергии за счет поверхностных свойств материала. Методы пассивной борьбы более сложные с точки зрения физико-химических процессов, происходящих в приповерхностном слое, однако они являются более перспективными с точки зрения практического применения. Также стоит рассматривать комбинированные методы защиты от обледенения.

Поскольку проблема обледенения актуальна с момента появления авиационной отрасли, то уже десятилетиями разрабатываются новые способы пассивной защиты от образования льда, при этом защитные покрытия условно можно разделить на три категории: жидкие покрытия, твердые покрытия и комбинированные покрытия.

К первой категории относится традиционный подход в борьбе с обледенением воздушных судов гражданской авиации и заключается в нанесении на поверхность воздушных судов специальных жидкостей с низкой температурой замерзания, создающих граничный слой между защищаемой поверхностью и нарастающим льдом. При этом, наносимые жидкости либо уменьшают адгезию льда, либо понижают температуру замерзания воды на обрабатываемой поверхности. В качестве химических веществ используются различные спирты и гликоли. Нанесение незамерзающих жидкостей на поверхность является достаточно эффективным методом, но недолговечным.

Ко второй категории относятся покрытия, обеспечивающие снижение адгезионного взаимодействия твердой поверхности с жидкостью за счет

изменения химической природы поверхности и уменьшения площади их контакта. К данной категории относятся гидрофобные и супергидрофобные покрытия. Как уже ранее сообщалось, супергидрофобные свойства поверхности способны значительно снижать адгезионное взаимодействие жидкости с твердой поверхностью.

Супергидрофобные покрытия, которые проявляют противообледенительные свойства, получают различными методами, например, с помощью дисперсных компонентов на основе устойчивых оксидов, таких как оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид кремния (SiO_2), диоксид титана (TiO_2), путем добавления их в различные полимерные матрицы [76, 82].

Антиобледенительные свойства поверхности также демонстрируют микротекстурированные композиционные покрытия на основе фторированных полимеров [80, 83-84]. Известны также методы получения супергидрофобных поверхностей с помощью золь-гель синтеза. Особый интерес, особенно для авиации, представляют металлические поверхности, обладающие супергидрофобными свойствами [77].

Супергидрофобные поверхности имеют и свои недостатки, связанные с возможным изменением состояния смачивания и увеличением адгезионного взаимодействия при воздействии конденсационной влаги. Как было описано ранее, в процессе фазового перехода воды на супергидрофобных поверхностях при замерзании или конденсации может происходить переход из состояния Кэсси-Бакстера в состояние Венцеля [85].

В результате, можно сделать вывод, что наиболее сложное развитие сценария образования льда на твердых поверхностях происходит именно при конденсации водяного пара в условиях высокой влажности и низкой температуры окружающего воздуха [79].

При воздействии конденсационной влаги можно прогнозировать увеличение адгезионной прочности образовавшегося льда к поверхностям, имеющим микротекстуру по сравнению с гладкими, за счет увеличения площади их взаимодействия [86, 87].

Процессы конденсации на супергидрофобных поверхностях были изучены в работах [88, 89]. Проведенные исследования показывают, что взаимодействие супергидрофобных поверхностей с жидкой фазой существенно отличается от взаимодействия с парогазовой фазой.

Установлено, что при взаимодействии с жидкой фазой поверхность может проявлять устойчивые супергидрофобные свойства с величиной краевого угла более 150° и обладать низким гистерезисом краевого угла, тогда как при воздействии парогазовой фазы сценарии взаимодействия могут быть совершенно различны. В одном случае влага будет конденсироваться на поверхности, вытесняя воздушную прослойку и полностью смачивая ее. В другом случае конденсационная влага будет образовываться в виде микроскопических капель, рост которых будет продолжаться до момента достижения их критической массы, а после чего произойдет самопроизвольный отрыв от поверхности [89]. Исследование показывает, что устойчивость поверхности к смачиванию конденсационной влагой может являться одним из основных физико-химических факторов проявления антиобледенительной способности.

К третьей категории относятся текстурированные или пористые поверхности, содержащие жидкую фазу в виде незамерзающей жидкости, заключенную в порах или межрельефном пространстве. Такие гибридные поверхности иначе называют «slippery liquid-infused porous surfaces» или «SLIPS-структуры» [90; 91].

Современные исследования показали, что взаимодействие конденсационной влаги с твердой поверхностью происходит за счет большой поверхностной энергии на границе раздела, где происходит гетерогенное зарождение льда с низким энергетическим барьером Гиббса [92].

Таким образом, чтобы исключить высокоэнергетическую границу, можно перейти от твердого состояния поверхности к жидкому, обеспечивая тем самым границу раздела с более низкой энергией для гетерогенного зарождения льда и повышенным энергетическим барьером Гиббса.

Такой комбинированный подход к созданию поверхностей способствует значительному снижению адгезии льда и является одним из перспективных направлений в разработке материалов с противообледенительными свойствами. «SLIPS-структуры» также привлекли особое внимание исследователей: было предложено стабилизировать незамерзающие жидкости на поверхности за счет капиллярных сил. В результате можно частично исключить твердую фазу из взаимодействия с жидкостью.

Пористые структуры, пропитанные жидкостью, впервые были обнаружены на поверхности суставных хрящей, такое сочетание обеспечивает крайне эффективное скольжение твердых тел в граничном слое [93]. Созданию искусственных поверхностей, имитирующих природные, уже были посвящены исследования [94].

Активное же изучение «SLIPS-структур» началось с 2011 года [95,96]. Капли воды на поверхностях, содержащих инфузионную жидкость демонстрируют высокую подвижность и чрезвычайно низкий гистерезис краевого угла ($<1^\circ$) [97].

Так как вода и инфузионная жидкость не смешиваются, то поверхностный слой способен выталкивать капли влаги из объема инфузионной жидкости, что приводит к минимизации адгезионного взаимодействия между поверхностью и образованным льдом [72;98]. При этом замедляется и скорость образования льда [98; 99].

Взаимодействие между твердой поверхностью, пропитанной инфузионной жидкостью и конденсационной влагой, вступающей в контакт с ней, проявляет множество новых интересных свойств. В то время как капля на твердой поверхности образует одну трехфазную контактную линию между жидкостью, воздухом и твердым телом, граница раздела между каплей жидкости и поверхностью, содержащую инфузионную жидкость, является более сложной. Однако, последние экспериментальные данные свидетельствуют о том, что пропитанные инфузионной жидкостью поверхности, недолговечны [100].

Процессы кристаллизации водяных капель на текстурированных гидрофобных поверхностях также были изучены [61]. Во многих исследовательских работах, на заключительном этапе кристаллизации водяных капель наблюдалось образование конусной структуры - «ледяного конуса» [101-103]. Формирование сингулярности замерзающей вершины – необычное явление. Поверхностное натяжение воды обычно препятствует образованию острых структур [104]. Острые сингулярности возникают редко из-за высокой концентрации энергии. Форма «ледяного конуса» демонстрирует удивительную нечувствительность к условиям замораживания [105-107].

Было показано, что замороженные капли, содержащие наносuspензии, образуют форму плоского плато (вместо «ледяного конуса»), и такое плато увеличивается с увеличением концентрации частиц [108]. Было также показано, что форма замерзающей капли воды может быть чувствительна к примесям [109]. Кроме того, показано, что образование «ледяного конуса» присуще не только каплям воды, но и так называемым «liquid marbles» - жидким каплям, покрытым дисперсными частицами [110].

Можно предположить, что вертикальная ориентация геометрической оси «ледяного конуса» определяется направлением силы тяжести. Роль силы тяжести в формировании результирующей формы замерзающей капли была описана в работе [111].

Однако, авторами было сделано предположение, что пространственная ориентация «ледяного конуса» определяется направлением температурного градиента, создаваемого внутри охлаждаемой капли [112].

Исследования механизма замерзания капель и эволюции их формы могут способствовать более полному пониманию процессов обледенения летательных аппаратов, самолетов, ветряных турбин и др.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе представлено описание материалов, реактивов и методов исследования, использованных в диссертационной работе.

2.1. Характеристика исходных веществ

Используемые материалы и химические соединения:

- 3-Аминопропилтриэтоксисилан, ($C_9H_{23}NO_3Si$) 98 %, $T_{пл.} = -70$ °C, $\rho = 0.942$ г·см⁻³. Молекулярная масса 221.36, CAS №. 919-30-2
- Спирт этиловый, C_2H_5OH 96.0-97.2% %, CAS № 64-17-5, фирмы «Alfa Aesar», $T_{пл.} = -114$ °C, $\rho = 0.789$ г·см⁻³.
- Эпоксидный олигомер ($C_{21}H_{24}O_4$) 99,9 %, CAS № 1675-54-3, Молекулярная масса=340 фирмы «Sigma-Aldrich».
- Тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты ($C_8H_{20}O_4Si$), $T_{пл.} = -77$ °C, $\rho = 0,9$ г·см⁻³, CAS № 78-10-4.
- 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтордецилтрихлорсилан ($C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$), 98%, $T_{пл.} = -77$ °C, $\rho = 0,9$ г·см⁻³, молекулярная масса 581.5, CAS №78560-44-8.
- Перфторнонановая кислота, 97% $CF_3(CF_2)_7CO_2H$, CAS №78560-44-8.
- Нонановая кислота, 97 % $CH_3(CH_2)_7CO_2H$.
- Сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) 99%, молекулярная масса 348.19, CAS №10043-01-3.
- Нитрат алюминия (AlN_3O_9) 99%, молекулярная масса 212.9, $\rho = 1.25$ г·см⁻³, CAS № 13473-90-0.
- Диметилсульфоксид (C_2H_6OS) 99%, молекулярная масса 78.1, $\rho = 1.1$ г·см⁻³, CAS № 67-68-5.
- Изопропанол 98%, (C_3H_8O), чистота 99%, молекулярная масса 60.09, CAS № 67-63-0, $\rho = 0,785$ г·см⁻³.
- Карбамид, ($CO(NH_2)_2$), молекулярная масса 60.055, CAS №57-13-6.
- н-Гексан (C_6H_{14}) 99%, молекулярная масса 86,17, $\rho = 0.659$ г·см⁻³, CAS № 110-54-3.

2.2. Методика получения супергидрофобных поверхностей

Для изучения процессов конденсации и кристаллизации использовались супергидрофобные поверхности на основе алюминия, а также образцы композиционного покрытия на основе сферолитов оксида алюминия.

2.2.1 Описание методики получения сферолитов оксида алюминия

Оксид алюминия получали гидротермальным синтезом (ГТС) по следующей схеме: реакционный раствор → предшественник оксида алюминия (продукт ГТС) → оксид алюминия, в соответствии с разработанной авторами методикой, представленной в работе [113].

Гидротермальным синтезом проводили из водно-спиртового раствора с изопропанолом (ИПС) и солей алюминия, взятых в соотношении $Al_2(SO_4)_3/Al(NO_3)_3 = 80:20$ (мл.%/мол.%). Мольные соотношения компонентов синтеза составили $Al^{3+}/CO(NH_2)_2/H_2O/ИПС = 1:2:100:5$.

Реакционный раствор готовили, растворяя при перемешивании рассчитанное количество солей алюминия в смеси дистиллированной воды и изопропанола, с последующим добавлением рассчитанного количества карбамида. Полученный реакционный раствор помещали в стальной автоклав, оснащенный герметичной тефлоновой ячейкой объемом 110 мл. Автоклав выдерживали в лабораторном сушильном шкафу при температуре 130 °С в течение 65 ч. Продукт ГТС отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод, затем сушили на воздухе при температуре 105 °С в течение 5 ч и прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при температуре 950 °С в течении 5 ч после достижения заданной температуры, скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Фотографии синтезированных частиц оксида алюминия и диоксида кремния представлены на рисунке 2.1.

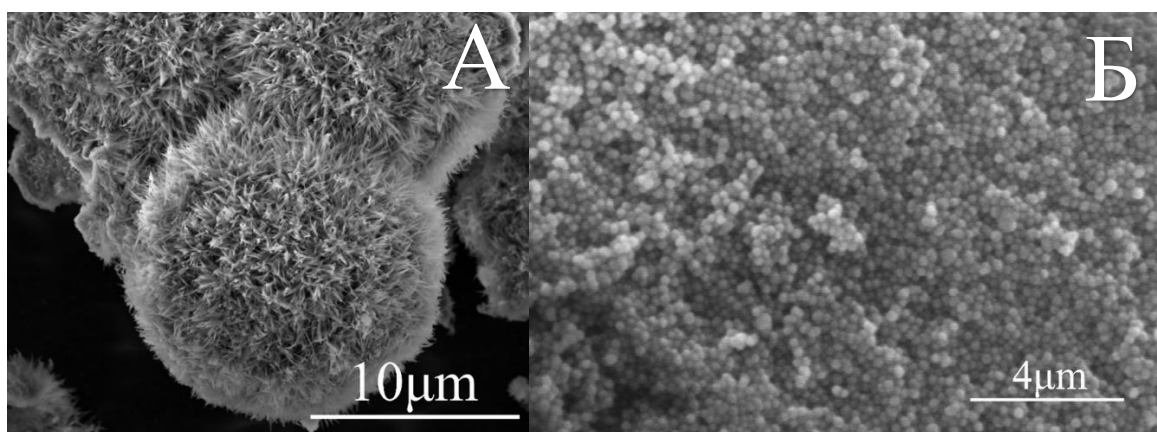


Рисунок 2.1 – РЕМ изображение сферолита алюминия (А) и частиц диоксида кремния (Б)

Для получения игольчатых сферических частиц (сферолитов) Al_2O_3 оптимального строения было изучено влияние параметров гидротермального синтеза на структуру оксида алюминия.

Установлено, что определяющее влияние на морфологию частиц и направление формирования метастабильных модификаций оксида алюминия оказывает формирование в процессе гидротермального синтеза в условиях осаждения карбамидом кристаллических фаз: гидросульфата алюминия аммония $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и гидрокарбоната алюминия аммония $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, что зависит от координационной способности аниона соли по отношению к катиону алюминия и температурно-временных параметров синтеза.

В зависимости от температуры гидротермального синтеза, из раствора сульфата алюминия получали оксид алюминия в виде сферолитов, образованных частицами игловидной формы ($T_{\text{ГТС}}=130\text{ }^\circ\text{C}$), слоистых трубчатых структур ($T_{\text{ГТС}}=90 - 120\text{ }^\circ\text{C}$) или частиц сфероидальной формы ($T_{\text{ГТС}}=90 - 110\text{ }^\circ\text{C}$). При прокаливании при $T \leq 1250\text{ }^\circ\text{C}$ изменения морфологии продуктов ГТС не наблюдалось.

Из данных просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) следует, что формирование иерархических структур оксида алюминия является процессом самосборки, в котором первичные наночастицы, нановолокна и

нанолисты самоорганизуются в упорядоченные трехмерные микроструктуры с различной морфологией (Рисунок 2.2).

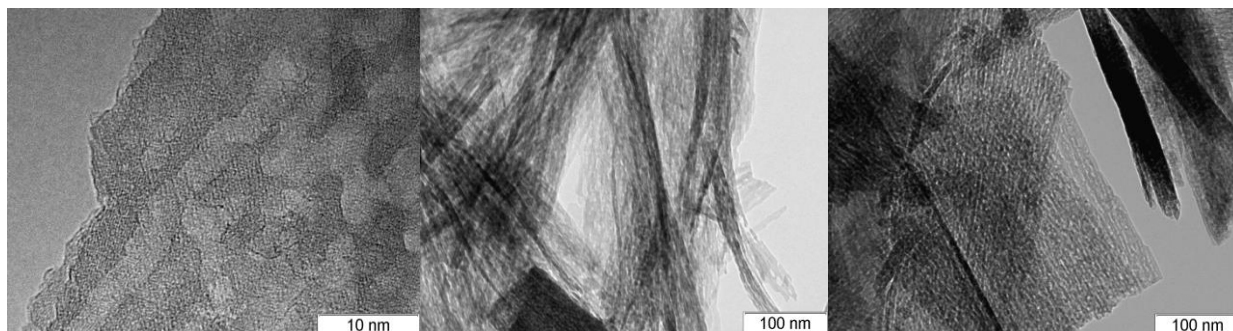


Рисунок 2.2 - ПЭМ фотографии частиц оксида алюминия, полученных в условиях ГТС из раствора сульфата алюминия, $1\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} // 7 \text{ ИПС} // 110 \text{ H}_2\text{O} // 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Анализ КР-спектров продуктов ГТС, показал, что агрегаты сфероидальной формы образованы аморфной фазой и $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, о чем свидетельствует присутствие в спектре полос с максимумами 1025 см^{-1} (ν_1), 382 и 459 см^{-1} (ν_2), 1112 см^{-1} (ν_3), 627 см^{-1} (ν_4), характерных для колебаний в сульфат-анионе C_{3v}^5 симметрии. В спектре КР предшественников частиц игловидной формы наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями в карбонатных группах CO_3^{2-} , при 725 и 762 см^{-1} (ν_4) и 1101 см^{-1} (ν_1), колебаниями решетки (либрациями) при 199 и 290 см^{-1} и деформационными колебаниями гидроксильных групп при 562 см^{-1} . Спектр КР сферолитов содержит только полосы, характерные для кристаллической решетки бемита $\gamma\text{-AlOOH}$: при 359 , 450 , 497 и 675 см^{-1} . Кроме того, в КР спектрах всех продуктов ГТС присутствует полоса при 980 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям в свободных сульфат-анионах (ν_1), что может быть обусловлено адсорбцией анионов SO_4^{2-} продуктами ГТС.

Исследовано влияние соотношения сульфата и нитрата алюминия в условиях ГТС в системе $m/100 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} // n/100 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} // 7 \text{ i-PrOH} // 110 \text{ H}_2\text{O} // 2 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2$ (AmNnS , $m+n = 100$ мол.%) на структуру оксида алюминия, полученного в условиях формирования $\gamma\text{-AlOOH}$ ($T_{\text{ГТС}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность ГТС 65 ч).

Как видно из рисунка 2.3, в спектрах КР образцов AmNnS, присутствуют полосы при 359, 450, 497 и 675 см^{-1} , характерные для бемита, и слабые полосы при 980 см^{-1} и 1101 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям ν_1 в свободных сульфат- и карбонат-анионах.

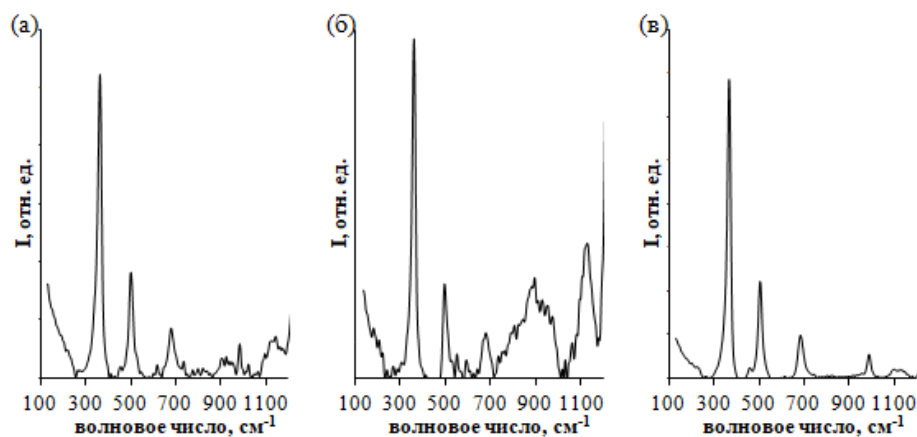


Рисунок 2.3 – Спектры КР продуктов ГТС А10N90S (а), А20N80S (б) и А30N70S (в)

На кривых термогравиметрического анализа (ТГА) образцов (Рисунок 2.4) наблюдается резкое уменьшение их массы до температуры 480 $^{\circ}\text{C}$, сопровождающееся эндоэффектом на кривой ДСК, что соответствует превращению бемита в оксид алюминия. Потерю массы на кривой ТГ при температуре свыше 800 $^{\circ}\text{C}$, сопровождающуюся эндоэффектом на кривой ДСК, можно объяснить разложением оксисульфата алюминия с образованием оксида алюминия.

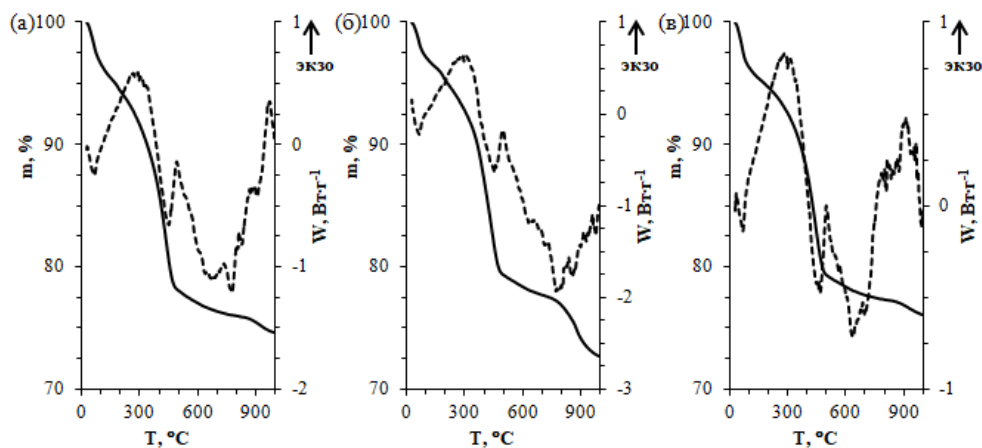


Рисунок 2.4 – Кривые ТГ и ДСК продуктов ГТС А10N90S (а), А20N80S (б) и А30N70S (в)

Как видно из данных РФА (Рисунок 2.5), после прокаливания при $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ фазовый состав образцов AmNnS отвечает $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером ОКР 9,4, 8,8 и 13,9 нм для образцов A10N90S, A20N80S и A30N70S соответственно.

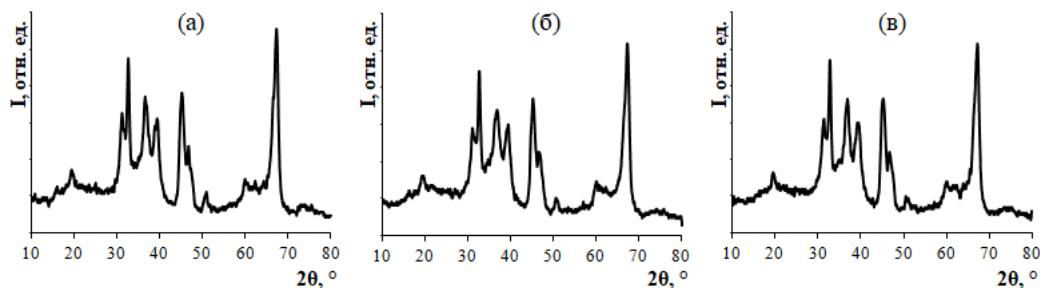


Рисунок 2.5 – Дифрактограммы оксида алюминия A10N90S (а), A20N80S (б) и A30N70S (в)

На РЭМ фотографии (Рисунок 2.6) образца A10N90S наблюдаются сферолиты диаметром 2-3 мкм, образованные тонкоигльчатыми кристаллами. Образец A20N80S представляет собой полые микросферы размером до 10 мкм, образованные тонкоигльчатыми кристаллами. На РЭМ микрофотографии образца A30N70S присутствуют полые микросферы размером до 10 мкм, образованные тонкоигльчатыми кристаллами, и сrostки игловидных частиц.

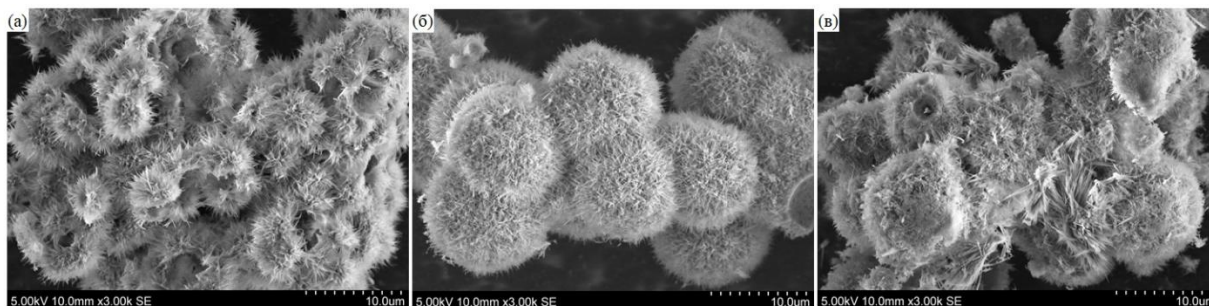


Рисунок 2.6 – РЭМ-фотографии образцов оксида алюминия A10N90S (а), A20N80S (б) и A30N70S (в)

Текстурные свойства образцов AmNnS представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Текстуальные свойства образцов AnNmS-130-65-T_{прокал}

Наименование образца	T _{прокал} , °C	S _{SA} , м ² /г	V _{tot} , см ³ /г	D _{AD} , нм
A10N90S	650	186	0,440	3,9; 5,2
A10N90S	950	77	0,403	3,4; 13,6
A20N80S	650	191	0,564	3,9; 5,7
A20N80S	950	77	0,407	3,5; 17,4
A30N70S	650	181	0,619	3,7; 6,7
A30N70S	950	82	0,543	3,4; 25,2

Таким образом, соотношение $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ оказывает влияние на морфологию агломератов тонкоигольчатых кристаллов бемита. С ростом содержания $Al(NO_3)_3$ в реакционной системе наблюдается увеличение общего объема мезопор V_{tot} и их среднего диаметра D_{AD} .

В результате, благодаря изучению параметров ГТС было определено оптимальное соотношение компонентов для получения сферолитов размером 10 ± 2 мкм (образец A20N80S), которые в дальнейшем были использованы для получения композиционного покрытия.

2.2.2 Описание методики гидрофобизации сферолитов оксида алюминия

Частицы оксида алюминия и диоксида кремния были модифицированы за счет прививки гидрофобных молекул 1H,1H,2H,2H-перфтордецилтрихлорсилана (ПФДХС) в среде органического растворителя, гидрофобизация частиц проводилась следующим образом: 0,4 г (ПФДХС) вводили в 50 мл гексана. В полученный раствор вводили 4,0 г частиц Al_2O_3 (содержание частиц в растворе $\approx 7,5\%$).

Гидрофобизация частиц SiO_2 проводилась следующим образом: 0,1 г (ПФДХС) вводили в 25 мл гексана. В полученный раствор вводили 5,0 г частиц SiO_2 при (содержание частиц в растворе $\approx 15\%$). Суспензию гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора Bandelin Sonopuls HD 3200 в течение двух минут. После этого частицы отфильтровали и сушили при $t =$

150 °С в течение 3 часов. Размер и структуру синтезированных частиц оценивали с помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM) FEI Qanta FEG 650.

Для оценки степени прививки молекул гидрофобизатора проводили изучение элементного состава поверхности частиц после их термообработки при температуре 250 °С.

Дисперсные компоненты и текстурированные поверхности были модифицированы за счет прививки гидрофобных молекул перфтордецилтрихлорсилана (ПФДХС) в среде органического растворителя. В результате модификации на поверхности были зафиксированы изменения в элементном составе, в первую очередь связанные с наличием атомов фтора.

На примере модифицированных частиц Al_2O_3 представлен EDS-спектр, на котором зарегистрировано наличие атомов фтора и увеличение количества атомов углерода на поверхности частиц после модификации, что свидетельствует о наличии $(-CF_2-CF_3)$ групп. На фотографиях растровой электронной микроскопии (РЭМ) при этом видно, что структурные свойства поверхности после модификации не изменились (Рисунок 2.7).

