

На правах рукописи



Старостин Антон Сергеевич

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

1.4.4. Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в «Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Вальцифер Виктор Александрович

Официальные оппоненты: **Чуппина Светлана Викторовна**, доктор химических наук, доцент, Общество с ограниченной ответственностью «Стройлайн», отдел новых технологий, начальник отдела;
Емельяненко Александр Михайлович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория поверхностных сил, заведующий.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится « 26 » декабря 2023 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=473615>.

Автореферат разослан «___» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета, к.х.н., доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

Общая характеристика работы

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 и 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.

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. Виноградской. Наибольший вклад среди зарубежных ученых в исследование супергидрофобных и антиобледенительных свойств внесли К. Rykaczewski, К.К. Varanasi, Е. Bormashenko, J.B. Boreyko, 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;
- 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 противообледенительных 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 развивать 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 спектрометрии 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 °С до -20 °С.

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 соискателя

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

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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках фундаментальной проблемы создания перспективных материалов и технологий для летательных аппаратов нового поколения с улучшенными характеристиками аэродинамики и прочности 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.).

Основное содержание работы

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

Во второй главе представлены характеристики исходных веществ, методики получения супергидрофобной поверхности за счет химического травления и напыления композиционного покрытия с последующей гидрофобизацией, а также методы изучения гидрофобных свойств и процесса кристаллизации водяных капель.

В третьей главе представлены результаты исследования гидрофобных характеристик полученных поверхностей: краевого угла смачивания, гистерезиса краевого угла, стабильности гетерогенного режима смачивания Касси-Бакстера,

кинетике роста конденсационной влаги на супергидрофобных поверхностях. Изучен процесс кристаллизации водяных капель на текстурированных гидрофобных поверхностях. Представлены тепловые расчеты процесса кристаллизации водяных капель. Определено влияние асимметричного температурного поля на направление движения фронта кристаллизации. Проведена оценка поведения текстурированных гидрофобных поверхностей в условиях циклического воздействия температуры.

Раздел 3.1 посвящен оценке влияния гидрофобизатора на гидрофобные свойства текстурированной алюминиевой поверхности.

В качестве гидрофобизаторов использовали химические соединения, имеющие в своей структуре концевые гидрофобные группы, такие как углеводородные группы ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и фторуглеродные группы ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), а именно, нонановую кислоту (НК), перфторнонановую кислоту (ПФК) и перфтордецилтрихлорсилан (ПФДХС). 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.

Помимо определения гидрофобных характеристик для поверхностей, покрытых различными гидрофобизаторами, проведена оценка стабильности состояния смачивания Касси-Бакстера, путем установления критического поверхностного натяжения для водо-спиртового раствора, при котором происходит Касси-Венцель переход (Рисунок 3.1.1).

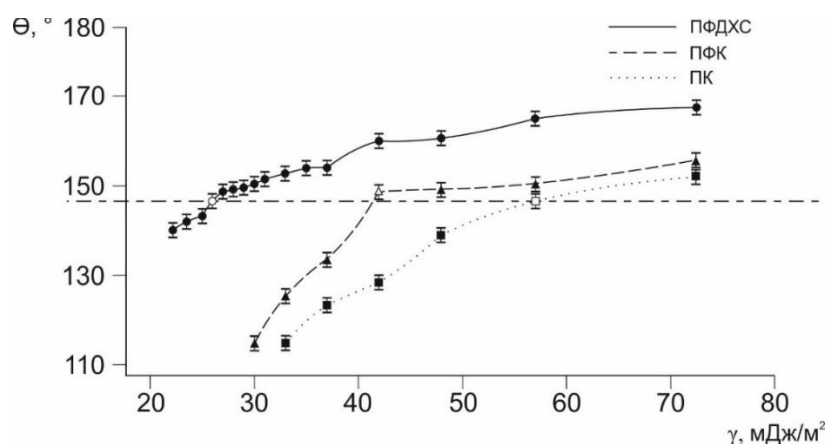


Рисунок 3.1.1 – Изменения углов смачивания для поверхностей, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями, при различном значении поверхностного натяжения водно-спиртового раствора

Сравнение супергидрофобных поверхностей, содержащие различные гидрофобные группы ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), позволяет отметить различие в динамике изменения краевого угла смачивания водно-спиртовым раствором при снижении поверхностного натяжения.

С помощью уравнения расчета энергетического барьера смачивания:

$$W_{\text{пер}} = -2\pi r^2 \frac{h}{l} \gamma \cos(\theta_{\text{ю}}), \quad (3.1.1)$$

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).

Рассчитан энергетический барьер Касси-Венцель перехода для исследуемых поверхностей (Рисунок 3.1.2).

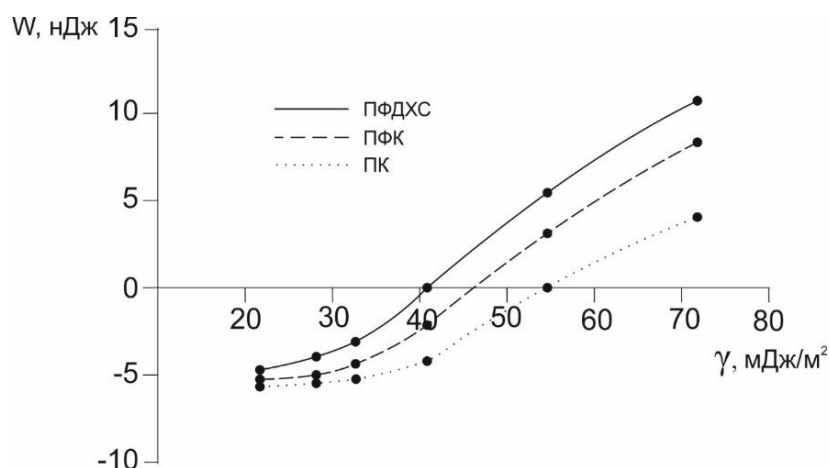


Рисунок 3.1.2 – Энергетический барьер Касси-Венцель перехода для образцов, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями

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 поверхности, покрытые гидрофобизирующим соединением, содержащим фторуглеродную гидрофобную группу, а также три функциональные группы, обладают наиболее высоким барьером смачивания. Высокий барьер смачивания достигается за счет химического взаимодействия с поверхностью, а также за счет дополнительного образования силоксановых связей и формирования полимерной структуры.

Раздел 3.2. посвящен механизму формирования конденсационной влаги на супергидрофобных алюминиевых поверхностях.

Исследование процесса формирования конденсационной влаги на супергидрофобных поверхностях проводилось с помощью электронного микроскопа в ESEM режиме низкого вакуума.

По результатам проведения экспериментов, установлены различные сценарии формирования режима смачивания при конденсации водяных паров на супергидрофобных поверхностях. В первом случае использовали поверхность,

покрытую НК. В результате проведения эксперимента наблюдали начало формирования пленочной конденсации (Рисунок 3.2.1).