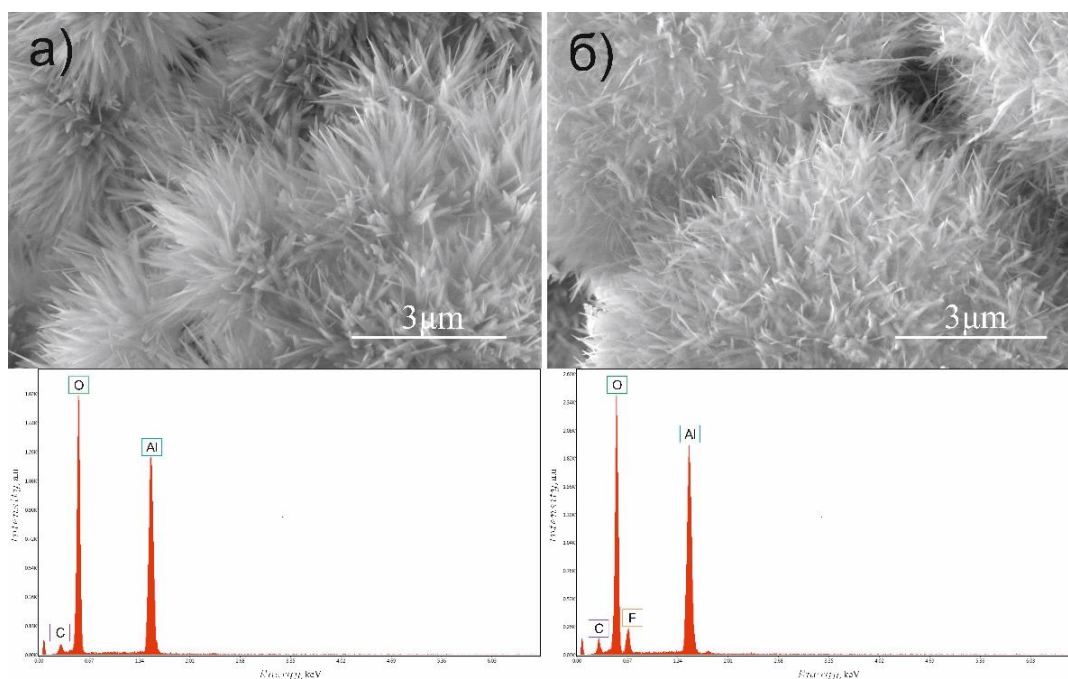


Рисунок 2.7 – РЭМ-фотографии поверхностной структуры и EDS-спектр частиц Al_2O_3 : а) до обработки, б) после обработки (ПФДХС)

2.2.3. Описание методики получения супергидрофобного композиционного покрытия

Супергидрофобное покрытие изготавливали по следующей схеме: 1 г 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) смешивали с 1,5 г тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 0,3 г эпоксидного олигомера. Перемешивание проводили магнитной мешалкой в течение 10 мин. В процессе перемешивания вводили 0,4 г сферолитов Al_2O_3 и гомогенизировали ультразвуком в течение 30 с. Общая энергия, необходимая для гомогенизации, составила 0,8 кДж. Полученную суспензию наносили на твердую подложку методом распыления или погружения. В качестве твердых подложек использовались пластины Al и Ti толщиной 1 мм, очищенные ультразвуком, этанолом и ацетоном. Твердые подложки, покрытые супергидрофобным покрытием, подвергались термообработке при температуре 150 °С в течение 1 часа. После термообработки покрытие погружали в 0,1 масс.% раствор (ПФДХС) в гексане. Покрытие сушили при 20 °С в течение 5 мин и проводили окончательную термообработку при температуре 150 °С в течение 1 часа. Фотографии текстуры композиционного покрытия на основе модифицированных частиц оксида алюминия и диоксида кремния представлены на рисунке 2.8.

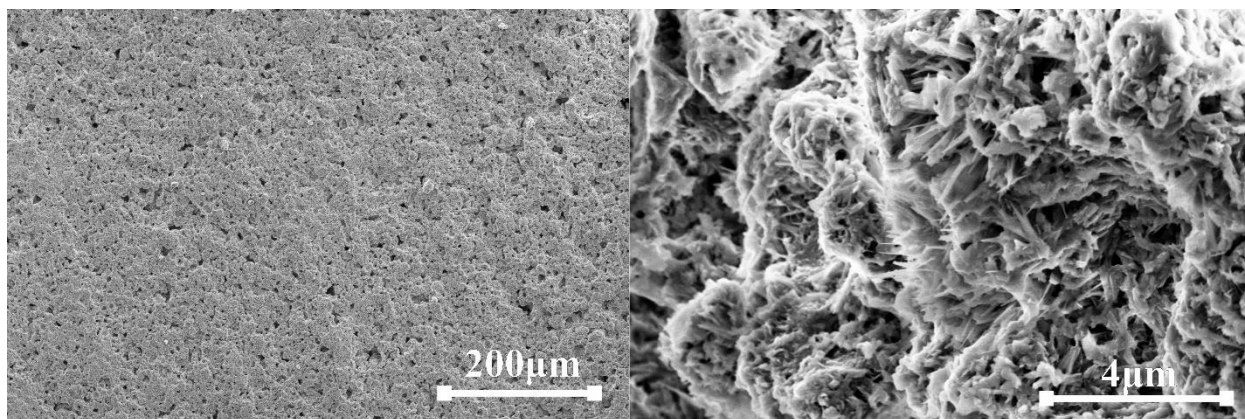


Рисунок 2.8 – Текстура поверхности композиционного покрытия

2.1.1. Описание методики получения супергидрофобных алюминиевых поверхностей

В настоящей работе были получены образцы текстурированной поверхности на основе алюминия за счет поверхностного травления в химических средах. В качестве химических сред использовались как кислая среда в виде раствора HCl , так и щелочная среда в виде раствора NaOH . Образцы алюминия предварительно были отполированы с помощью полировальной пасты на основе оксида хрома (III), фото поверхностной текстуры металлических образцов представлены на Рисунке 2.9.

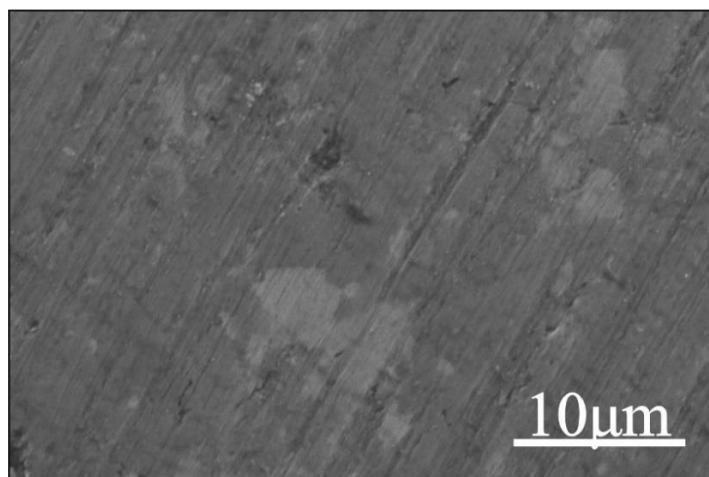


Рисунок 2.9 - Поверхностная текстура полированного образца алюминия

В процессе взаимодействия алюминия с раствором HCl происходит химическая реакция, в результате которой, изначально гладкая поверхность приобретает шероховатость, а в раствор переходят продукты реакции в виде соли металла. В результате формируется развитая поверхностная микротекстура металла (Рисунок 2.10).

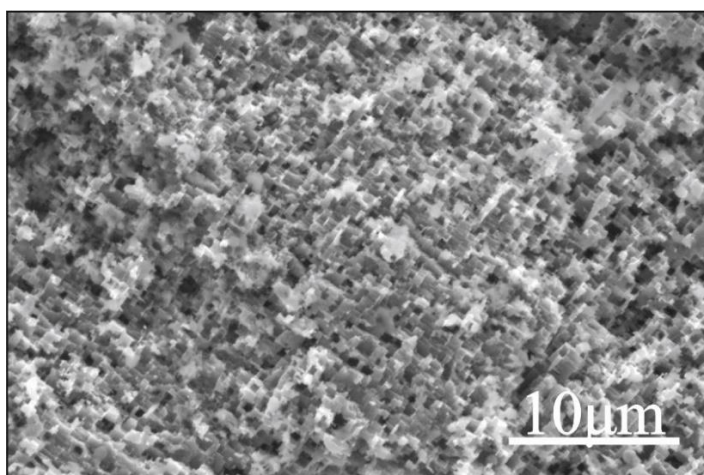


Рисунок 2.10 – Поверхностная текстура образца алюминия после травления

Травление металла также способствует увеличению количества полярных гидроксильных групп на поверхности, что приводит к повышению гидрофильности материала. Для придания поверхности гидрофобных свойств проводили гидрофобизацию поверхности путем замещения поверхностных гидроксильных групп молекулами гидрофобизирующих соединений: нонановая кислота (НК), перфторнонановая кислота (ПФК), перфтордецилтрихлорсилан (ПФДХС). В результате проведения реакции замещения, на поверхности физически и химически сорбировались молекулы гидрофобизирующего соединения, и поверхность приобретала супергидрофобные свойства, схема реакции химической адсорбции ПФДХС представлена на Рисунке 2.11.

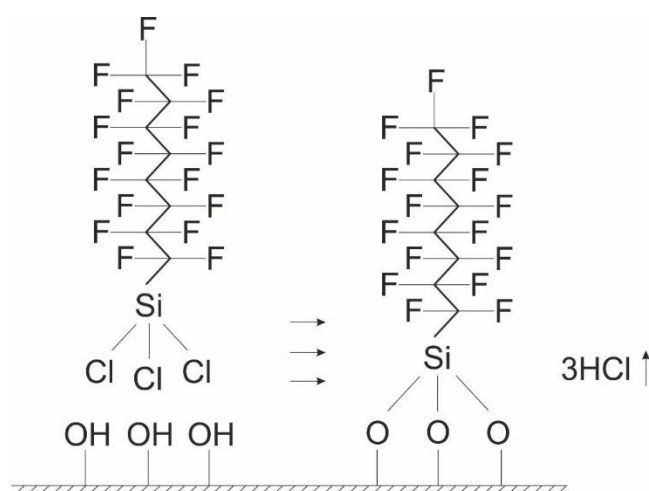


Рисунок 2.11 – Реакция замещения гидроксильных групп молекулами гидрофобизатора

2.3 Методы исследования

2.3.1 Изучение дисперсных компонентов Al_2O_3

Анализ физических свойств сферолитов Al_2O_3 проводили с помощью спектрометрии комбинационного рассеивания (КР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

2.3.2 Изучение элементного состава поверхности

Химический состав поверхности полученных образцов исследовали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (EDS, EDAX Octane Elite), полоса энергии воздействия от 0 до 5,5 keV.

2.3.3 Изучение структуры поверхности

Топографию и морфологию частиц Al_2O_3 , а также полученных супергидрофобных поверхностей, изучали с помощью растрового электронного микроскопа с автоэмиссионным катодом FE-SEM, FEI, Quanta 650 FEG (США).

2.3.4 Определение параметров смачивания

Краевой угол определяли методом измерения значения краевого угла на горизонтальной поверхности образца. Гистерезис краевого угла определяли методом наклона поверхности и измерения разности угла «натекания» и «оттекания», а также измеряли гистерезис при изменении объема капли за счет вытягивания жидкости методом игла-шприц.

Для определения значения гистерезиса краевого угла методом «игла-шприц», каплю объемом 5 мкл помещали на поверхность и увеличивали ее объем с помощью шприца. Тройная линия контакта с поверхностью была неподвижна до определенного объема капли. При закреплении тройной линии краевой угол увеличивался до некоторого порогового значения (θ_n), после которого тройная линия начинала движение. При уменьшении объема капли с

помощью шприца ее объем уменьшался до некоторого предельного значения, параллельно уменьшался и краевой угол до порогового значения (θ_o). Разницу между (θ_n) и (θ_o), ($\Delta\theta$) = (θ_n)-(θ_o), определяли как гистерезис краевого угла. Определение гистерезиса краевого угла и угла скольжения проводили при температуре окружающего воздуха 25 °С.

Угол скатывания определяли с помощью наклона поверхности относительно ее горизонтального положения до момента начала скатывания капли. Гидрофобные характеристики образцов определялись с помощью анализатора формы капли высокого разрешения Kruss DSA-100 (Германия), оснащенного программным обеспечением (KRUSS ADVANCE).

Для экспериментов использовалась бидистиллированная вода с удельным объемным сопротивлением $\rho = 18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ температурой 25 °С.

Данные методики определения смачивания ранее применялись в работе [114].

2.3.5 Определение стабильности супергидрофобного состояния

В данной работе стабильность состояния смачивания Касси-Бакстера, оценивалась с помощью метода, позволяющего установить пороговое (критическое) значение поверхностного натяжения жидкости (обозначается γ_k). В данном методе регистрируется начало перехода смачивания из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля, при котором воздушная прослойка вытесняется жидкостью и происходит резкий рост адгезионного взаимодействия, иначе это явление называют Касси-Венцель переход. Явление перехода смачивания из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля ранее было описано в работе [85].

Суть метода заключается в изменении поверхностного натяжения жидкости путем изменения соотношения компонентов в смеси воды и этанола. При каждом последующем измерении краевого угла, концентрация этилового спирта в растворе увеличивалась на 5%, начиная от чистой воды и заканчивая чистым этанолом. Значения поверхностного натяжения для различных

концентраций водно-спиртового раствора представлены в работе [115] (Рисунок 2.12).

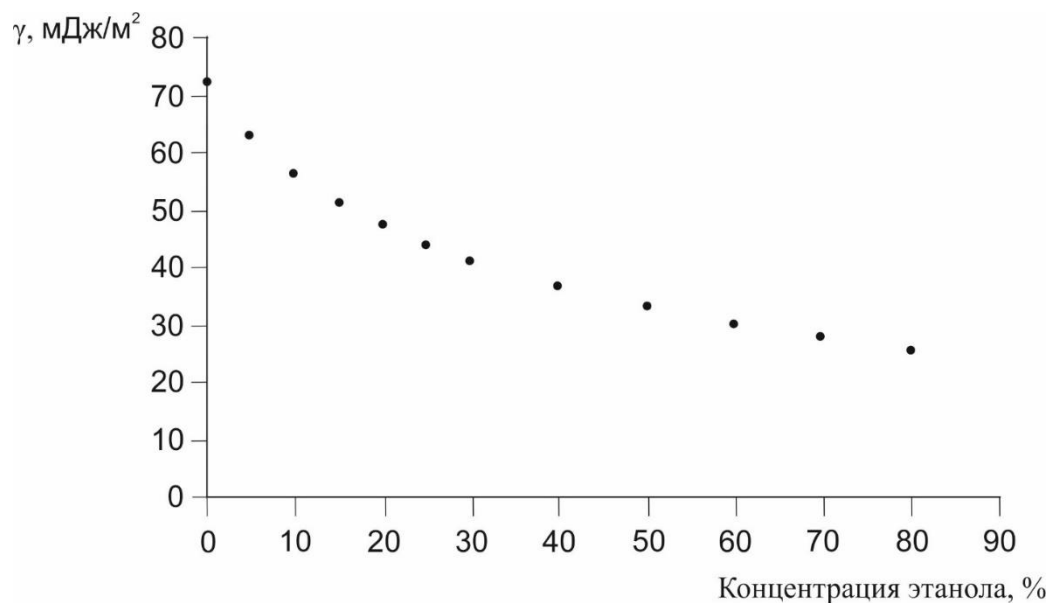


Рисунок 2.12 – Изменение поверхностного натяжения водно-спиртового раствора при различной концентрации спирта

По результатам проведенной серии экспериментов строили график изменения значения краевого угла от поверхностного натяжения жидкости.

На основании полученных данных проводили расчет барьера смачивания при Касси-Венцель переходе с помощью уравнения [17]:

$$W_{\text{пер}} = 2\pi r^2 \frac{h}{l} (\gamma_{\text{жт}} - \gamma_{\text{тг}}), \quad (2.1)$$

Где h и l — геометрические параметры рельефа (высота и расстояние между неровностями) в расчетах значение $\frac{h}{l}$ принято за 2, r - радиус площади контакта с поверхностью (5 мкм), а $(\gamma_{\text{жт}} - \gamma_{\text{тг}})$ выражается через формулу расчета краевого угла Юнга (1.1):

В результате, уравнение расчета барьера смачивания имеет вид:

$$W_{\text{пер}} = -2\pi r^2 \frac{h}{l} \gamma \cos(\theta_{\text{ю}}), \quad (2.2)$$

2.3.6 Конденсация водяных паров на текстурированных гидрофобных поверхностях

Изучение процесса конденсации воды на супергидрофобных поверхностях выполнялось с помощью ESEM микроскопа (FE-SEM, FEI, Quanta 650FEG) в режиме низкого вакуума с использованием водяного пара из встроенного резервуара с дистиллированной водой (удельное сопротивление воды 18 МОм·см). В начале эксперимента температура поверхности элемента Пельтье, на котором находился образец, стабилизировалась при 2 °С, в то время как давление пара в камере поддерживалось на уровне 5,3 Торр. Относительная влажность в камере была увеличена за счет повышения давления выше точки росы (до 6–7 Торр). В результате на поверхности образца происходил процесс образования новой фазы (конденсация паров).

Кинетика роста микроразмерных капель конденсационной влаги изучалась путем измерения радиуса растущих капель до момента начала их коалесценции. Определение размера капель осуществляли на покадровой съемке с частотой кадров 1 кад/сек. Далее строили зависимость изменения радиуса капли со временем $r(t)$ (где r - радиус капли) с степенными функциями $r(t) \sim t^\alpha$, где значение экспоненты (α) характеризует скорость роста капли в зависимости от условий окружающей среды, как это было представлено в работе [89].

2.3.7 Задержка кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях

Оценка антиобледенительной способности, включающей временную задержку процесса кристаллизации, на текстурированных поверхностях проводилась с помощью лабораторной климатической ячейки, позволяющей моделировать условия обледенения до температуры -40 °С. Ячейка имеет общий объем 64 см³ (40×40×40 мм) и полезный объем 32 см³ (40×40×20 мм). Охлаждение поверхности образца и самой ячейки проводилось с помощью

термоэлектрического модуля мощностью $W = 95$ Вт, с максимальной разницей температуры горячей и холодной части 84 °С (Рисунок 2.13).

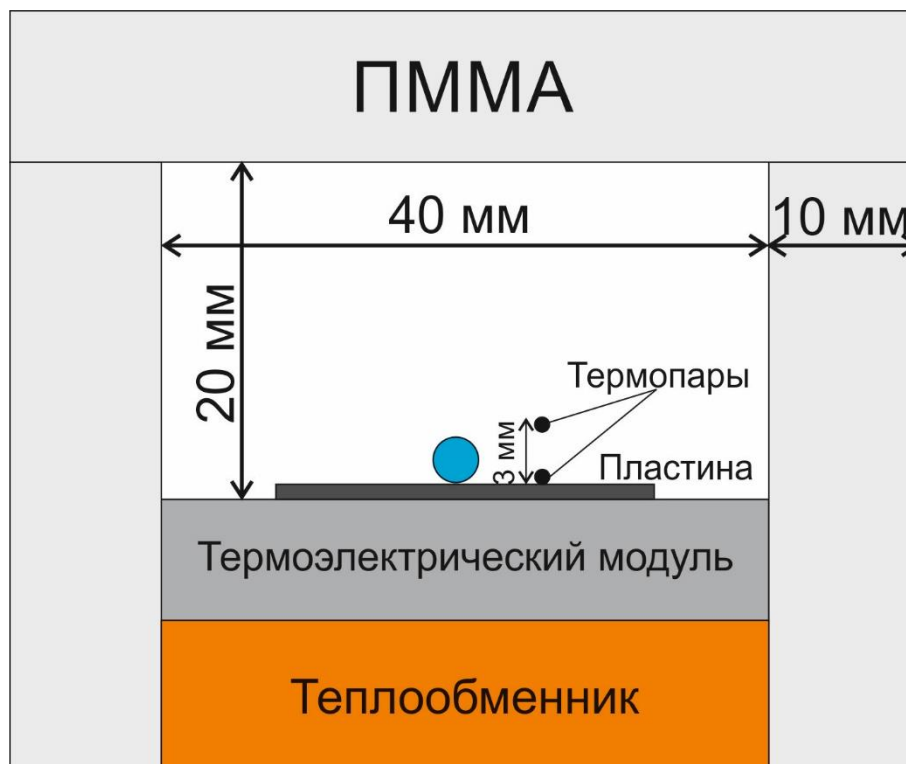


Рисунок 2.13 – Изменение поверхностного натяжения водно-спиртового раствора при различной концентрации спирта

Охлаждение термоэлектрического модуля проводили за счет циркуляции хладагента через медный теплообменник, температура хладагента контролировалась с помощью термокриостата (DAIHAN Scientific MaXircu CR8) с возможностью изменения в пределах от 0 °С до -20 °С. Скорость охлаждения регулировали с помощью импульсного источника постоянного тока (INSTEK SPS-3610).

Исследование замерзания капель воды проводилось при непосредственном контроле температуры поверхности образца с помощью термопары К-типа и двойным лазерным ИК-датчиком. Капля воды помещалась на образец, который фиксировался на поверхности термоэлектрического модуля с помощью металлосодержавшей термопасты с теплопроводностью 14 Вт/м²·К. Изменение формы капли воды в процессе

охлаждения и кристаллизации регистрировалось с помощью видеосъемки высокого разрешения 1920 x 1200 пикселей.

Краевой угол измеряли сразу после помещения капли на поверхность и в процессе охлаждения. Охлаждение проводили от $T = +12\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, влажность воздуха измеряли с помощью термогигрометра (СЕМ DT-625). Измерение краевого угла смачивания при охлаждении водяной капли проводили каждые 15 секунд.

При определении временного интервала задержки кристаллизации на текстурированной поверхности использовали капли деионизированной воды объемом от 2 до 5 мкл. Скорость охлаждения поверхности составляла $5^{\circ}/\text{мин}$. Скорость кристаллизации замеряли от момента начала поверхностной кристаллизации, когда капля воды становилась непрозрачной, как было показано в работах [116, 80].

2.3.8 Определение эффективного поверхностного натяжения водяных капель, покрытых гидрофобными частицами

Для определения эффективного поверхностного натяжения капли воды, покрытой слоем гидрофобных частиц (liquid marbles), объем воды в капле увеличивали с помощью автоматического шприца, при этом концентрация частиц на поверхности изменялась за счет увеличения удельной поверхности капли, после чего измеряли максимальную высоту капли. При малых объемах покрытая капля имеет сферическую форму, но по мере увеличения объема она принимает плоскую сфероидальную форму [117, 118].

Для больших объемов жидкости высота капли (H) выражается через уравнение:

$$H = 2l_c \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2.3)$$

В уравнении (2.3) капиллярная длина жидкости (l_c) выражается следующим образом:

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (2.4)$$

где (γ) поверхностное натяжение на границе раздела «капля-воздух», ρ - плотность жидкости и θ угол смачивания.

Если предположить, что значение краевого угла $\theta=180^\circ$, то максимальная высота H будет стремиться к удвоенному значению капиллярной длины (l_c) [119-121].

Таким образом, эффективное поверхностное натяжение было рассчитано по формуле:

$$\gamma = \frac{\rho g H^2}{4}, \quad (2.5)$$

где ρ - плотность воды, H – высота капли.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение к главе

В данной главе представлены результаты исследования полученных образцов при статическом взаимодействии с водой и водно-спиртовыми растворами. В качестве исследуемых образцов представлены текстурированные металлические поверхности, а также композиционное покрытие на основе сферолитов оксида алюминия.

Определено влияние гидрофобизирующих соединений на устойчивость супергидрофобного состояния. Определены параметры смачивания поверхностей. Исследован процесс конденсации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях. Определена роль потенциальных барьеров смачивания в формировании режима конденсации. Изучена стабильность состояния смачивания Касси-Бакстера.

В главе также представлены результаты изучения текстурированных гидрофобных поверхностей при отрицательной температуре в условиях статического и динамического взаимодействия с водой.

Проведены тепловые расчеты процесса кристаллизации водяных капель, исследовано влияние температурного градиента на форму замерзших водяных капель и центра начала кристаллизации. Установлена временная задержка кристаллизации. Проведена оценка влияния гидрофобных частиц на изменение формы капли в процессе кристаллизации.

Глава включает оценку противообледенительной способности текстурированных гидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры.

3.1 Оценка влияния гидрофобизатора на гидрофобные свойства поверхности

Для определения гидрофобных характеристик полученных образцов проводили измерение значения краевого угла (θ_A) и угла наклона поверхности (α), при котором капля начинает скатываться с поверхности (угол скатывания), а также гистерезиса краевого угла.

Следует подчеркнуть, что исследуемые текстурированные поверхности изначально демонстрируют гидрофильные свойства или полное смачивание водой (угол смачивания равен 0°).

В качестве гидрофобизаторов использовали химические соединения, имеющие в своей структуре концевые гидрофобные молекулярные группы, такие как углеводородные группы ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и фторуглеродные группы ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$). Молекулы гидрофобизатора в зависимости от типа функциональных групп по-разному взаимодействуют с обрабатываемой поверхностью. Существенное различие взаимодействия заключается в типе адсорбции гидрофобизатора на поверхности материала. Вещества на основе жирных карбоновых кислот в основном имеют физическую адсорбцию на обрабатываемой поверхности. При физической адсорбции образуются слабые силы межмолекулярного взаимодействия с поверхностью, в результате можно прогнозировать недолговечность гидрофобных свойств.

Изначально в качестве гидрофобизирующих соединений, использовали нонановую и перфторнонановую кислоты (НК и ПФК) с концевыми молекулярными группами ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$) соответственно. В качестве обрабатываемой поверхности использовали алюминиевую пластину толщиной 1 мм, которую предварительно выдерживали в кислотном и/или щелочном растворе для получения микрорельефной текстуры. Перед обработкой гидрофобизатором поверхность отмывали в дистиллированной воде и высушивали (подробное описание процесса получения и

гидрофобизации алюминиевой текстурированной поверхности представлено в Главе 2).

После формирования текстуры и обработки гидрофобизирующим соединением поверхность приобретала супергидрофобные свойства.

Гидрофобизирующие соединения различаются по составу гидрофобных групп. При определении значения краевого угла смачивания на полученных образцах, разница в средних значениях краевого угла составила не более 3° (Рисунок 3.1.1).

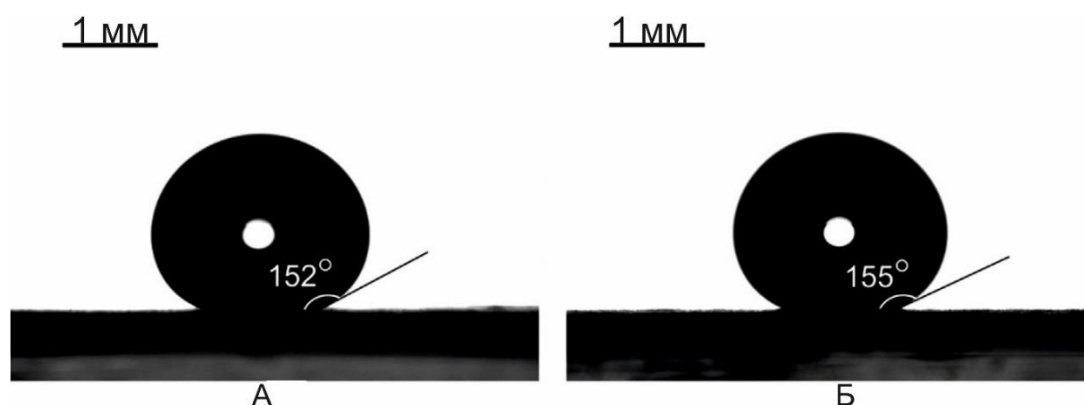


Рисунок 3.1.1 - Капли воды объемом 8 мкл на супергидрофобных алюминиевых поверхностях: А - поверхность, покрытая НК; Б - поверхность, покрытая ПФК

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что данные образцы поверхности обладают практически идентичными гидрофобными характеристиками. Однако, высокое значение краевого угла смачивания не является достаточным условием для полной оценки гидрофобных характеристик поверхности.

Так как супергидрофобное состояние смачивания возможно лишь в трехфазном режиме (состояние Касси-Бакстера), то между твердой поверхностью и жидкостью находятся воздушные карманы, что, в свою очередь, приводит к уменьшению площади межфазного взаимодействия [17] (Рисунок 3.1.2).

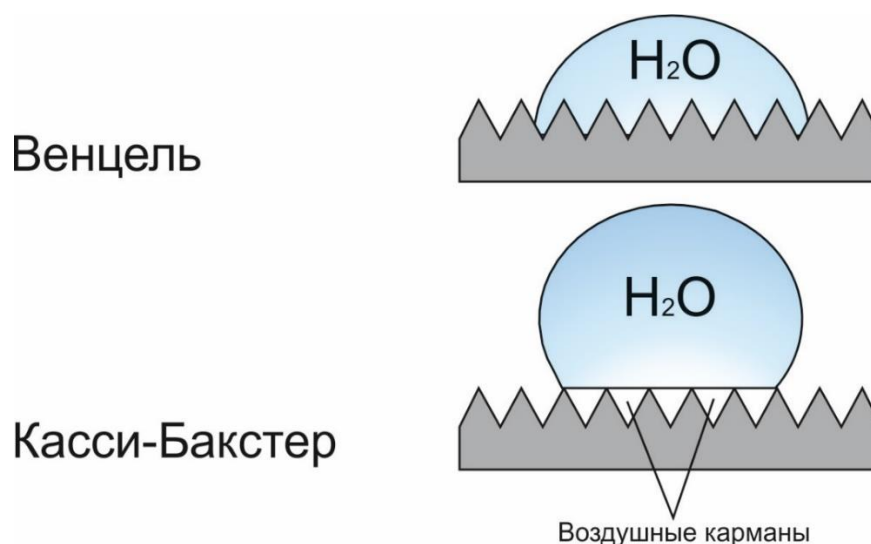


Рисунок 3.1.2 – Режимы смачивания текстурированных гидрофобных поверхностей

Режим смачивания Венцеля, в отличие от режима Касси-Бакстера, представляет собой гомогенное взаимодействие жидкости с твердой поверхностью. Режим Венцеля характеризуется значительно большей площадью взаимодействия по сравнению с режимом Касси-Бакстера (Рисунок 3.1.2). За счет увеличения площади взаимодействия жидкости с твердой поверхностью увеличивается и энергия адгезии.

В процессе взаимодействия, режим смачивания может переходить из гетерогенного в гомогенный, то есть, может происходить Касси-Венцель переход и адгезионное взаимодействие жидкости с поверхностью будет резко возрастать.

Таким образом, при изучении гидрофобных свойств, необходима была также оценка стабильности трехфазного режима Касси-Бакстера. Стабильность состояния Касси-Бакстера оценивалась путем установления критического поверхностного натяжения для водо-спиртового раствора, при котором происходит Касси-Венцель переход (методика оценки подробно описана в Разделе 2).

На рисунке 3.1.3 представлены графики изменения краевого угла смачивания в зависимости от величины поверхностного натяжения водно-

спиртового раствора в капле. Данные приведены для супергидрофобных поверхностей, покрытых НК и ПФК.

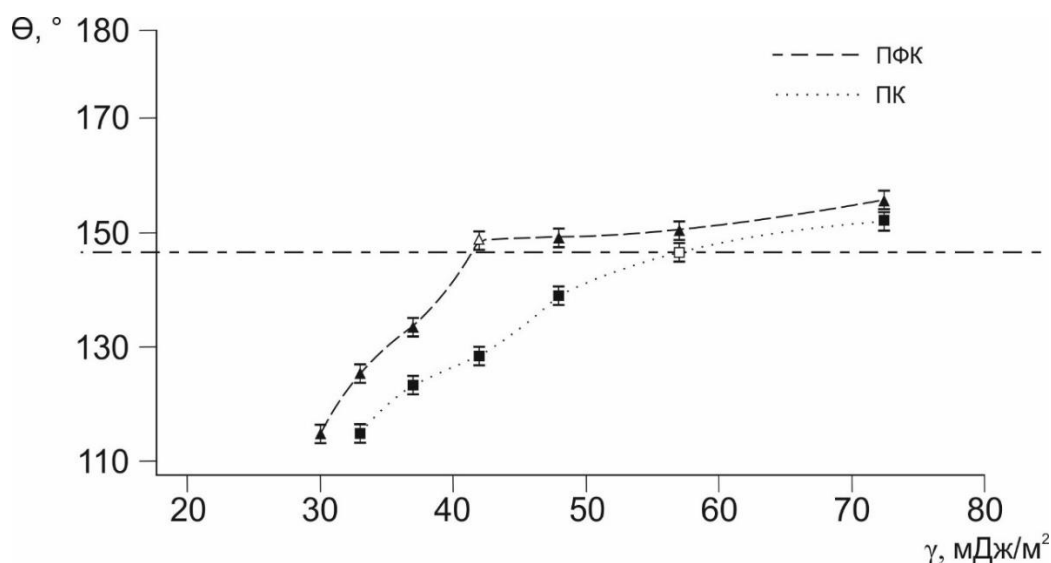


Рисунок 3.1.3 – Значение угла смачивания при различном поверхностном натяжении водно-спиртового раствора. Пунктирная линия – граница перехода из трехфазного режима смачивания в двухфазный

Как видно из представленных на рисунке 3.1.3 зависимостей, при определенном значении поверхностного натяжения раствора происходит спад значения краевого угла смачивания θ ниже 150° . Это, так называемое, «критическое» поверхностное натяжение, соответствует началу Касси-Венцель перехода, так как ниже данного значения наблюдалось более интенсивное снижение значения краевого угла. Для поверхности, покрытой ПФК (пунктирная линия), это значение составляет около 40 мДж/м^2 , а для поверхности, покрытой НК (точечная кривая) около 55 мДж/м^2 . Кроме того из представленных графиков видно, что чем меньше значение поверхностного натяжения водно-спиртового раствора, тем сложнее поверхности удерживать жидкость в трехфазном режиме при высоком значении краевого угла [89].

Измерения значений краевых углов смачивания для образцов, покрытых ПФК, проводили также для других жидкостей, таких как, диiodометан (CH_2I_2); диметилформамид (ДМФА, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$), полидиметилсилоксан (ПДМС), $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$ и др. Использование различных органических жидкостей

обусловлено их более низким поверхностным натяжением и, следовательно, лучшей смачивающей способностью.

Значения поверхностных натяжений для исследуемых жидкостей представлены в таблице 3.1.1. Несмотря на различный химический состав, значения краевого угла смачивания для некоторых жидкостей (ДМФА, йодоформ) имеют достаточно точную корреляцию с результатами, полученными при изучении смачивания водно-спиртовыми растворами.

Таблица 3.1.1 Смачивание алюминиевой супергидрофобной поверхности, покрытой ПФК различными жидкостями

Жидкость	Поверхностное натяжение, γ , 10^{-3} [мДж/м ²]	Краевой угол, $\pm 1^\circ$	Угол натекания, $\pm 1^\circ$	Угол оттекания, $\pm 1^\circ$	Угол скатывания, $\pm 1^\circ$
Вода	72.0	155	165	150	6
Йодоформ	66.98	150	160	126	6
Масло канола	28–30	153	156	135	6
Касторовое масло	40.4	155	160	99	20
ПДМС	20	142	158	117	7
Нефть	28–30	135	145	104	15
ДМФА	35.74	123	126	70	–
Скипидар	21.1	127	144	86	–

На рисунке 3.1.4 также представлены сравнительные изображения смачивания алюминиевой супергидрофобной поверхности, содержащей поверхностные ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$) группы, водой и растительным маслом.

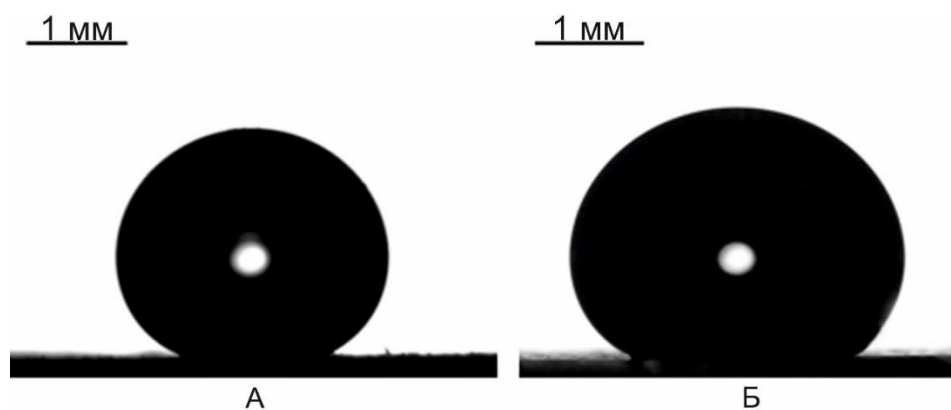


Рисунок 3.1.4 – Капли воды, объемом 8 мкл (А) и растительного масла (Б), на алюминиевой супергидрофобной поверхности

Как видно из рисунка, поверхность, покрытая ПФК проявляет суперолеофобные свойства, что недостижимо для гидрофобизаторов с концевыми ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) группами. Однако, применение перфторированных кислот имеет свои недостатки, так как закрепление молекул на поверхности происходит в основном за счет их физической адсорбции.

Для повышения стойкости супергидрофобного состояния необходимо использовать гидрофобизирующие соединения, которые формируют прочные химические связи с обрабатываемой поверхностью. Для этого необходимо, чтобы молекула гидрофобизатора имела в своей структуре активную функциональную группу, а также концевые молекулярные группы в виде ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$) как у ПФК. В качестве активных функциональных групп молекулы гидрофобизатора могут иметь такие группы как ($-\text{SiCl}_3$) или ($-\text{OC}_2\text{H}_5$).

Рассматривая молекулярную структуру таких гидрофобизаторов как перфтороктилтриэтоксисилан (ПФЭС), перфтордецилтрихлорсилан (ПФДХС) и перфторнонановую кислоту (ПФК), видно, что структурные особенности гидрофобных молекулярных групп практически идентичны, за исключением количества атомов фтора. Основное различие заключается именно в функциональной группе, которая и обеспечивает взаимодействие молекулы с поверхностью (Рисунок 3.1.5).

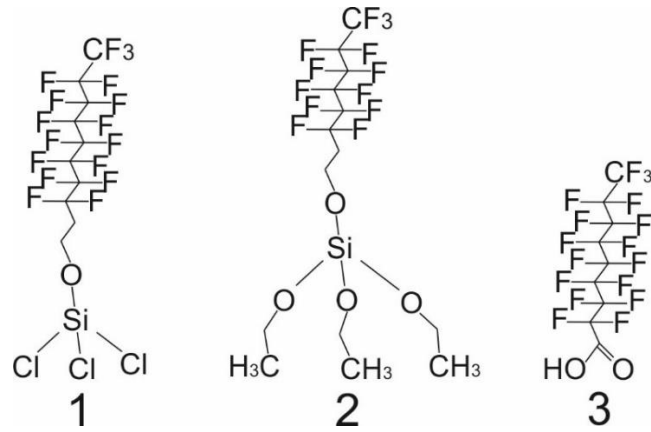


Рисунок 3.1.5 – Молекулярные структуры различных гидрофобизирующих соединений: 1) ПФДХС; 2) ПФОЭС; 3) ПФК

Функциональная группа $-\text{SiCl}_3$ как и $-\text{OC}_2\text{H}_5$, взаимодействует с поверхностью за счет гидролиза с образованием побочного продукта в виде HCl или спирта. Хлорсодержащая группа более активная, чем этокси-группа, поэтому гидрофобизатор, содержащий функциональную группу $-\text{SiCl}_3$ был выбран для дальнейших экспериментов.

Для гидрофобизации образцов использовали гидрофобизирующее соединение - перфтордецилтрихлорсилан (ПФДХС) за счет более активной функциональной группы и большому количеству атомов фтора в его структуре. В результате проведения гидрофобизации, на поверхности образца химически прививались молекулы ПФДХС, схема реакции представлена на Рисунке 3.1.6.

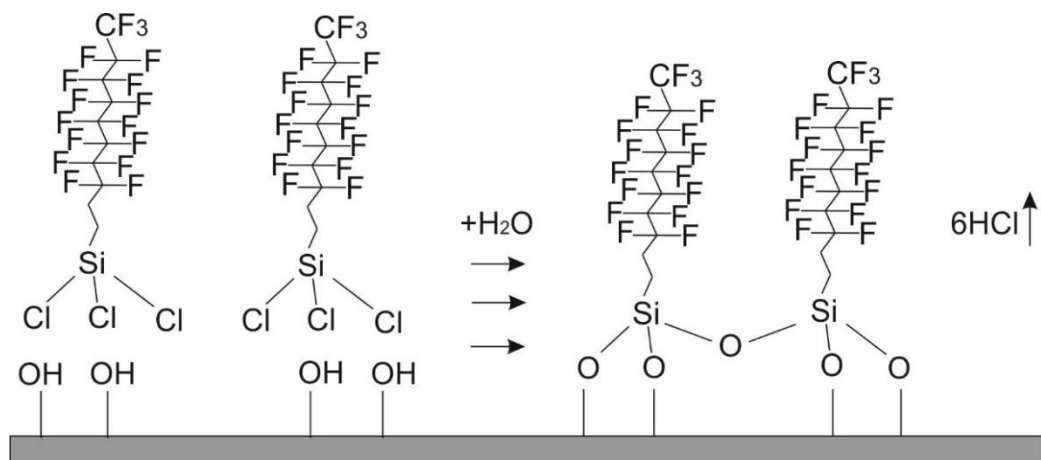


Рисунок 3.1.6 – Реакция замещения гидроксильных групп молекулами ПФДХС с образованием силоксановой связи

Для образцов поверхности, полученных с помощью ПФДХС, также проводилась оценка стабильности гетерогенного режима Касси-Бакстера. На рисунке 3.1.7 показано как повышается устойчивость режима Касси-Бакстера при использовании гидрофобизатора, который химически прививается к поверхности: пунктирная горизонтальная указывает начало перехода режима смачивания из состояния Касси-Бакстера в состояние Венцеля [80].

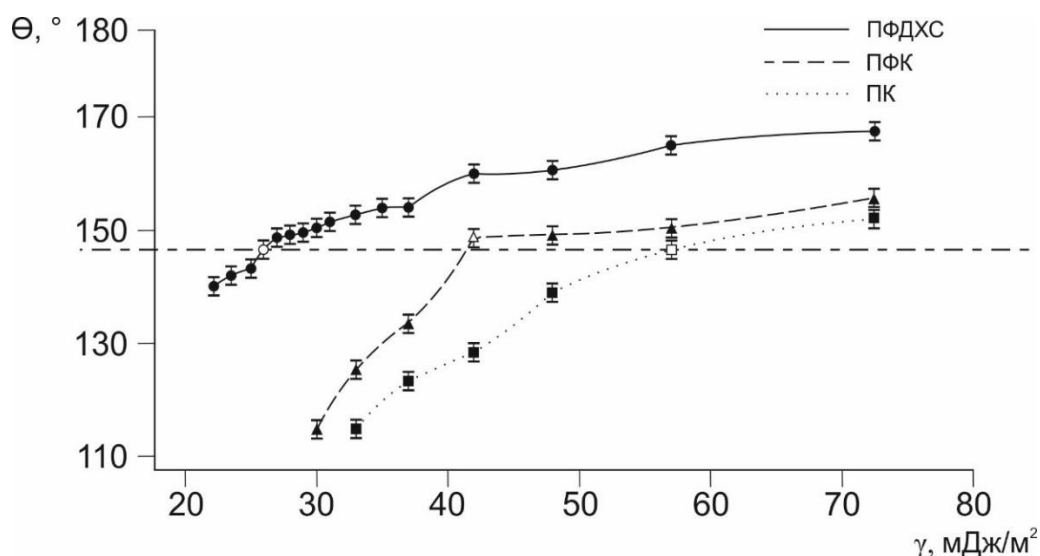


Рисунок 3.1.7 – Зависимость величины угла смачивания поверхностей, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями, от поверхностного натяжения водно-спиртового раствора

Установлено, что начало Касси-Венцель перехода соответствует значению $\gamma_c \approx 30$ мДж/м² или 80% раствору этилового спирта. Это значение также свидетельствует о ярко выраженной олеофобности поверхности, которая подтверждается высоким значением краевого угла смачивания поверхности для диметилсульфоксида (ДМСО).

Угол смачивания для ДМСО соответствует значению $159 \pm 1^\circ$ (Рисунок 3.1.8), что также совпадает со значением краевого угла для водно-спиртового раствора при аналогичном показателе поверхностного натяжения (43 мДж/м²). Угол наклона поверхности, при котором капля ДМСО самопроизвольно скатывается (угол скатывания) α , составляет $15 \pm 1^\circ$.

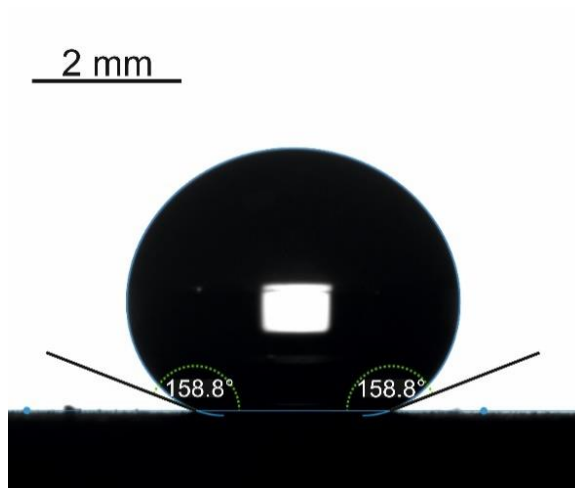


Рисунок 3.1.8 – Значение краевого угла смачивания для капли ДМСО

Использование в качестве гидрофобизирующего соединения ПФДХС позволило также увеличить значение краевого угла смачивания (θ) для капли воды, уменьшить значение угла скатывания (α), а также гистерезиса краевого угла ($\Delta\theta$) (Рисунок 3.1.9).

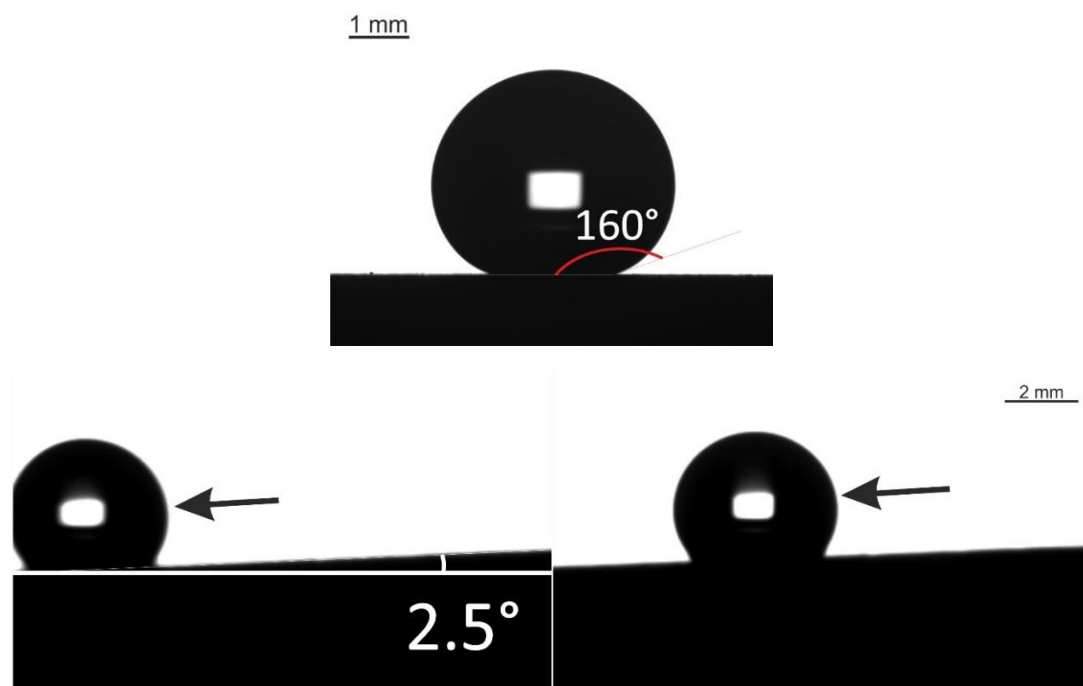


Рисунок 3.1.9 – Определение значения краевого угла смачивания и угла скатывания

Характеристики смачивания образцов, покрытых ПФХС, представлены в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Характеристики смачивания образцов покрытых ПФХС

Жидкость	Значение краевого угла, °	Значение угла скатывания, °	Значение гистерезиса краевого угла, °
Вода	161±2	2,5±1	5,5
ДМСО	158±2	15±1	9,2

Таким образом, можно сделать вывод, что поверхность, покрытая гидрофобизирующим соединением, содержащим (-CF₂-CF₃) группы, имеет более высокий барьер смачивания. Энергетический барьер перехода смачивания ($W_{пер}$) для текстурированных поверхностей был рассчитан с помощью уравнения (2.2) (Раздел 2.3.5).

Имея значения краевого угла Юнга ($\Theta_{ю}$) для водно-спиртового раствора с различным поверхностным натяжением, можно рассчитать энергетический барьер смачивания для исследуемых рельефных поверхностей. Значения краевого угла Юнга в зависимости от поверхностного натяжения водно-спиртового раствора для гладких металлических поверхностей, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями представлены на рисунке 3.1.10.

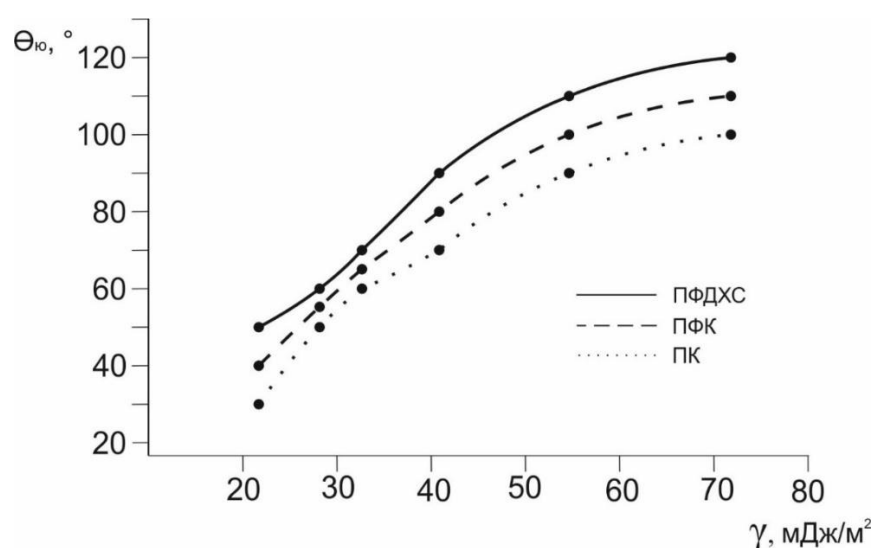


Рисунок 3.1.10 – Значения краевого угла Юнга для гладких металлических поверхностей, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями

Подставив значения краевого угла Юнга в уравнение (2.2), получаем значение энергетического барьера Касси-Венцель перехода для исследуемых супергидрофобных поверхностей в зависимости от поверхностного натяжения водно-спиртового раствора (Рисунок 3.1.11)

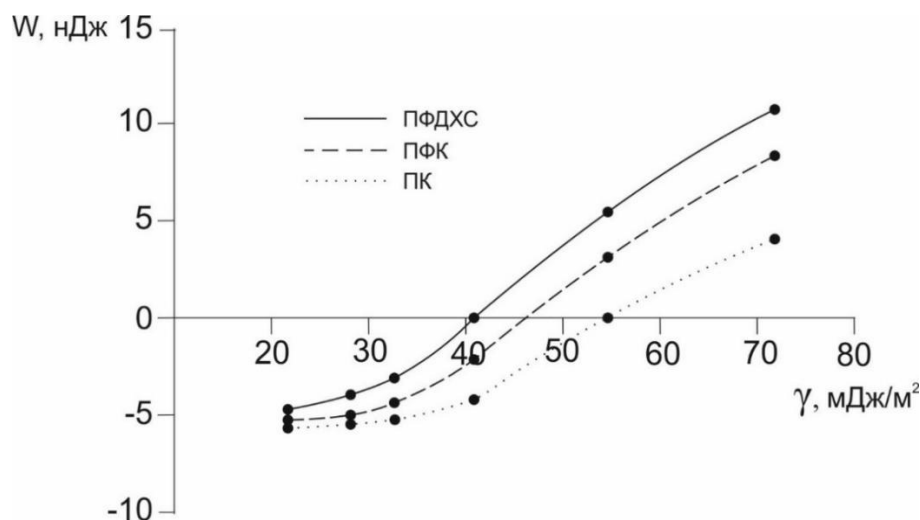


Рисунок 3.1.11 – Энергетический барьер смачивания для образцов, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями

Из представленных графиков видно, что наиболее высокий барьер Касси-Венцель перехода обеспечивает гидрофобизирующее соединение - ПФДХС, а наименьший барьер - НК.

Таким образом, можно сделать вывод, что повышение прочности химической связи молекул гидрофобизатора с поверхностью приводит к повышению ее гидрофобных характеристик за счет повышения потенциального энергетического барьера Касси-Венцель перехода. Высокий потенциальный барьер смачивания также необходим в том случае, когда поверхность взаимодействует не с крупными водяными каплями, а с микроскопическими каплями, формирующимися в процессе конденсации. Формирование конденсированных капель происходит в межрельефном пространстве поверхностной текстуры, при этом размер зародыша составляет несколько нанометров. В результате, смачивание поверхности конденсационной влагой происходит более интенсивно даже при высоких значениях поверхностного натяжения жидкости.

3.2 Формирование конденсационной влаги на текстурированных гидрофобных поверхностях

С точки зрения установления режима смачивания при конденсации водяных паров на супергидрофобных поверхностях, условно их можно разделить на «пленочный режим» и «капельный режим». «Капельный режим» конденсации представляет собой формирование конденсированных микроразмерных капель сферической формы, которые постепенно увеличиваются в размере, не смачивая при этом поверхность. В отличие от «капельного режима», «пленочный режим» конденсации формируется, когда конденсированные капли смачивают поверхность и образуют пленку жидкости.

Смачивание поверхности конденсационной влагой является наиболее важной характеристикой, когда речь идет об устойчивости покрытия к атмосферному воздействию. Теоретическое обоснование различных сценариев формирования конденсационной влаги кроется в понимании различия процессов фазового перехода, которые происходят через механизм зарождения (нуклеации) [46]. Согласно уравнению 1.11, барьер нуклеации существенно зависит от гидрофобных свойств поверхности.

Для определения режима смачивания на полученных ранее образцах, была проведена серия экспериментов как в микромасштабе, так и макромасштабе. Экспериментальные исследования в микромасштабе проводились с помощью ESEM микроскопа в режиме низкого вакуума.

Проведенные исследования позволили определить и изучить не только режимы смачивания при конденсации, но и кинетику роста микроразмерных капель.

Результаты проведения экспериментов показали абсолютно различные сценарии установления режимов смачивания. Установлено, что на поверхностях, покрытых НК, конденсация происходит в «пленочном» режиме (Рисунок 3.2.1).

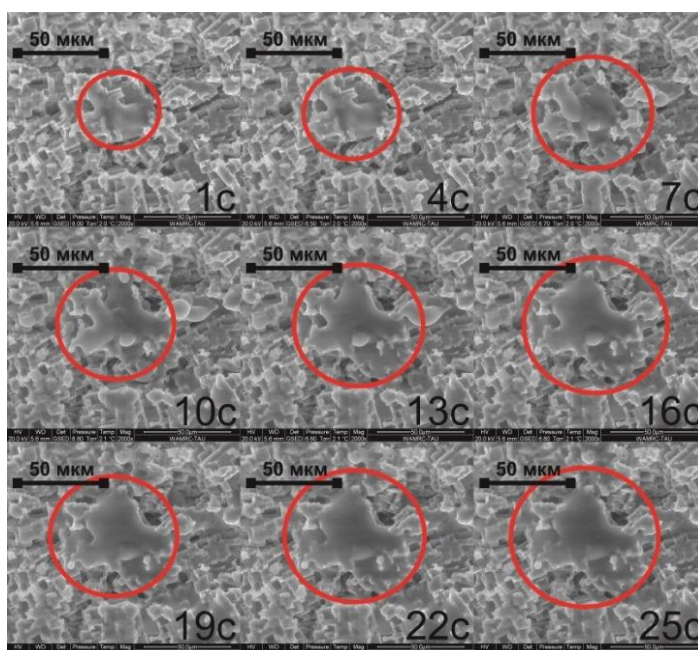


Рисунок 3.2.1 - ESEM изображения формирования конденсационной влаги на поверхности, покрытой НК

На поверхности, покрытой ПФК, конденсация напротив происходит в «капельном» режиме (Рисунок 3.2.2).

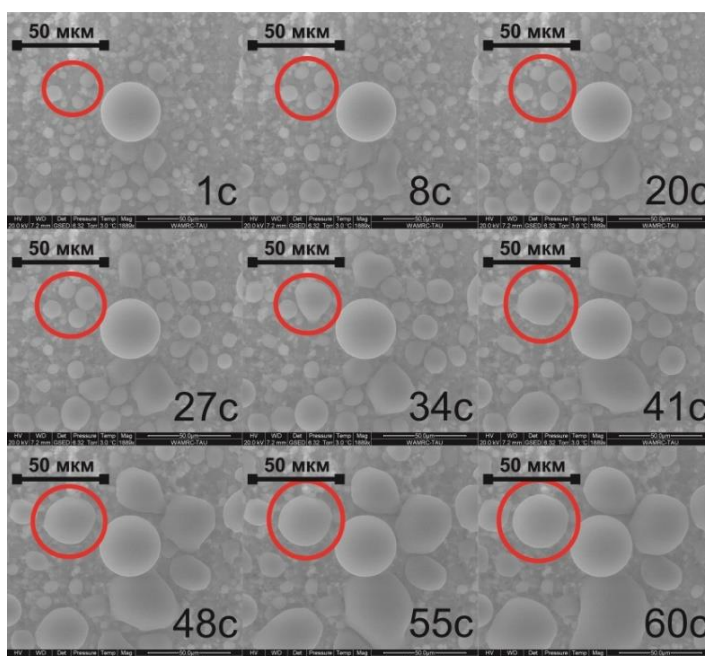


Рисунок 3.2.2 - ESEM изображения формирования конденсационной влаги на поверхности, покрытой ПФК

Различия в режимах конденсации объясняются энергетическими барьерами смачивания, разделяющими состояния смачивания Касси-Бакстера

и состояние Венцеля. Это объясняет различие в поведении поверхностей на рисунках 3.2.1 и 3.2.2, капельный режим конденсации влаги может быть обусловлен более высоким потенциальным энергетическим барьером гетерогенной нуклеации. Как было описано выше, более высокие барьеры присущи поверхности, содержащей гидрофобные молекулярные группы в виде $(-\text{CF}_2-\text{CF}_3)$, что способствовало установлению «капельного» режима конденсации водяных паров.

Помимо барьера Касси-Венцель перехода, важным параметром является барьер нуклеации, который рассчитывается по уравнению (1.14). Благодаря уравнению (1.14) можно рассчитать относительное значение барьера нуклеации для поверхностей, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями:

$$\frac{\Delta G_{het1}}{\Delta G_{het2}} = \frac{(2 + \cos\theta_{y1})(1 - \cos\theta_{y1})^2}{(2 + \cos\theta_{y2})(1 - \cos\theta_{y2})^2}, \quad (3.2.1)$$

где $\theta_{y1}=120^\circ$ (ПФДХС), $\theta_{y2}=110^\circ$ (ПФК), а $\theta_{y3}=100^\circ$ (НК) в результате получены следующие соотношения: $(\frac{\Delta G_{het1}}{\Delta G_{het2}} - 1) \cdot 100\% = 13\%$, $(\frac{\Delta G_{het1}}{\Delta G_{het3}} - 1) \cdot 100\% = 35\%$, а $(\frac{\Delta G_{het2}}{\Delta G_{het3}} - 1) \cdot 100\% = 19\%$.

Таким образом, энергетический барьер гетерогенной нуклеации для поверхности, покрытой ПФК, на 19% выше, чем барьер нуклеации для поверхности, покрытой НК. Самым высоким барьером нуклеации обладает поверхность, обработанная ПФДХС, барьер нуклеации для которой выше на 35%, по сравнению с поверхностью покрытой НК. Это различие, в том числе, объясняет поведение поверхностей при взаимодействии с водой, образованной за счет фазового перехода (конденсации).

Зарождение кластеров новой фазы на поверхности с высоким барьером нуклеации происходит не равномерно по всей поверхности, а, в первую очередь, на участках с наименьшим барьером за счет наличия микродефектов

или неоднородности распределения молекул гидрофобизатора. Участок поверхности, имеющий дефект, может выступать в качестве активного центра образования ядра новой фазы за счет понижения барьера гетерогенной нуклеации. В дальнейшем, сама капля становится активным центром, поэтому мы преимущественно наблюдаем рост уже сформированных капель, а не формирование новых.

В макромасштабе исследование проводили при температуре поверхности 0 °С, относительная влажность в перенасыщенном слое составляла более 100%, насыщение влагой поддерживалось с помощью компрессора, циркуляция воздуха происходила через колбу с дистиллированной водой.

На поверхность предварительно была помещена капля воды, спустя 30 минут охлаждения уже наблюдали видимые капли, образованные за счет гетерогенной нуклеации из перенасыщенного воздушного слоя вблизи охлаждаемой поверхности. Видимый размер капель фиксировался от 0,1 мм (Рисунок 3.2.3 а), в процессе роста происходит коалесценция капель и их объем увеличивается. Необходимо отметить, что конденсированные капли не смачивают поверхность, площадь их взаимодействия с поверхностью очень мала, за счет чего поток воздуха скоростью 2 м/с легко уносит образовавшиеся капли (Рисунок 3.2.3 б).

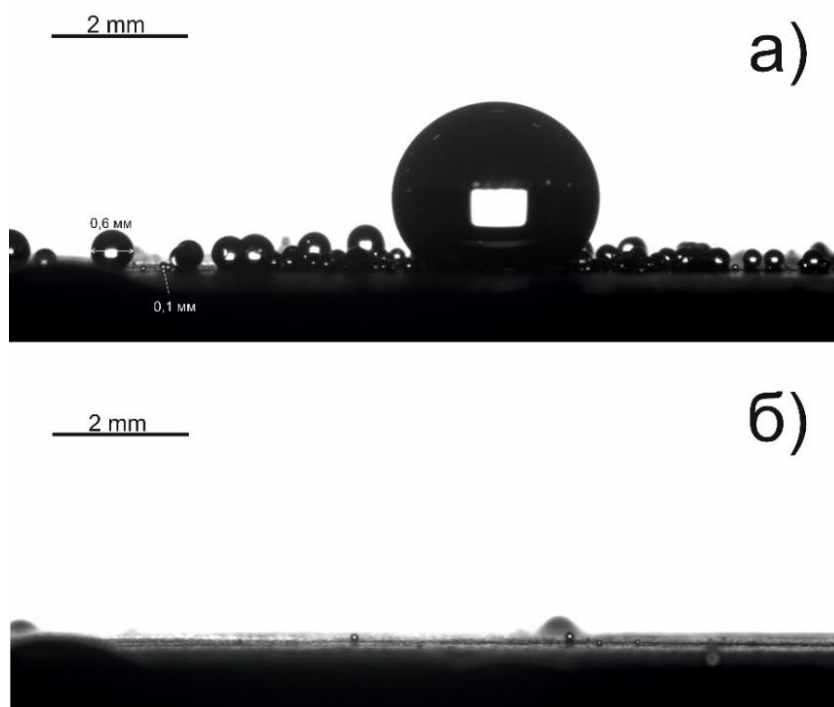


Рисунок 3.2.3 – Взаимодействие супергидрофобной поверхности с конденсированными водяными каплями: а) формирование капель; б) поверхность после воздействия потока воздуха

Таким образом, данное исследование подтверждает теорию о том, что локальные энергетические барьеры, разделяющие состояние Касси-Бакстера и состояние Венцеля, а также энергетические барьеры нуклеации играют решающую роль в формировании режима конденсации.

3.3 Изучение кинетики роста конденсированных капель на супергидрофобной поверхности

Кинетика роста микроразмерных капель в процессе конденсации на супергидрофобной поверхности была изучена по изменению радиуса растущей капли (r) от времени (t). В результате, была установлена ступенчатая зависимость роста микроразмерных капель при конденсации в «капельном» режиме на супергидрофобной поверхности (Рисунок 3.3.1).

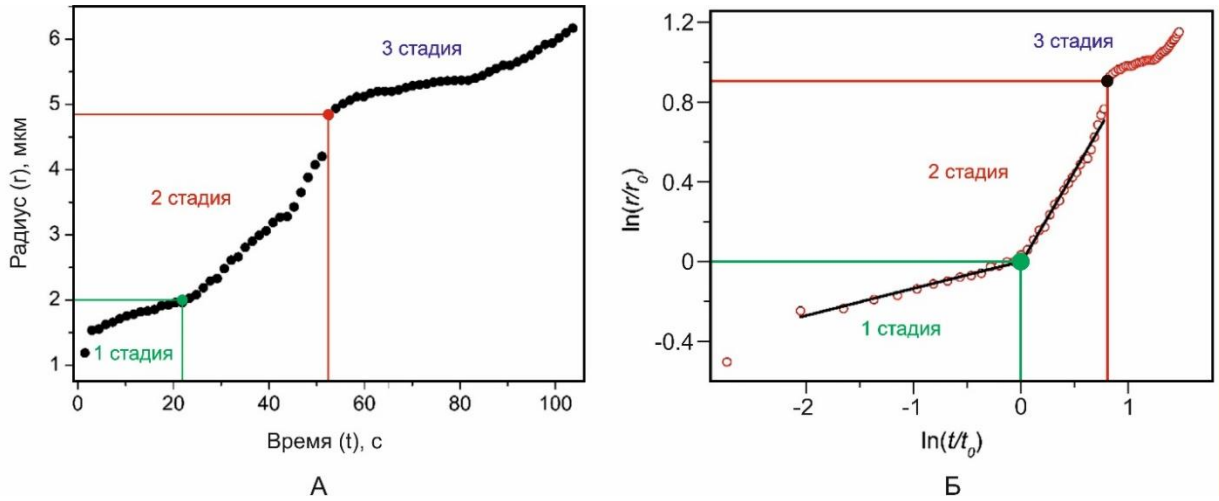


Рисунок 3.3.1 - Кинетика роста микроразмерных капель: А) - зависимость изменения радиуса капли от времени; Б) - зависимость для безразмерных параметров $\frac{r(t)}{r_0}$; $r_0 = 2$ мкм, $\frac{t}{t_0}$; $t_0 = 23$ с представлена в двойных логарифмических координатах

Зависимость изменения радиуса капли от времени достаточно точно описывается степенной зависимостью в виде функции $r(t) \sim t^\alpha$. Как видно, на начальном этапе рост капли хорошо аппроксимируется уравнением (3.3.1) (см. двойную логарифмическую зависимость $\frac{r(t)}{r_0}$ vs $\frac{t}{t_0}$, представленную на рисунке 3.3.1).

$$0 < t < t_0, \quad r(t) \sim t^{0.2}, \quad (3.3.1)$$

На рисунке 3.3.1 видно, что при $t_0 = 23$ с кинетика роста изменилась (радиус растущей капли r_0 , в тот момент приблизительно равен 2 мкм).

Установленная величина экспоненты на начальной стадии конденсации близка к величине, указанной в работе [122] для роста асимметричных капель. Отметим также появление асимметричных капель в экспериментах, представленных на рисунке 3.3.2.

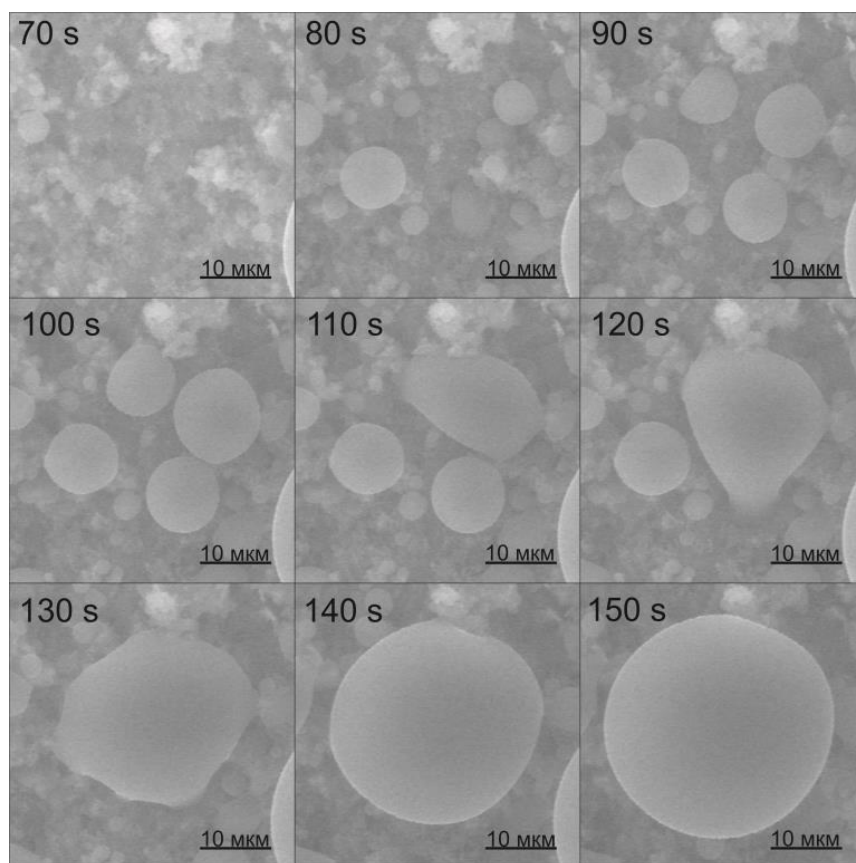


Рисунок 3.3.2 - Микросъемка процесса образования конденсационной влаги на супергидрофобной поверхности алюминия в «капельном» режиме

Начиная с $t = 23 \pm 0.5$ степенная зависимость уже описывается уравнением (3.3.2) (Рисунок 3.3.1 Б):

$$t_0 < t < t_1, \quad r(t) \sim t^{0.92}, \quad (3.3.2)$$

Конечная стадия процесса соответствует началу коалесценции капель за которой следует их отрыв. Самопроизвольное отскакивание сконденсированных капель обусловлено избытком поверхностной энергии, выделяемой при коалесценции капель за счет уменьшения их удельной площади.

Установлена экспериментальная величина показателя (α) ($0.75 < \alpha < 1$) для конечной стадии растущих капель, сопровождающихся их коалесценцией, а также для условий, когда скорость атмосферы, окружающей капли, очень мала.

Таким образом, предполагается, что в проведенных экспериментах растущая капля «поглощает» не только отдельные молекулы воды, но и образующиеся водяные кластеры, распределенные в атмосфере камеры ESEM микроскопа. Этот «рост псевдокоалесценции» приводит к высоким значениям экспоненты α , полученной из экспериментальных данных, относящейся к стадии процесса роста, предшествующей отрыву капель.

Когда радиус капли достигает $r_0 = 2.0$ мкм, значение экспоненты α изменяется с «низкого» ($\alpha=0.20$) на «высокое» ($\alpha=0.92$). Рост значения α возникает, когда диаметр капли приближается к длине свободного пробега молекул воды λ , который рассчитывается по формуле:

$$\lambda \cong \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P}, \quad (3.3.3)$$

где $k_B=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана, $T=276.4 \pm 0.1$ К и $P=840 \pm 1$ Па (6.3 Торра) - температура и давление в камере ESEM, соответствующая точке росы, и $d=2.65$ А - диаметр молекулы воды. Результаты проведения расчета дают приблизительную оценку значения $\lambda=14.5 \pm 0.1$ мкм.

Предполагается также, что, когда диаметр капли приближается к длине свободного пробега молекул воды наблюдается замедление роста капли из-за более низкой концентрации молекул воды в ее нижней части как показано на рисунке 3.3.2. Вблизи поверхности образуется «обедненный слой», происходит это из-за различных факторов, включая адсорбцию воды поверхностью, а также нуклеацию, стимулированную поверхностной шероховатостью. Концентрация молекул воды в «обедненном слое» становится меньше, чем в объеме камеры ESEM, как показано на рисунке 3.3.3.

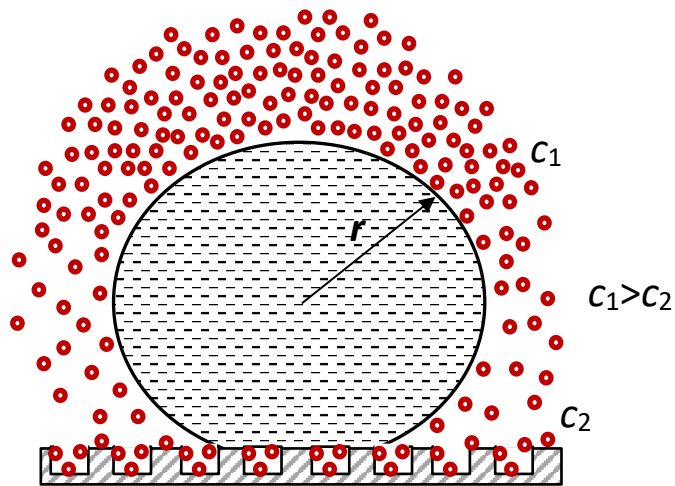


Рисунок 3.3.3 - Формирование «истощающего слоя». Радиус капли r меньше, чем длина свободного пробега молекул воды (красные круги). Концентрация молекул воды в обедненном слое C_2 меньше, чем в объеме камеры C_1

В процессе роста капли ее радиус r становится близким к средней длине свободного пробега молекул воды λ , в результате, влияние истощающегося слоя на кинетику роста капли будет уменьшаться, таким образом увеличивая значение экспоненты роста α .

В отличие от формирования конденсированных капель на супергидрофобной поверхности при положительной температуре, при отрицательной температуре наблюдается формирование отдельных кристаллов гексагональной формы (Рисунок 3.3.4).

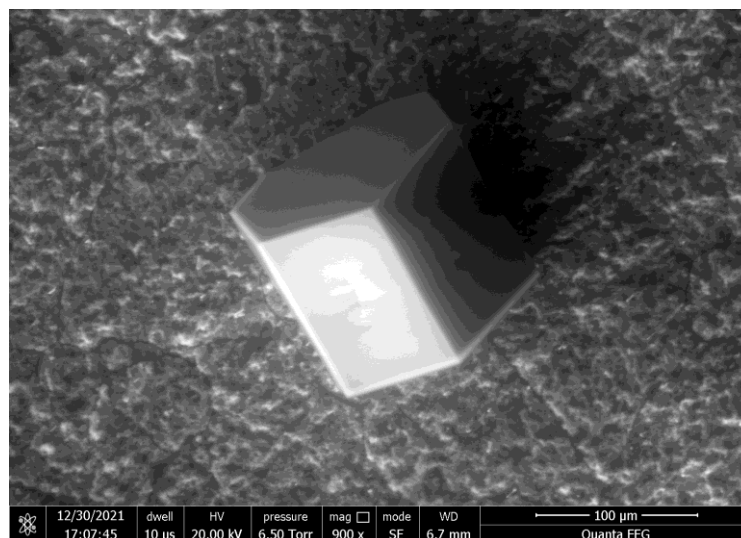


Рисунок 3.3.4 – Гексагональный монокристалл льда, выращенный на супергидрофобной поверхности

Процесс формирования атмосферной влаги на супергидрофобной поверхности при температуре поверхности $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходил за счет десублимации, минуя жидкую фазу. Изменяя параметры температуры супергидрофобной поверхности, а также давления и влажности в испытательной камере, можно вырастить отдельные гексагональные кристаллы льда.

3.4 Кристаллизация воды на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях

Как ранее было установлено, супергидрофобные поверхности способны эффективно снижать адгезионное взаимодействие с водой. Однако, супергидрофобные свойства поверхности не гарантируют, что при отрицательных температурах поверхность будет обеспечивать низкое адгезионное взаимодействие со льдом или предотвращать его образование. Данное суждение было также подтверждено в некоторых работах [59]. Супергидрофобные поверхности, за счет своей развитой микротекстуры, могут способствовать гетерогенной нуклеации кристаллов льда, как это было показано в работах [88].

В данной работе изучался процесс кристаллизации водяных капель на супергидрофобных алюминиевых поверхностях, а также на супергидрофобном покрытии (методика изготовления покрытия подробно описана в разделе 2.2.3).

В процессе проведения эксперимента установлено, что охлаждение капли на супергидрофобной поверхности неизбежно сопровождается изменением площади ее контакта, как показано на рисунке 3.4.1.

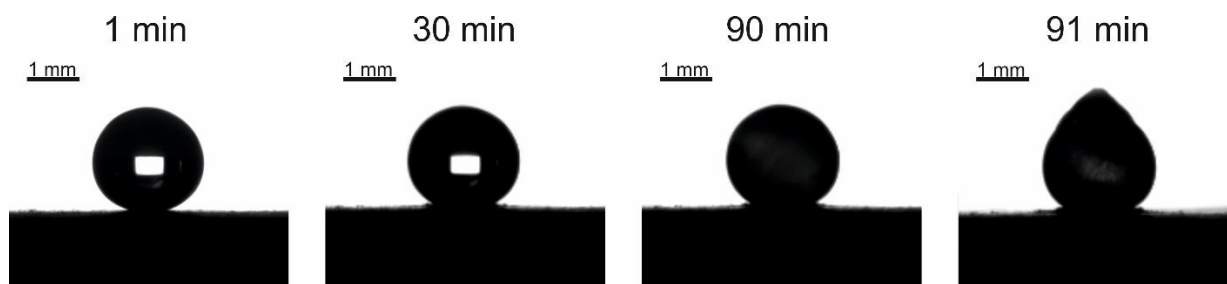


Рисунок 3.4.1 - Процесс кристаллизации капли воды объемом 2 мкл на супергидрофобном полимерном покрытии

На рисунке видно, что площадь межфазного контакта поверхности и капли воды увеличивалась в процессе охлаждения. Такое поведение характерно для водяных капель, охлаждаемых на супергидрофобных поверхностях [81]. Объяснение этого эффекта было предложено исследователями в работе [88].

Предположено, что перенасыщение водяного пара вблизи тройной линии контакта (твердая поверхность/жидкость/газ) оказывает влияние на поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело/газ» и «твердое тело/жидкость». В результате, при понижении температуры поверхности она становится более гидрофильной. Увеличение площади межфазного контакта между каплей и поверхностью происходит также несмотря на увеличение поверхностного натяжения воды в процессе охлаждения [88,123].

Изменение величины краевого угла смачивания при снижении температуры поверхности со скоростью 10 °С/мин показано на рисунке 3.4.2.

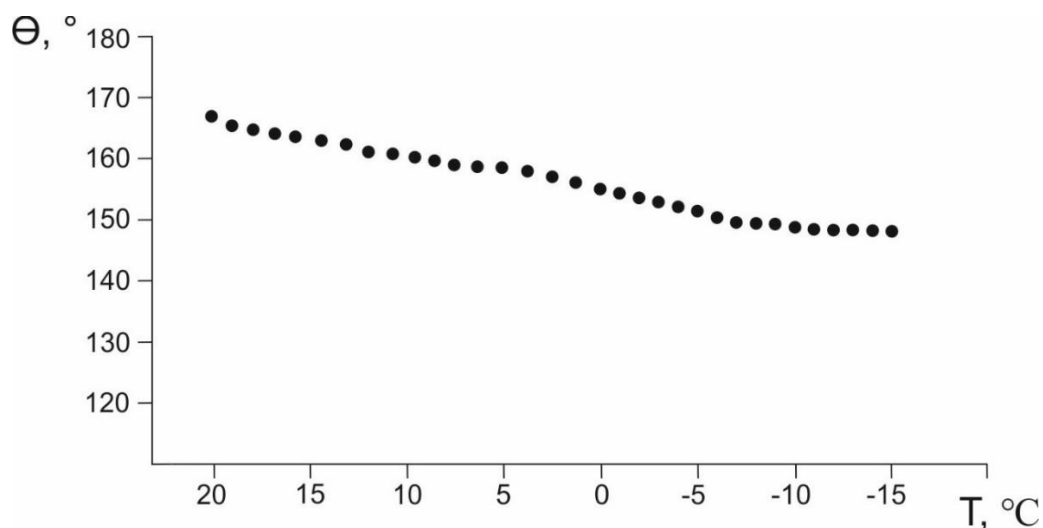


Рисунок 3.4.2 – Изменение величины краевого угла смачивания при понижении температуры супергидрофобной поверхности

В результате снижения значения краевого угла, увеличивается площадь межфазной границы (Рисунок 3.4.3)

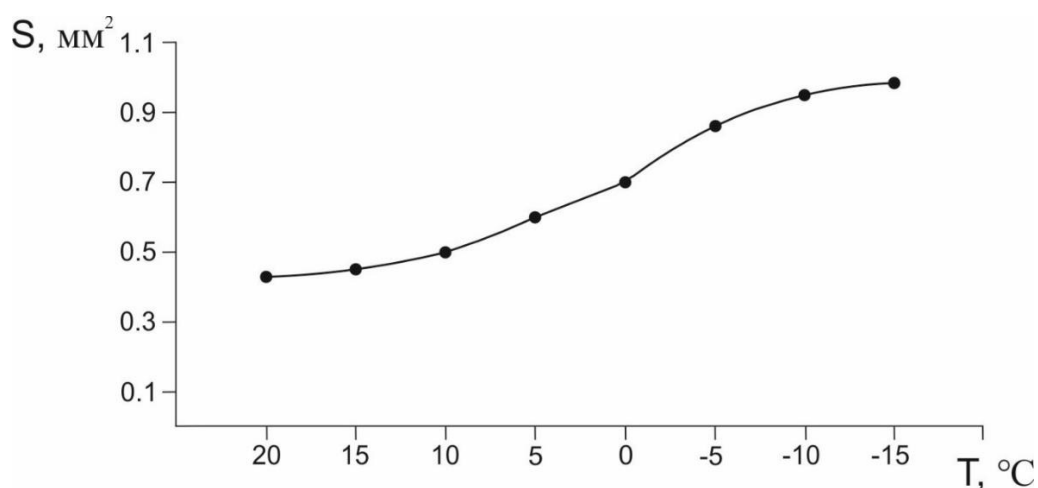


Рисунок 3.4.3 – Изменение площади межфазной границы при понижении температуры поверхности

Установлено, что величина краевого угла смачивания снижается в процессе охлаждения в течение $1 \pm 0,1$ мин до температуры поверхности ($t = -6$ °C), после чего стабилизируется. Скорость снижения краевого угла с понижением температуры составляет приблизительно $\frac{\partial \theta}{\partial T} \cong 10^{-2} \frac{\text{rad}}{\text{K}}$.

Следует отметить, что при ($t = -6$ °C) значение краевого угла смачивания стабилизировалось на уровне $\theta = 148 \pm 1$ °. Стабилизацию площади межфазного

контакта и краевого угла смачивания можно объяснить началом кристаллизации льда в граничной области. В данном случае происходит взаимодействие с границей раздела «лед/твердая поверхность». По-видимому, наблюдается «пограничная кристаллизация воды», которая была глубоко изучена исследователями в следующих работах [42, 69, 124, 41].

Далее наблюдается стабилизация жидкой фазы в капле, которая уже находится в переохлажденном состоянии. За межфазной кристаллизацией наблюдается объемная кристаллизация, которая начинается с существенной временной задержкой (до 90 минут). На начальной стадии кристаллизации наблюдается изменение прозрачности капли. Это изменение свидетельствует об образовании поверхностного льда, зафиксированного при $t = 90$ минут с начала охлаждения. Объемная кристаллизация воды в охлажденной капле сопровождается постепенным смещением фронта кристаллизации. Распространение фронта кристаллизации в капле происходит от границы межфазного контакта с твердой поверхностью.

Характерное время движения фронта кристаллизации внутри капли (схематично изображено на рисунке 3.4.4), было установлено для водяных капель объемом от 5 до 10 мкл и составляет от 10 до 30 с.

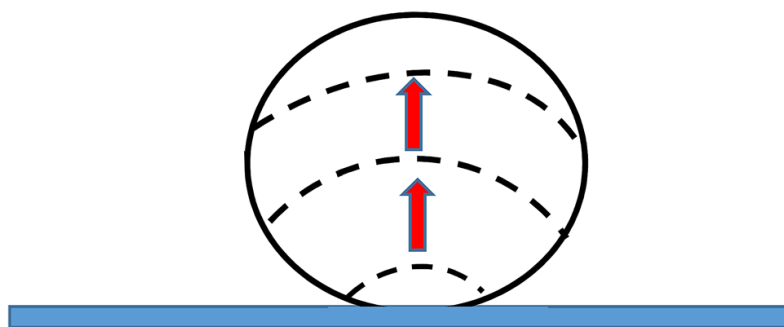


Рисунок 3.4.4 – Схематичное изображение смещения фронта кристаллизации в капле

Таким образом, скорость распространения фронта кристаллизации установлена как $V_{fr} \cong 0,15 \pm 0,05$ мм/с. Определение V_{fr} позволило рассчитать тепловое число Пекле по уравнению (3.4.1):

$$Pe = \frac{Rv_{fr}}{\alpha} \quad (3.4.1)$$

где R — радиус капли, α — коэффициент температуропроводности воды при $t = 0^\circ\text{C}$; при $R \cong 1$ мм и $\alpha \cong 1,0 \times 10^{-7}$ м²/с [125], $Pe \cong 1,5$.

Эта оценка показывает, что тепловая адвекция внутри капли сравнима с величиной ее температуропроводности, и свидетельствует о том, что строгий количественный анализ теплопередачи внутри охлажденной капли затруднен.

Процесс охлаждения, который проходил в течение $2 \pm 0,1$ мин, завершили при достижении $t = -15 \pm 0,5$ °С. Максимальный интервал при котором капля воды находилась в жидком состоянии составляет $\tau_{кр} = 85 \pm 5$ мин с момента начала охлаждения (минимальный интервал составлял 1,5 минуты с момента начала охлаждения, при этом задержки кристаллизации не наблюдалось).

Таким образом, выраженная общая максимальная задержка кристаллизации объемного льда (т.е. интервал времени задержки) достигает $\tau_{del} \cong 88 \pm 5$ мин. Уравнение (3.4.1) и экспериментальные наблюдения позволили разработать следующую иерархию шкал времени:

$$\tau_{cr} \gg \tau_{therm} \cong \tau_{prop} \quad (3.4.2)$$

где $\tau_{therm} \cong R^2/\alpha \sim 10$ с – интервал времени установления теплового равновесия внутри охлаждаемой капли, а $\tau_{prop} \cong \frac{2R}{v_{fr}} \sim 10 - 30$ с – временной интервал распространения фронта кристаллизации.

Другими словами, характерное время образования зародыша новой фазы значительно меньше сопоставимых временных интервалов τ_{therm} и τ_{prop} . Распространение фронта кристаллизации внутри капли происходит тогда, когда капля находится далеко от своего теплового равновесия. Временной

интервал, соответствующий началу объемной кристаллизации τ_{cr} , значительно больше всех вышеуказанных временных интервалов.

Временной интервал задержки объемной кристаллизации заметно больше, чем максимальный временной интервал задержки, указанный в работе [88], ($\tau_{del} \cong 12$ мин). Следует отметить, что кристаллизация льда начиналась с границы раздела «твердое тело/жидкость», что свидетельствует о ее межфазной природе.

Высокие значения краевого угла смачивания в процессе кристаллизации свидетельствуют о том, что кристаллизация происходит в режиме смачивания Касси-Бакстера. Для сравнения, кристаллизация капель воды на гладкой металлической поверхности (значение краевого угла $\theta = 40 \pm 1,0^\circ$) при скорости охлаждения $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ происходит значительно раньше, временной задержки кристаллизации не наблюдается. Максимальное общее время охлаждения капли с задержкой кристаллизации до полного завершения объемной кристаллизации при этом составляла 90 ± 10 секунд с момента начала охлаждения.

3.4.1 Тепловые расчеты процесса кристаллизации

Для оценки влияния гидрофобных свойств поверхности на скорость кристаллизации были проведены теоретические и экспериментальные исследования. Предполагается, что скорость кристаллизации капли на твердой поверхности должна зависеть от условий теплообмена между каплей и охлаждаемой поверхностью. Очевидно, что эти условия отличаются, например, в случае, когда капля находится в прямом тепловом контакте с гладкой пластиной (Рисунок 3.4.6).

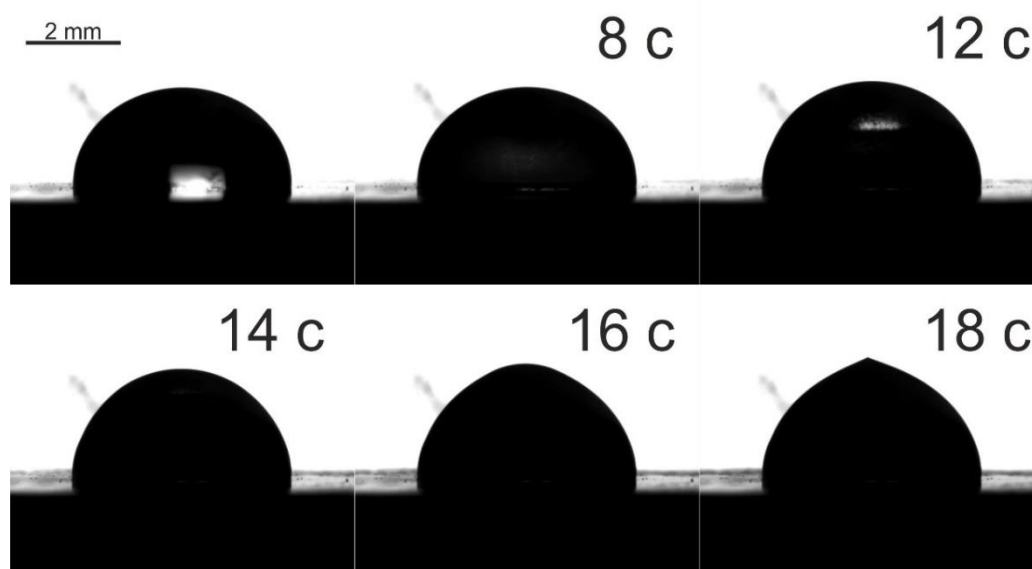


Рисунок 3.4.6 – Процесс кристаллизации капли на гладкой металлической поверхности

В случае, когда поверхность супергидрофобная, между каплей и поверхностью имеется воздушная прослойка, за счет чего площадь их контакта значительно сокращается (Рисунок 3.4.7).

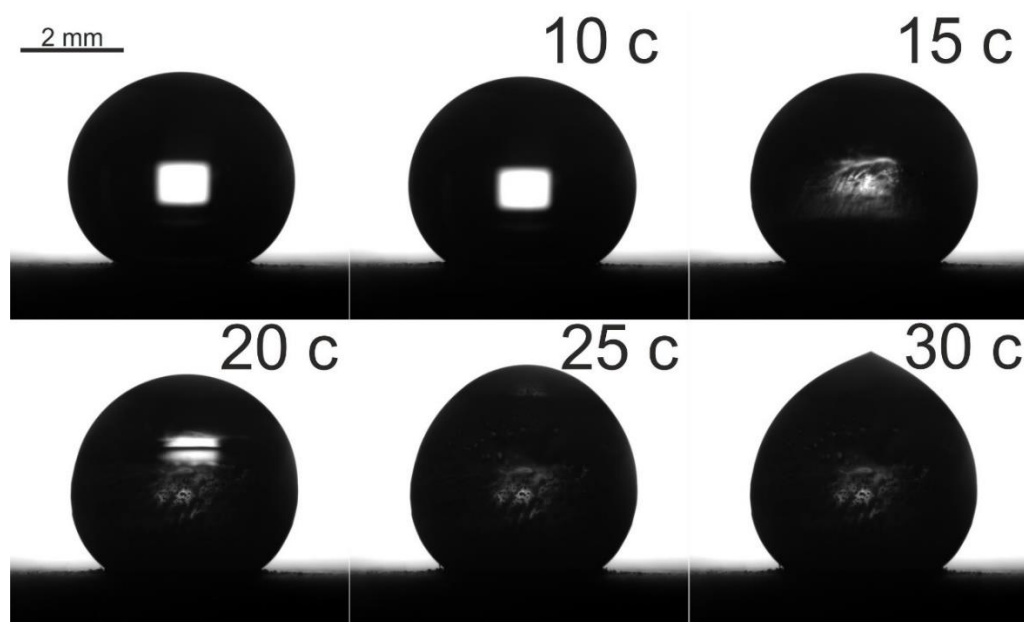


Рисунок 3.4.7 – Процесс кристаллизации капли на супергидрофобной металлической поверхности

На рисунках 3.4.6 и 3.4.7 показан весь процесс кристаллизации капли от начальной стадии (жидкая фаза) до финальной стадии (твердая фаза), на

которой формируется характерный «ледяной конус». Как видно, процесс кристаллизации на гладкой поверхности занимает практически вдвое меньший временной интервал за счет увеличения площади межфазного контакта. Соответственно, чем медленнее происходит теплообмен с поверхностью, тем дольше будет проходить процесс кристаллизации.

На основании полученных экспериментальных данных была построена тепловая модель начальной стадии кристаллизации капли воды на супергидрофобной поверхности. Расчет сводится к решению нестационарного осесимметричного уравнения теплопроводности:

$$\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(k \frac{dT}{dr} \right) \quad (3.4.3)$$

где x - осевая координата, отсчитываемая от основания, а r - радиальная координата, отсчитываемая от вертикальной оси симметрии, ρ , c , k - усредненная плотность, теплоемкость (на единицу массы) и теплопроводность среды соответственно.

$$T(0, x, r) = T_0 \quad (3.4.4)$$

На рисунке 3.4.8 изображена параболическая экстраполяция (кривая 1), где начальная температура холодной пластины составляет $T_0 = 12,8$ °С.

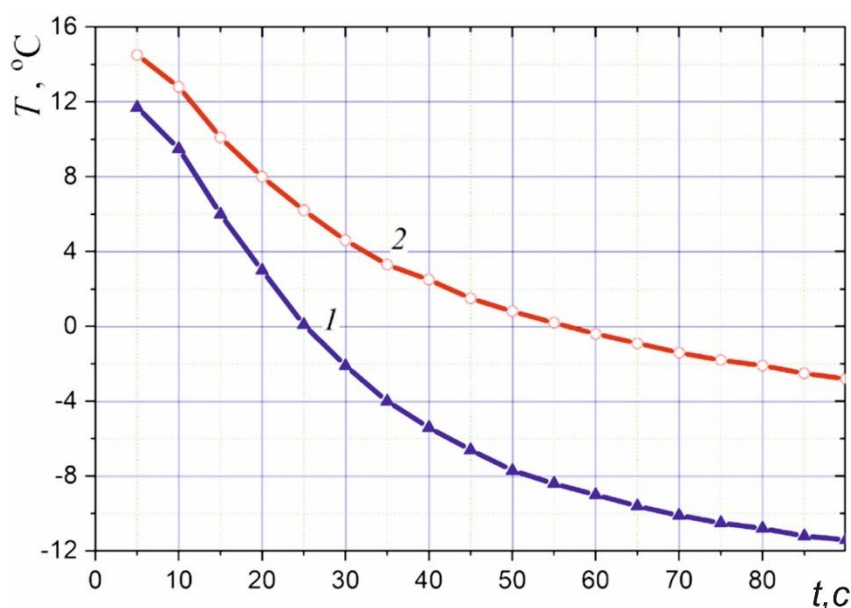


Рисунок 3.4.8 – Изменение температуры поверхности и воздуха в ячейке во времени: 1) - температура поверхности, 2) - температура воздуха на расстоянии 3 мм от поверхности

Предполагается, что теплопроводность является единственным способом нагрева поверхности при переходе от нижней точки капли на охлаждаемую изотермическую металлическую пластину. Это означает, что коэффициент теплопередачи от капли к поверхности можно оценить как:

$$h = k_{air} / \delta_x \quad (3.4.5)$$

где $k_{air} = 0,023 \text{ Вт} / (\text{м} \times \text{К})$ - теплопроводность воздуха, а δ_x – расстояние (по вертикальной оси капли) от холодной пластины до поверхности капли. Соответствующее граничное условие третьего вида на поверхности капли:

$$k \frac{dT}{dn} = h(T - T_{plate}) \quad (3.4.6)$$

где $T_{plate}(t)$ - измеренная температура холодной пластины, а \vec{n} - локальная внешняя нормаль к поверхности капли.

Для оценки теплопередачи через боковую и верхнюю поверхности капли, необходимо учитывать также значение окружающей температуры воздуха T_{air} . Приблизительные значения этой температуры определяли путем

линейной интерполяции между двумя измеренными температурами - температурой холодной пластины, T_{plate} , и температурой воздуха, $T_{air,H}$, при высоте H над пластиной равной 3 мм:

$$T_{air}(t, x) = T_{plate}(t) + (T_{air,H} - T_{plate}) \frac{x}{H} \quad (3.4.7)$$

Определить точное значение коэффициента теплопередачи через боковую и верхнюю поверхности капли достаточно сложно. Поэтому использовались параметры, основанные на предельном значении числа Нуссельта $Nu=2ah/k_{air}=2$ для медленно движущегося потока воздуха и учитывалось физическое условие непрерывного изменения коэффициента теплопередачи вдоль поверхности капли.

Типичное температурное поле в замерзающей капле представлено на рисунке 3.4.9.

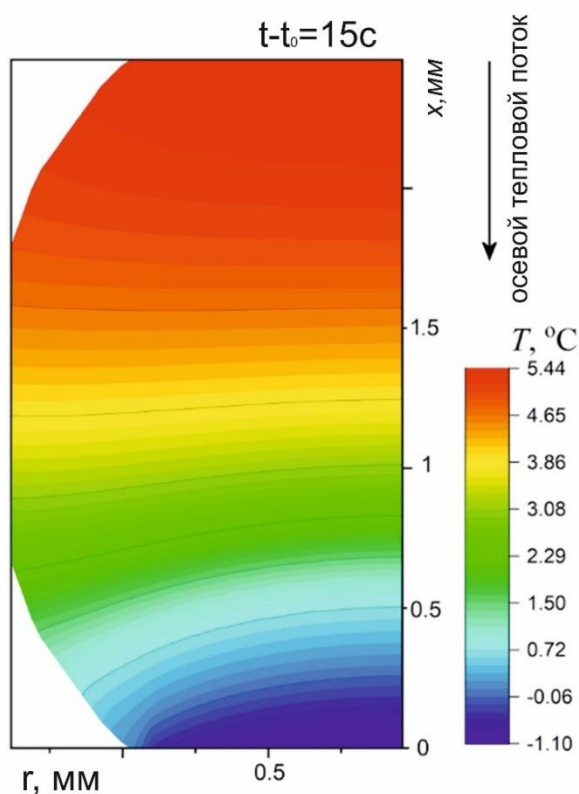


Рисунок 3.4.9 – Температурное поле на начальной стадии кристаллизации капли воды: x - осевая координата, отсчитываемая от поверхности, r - радиальная координата, отсчитываемая от вертикальной оси симметрии

Расчетные профили температуры в капле капли до начала стадии кристаллизации воды представлены на рисунке 3.4.10.

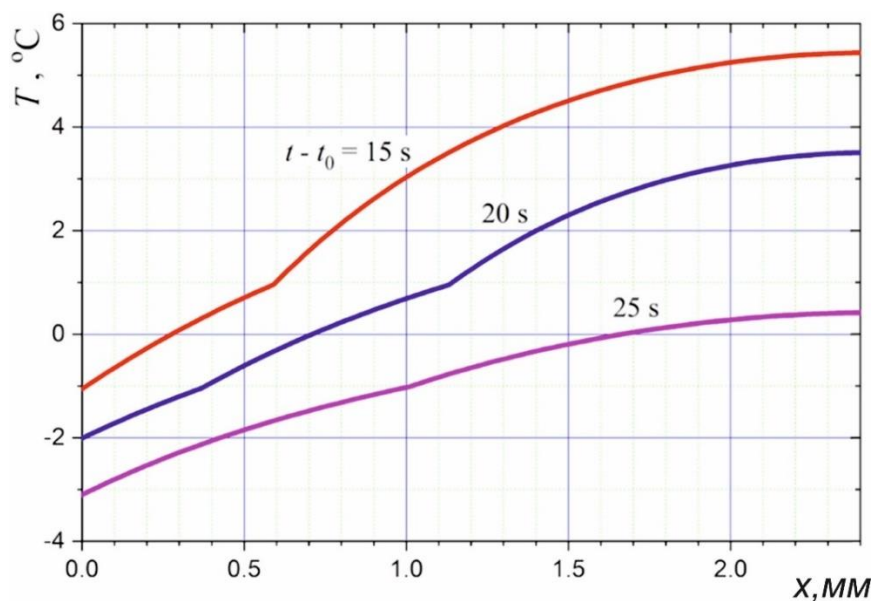


Рисунок 3.4.10 – Профили температуры по вертикальной оси капли на начальной стадии кристаллизации

Движение фронта кристаллизации (точка $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) вдоль оси симметрии капли изображена на Рисунке 3.4.11.

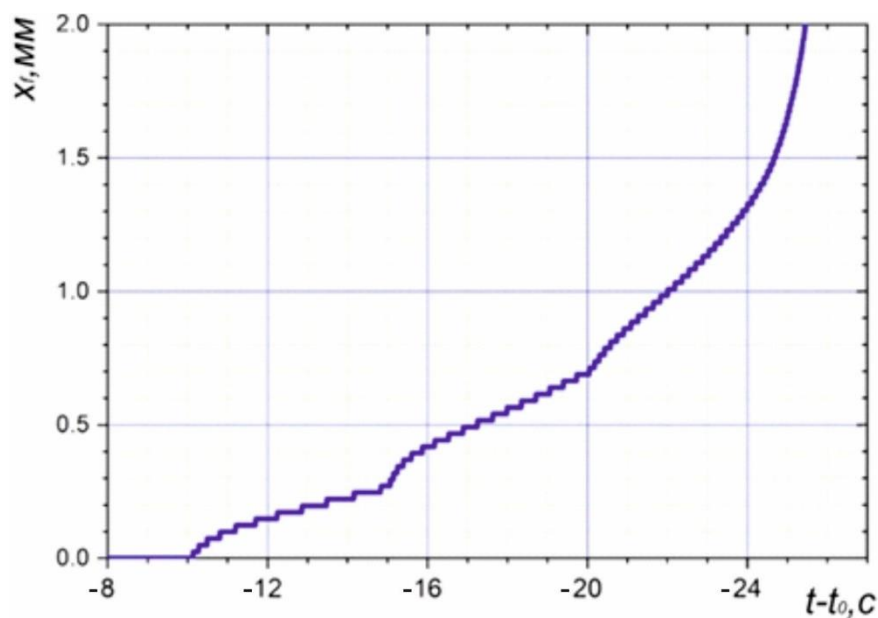


Рисунок 3.4.11 – Кинетика движения точки $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обозначенной x_f) вдоль оси симметрии капли

На рисунке 3.4.11 видно, что скорость распространения фронта кристаллизации со временем возрастает, и на завершающей стадии процесса (интервал 20 - 24 с) достигает значения $V_{fr} = 0,175$ мм/с, которое коррелирует с экспериментально полученным результатом $V_{fr} \cong 0,18$ мм/с. Следует подчеркнуть, что замедление процесса кристаллизации в данной модели замерзания капли возможно лишь за счет уменьшения теплопроводности в зоне контакта капли с подложкой, которое может достигаться как уменьшением площади контакта, так и изменением состава граничного слоя.

3.5 Влияние температурного градиента на кристаллизацию водяных капель

Во всех ранее приведенных случаях, после завершения процесса кристаллизации наблюдалось формирование конусообразной вершины «ледяного конуса». Предполагается, что ориентация конуса соответствует градиенту температуры (или направлению теплового потока) в охлажденной капле воды, а не направлению гравитационных сил. Для подтверждения данной теории был исследован процесс кристаллизации водяных капель на поверхности с неоднородной теплопроводностью. Процесс кристаллизации проводили на наклонной поверхности клина из полимерных материалов с низкой теплопроводностью. При расположении капли на наклонной поверхности клина верхняя часть капли L_2 находилась выше, относительно нижней части L_1 за счет увеличения толщины полимерного слоя под ней (Рисунок 3.5.1).

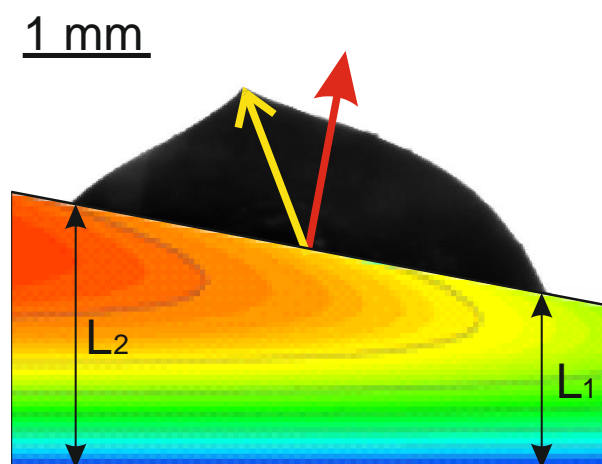


Рисунок 3.5.1 – Охлаждение капли воды на поверхности с неоднородной теплопроводностью

Полимерный клин располагали на горизонтальной поверхности термоэлектрического модуля (элемента Пельтье) и фиксировали с помощью теплопроводящей пасты (теплопроводность 14,2 Вт/мК). На наклонную поверхность клина в двух различных точках располагали капли воды, геометрические размеры полимерного клина и схематическое расположение капель воды представлены на рисунке 3.5.2.

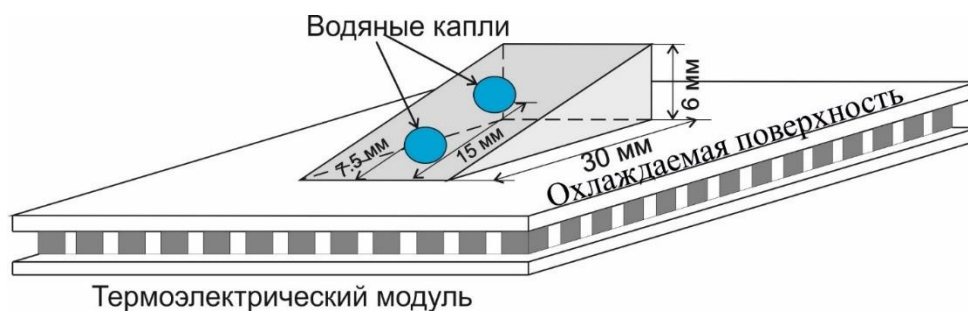


Рисунок 3.5.2 – Расположение клина на горизонтальной поверхности термоэлектрического модуля

Смачивающие свойства клина влияли на пространственную ориентацию «ледяного конуса», количественно определяемую углом (α) (Рисунок 3.5.3), который будет рассмотрен ниже.

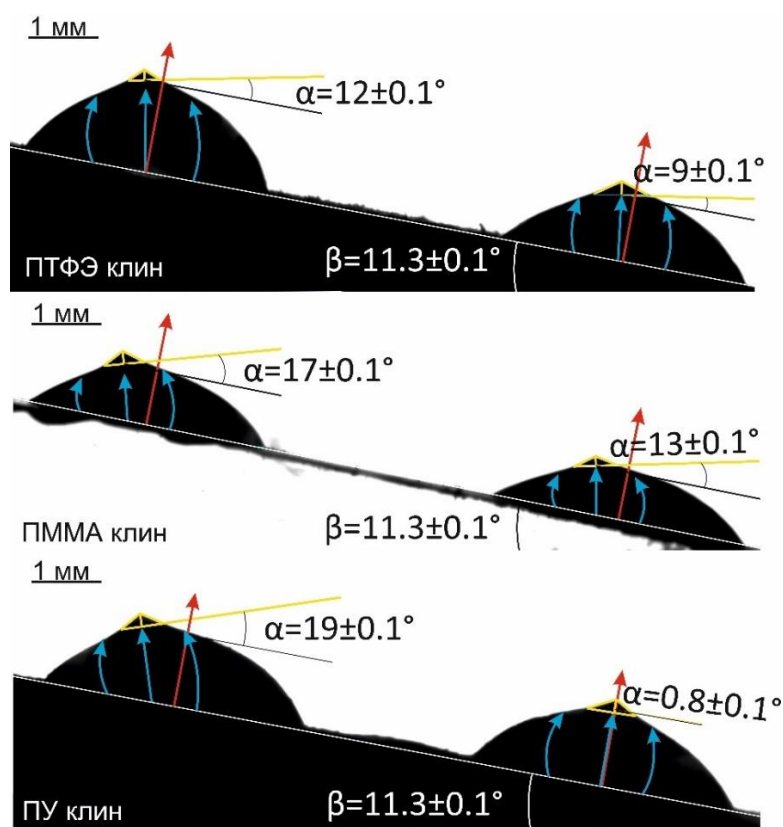


Рисунок 3.5.3 - Кристаллизация капель воды на поверхности полимерных клиньев: (А) – ПТФЭ; (Б) ПММА; (С) ПУ (красная линия - нормаль к поверхности клина). α - угол наклона оси «ледяного конуса» относительно нормали к поверхности; β — угол клина

Острый угол клина β равен $11,3 \pm 0,1^\circ$, две капли объемом 10 мкл располагались на наклонной поверхности на разном расстоянии от края клина, как показано на рисунке 3.5.3. После завершения процесса кристаллизации фиксировали результирующую разницу углов наклона «ледяных конусов».

Угол наклона α варьировался в широких пределах $0,8 \pm 0,1^\circ < \alpha < 19 \pm 0,1^\circ$. Иными словами, ось «ледяного конуса» при кристаллизации на поверхности с неоднородной теплопроводностью не совпадает с нормалью к поверхности.

Стоит отметить, что несмотря на то, что теплопроводность ПТФЭ почти такая же, как у ПММА, сдвиг температурного градиента был менее выражен на ПТФЭ, предположительно из-за различия в значениях краевого угла смачивания, т.к. ПТФЭ более гидрофобный материал (Рисунок 3.5.3).

Сравнивая результаты с кристаллизацией каплей на поверхности металлического (титанового) клина, видно, что направление движения фронта кристаллизации также коррелирует с направлением температурного градиента. (Рисунок 3.5.4).

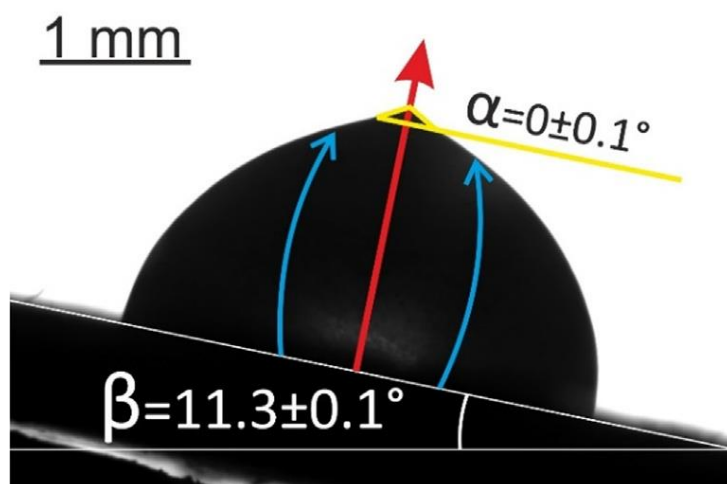


Рисунок 3.5.4 - Кристаллизация каплей воды на клине из титана (красная линия — нормаль к наклонной поверхности)

На рисунке видно, что из-за высокой теплопроводности титана ($9,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) в сравнении с полимерными материалами ($0,09-0,11 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) направление градиента температуры в основании капли совпадает с направлением нормали к поверхности клина независимо от положения капли (Рисунок 3.5.4).

Проведен анализ безразмерных чисел, относящихся к описанной экспериментальной ситуации. Число Бонда, описывающее взаимосвязь между гравитацией и межфазными явлениями, определяется уравнением:

$$Bo = \frac{\rho g R^2}{\gamma}, \quad (3.5.1)$$

где ρ и γ - плотность и поверхностное натяжение воды соответственно, а R - радиус капли.

Предполагая, что $\rho = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$; $\gamma \cong 71 \times 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ и $R \cong 2.5 \text{ mm}$ получаем значение числа $Bo \cong 1$. Другими словами, эффекты гравитации и межфазного натяжения сопоставимы.

Введем безразмерное число, обозначаемое Ψ , описывающее взаимосвязь между явлениями, определяемыми поверхностным натяжением, и объемными эффектами при замерзании. Безразмерное число Ψ вводится следующим образом:

$$\Psi = \frac{E_{surf}}{E_{bulk}} \cong \frac{2\pi\gamma R^2}{c_p \rho \frac{2}{3} \pi R^3 \Delta T} = \frac{3\gamma}{c_p \rho R \Delta T}, \quad (3.5.2)$$

где $E_{surf} \cong 2\pi\gamma R^2$ является оценкой поверхностной энергии капли, $E_{bulk} \cong c_p \frac{2}{3} \rho \pi R^3 \Delta T$ – теплота, необходимая для охлаждения капли, где $c_p \cong 4186 \frac{\text{J}}{\text{kg} \times \text{K}}$ это удельная теплоемкость воды, а $\Delta T \cong 20\text{K}$ – разность температур замерзающей капли.

Подстановка вышеупомянутых значений физических параметров в уравнение (3.5.2) дает значение $\Psi \cong 2.0 \times 10^{-6}$; это означает, что объемные эффекты из-за влияния кристаллизации преобладают над эффектами из-за гравитации и поверхностного натяжения.

3.5.1 Расчеты температурного поля в полимерном клине

Исследована кристаллизация капель воды, помещенных на исходную и супергидрофобную горизонтальную поверхность полимерных (ПММА) клиньев. Форма полимерного клина позволяла создавать контролируемое неоднородное температурное поле в капле. Деформацию капель и движение фронта кристаллизации контролировали с помощью видеосъемки. Скорость фронта кристаллизации была установлена экспериментально. На финальной стадии процесса наблюдалось образование «ледяного конуса». Направление оси конуса промерзания отклонялось от вертикального направления, это отклонение заметно различалось для случаев исходных и супергидрофобных

поверхностей клина. Само отклонение объясняется тем, что направление оси конуса контролируется локальным направлением теплового потока на поверхности полимерного клина. Следуя сложному распределению температуры и теплового потока в клине, это направление не перпендикулярно поверхности клина, и поэтому симметрия, определяемая гравитацией, нарушается. Для гидрофобной поверхности клина отклонение острия от вертикали было меньше, чем для гидрофильной, так как уменьшенная площадь контакта снижает влияние неоднородности теплового потока.

Измерения температуры в двух различных точках под поверхностью клина подтвердили, что охлаждающую поверхность под клином можно считать изотермической. В расчетах не учитывалось влияние конечной ширины клина, а учитывалось температурное поле в плоскости симметрии клина, где проводились измерения температуры. Влияние температуры капель на температурное поле клина даже вблизи капель пренебрежимо мало и в расчетах не учитывалось.

Предполагается, что изменение угла наклона «ледяного конуса» связано с изменением градиента температуры, формируемого низкой теплопроводностью материала клина. Изменение градиента температуры связано с увеличением толщины клина по мере удаления места расположения капли от края. Ориентация «ледяного конуса» на завершающей стадии кристаллизации позволяет предположить изменение направления градиента температуры.

Очевидно, что коэффициент температуропроводности материала клина влияет на локальные градиенты температуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что уменьшение коэффициента температуропроводности материала приводит к соответствующему увеличению как абсолютной величины, так и направления градиента температуры. Отметим, что направление теплового потока в изотропной среде противоположно направлению градиента температуры.

Рассмотрим наиболее интересный случай, когда клин изготовлен из плотного полимера, имеющего наименьшую теплопроводность. Результаты измерений температуры наклонной поверхности клина в плоскости симметрии представлены на рисунке 3.5.5.

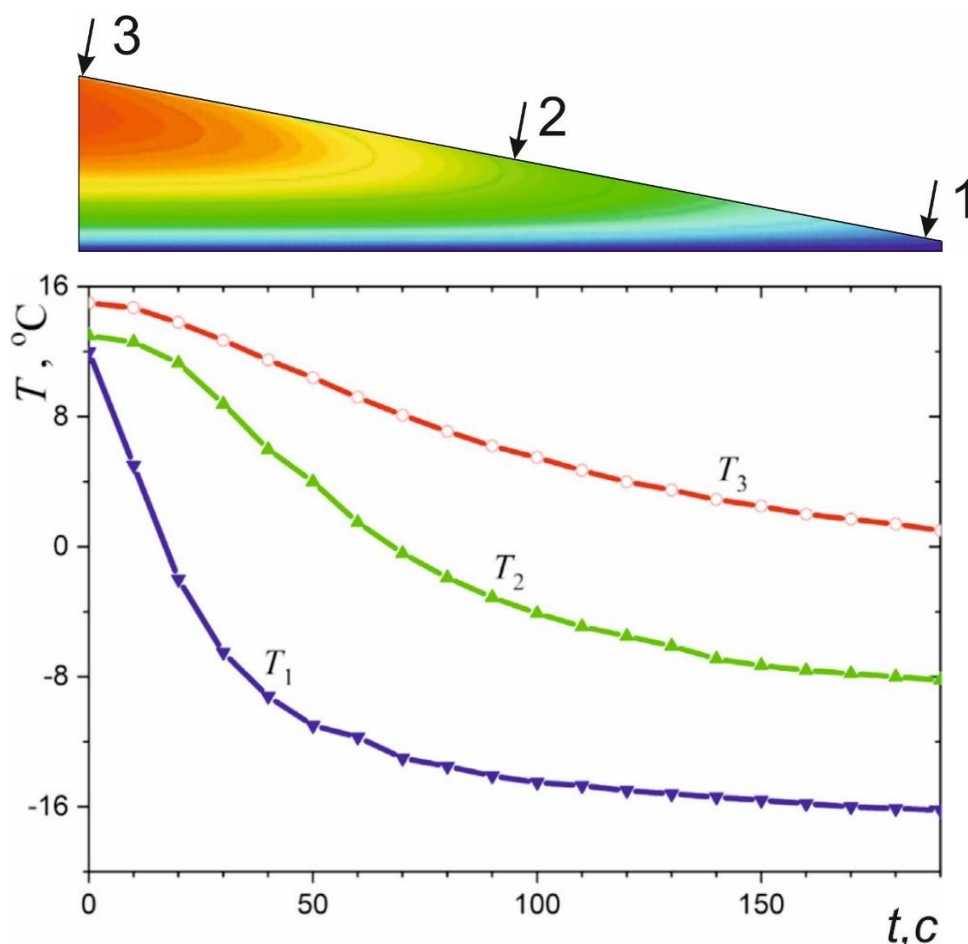


Рисунок 3.5.5 - Температура наклонной поверхности клина: T_1 – в нижней точке клина, T_2 – в средней точке, T_3 – на вершине клина

На рисунке 3.5.5 видно, что запаздывание охлаждения между центральной точкой поверхности клина (T_2) и температурой в нижней точке (T_1) увеличивается с началом процесса, достигая максимума примерно через 30–40 с, а затем снижается. Квазистационарный тепловой режим с почти линейным профилем температуры вдоль наклонной поверхности клина возникает примерно через две минуты после начала охлаждения. Отметим, что температура верхней точки поверхности клина (T_3) даже при $t = 190$ с чуть выше 0°C .

Поэтому опыты с кристаллизацией капель воды можно было проводить только на некотором расстоянии от верхней точки. Для температуры наклонной поверхности клина использовалась следующая интерполяция:

$$T(t, \bar{s}) = T_1(t) + A(t)\bar{s} + B(t)\bar{s}^2, \quad \bar{s} = s/s_{\max}, \quad 0 \leq s \leq s_{\max} \quad (3.5.3 \text{ А})$$

$$A(t) = 4T_2(t) - 3T_1(t) - T_3(t), \quad B = 2(T_3(t) - 2T_2(t) + T_1(t)) \quad (3.5.3 \text{ Б})$$

где s — расстояние от вершины клина, $s_{\max} = \sqrt{L^2 + H^2}$, L — длина горизонтальной стороны клина, H — высота клина.

При расчете температурного поля $T(t, x, y)$ в плоскости симметрии полимерного клина предполагалось, что теплофизические свойства полимера не зависят от температуры. Решалось следующее переходное уравнение теплопроводности:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (3.5.4)$$

где κ — коэффициент температуропроводности полимера, x — горизонтальная координата, отсчитываемая от вершины клина, y — вертикальная координата, отсчитываемая от той же точки.

На всех поверхностях клина может быть задано граничное условие первого рода: на горизонтальной поверхности — известная температура металлической пластины, на наклонной поверхности — интерполяция измеренных температур (3.5.3 А, Б), на вертикальной поверхности — следующая линейная интерполяция:

$$T(t, L, y) = T_1(t) + (T_3(t) - T_1(t)) \frac{y}{H} \quad (3.5.5)$$

Неравномерная начальная температура задавалась следующим образом:

$$T(0, x, y) = T_1(0) + (T_3(0) - T_1(0)) \frac{xy}{LH} \quad (3.5.6)$$

Задача проводимости решалась с помощью чисто неявной конечно-разностной схемы второго порядка аппроксимации на ортогональной сетке с

расщеплением дифференциального оператора в правой части уравнения (3.5.4) на две части и чередуя численные решения вдоль линий сетки в горизонтальном и вертикальном направлениях [126].

Особенность расчетной области на вершине клина была устранена путем удаления небольшого сегмента $x < x_{\min} = L/20$ и постановка граничного условия первого рода на поверхности $x = x_{\min}$. Это граничное условие формулировалось аналогично условию на вертикальной поверхности $x = L$. Использовалась прямоугольная сетка с 200 интервалами по вертикали и 190 интервалами по горизонтали. Минимальный шаг интегрирования по времени составлял 0,01 с. Не останавливаясь на конечно-разностном приближении, отметим, что аналогичные алгоритмы численного решения использовались в работах [112, 127, 128].

На рисунке 3.5.6 представлены рассчитанные поля температуры в различные моменты времени. Для охлаждения и кристаллизации двух капель воды, схематично показанных на рисунке 3.5.6, наибольший интерес представляют численные данные при $t = 1$ мин, когда нижняя капля уже кристаллизуется, а верхняя капля еще находится в жидкой фазе. При $t = 30$ с обе капли только охладились до разной степени, но еще не замерзли, и при $t = 2$ минуты верхняя капля также замерзает. Интересно, что при $t = 1$ минута направления теплового потока под нижней и верхней каплями существенно различаются, что объясняет различную ориентацию ледяных конусов, образующихся на поверхности капель при завершении их кристаллизации.

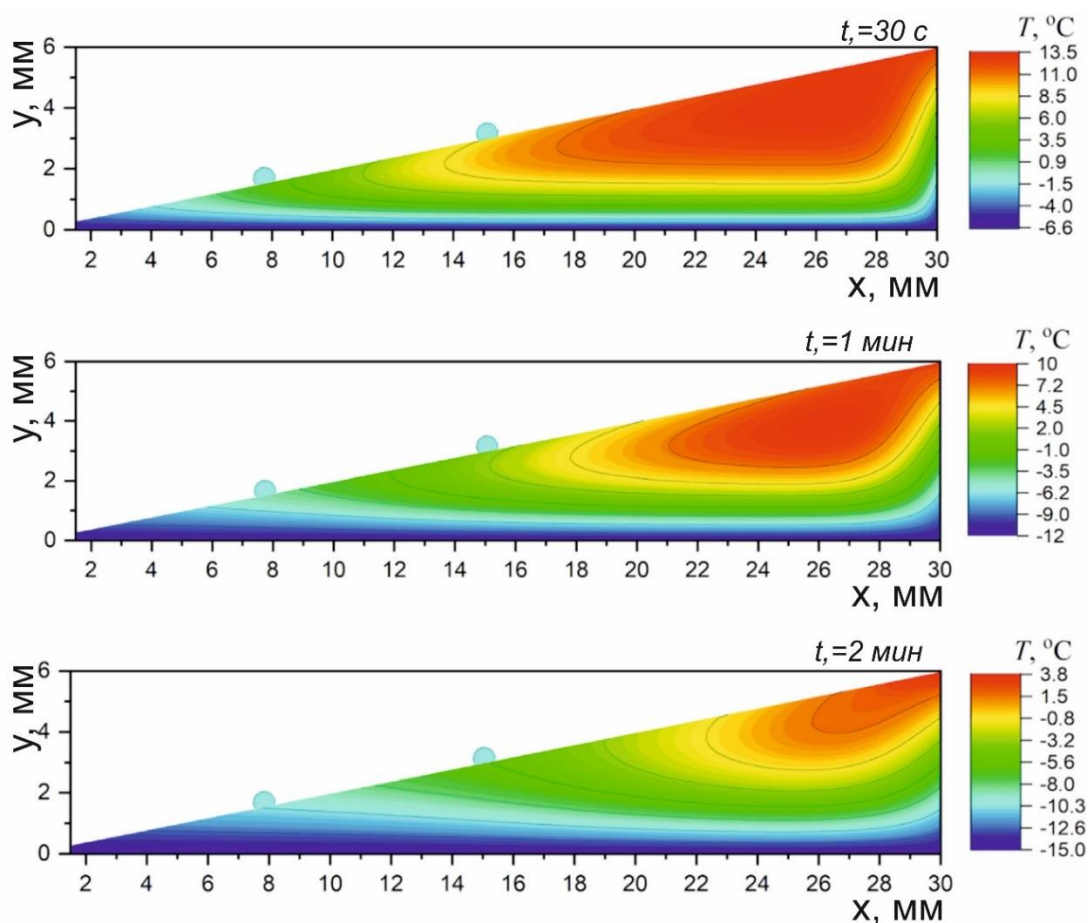


Рисунок 3.5.6 - Расчетные поля температуры в полимерном клине

Таким образом, можно сделать вывод, что ось «ледяного конуса» капли следует направлению градиента температуры, наложенного на охлаждаемую каплю, который, в свою очередь, определяет направление фронта кристаллизации внутри капли, а также изменение точки начала кристаллизации [101-102].

3.5.2 Влияние температурного градиента при кристаллизации водяных капель на супергидрофобной поверхности

Так как изначально эксперимент проводили на наклонной поверхности клина, то не было возможности изучить процесс кристаллизации при асимметричном охлаждении на супергидрофобной поверхности [129].

Для изучения влияния температурного градиента на супергидрофобной поверхности изменили пространственную ориентации испытательной ячейки за счет наклона на угол α , равным углу β в предыдущем эксперименте. В

результате, наклонная поверхность клина приняла горизонтальное положение. Каплю воды объемом 10 мкл располагали по центру полимерного (ПММА) клина, как показано на рисунке 3.5.7.

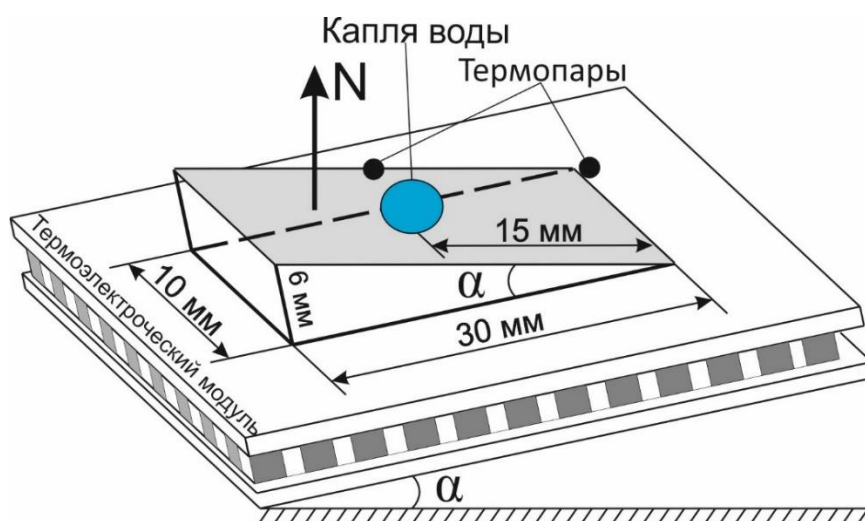


Рисунок 3.5.7 - Схема, расположение и геометрические размеры полимерного (ПММА) клина

На поверхность полимерного клина нанесли тонкий слой супергидрофобного покрытия. Значение краевого угла смачивания на полученном покрытии составило $156 \pm 1^\circ$ (Рисунок 3.5.8).

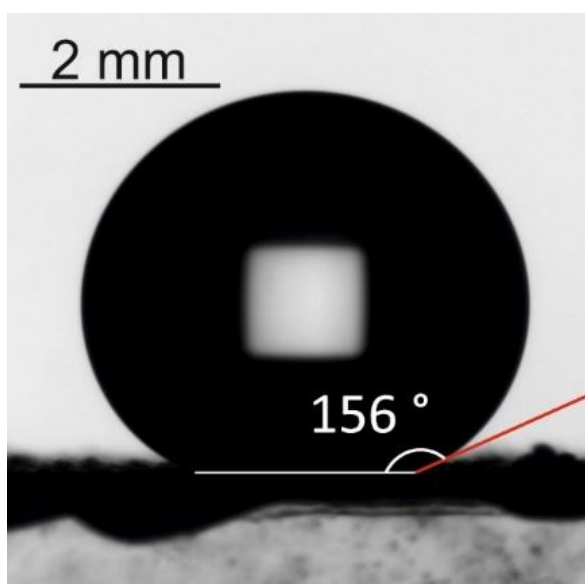


Рисунок 3.5.8 – Краевой угол на супергидрофобном покрытии клина

Исходная форма капли близка к сферической, что связано с тем, что число Бонда, определяемое уравнением 3.5.1, где $\rho = 1.0 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ and $\gamma \cong 70 - 75 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ - плотность и поверхностное натяжение воды в интервале температур от 5 до 20 °С, а $R \cong 1 \text{ мм}$ – радиус капли, равно $Bo \cong 0,13-0,14$. Таким образом, гравитационная деформация капли во время замерзания капли незначительна, и замерзшая капля сохраняет сферическую форму до тех пор, пока не сформируется «ледяной конус».

Геометрическая ось «ледяного конуса» отклоняется от вертикального направления. Это справедливо как для ПММА клина без покрытия, так и для клина, покрытого супергидрофобным слоем (Рисунок 3.5.9).

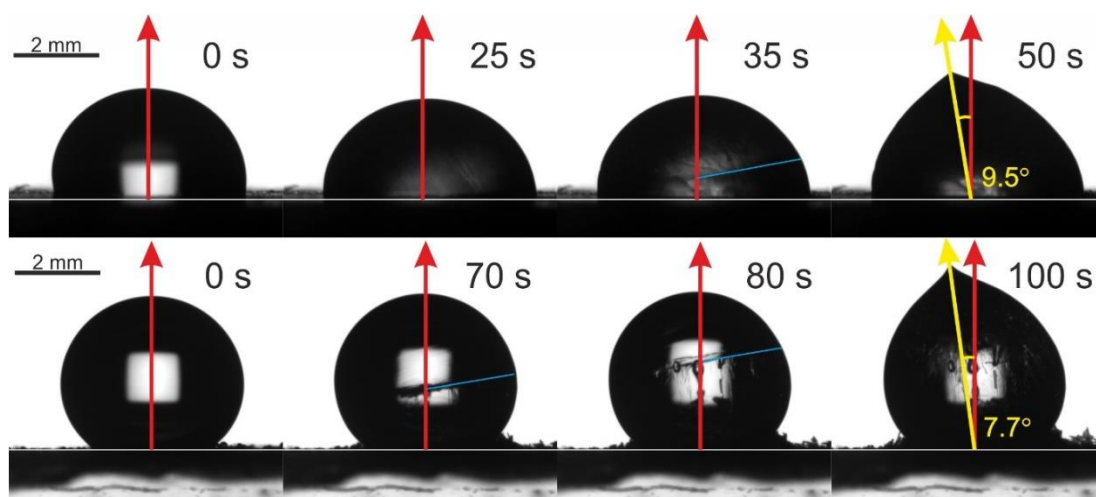


Рисунок 3.5.9 – Кристаллизация водяных капель, на ПММА и супергидрофобной поверхности клина. Красные и желтые стрелки обозначают вертикальное направление и ось «ледяного конуса» соответственно

Ориентация «ледяного конуса» определяется вектором теплового потока внутри охлаждаемой капли (ориентация оси показана желтой стрелкой на рисунке 3.5.9).

Кроме того, видно, что это отклонение меньше для случая супергидрофобной поверхности как показано на рисунке 3.5.10.

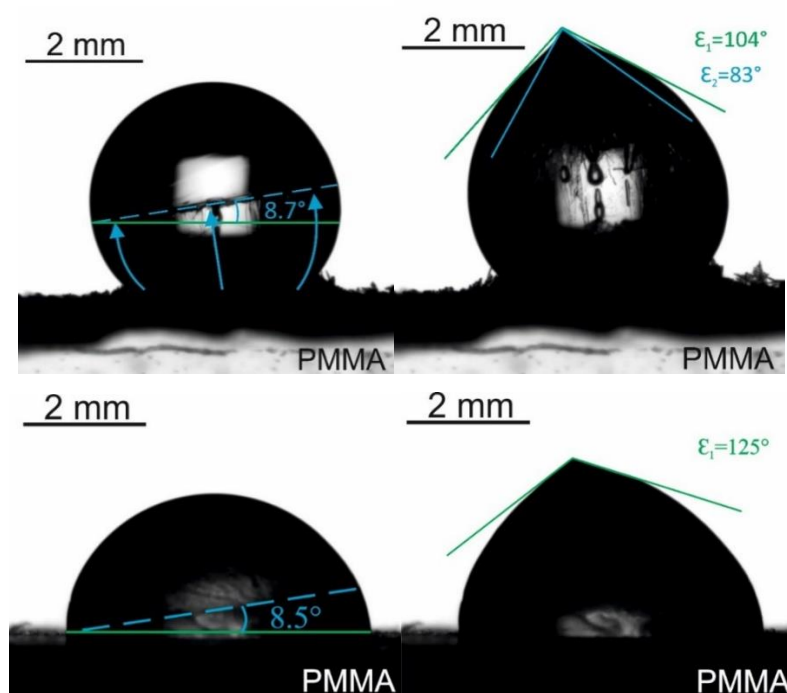


Рисунок 3.5.10 - Движение фронта кристаллизации в капле на поверхности с различной гидрофобностью

Стационарно движущийся фронт кристаллизации, наблюдаемый в эксперименте, относительно прост, так как капля охлаждается снизу. Плотность воды изменяется с понижением температуры немонотонно и максимальна не при температуре фазового перехода $T_0=0$ °С, а при температуре $T_*=4$ °С, когда плотность воды равна $\rho_w \approx 1000$ кг/м³. Эта физическая особенность воды определяет температурный режим озер в холодное время года, в том числе и в период, когда озеро покрыто льдом. Связанные с этим геофизические и климатические явления исследуются в современной лимнологии [130, 131]. Представлена приближенная формула зависимости плотности воды от температуры:

$$\rho_w = \rho_w^* \times \{1 - \varphi \times (T - T_*)^2\}, \quad \varphi = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2} \quad (3.5.7)$$

В интервале температур от 0 до 8 °С данная формула имеет погрешность не более 4%.

Плотность воды увеличивается при изменении температуры от T_0 до T_* . Поэтому температурная стратификация воды в капле неустойчива, что

приводит к естественной конвекции: более холодная вода поднимается, а относительно теплая стекает вниз в направлении фронта кристаллизации. Это вихревое конвективное движение, наблюдаемое в эксперименте, интенсифицирует теплообмен в слое воды. Число Грасгофа, определяющее отношение силы плавучести к силе вязкости, прямо пропорционально $\Delta\rho \times H^3 \sim \varphi(\Delta T)^2 R^3$, где H — текущая толщина слоя воды над льдом, ΔT — перепад температур в этом слое, R — радиус капли. Очевидно, что малые значения φ и R свидетельствуют о том, что средняя скорость вихревого движения воды в капле очень мала (это также наблюдалось в эксперименте).

Результирующий вклад естественной конвекции в комбинированный теплообмен в слое воды в капле незначителен. Это предположение уже использовалось при моделировании замерзания капель воды, покрытых слоем гидрофобных частиц (liquid marbles) [110]. Сравнение расчетного и измеренного времени замерзания для покрытых капель того же размера, что и капли воды, указывает на достоверность этого предположения. В то же время важна естественная конвекция воды в капле, поскольку она приводит к устойчивому фронту кристаллизации, отделяющему слой льда от воды над ним.

Согласно расчетам в разделе 3.5.1, поле температуры в полимерном клине под каплей не является симметричным относительно нормали к поверхности клина, проходящей через центр капли. Это показано на рисунке 3.5.11, где расчеты дополняются полем модуля градиента температуры.

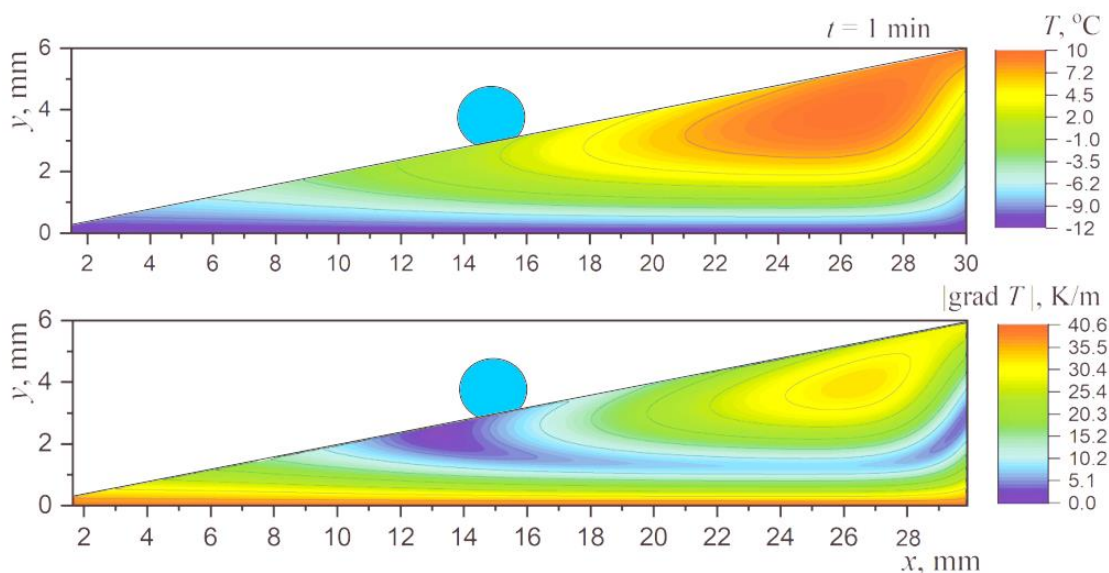


Рисунок 3.5.11 – Температурный модуль и модуль температурного градиента в полимерном клине

В модели охлаждения капли предполагается, что асимметрия не оказывает сильного влияния на движение фронта кристаллизации в капле и для оценки скорости движения фронта кристаллизации можно использовать осесимметричную модель. Кроме того, использована новая одномерная задача теплопроводности вместо сложных двумерных расчетов [112].

Используется предположение о плоском фронте кристаллизации, где температура в каждом поперечном сечении капли считается постоянной.

Расчетный теплообмен от окружающего воздуха к поверхности капли очень мал и им можно пренебречь. Однако, необходимо учитывать скрытую теплоту L фазового перехода.

Приведенные выше упрощения позволяют предложить модифицированную одномерную модель для переходного профиля температуры $T(t, \bar{z})$:

$$\rho c R^2 \bar{S}(\bar{z}) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \left(k \bar{S}(\bar{z}) \frac{\partial T}{\partial \bar{z}} \right), \quad 0 < \bar{z} < \bar{z}_m = 1 + \sqrt{1 - \bar{r}^2}, \quad (3.5.8 \text{ А})$$

$$T(0, \bar{z}) = T_0 + (T_1 - T_0) \bar{z} / \bar{z}_m, \quad T(t, 0) = T_s(t), \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=\bar{z}_m} = 0 \quad (3.5.8 \text{ Б})$$

Геометрические особенности задачи учтены в уравнении (3.5.8 А) с использованием переменной безразмерной площади поперечного сечения \bar{S} :

$$\bar{S}(\bar{z}) = \frac{S(t)}{S_0} = \frac{1 - (\sqrt{1 - \bar{r}^2} - \bar{z})}{\bar{r}^2}, \quad S_0 = \pi r^2, \quad \bar{z} = \frac{r}{R}, \quad \bar{z} = \frac{z}{R}, \quad (3.5.9)$$

где r — радиус теплового контакта капли с поверхностью, z — осевая координата в капле, отсчитываемая от поверхности контакта. В данном случае тепловой контакт больше, чем физический, так как тепловое сопротивление тонкого газового промежутка между каплей и подложкой очень мало.

Здесь учитывается изменение значений ρ_c и k на движущейся границе раздела лед/вода. Согласно расчетам в работе [112], значение $T_1 = T^*$ используется как начальное условие. Первое из граничных условий учитывает снижение температуры поверхности клина при кристаллизации капли [112]. Численное решение переходной задачи проводимости (3.5.7) было получено с использованием традиционной схемы [110, 112].

В уравнении (3.5.9) используется эквивалентная дополнительная теплоемкость Δc в узком диапазоне температур $(T_0 - \Delta T) < T < (T_0 + \Delta T)$ для физически подобных задач плавления и кристаллизации [132, 133]:

$$\Delta c = \frac{L}{\Delta T} \left(1 - \frac{|T_0 - T|}{\Delta T} \right) \quad (3.5.10)$$

Выбор значения ΔT определяется интервалом расчетной сетки и временным шагом. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.5.12.

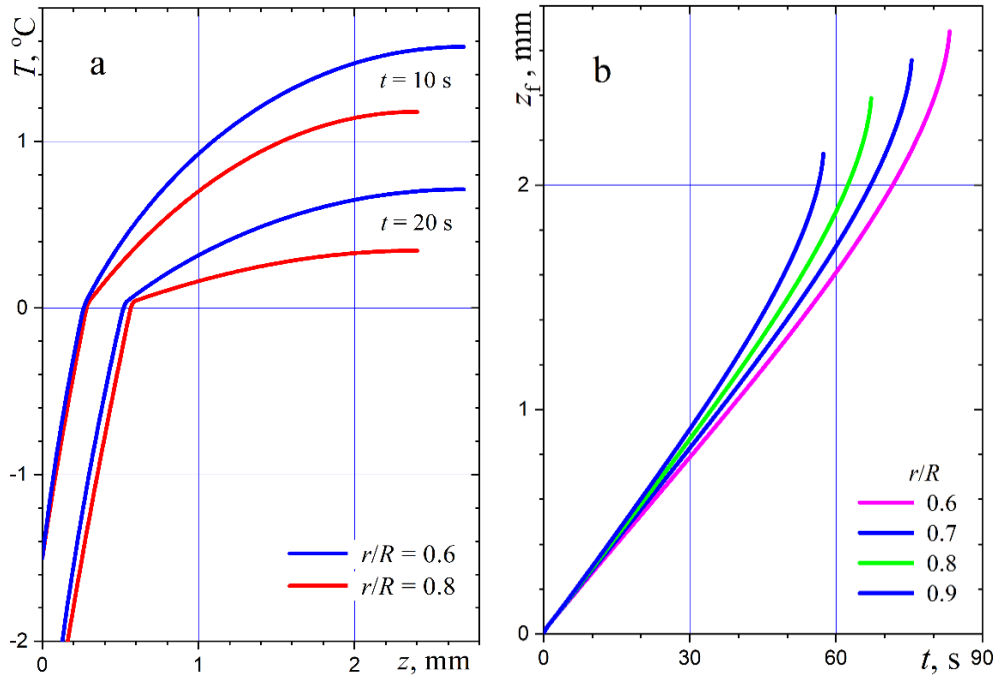


Рисунок 3.5.12 – (а) Осевые профили температуры в капле; (б) распространение фронта кристаллизации

Излом на профилях температуры соответствует сильному изменению теплопроводности на границе «лед/вода». Охлаждение и замерзание капли происходит значительно быстрее при хорошем тепловом контакте капли с поверхностью клина. Это хорошо согласуется с лабораторными наблюдениями. Сильное ускорение движения фронта кристаллизации на завершающей стадии процесса объясняется резким уменьшением площади поверхности фронта кристаллизации. На этой стадии происходит качественное изменение, связанное с быстрым выделением скрытой теплоты фазового перехода и образованием «ледяного конуса».

3.6 Влияние поверхностных гидрофобных частиц на форму закристаллизованных капель

Деформация замерзших водяных капель была представлена ранее в разделе 3.4, однако поведение жидких капель, покрытых слоем гидрофобных частиц «Liquid marbles», может значительно отличаться. Предполагается, что изменение формы таких капель при замерзании возникает из-за взаимодействия силы тяжести и термических напряжений [134-137]. Для

расчетов был введен безразмерный параметр Ψ , определяемый следующим образом:

$$\Psi = \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{gr}} \quad (3.6.1)$$

где σ_{th} и σ_{gr} - напряжения, вызванные тепловыми эффектами и гравитацией соответственно. Для напряжений, вызванных гравитацией, принимаем:

$$\sigma_{th} \cong \rho g R \quad (3.6.2)$$

где ρ - эффективная плотность покрытой капли, которая очень близка к плотности воды, а R – ее начальный радиус.

Для оценки σ_{th} использовали обобщенный закон Юнга, полученный и экспериментально проверенный для покрытых капель [135]:

$$\sigma_{th} \cong \frac{4\gamma_{eff}}{R} \epsilon_{th} \quad (3.6.3)$$

где γ_{eff} и ϵ_{th} - эффективное поверхностное натяжение и тепловая деформация соответственно.

Таким образом, эффективный модуль Юнга для покрытой капли оценивается как $E_{eff} \cong (4\gamma_{eff})/R$ и зависит только от эффективного поверхностного натяжения и радиуса капли [136]. Эффективное поверхностное натяжение покрытой капли было установлено с помощью «метода максимального растекания» (подробно описано в разделе 2.3). Эффективное поверхностное натяжение для различных порошковых покрытий сведено в Таблицу 3.6.1.

Таблица 3.6.1 - Значения эффективного поверхностного натяжения водяных капель, покрытых различными видами частиц

Вид порошка	Покрытие	Обозначение	Объем капли, μl	H_{max} , mm	θ , $^{\circ}$	γ , mJ/m^2
Сферолиты оксида алюминия	ПФДХС	1F	1000 ± 5	$5,6 \pm 0,1$	160 ± 2	$75,4 \pm 2$
Сферолиты оксида алюминия	ДХС	1S		$5,4 \pm 0,1$		$71,4 \pm 2$
Диоксид кремния (Аэросил 380)	ПФДХС	2F		$5,5 \pm 0,1$		$73,5 \pm 2$
Диоксид кремния (Аэросил 380)	ДХС	2S		$5,5 \pm 0,1$		$71,9 \pm 2$
Диоксид кремния (Newsil 125)	ПФДХС	3F		$5,7 \pm 0,1$		$79,2 \pm 2$
Диоксид кремния (Newsil 125)	ДХС	3S		$5,2 \pm 0,1$		$66,2 \pm 2$

На основании представленных данных было установлено, что эффективное поверхностное натяжение находится в очень узком диапазоне, а именно $\gamma_{\text{eff}} \cong 66\text{-}79 \text{ мДж}/\text{м}^2$ (эти результаты совпадают с данными других исследовательских групп [137-141]).

Термическая деформация ϵ_{th} оценивается следующим образом: плотность льда в диапазоне температур от -5 до $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет около $918 \text{ кг}/\text{м}^3$. Это означает, что коэффициент объемного расширения при переходе от воды к льду $\alpha = 0,072$, а коэффициент линейного расширения $\alpha_1 = \alpha/3 = 0,024$.

Если принять, что лед занимает нижний сферический сегмент капли, то простые преобразования дают следующее относительное удлинение слоя покрытия капли в этом сегменте:

$$\epsilon_{th} = \Delta l / l_0 = \alpha_1 \bar{h}_{ice} \left(1 - \frac{\bar{h}_{ice}}{2} \right) \bar{h}_{ice} = \bar{h}_{ice} / \alpha \leq 1, \quad (3.6.4)$$

где \bar{h}_{ice} — высота капли.

Значение ϵ_{th} увеличивается постепенно с \bar{h}_{ice} до $\epsilon_{h,max} = \alpha_1/2$ при $\bar{h}_{ice} = 1$. При этом среднее относительное удлинение покрытия составляет: $\epsilon = \alpha_1/4 = 0,6 \%$. Подстановка уравнений (3.6.2)-(3.6.3) в уравнение (3.6.4) дает:

$$\Psi \cong \frac{4\gamma_{эф}\epsilon_{th}}{\rho g R^2} \cong \frac{4\gamma_{эф}\alpha_1\bar{h}\left(1-\frac{h}{2}\right)}{\rho g R^2} \quad (3.6.5)$$

Принимая, что $\epsilon_{th} \cong 6,0 \times 10^{-3}$, $\gamma_{эф} \cong 70 \times 10^{-3}$ Н/м, $\rho \cong 10^3$ кг/м³ и $R \cong 1,0 \times 10^{-3}$ м, оцениваем $\Psi \cong 0,17$. Это означает, что напряжения от теплового воздействия и силы тяжести одного порядка. Однако, сила тяжести преобладает над тепловым воздействием.

Следует подчеркнуть, что значения $\gamma_{эф}$ очень близки для разных видов порошков на поверхности капли, что видно из данных, представленных в таблице 3.6.1.

Таким образом, можно сделать вывод, что значения безразмерной константы Ψ также близки для различных капель, представленных в эксперименте. Следовательно, упругие свойства капли не оказывают влияния на изменение формы при охлаждении, как показано на рисунке 3.6.1.

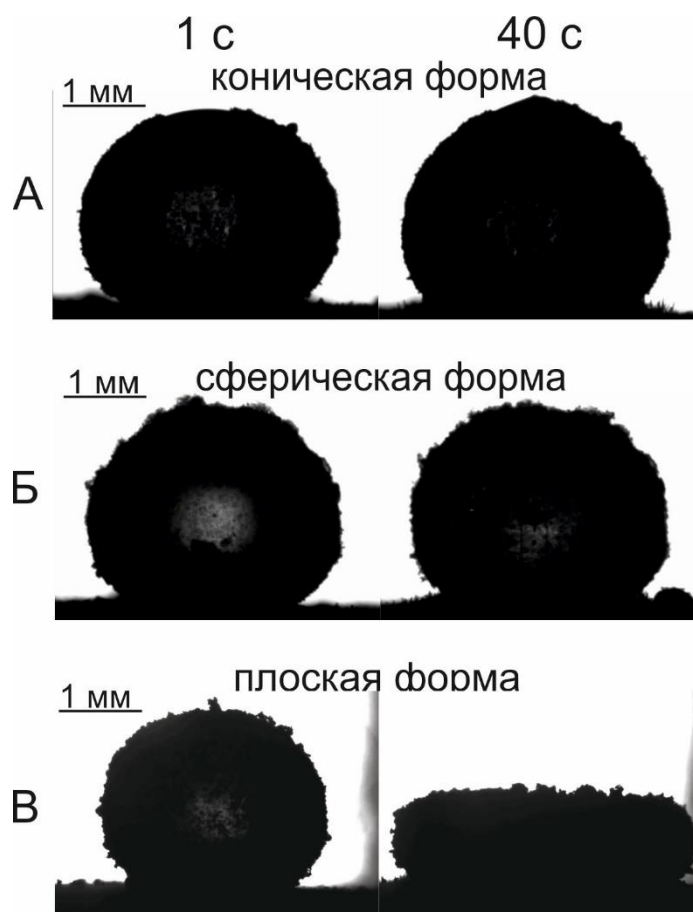


Рисунок 3.6.1 - Изображение покрытых водяных капель до начала кристаллизации (левая колонка) и после кристаллизации (правая колонка). Показаны три основных формы капли: А) коническая; Б) сферическая форма; В) плоская сфероидальная

3.6.1 Закрепление тройной линии и ее роль в формообразовании закристаллизованных капель

Ранее было показано, что термические и упругие свойства покрытых капель не оказывают влияния на изменение их формы в процессе кристаллизации. Предполагается, что изменение формы капли при охлаждении зависит от поведения тройной межфазной линии взаимодействия [142, 143]. Установлено, что некоторые из исследованных порошков способствуют сильному закреплению контактной линии на поверхности при замерзании, тогда как другие обеспечивают подвижность трехфазной контактной линии при охлаждении, как показано на рисунке 3.6.2.

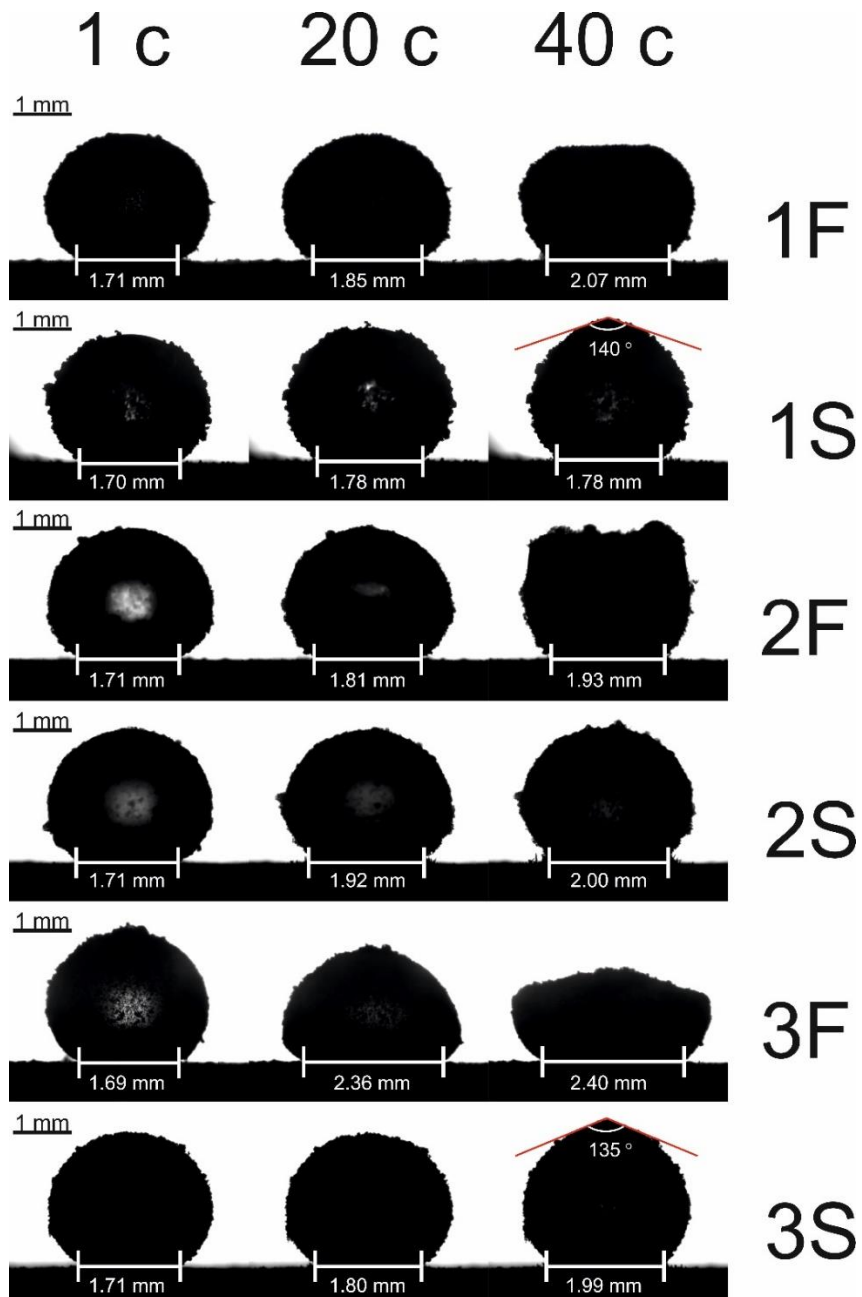


Рисунок 3.6.2 - Изменение диаметра тройной линии контакта при замерзании водяных капель, покрытых различными порошками

Для количественной оценки эффекта растекания введен безразмерный параметр ξ , определяемый согласно уравнению (3.6.6):

$$\xi = \frac{r_f - r_0}{r_0} = \frac{\Delta r}{r_0}, \quad (3.6.6)$$

где r_0 и r_f — начальный и конечный радиусы контактной линии, показанные на рисунке 3.6.2. Численные значения безразмерного параметра растекания ξ , установленные экспериментально, приведены в таблице 3.6.2.

Таблица 3.6.2. – Параметры растекания тройной линии

Порошок	Гидрофобизатор	Обозначение	Параметр $\xi = \Delta r/r_0$
Сферолиты Al_2O_3	ПФДХС	1F	0.21
Сферолиты Al_2O_3	ДХС	1S	0.047
Оксид кремния (Aerosil 380)	ПФДХС	2F	0.13
Оксид кремния (Aerosil 380)	ДХС	2S	0.17
Оксид кремния (Newsil 125)	ПФДХС	3F	0.84
Оксид кремния (Newsil 125)	ДХС	3S	0.16

Видно, что при закреплении линии контакта капли в процессе кристаллизации, наблюдается формирование «ледяного конуса», соответствующее Сценарию А (покрытия 1S и 3S, рисунок 3.6.2). Сильное закрепление также может способствовать формированию сферической формы замороженной капли (сценарий Б, рисунок 3.6.2, покрытия 2F и 2S). Значение параметра ξ , соответствующее сценариям А и Б, составляет $\xi \cong 0,047-0,16$.

При подвижной тройной линии в процессе замерзания (покрытия 1F и 3F) реализуется сценарий В и наблюдается формирование плоских сфероидальных форм замерзших капель (Рисунок 3.6.2). Такой сценарий возможен при высоких значениях ξ , а именно $\xi \cong 0,21-0,84$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффект закрепления тройной линии играет решающую роль в формообразовании замерзших капель. Возможно, это явление подвижности тройной линии обусловлено двумя физическими эффектами:

- 1) формирование слоя льда в нижней части капли;
- 2) адгезионное взаимодействие частиц покрытия с охлаждаемой поверхностью.

Можно также предположить, что горизонтальное расширение слоя льда (плотность которого меньше плотности воды), происходит, при увеличении диаметра контакта капли с поверхностью.

Если рассмотреть ситуацию, когда тройная линия подвижна (Сценарий В), при одновременном действии силы тяжести наступает момент, когда легко деформируемая оболочка верхней части капли (где вода еще не замерзла) принимает форму более плоской нижней части. В результате получается замерзшая водяная капля в виде сплюснутого сфероида.

Более прочная адгезия дисперсных компонентов покрытия к охлаждаемой поверхности препятствует тепловому расширению. В результате формируется традиционный «ледяной конус» (сценарий А).

Сценарий Б, способствует образованию сферических капель и занимает промежуточное положение между сценариями А и В. Можно предположить, что избыточный объем, образующийся из-за разных плотностей жидкой и твердой фаз воды, компенсируется взаимодействием с поверхностными частицами.

3.7 Оценка антиобледенительной способности супергидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры

Ранее был рассмотрен процесс кристаллизации водяных капель, а также капель, покрытых слоем дисперсных частиц. Однако, изучение процесса плавления льда на супергидрофобных поверхностях не менее важно при оценке антиобледенительной способности. Циклическое воздействие температуры (чередование положительной и отрицательной температуры) со временем может изменять свойства поверхности. Важной особенностью противообледенительных поверхностей является сохранение супергидрофобных свойств при повышении температуры выше 0 °С.

Для определения эффективности применения структурированных гидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры был проведен эксперимент, в котором капли воды замораживали

как при статическом, так и при динамическом взаимодействии с твердой поверхностью. При статическом взаимодействии с поверхностью, каплю воды изначально помещали на поверхность, а затем охлаждали. При динамическом взаимодействии каплю сбрасывали на уже охлажденную поверхность с определенной высоты.

С помощью высокоскоростной съемки было изучено поведение капли воды объемом 10 мкл при падении с высоты 30 см на супергидрофобную поверхность. Кинетическая энергия при падении капли на твердую поверхность способствовала возникновению упругой деформации в капле и, как следствие, ее растеканию.

На кадрах видно, как на короткий промежуток времени площадь взаимодействия капли с поверхностью значительно увеличивается. При падении капли на поверхность при температуре $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит отскок капли, за счет ее упругой деформации, как описано в работе [144]. Однако, при падении на холодную поверхность ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) отскока капли не происходит. За короткий промежуток времени капля воды успевает передать тепло поверхности и полностью закристаллизоваться. Предположительно, на основании ранее проведенных тепловых расчетов температурного поля в капле при разной скорости движения фронта кристаллизации (Раздел 3.4.1.), этому способствует резкое увеличение площади контакта с поверхностью (Рисунок 3.7.1).

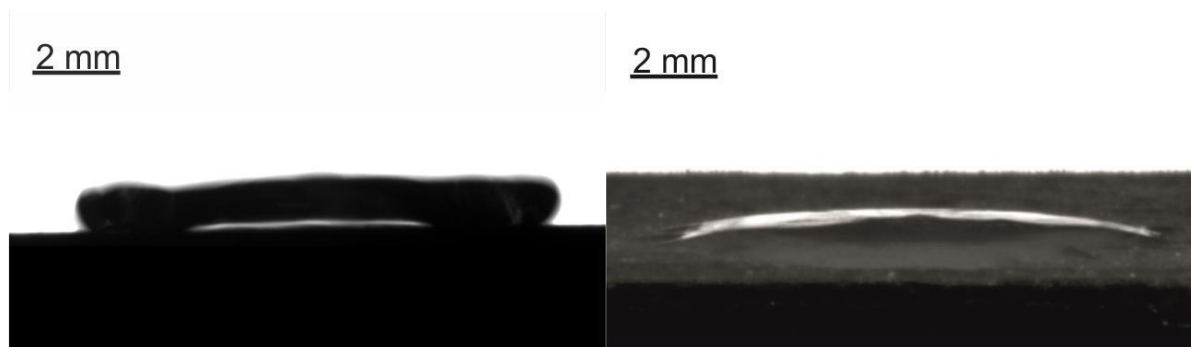


Рисунок 3.7.1 – Падение капли воды на супергидрофобную поверхность: 1) при температуре поверхности $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) при температуре поверхности $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для оценки антиобледенительной способности процесс плавления льда на твердых поверхностях не менее важен, чем процесс кристаллизации. Важной особенностью антиобледенительных поверхностей является сохранение супергидрофобных свойств и самоочистка поверхности от льда при повышении температуры выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунки 3.7.2, 3.7.3).

На рисунке 3.7.2 представлен процесс плавления капли воды после падения с высоты 30 см на охлажденную супергидрофобную поверхность.

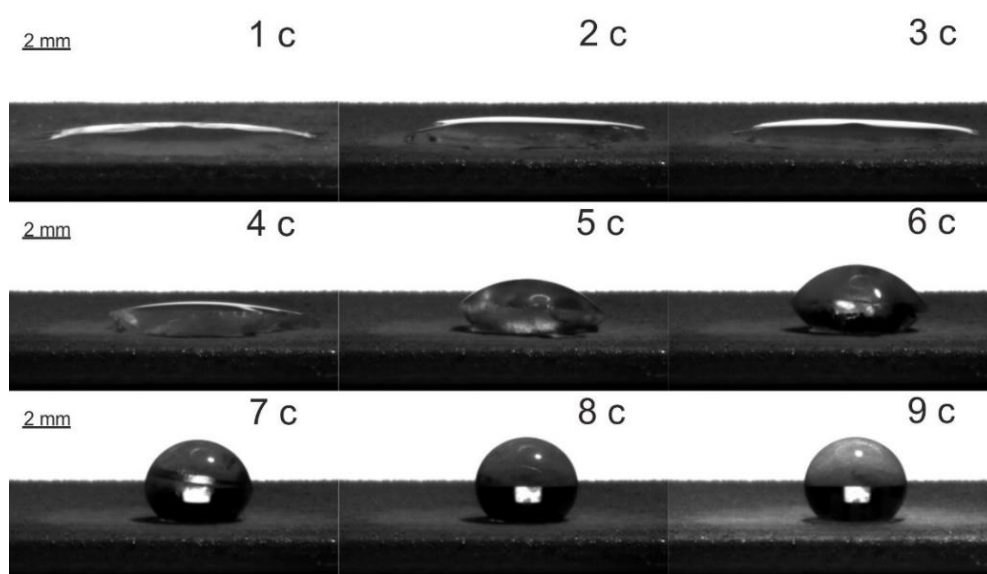


Рисунок 3.7.2 – Плавление замерзшей капли воды на супергидрофобной алюминиевой поверхности

Как видно из рисунка, после плавления форма капли вернулась в изначальную сферическую, при этом каплю с поверхности можно легко удалить потоком воздуха со скоростью $v = 3,0 \pm 1,0\text{ м/с}$, что свидетельствует о низком адгезионном взаимодействии с поверхностью. Процесс падения, кристаллизации и плавления капли повторяли не менее 10 раз. Каждый цикл включал в себя:

- охлаждение поверхности;
- нанесение капли на охлажденную поверхность;
- кристаллизация капли;
- нагревание поверхности;
- плавление капли;

- удаление капли потоком воздуха.

В результате наблюдали высокую воспроизводимость результатов и сохранение супергидрофобных свойств поверхности.

Процесс плавления капли был также рассмотрен на наклонной поверхности (угол наклона 20°), где в результате плавления капли на границе раздела с твердым телом формировался жидкий слой. Благодаря жидкому слою, капля, не завершив процесс плавления, под действием силы тяжести самопроизвольно удалялась с поверхности, тем самым демонстрируя свойства самоочистки поверхности при повышении ее температуры (Рисунок 3.7.3).

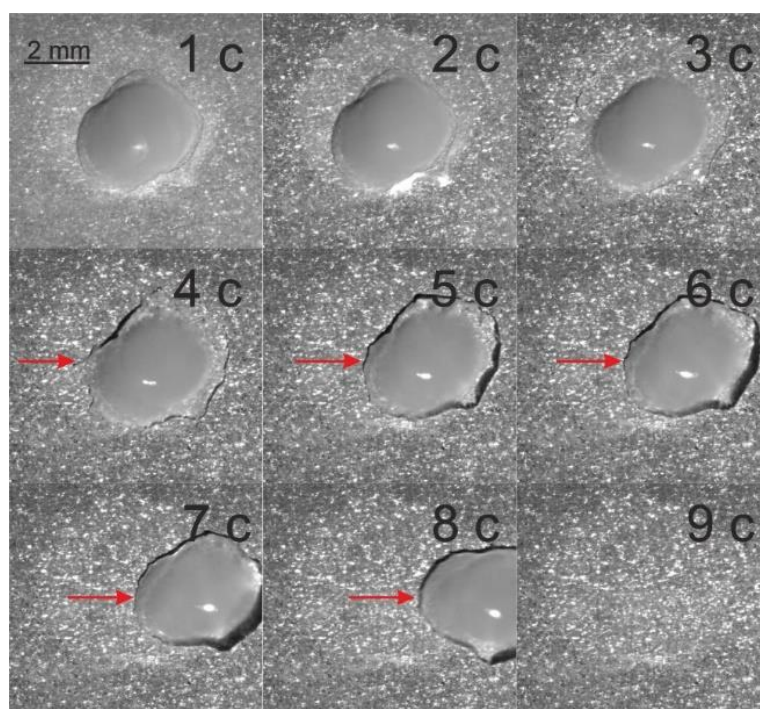


Рисунок 3.7.3 – Плавление капли воды на наклонной супергидрофобной поверхности

В эксперименте лед предварительно намораживали путем последовательного добавления 5 капель воды объемом 10 мкл на охлажденную до -20°C поверхность, после чего охлаждение отключали и наблюдали процесс плавления. Процесс нанесения, кристаллизации и плавления капель на наклонной поверхности повторяли не менее 10 раз.

Каждый цикл включал в себя:

- охлаждение поверхности;

- нанесение капли на охлажденную горизонтальную поверхность;
- кристаллизация капли;
- наклон поверхности на угол 20° ;
- нагревание поверхности;
- плавление капли в области межфазной границы;
- самопроизвольное удаление капли за счет свойств самоочистки.

В результате проведения эксперимента наблюдалась высокая воспроизводимость процесса самоочистки поверхности от льда и сохранение супергидрофобных свойств поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что супергидрофобные металлические и композиционные поверхности проявляют антиобледенительные свойства при циклическом воздействии температуры.

Установлено, что на скорость кристаллизации воды на твердой поверхности существенно влияет площадь взаимодействия и теплопроводящие свойства материала.

Супергидрофобные поверхности способны самоочищаться от льда при повышении температуры поверхности выше 0°C . Завершив процесс плавления, капли легко удаляются потоком воздуха. Данные исследования показывают, что можно эффективно использовать текстурированные гидрофобные поверхности в качестве антиобледенительных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения работы были установлены основные физико-химические закономерности кристаллизации воды на границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях.

В процессе выполнения работы получены следующие результаты:

1. Методом поверхностного травления и напыления с последующей гидрофобизацией, получены различные супергидрофобные поверхности.

2. Установлено, что химические свойства гидрофобизаторов существенно влияют на величину локального энергетического барьера смачивания. Установлено, что более высокие барьеры смачивания присущи поверхностям, покрытым гидрофобизаторами с тремя функциональными группами и фторуглеродной неполярной группой.

3. Показано, что повышение энергетического барьера смачивания и, как следствие, устойчивости супергидрофобного состояния (состояния Касси-Бакстера) при положительных температурах или небольших переохлаждениях приводит к формированию капельного режима конденсации влаги.

4. Изучена кинетика роста микроразмерных капель на супергидрофобной поверхности при капельном режиме конденсации, установлена ступенчатая зависимость роста радиуса капли от времени.

5. Показано, что на полученных супергидрофобных поверхностях наблюдается временная задержка кристаллизации.

6. Определено, что на скорость движения фронта кристаллизации в капле существенное влияние оказывает площадь межфазного контакта твердой поверхности с жидкостью.

7. Впервые исследовано влияние температурного градиента на изменение формы замерзшей капли при различном значении угла смачивания поверхности. Определено, что изменение температурного градиента на межфазной границе изменяет направление движения фронта кристаллизации

в капле. Показано, что направление движения фронта кристаллизации коррелирует с направлением температурного градиента в подложке.

8. Установлено влияние поверхностных гидрофобных частиц на форму замерзших капель, показано три различных сценария образования сферической, плоской сфероидальной и конусообразной формы капли.

9. Показано проявление противообледенительной способности супергидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры за счет свойств самоочистки.

Перспективой дальнейшей разработки темы является исследование процесса формирования барьерного льда, формирующегося за границей обогреваемого участка, а также кинетики роста льда в процессе десублимации на текстурированных гидрофобных поверхностях.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Θ – величина краевого угла смачивания;

$\gamma_{\text{тг}}$ – натяжение на границе «твердое тело/газ»;

$\gamma_{\text{тж}}$ – энергия на границе «твердое тело/жидкость»;

$\gamma_{\text{жг}}$ – энергия на границе «жидкость/газ»;

V – объем;

T – температура;

ПТФЭ – политетрафторэтилен;

R_{Δ} – коэффициент шероховатости;

γ – поверхностное натяжение;

SLIPS - slippery liquid-infused porous surfaces (пористые пропитанные жидкостью поверхности);

ИПС – 2-изопропанол;

АПТЭС - 3-Аминопропилтриэтоксисилан;

ПФДХС - 1H,1H,2H,2H-Перфтордецилтрихлорсилан;

ДХС – децилтрихлорсилан;

НК - нонановая кислота;

ПФК - перфторнонановая кислота;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ГТС - гидротермальный синтез;

SEM - сканирующая электронная микроскопия;

РЭМ - растровая электронная микроскопия;

ТЭОС – тетраэтоксисилан;

ПФЭС – перфтороктилтриэтоксисилан;

ПММА – полиметилметакрилат.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность:

- своему научному руководителю Вальциферу Виктору Александровичу за общее руководство работой;

- Эдуарду Бормашенко, профессору Ариэльского университета (г. Ариэль, Израиль), за помощь в проведении исследования, а также интерпретации результатов и совместной подготовке публикаций;

- Леониду Александровичу Домбровскому, профессору Объединённого института высоких температур РАН (г. Москва) и Олегу Гендельману, профессору Израильского технологического института, (г. Хайфа, Израиль) за помощь в проведении тепловых расчетов и совместной подготовке публикаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / Зимон, А.Д. // Москва: Химия. – 1974.
2. Walton, A. J. (1972). Surface tension and capillary rise // *Physics Education*. – 1972. Vol. 7(8). – P. 491–498.
3. Bowder, F., Tabor D. // *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*. London. – 1957. – Vol.3. – P.186-397.
4. Штейнгарц, В.Д. Фторуглероды / Штейнгарц, В.Д. // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – №5.
5. Nosonovsky, M. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable / Nosonovsky, M. Bhushan, B. // *Microelectronic Engineering*. – 2007. – Vol. 84. – P. 382–386.
6. Wenzel, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / Wenzel, R. N. // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1936. – Vol. 28. – P. 988–994.
7. Good, R. J. Thermodynamic derivation of Wenzel's modification of Young's equation for contact angles; together with a theory of hysteresis / Good R. J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – Vol. 74. – P. 5041–5042.
8. Bico, J. Wetting of textured surfaces / Bico, J. Thiele, U. Quéré, D. // *Colloids and Surfaces A*. – 2002. – Vol. 206. – P. 41–46.
9. Bormashenko E. Wetting of flat and rough curved surfaces / Bormashenko E. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 17275–17277.
10. Barthlott, W. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces / Barthlott, W. Neinhuis, C. // *Planta*. – 1997. – Vol. 202. – P. 1-8.
11. Koch, K. / Hierarchically sculptured plant surfaces and superhydrophobicity / Koch, K. Bohn, H.F. Barthlott, W. // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – P. 14116–20.
12. Cassie, A. B. D. Wettability of porous surfaces / Cassie, A. B. D. and Baxter S. // *Trans. Faraday Soc.* –1944. – Vol. 40. – P. 546-551.

13. Cassie, A. B. D. Contact angles / Cassie, A. B. D. // *Discuss. Faraday Soc.* – 1948. – Vol. 3. – P. 11 – 16.
14. Bormashenko, E. *Physics of Wetting* / Bormashenko E. // *Phenomena and Applications of Fluids on Surfaces*, de Gruyter, Berlin, Ge. – 2017.
15. Marmur, A. Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? / Marmur, A. // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – P. 8343–8348.
16. Krasovitski, B. Drops down the hill: theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate / Krasovitski, B. Marmur, A. // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21(9). – P. 3881–3885.
17. Bormashenko, E. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces / Bormashenko, E. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 222. – P. 92–103.
18. Dubov, A.L. Regimes of wetting transitions on superhydrophobic textures conditioned by energy of receding contact lines / Dubov, A.L. Mourran, A. Möller, M. Vinogradova O.I. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – P.241601.
19. Li, Y. Monostable superrepellent materials / Li, Y. Quéré, D. Lv, C. Zheng Q. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2017. – Vol. 114. – P. 3387–3392.
20. Whyman, G. How to make the Cassie wetting state stable? / Whyman, G. Bormashenko E. // *Langmuir*. – 2011. – Vol. 27. – P. 8171–8176.
21. Bormashenko, E. *Wetting of real surfaces* / Bormashenko E. // Berlin: de gruyter. – 2013.
22. Gibbs, J. W. *The Collected Works* / Gibbs, J. W. // Longmans and Green, Vol. 2. New York. – 1928.
23. Meuler, A. J. Exploiting topographical texture to impart icephobicity / Meuler, A. J. McKinley, G. H. Cohen, R. E. // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 7048–7052.
24. Barbieri, L. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles / Barbieri, L. Wagner, E. Hoffmann, P. // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 1723–1734.

25. Ishino, C. Wetting transitions on rough surfaces / Ishino, C. Okumura, K. Quéré, D. // *Europhys. Lett.* – 2004. – Vol. 68. P. – 419–425.
26. Bormashenko, E. Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting / Bormashenko, E. // *Colloids and surface A.* – 2009. – VOL. 345. – P.163–5.
27. Yoshimitsu, Z. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets / Yoshimitsu, Z. Nakayma, A. Watanabe, T. Hashimoto, K. // *Langmuir.* – 2002. – Vol.18. – P. 5818–22.
28. Lafuma, A. Superhydrophobic states / Lafuma, A. Quéré, D. // *Nat. mater.* – 2003. – Vol. 2. – P. 457–60.
29. Mchale, G. Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface / Mchale, G. Aqil, S. Shirtcliffe, N.J. Newton, G.M. Erbil, H.Y. // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P.11053–60.
30. Jung, Y.C. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces / Jung, Y.C. Bhushan, B. // *Scr. Mater.* – 2007. – Vol.57. P.1057–60.
31. Moulinet, S. Life and death of a fakir droplet: impalement transitions on superhydrophobic surfaces / Moulinet, S. Bartolo, D. // *Eur. Phys. J. E.* – 2007. – Vol. 24. P.251–60.
32. Papadopoulos, P. How superhydrophobicity breaks down / Papadopoulos, P. Mammen, L. Deng, X. Vollmer, D. Butt, H.J. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* – 2013. – Vol.110. – P. 3254–8.
33. Bormashenko, E. Vibration-induced Cassie–Wenzel wetting transition on rough surfaces / Bormashenko, E. Pogreb, R. Whyman, G. Erlich, M. // *Applied physics letters* – 2007. – Vol. 90. P. 201917.
34. Bormashenko, E. Cassie–Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: is dynamic Cassie–Wenzel wetting transition a 2d or 1d affair? / Bormashenko, E. Pogreb, R. Whyman, G. Erlich, M. // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23. P. 6501–3.

35. Bormashenko, E. Resonance Cassie–Wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface / Bormashenko, E. Pogreb, R. Whyman, G. Erlich, M. // *Langmuir*. – 2007. – Vol 23. P. 12217–21.
36. Bormashenko, E. Wetting transitions on biomimetic surfaces / Bormashenko, E. // *Phil. Trans. R. soc. A*. – 2010. – Vol. 365. P. 4695–711.
37. Bormashenko, E. Characterization of rough surfaces with vibrated drops / Bormashenko, E. Pogreb, R. Stein, T. Whyman, G. Erlich, M. Musin, A. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2008. – Vol. 27. P. 4056–406.
38. Bormashenko, E. Wetting transitions on post-built and porous reliefs / Bormashenko, E. Pogreb, R. Whyman, G. Balter, S. Aurbach, D. // *J Adhes. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 26. P. 1169–80.
39. Frenkel, Ya. I. *Kinetic Theory of Liquids* / Frenkel, Ya. I. // Oxford University Press, Oxford. – 1946.
40. Erbil, Y. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces* / Erbil, Y. // Blackwell, Oxford. – 2006. – P. 149-155.
41. Schmelzer, J. W. P. Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory / Schmelzer, J. W. P. Schmelzer, J. Jr. // *J. Chem. Physics*. – 2000. – 112. – P. 3820- 3831.
42. Abyzov, A. S. Heterogeneous nucleation in solutions on rough solid surfaces: Generalized Gibbs approach / Abyzov, A. S. Davydov, L. N. Schmelzer, J. W. P. // *Entropy*. – 2019. – Vol. 21. – P. 782.
43. Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces* / Adamson, A. W. Gast, A. P. // 6th ed., Wiley, NY, 1997.
44. Landau, L. D. *Statistical Physics* / Landau, L. D. Lifshitz, E. M. // *Course of Theoretical Physics*. – 1969. – V. 5, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford.
45. Lothe, J. Reconsiderations of nucleation theory / Lothe, J. Pound, G. M. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – 36. – P. 2080-2085.
46. Binder, R. *Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation* / Binder, R. Stauffer, D. // *Advances in Physics*. – 1976. – 25. – P. 343-396.

47. Turnbull, D. Kinetics of heterogeneous nucleation / Turnbull, D. // *J. Chem. Physics.* – 1950. – 18. – P. 198-203.
48. Varanasi, K. K. Spatial control in the heterogeneous nucleation of water / Varanasi, K. K. Hsu, M. Bhate, N. Yang, W. Deng, T. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – 95. – 094101.
49. Kim, S. Dropwise condensation modeling suitable for superhydrophobic surfaces / Kim, S. Kim, K.J. // *J. Heat Transfer.* – 2011. – 133. – 081502.
50. Miljkovic, N. Condensation heat transfer on superhydrophobic surfaces / Miljkovic, N. Wang, E.N. // *MRS Bull.* – 2013. – 38. – P. 397–406.
51. Boreyko, J.B. Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces / Boreyko, J.B. Chen, Ch.-H. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – 103. – 184501.
52. Boreyko, J.B. Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surface / Boreyko, J.B. Collier, C.P. // *ACS Nano.* – 2013. – 7. – P. 1618–1627.
53. Enright, R. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale / Enright, R. Miljkovic, N. Al-Obeidi, A. Thompson, C.V. Wang, E.N. // *Langmuir.* – 2012. – 28. – P. 14424–14432.
54. Rykaczewski, K. Microdroplet growth mechanism during water condensation on superhydrophobic surfaces / Rykaczewski, K. // *Langmuir.* – 2012. – 28. – P. 7720–7729.
55. Rykaczewski, K. How nanorough is rough enough to make a surface superhydrophobic during water condensation? / Rykaczewski, K. Osborn, W.A. Chinn, J. Walker, M.L. Scott, J.H.J. Jones, W. Hao, Ch. Yao, S. Wang Z. // *Soft Matter.* – 2012. – 8. – P. 8786–8794.
56. Irajizad, P. Icephobic surfaces: Definition and figures of merit / Irajizad, P. Nazifi, S. Ghasemi, H. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – 269. – P. 203–218.
57. Zhang, T. Single ice crystal growth with controlled orientation during directional freezing / Zhang, T. Wang, L. Wang, Z.h. Li, J. Wang J. // *J. Phys. Chem. B.* – 2021. – 125. – P. 970–979.

58. Kietzig, A.M. Physics of ice friction / Kietzig, A.M. Hatzikiriakosa, S.G. Englezos P. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – 107. – P. 081101.
59. Ling, E.J.Y. Reducing ice adhesion on nonsmooth metallic surfaces: wettability and topography effects / Ling, E.J.Y. Uong, V. Renault-Crispo, J.S. Kietzig, A.M. Servio, P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – 8 (13). – P. 8789–8800.
60. Jung, S. Are Superhydrophobic surfaces best for icephobicity? / Jung, S. Dorrestijn, M. Raps, D. Das, A. Megaridis, C. M. Poulikakos, D. // *Langmuir.* – 2011. – 27. – P. 3059–3066.
61. Hejazi, V. From superhydrophobicity to icephobicity: Forces and interaction analysis / Hejazi, V. Sobolev, K. Nosonovsky, M. // *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – P. 2194.
62. Golovin, K. Designing durable icephobic surfaces / Golovin, K. Kobaku, S. P. R. Lee, D. H. DiLoreto, E. T., Mabry, J. M. Tuteja, A. // *Sci. Adv.* – 2016. – Vol. 2(3). – P. e1501496.
63. Song, D. Spontaneous deicing on cold surfaces / Song, D. Jiang, Y. Chou, T. Asawa, K. Choi, C.H. // *Langmuir.* – 2020. – Vol. 36. – P. 11245–11254.
64. Sarshar, M. A. Anti-icing or deicing: Icephobicities of superhydrophobic surfaces with hierarchical structures / Sarshar, M. A. Song, D. Swartz, C. Lee, J. Choi, C.H. // *Langmuir.* – 2018. – Vol. 34. – P. 13821–13827.
65. Menini, R. Advanced icephobic coatings / Menini, R. Farzaneh, M. // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 25. – P. 971–992.
66. Meuler, A. J. Relationships between water wettability and ice adhesion / Meuler, A. J. Smith, J. D. Varanasi, K. K. Mabry, J. M. McKinley, G. H. Cohen, R. E. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – Vol. 2. – P. 3100–3110.
67. Zhao, T. Y. Thermodynamics of sustaining liquid water within rough icephobic surfaces to achieve ultra-low ice adhesion / Zhao, T. Y. Jones, P. R. Patankar, N. A. // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – P. 258.
68. Schutzius, T. M. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity / Schutzius, T. M. Jung, S. Maitra, T. Eberle, P.

- Antonini, C. Stamatopoulos, C. Poulikakos, D. // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 31. – P. 4807–4821.
69. Abyzov, A. S. Generalized Gibbs' approach in heterogeneous nucleation / Abyzov, A. S. Schmelzer, J. W. P. // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138. – P. 164504.
70. Nosonovsky, M. Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic / Nosonovsky, M. Hejazi, V. // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – P. 8488–8491.
71. Sataeva, N. E. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors / Sataeva, N. E. Boinovich, L. B. Emelyanenko, K. A. Domantovsky, A. G. Emelyanenko, A. M. // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 397. – P. 125993.
72. Barthwal, S. Fabrication of robust and durable slippery anti-icing coating on textured superhydrophobic aluminum surfaces with infused silicone oil / Barthwal, S. Lee, B. Lim, Si-H. // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 496. – P. 143677.
73. Giamati, M.J. Electrothermal de-icing system / Giamati, M.J. // U.S. Patent 5, 657, 951 A, (1997). Допустима ли ссылка на патент?, здесь в литературном обзоре ссылаюсь на активные методы защиты от обледенения.
74. Walton, W.B. Hot air de-icing of satellite antenna with cover / Walton, W.B. // U.S. Patent 5, 729, 238 A, (1998).
75. Kim, D.R. Windshield clearing and de-icing system / Kim, D.R. // U.S. Patent 6, 260, 608 B1, (2001).
76. Menini, R. Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces / Menini, R. Farzaneh, M. // *Surface & Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 1941-1946.
77. Menini, R. Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys / Menini, R. Ghalmi, Z. Farzaneh, M. // *Cold Regions Science and Technology*. – 2011. – Vol. 65. – P. 65-69.

78. Farhadi, S. Anti-icing Performance of Superhydrophobic Surfaces / Farhadi, S. Farzaneh, M. Kulinich, S.A. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 6264–6269.
79. Varanasi, K.K. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces / Varanasi, K.K. Deng, T. Smith, J.D. Hsu, M. Bhate, N. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. P. 234102.
80. Starostin, A. Robust icephobic coating based on the spiky fluorinated Al_2O_3 particles / Starostin, A. Strelnikov, V. Valtsifer, V. Lebedeva, I. Legchenkova, I. Bormashenko E. // *Sci. Rep.* – 2021. – Vol. 11. – P. 5394.
81. Schmelzer, J. Surface energy and structure effects on surface crystallization / Schmelzer, J. Möller, J. Gutzow, I. Pascova, R. Müller, R. Pannhorst, W. // *J. Non Cryst. Solids.* – 1995. – Vol. 183. – P. 215–233.
82. Liu, J. Super-hydrophobic/icephobic coatings based on silica nanoparticles modified by self-assembled monolayers / Liu, J. Janjua, Z. Roe, M. Xu, F. Turnbull, B. Choi, K.-S., Hou, X. // *Nanomaterials.* – 2016. – Vol. 6. – P. 232.
83. Yang, S. Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials / Yang, S. Xia, Q. Zhu, L. Xue, J. Wang, Q. Chen, Q. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 4956–4962.
84. C. Peng, S. Xing, Z. Yuan, Ji Xiao, C. Wang, J. Zeng / Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade / Peng, C. Xing, S. Yuan, Z. Xiao, J. Wang, C. Zeng, J. // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 259. – P. 764–768.
85. Boreyko, J. B. Wetting and dewetting transitions on hierarchical superhydrophobic surfaces / Boreyko, J. B. Baker, C. H. Poley, C. R. Chen, C.H. // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27. – P. 7502–7509.
86. Fagerström, E. Influence of substrate material on flow in freezing water droplets – An experimental study / Fagerström, E. Ljung, A.L. Karlsson, L. Lycksam H. // *Water.* – 2021. – Vol. 13 (12). – P. 1628.

87. Castillo, J. E. Quantifying the pathways of latent heat dissipation during droplet freezing on cooled substrates / Castillo, J. E. Huang, Y. Pan, Z. Weibel J. A. // *Int. J. Heat & Mass Transfer.* – 2021. – Vol. 164. – P. 120608.
88. Oberlia, L. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces / Oberli, L. Caruso, D. Hall, C. Fabretto, M. Murphy, P. J. Evans, D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 210. – P. 47–57.
89. Starostin, A. Drop-wise and film-wise water condensation processes occurring on metallic micro-scaled surfaces / Starostin, A. Valtsifer, V. Barkay, Z. Legchenkova, I. Danchuk, V. Bormashenko E. // *Applied Surface Science.* – 2018. – Vol. 444. – P. 604-609.
90. Sun, X. Bioinspired Stimuli-Responsive and Antifreeze-Secreting Anti-Icing Coatings / Sun, X. Damle, V. G. Liu, S. Rykaczewski, K. // *Advanced Materials Interfaces.* – 2015. – Vol. 2(5). – P. 1400479.
91. Lafuma, A. Slippery pre-suffused surfaces / Lafuma, A. Quere, D. // *EPL.* – 2011. – Vol.96. – P. 56001.
92. Vogel, R.A. Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers / Vogel, R.A. Belisle, B. Wong, T.S. Aizenberg J. // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 2176.
93. Teshima, R. Structure of the most superficial layer of articular cartilage / Teshima, R. Otsuka, T. Takasu, N. Yamada, N. Yamamoto, K. // *J Bone and Joint Surg [Br].* – 1995. – Vol. 77(B)/ - P. 460-464.
94. Yarimitsu, S. Evaluation of lubrication properties of hydrogel artificial cartilage materials for joint prosthesis / Yarimitsu, S. Sasaki, S. Murakami, T. Suzuki A. // *Biosurface & Biotribology.* – 2016. – Vol. 2. – P. 40–47.
95. Wong, T. S. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity / Wong, T. S. Kang, S. H. Tang, S. K. Y. Smythe, E. J. Hatton, B. D. Grinthal, A. Aizenberg, J. // *Nature.* – 2011. – Vol. 477. – P. 443–447.

96. Subramanyam, S.B. Ice Adhesion on Lubricant-Impregnated Textured Surfaces / Subramanyam, S.B. Rykaczewski, K. Varanasi K.K. // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – P.13414.
97. Solomon, B.R. Lubricant-Impregnated Surfaces / Solomon, B.R. Subramanyama, S.B. Farnhama, T.A. Khalila K.S. // *RSC Soft Matter*. – 2017. – P. 285-318.
98. Stamatopoulos, C. Exceptional Anti-Icing Performance of Self-Impregnating Slippery Surfaces / Stamatopoulos, C. Hemrle, J. Wang, D. Poulikakos D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – P. 10233.
99. Coady, M. J. Icephobic Behavior of UV-cured polymer networks incorporated into slippery lubricant-infused porous surfaces: Improving SLIPS durability / Coady, M. J. Wood, M. Wallace, G. Q. Nielsen, K. E. Kietzig, A.-M. Lagugné-Labarthet, F. Ragogna, P. J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 2890–2896.
100. Boinovich, L. B. Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength / Boinovich, L. B. Emelyanenko, K. A. Emelyanenko A. M. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 606. – P. 556–566.
101. Snoeijer, J. H. Pointy ice-drops: How water freezes into a singular shape / Snoeijer, J. H. Brunet P. // *Am. J. Phys.* – 2012. – Vol. 80 (9). – P. 764–771.
102. Schetnikov, A. Conical shape of frozen water droplets / Schetnikov, A. Matiunin, V. Chernov, V. // *Am. J. Phys.* – 2015. – Vol. 83 (1). – P. 36–38.
103. Zhang, X. Shape variation and unique tip formation of a sessile water droplet during freezing / Zhang, X. Liu, X. Min, J. Wu, X. // *Appl. Therm. Eng.* – 2019. – Vol.147. – P. 927–934.
104. Marin, A. G. Universality of tip singularity formation in freezing water drops / Marin, A. G. Enríquez, O. R. Brunet, P. Colinet, P. Snoeijer, J. H. // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 113 (5). – P. 054301.
105. Ismail, M. F. Universality in freezing of an asymmetric drop / Ismail, M. F. Waghmare P. R. // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol.109. – P. 234105.

106. Boulogne, F. Drop freezing: Fine detection of contaminants by measuring the tip angle / Boulogne, F. Salonen A. // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116. – P. 103701.
107. Starostin, A. On the universality of shapes of the freezing water droplets / Starostin, A. Strelnikov, V. Dombrovsky, L. A. Shoval, S. Bormashenko, E. // *Colloid & Interface Sci. Comm.* – 2022. – Vol. 47. – P. 100590.
108. Zhao, Y. Freezing of a nanofluid droplet: From a pointy tip to flat plateau / Zhao, Y. Yang, C. Cheng P. // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – Vol. 118 (201). – P. 141602.
109. Li, X. Freezing of nanofluid droplets on superhydrophobic surfaces / Li, X. Yu, J. Hu, D. Li, Q. Chen X. // *Langmuir.* – 2020. – Vol. 36 (43). – P. 13034–13040.
110. Starostin, A. Three scenarios of freezing of liquid marbles / Starostin, A. Strelnikov, V. Dombrovsky, L. A. Shoval, S. Bormashenko E. // *Coll. Surf. A.* – 2021. – Vol. 636. – P. 128125.
111. Eggers J. Universal pinching of 3D axisymmetric free-surface flow / Eggers J. // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol.71 (21). – P. 3458–3460.
112. Starostin, A. Effect of asymmetric cooling of sessile droplets on orientation of the freezing tip / Starostin, A. Strelnikov, V. Dombrovsky, L. A. Shoval, S. Gendelman, O. Bormashenko E. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2022. – Vol. 620. – P. 179–186.
113. Lebedeva, I. I. Hydrothermal synthesis of urchin-like alumina for fire-extinguishing powders / Lebedeva, I. I. Starostin, A. S. Valtsifer, I. V. Valtsifer, V. A. // *J. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 53. – P. 3915–3926.
114. Iliev, S. Contact angle hysteresis on doubly periodic smooth rough surfaces in Wenzel's regime: The role of the contact line depinning mechanism / Iliev, S. Pesheva, N. Iliev P. // *Phys. Rev.* – 2018. – Vol. E 97. – P. 042801.
115. Starostin, A. Robust Technique Allowing the Manufacture of Superoleophobic (Omniphobic) Metallic Surfaces / Starostin, A. Valtsifer, V. Strelnikov, V. Bormashenko, E. Grynyov, R. Bormashenko, Y. Gladkikh, A. // *Advanced engineering materials.* – 2014. – Vol. 16. – No. 9 – P. 1127-1132.

116. Stiti, M. Icing of a droplet deposited onto a subcooled surface / Stiti, M. Castanet, G. Labergue, A. Lemoine F. // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2020. – Vol.159. – P.120116.
117. Aussillous, P. Properties of liquid marbles / Aussillous, P. Qu'ér'e D. // *Proc. R. Soc. A.* – 2006. – Vol. 462. – P. 973–999.
118. Singha, P. Capillarity: revisiting the fundamentals of liquid marbles / Singha, P. Ooi, C.-H. Nguyen, N.K. Sreejith, K.R. Jin, J. Nguyen, N.-Tr // *Microfluid. Nanofluid.* – 2020. – Vol. 24. – P. 81.
119. Bormashenko, E. Surface tension of liquid marbles / Bormashenko, E. Pogreb, R. Whyman, G. Musin, A. // *Colloids Surf. A.* – 2009. – Vol. 351. – P. 78–82.
120. Bormashenko, E. Interfacial and conductive properties of liquid marbles coated with carbon black / Bormashenko, E. Pogreb, R. Musin, A. Balter, R. Whyman, G. Aurbach D. // *Powder Technol.* – 2010. – Vol.203 (3). – P. 529–533.
121. Wang, R. On the effective surface tension of powder-derived liquid marbles / Wang, R. Li. X. // *Powder Technol.* – 2020. – Vol. 367. – P. 608–615.
122. Beysens, D. Growth of breath figures / Beysens, D. Knobler C.M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 57. – P. 1433–1436.
123. Floriano, M. Surface tension and molar surface free energy and entropy of water to $-27.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Floriano, M. Angell, C. // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94. – P. 4199–4202.
124. Bormashenko, E. Robust technique allowing manufacturing superoleophobic surfaces / Bormashenko, E. Grynyov, R. Chaniel, G. Taitelbaum, H. Bormashenko, Y. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 270. – P. 98–103.
125. James, D. W. The thermal diffusivity of ice and water between -40 and $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ / James, D. W. // *J. Mater. Sci.* – 1968. – Vol 3. – P. 540–543.
126. Shashkov M. Conservative Finite-Difference Methods on General Grids / Shashkov M. // CRC Press, New York. – 2018.
127. Fedorets, A.A. Generation of levitating droplet clusters above the locally heated water surface: A thermal analysis of modified installation / Fedorets,

- A.A. Dombrovsky L.A. // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2017. – Vol. 104. – P. 1268–1274.
128. Frenkel, M. Self-propulsion of watersupported liquid marbles filled with sulfuric acid / Frenkel, M. Dombrovsky, L.A. Multanen, V. Danchuk, V. Legchenkova, I. Shoal, S. Bormashenko, Y. Binks, B.P. Bormashenko E. // *J. Phys. Chem. B.* – 2018. – Vol. 122 (32). – P. 7936–7942.
129. Starostin, A. Effects of asymmetric cooling and surface wettability on the orientation of the freezing tip / Starostin, A. Strelnikov, V. Dombrovsky, L. A. Shoal, S. Gendelman, O. Bormashenko E. // *Surface Innovations.* – 2023. Paper 2201081.
130. Kirillin, G. Physics of seasonally ice-covered lakes: a review / Kirillin, G. Leppäranta, M. Terzhevik, A. Granin, N. Bernhardt, J. Engelhardt, C. Zdrovennov, R. // *Aquatic Sciences.* – 2012. – Vol. 74 (4). – P. 659–682.
131. Kirillin, G. V. Ice-covered lakes of Tibetan Plateau as solar heat collectors / Kirillin, G. V. Shatwell, T. Wen, L. // *Geophysical Research Letters.* – 2021. – Vol. 48 (14). – P. e2021GL093429.
132. Dombrovsky, L. A. Modeling of repeating freezing of biological tissues and analysis of possible microwave monitoring of volumetric phase changes / Dombrovsky, L. A. Nenarokomova, N. V. Tsiganov, D. I. Zeigarnik, Yu. A. // *International Journal of Heat and Mass Transfer.* – 2015. – Vol. 89. – P. 894–902.
133. Dombrovsky, L. A. On snowpack heating by solar radiation: A computational model / Dombrovsky, L. A. Kokhanovsky, A. A. Randrianalisoa J. H. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* – 2019. – Vol. 227. – P. 72–85.
134. Asare-Asher, S. Elasticity of liquid marbles / Asare-Asher, S. Connor, J.N. Sedev, R. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 449. – P. 341–346.
135. Whyman, G., Interpretation of elasticity of liquid marbles / Whyman, G., Bormashenko, E. // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2015. – Vol. 457. – P. 148–151.

136. Bormashenko, E. Revisiting the surface tension of liquid marbles: Measurement of the effective surface tension of liquid marbles with the pendant marble method / Bormashenko, E. Musin, A. Whyman, G. Barkay, Z. Starostin, A. Valtsifer, V. Strelnikov, V. // *Colloids and Surfaces A.* – 2013. – Vol. 425. – P. 15–23.
137. Polwaththe-Gallage, H.N. The stress-strain relationship of liquid marbles under compression / Polwaththe-Gallage, H.-N. Ooi, C. H. Jin, J. Sauret, E. Nguyen, N.-T. Li, Z. Gu, Y. // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – Vol. 114. – P. 043701.
138. Azizian, S. Effect of particle morphology on mechanical properties of liquid marbles / Azizian, S. Fujii, S. Kasahar, M. Butte, H.-J. Kappl, M. // *Adv. Powder Technol.* – 2019. – Vol. 30 (2). – P. 330–335.
139. Aussillous, P. Properties of liquid marbles / Aussillous, P. Qu´er´e, D. // *Proc. R. Soc. A.* – 2006. – Vol. 462. – P. 973–999.
140. Singha, P. Capillarity: revisiting the fundamentals of liquid marbles / Singha, P. Ooi, C.-H. Nguyen, N.K. Sreejith, K.R. Jin, J. Nguyen, N.-Tr // *Microfluid. Nanofluid.* – 2020. – Vol. 24. – P. 81.
141. Bormashenko, E. Interfacial and conductive properties of liquid marbles coated with carbon black / Bormashenko, E. Pogreb, R. Musin, A. Balter, R. Whyman, G. Aurbach D. // *Powder Technol.* – 2010. – Vol. 203 (3). – P. 529–533.
142. Liu, J. Wetting mechanism based upon triple contact line pinning / Liu, J. Mei, Y. Xia, R. New, A. // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27 (1). – P. 196–200.
143. Iliev, S. Contact angle hysteresis on doubly periodic smooth rough surfaces in Wenzel’s regime: The role of the contact line depinning mechanism / Iliev, S. Pesheva, N. Iliev P. // *Phys. Rev.* – 2018. – Vol. E 97. – P. 042801.
144. Liu, T.Q. Mechanism study of condensed drops jumping on super-hydrophobic surfaces / Liu, T.Q. Sun, W. Sun, X.Y. Ai, H.R. // *Colloids and Surfaces A.* – 2012. – Vol. 414. P. 366-374.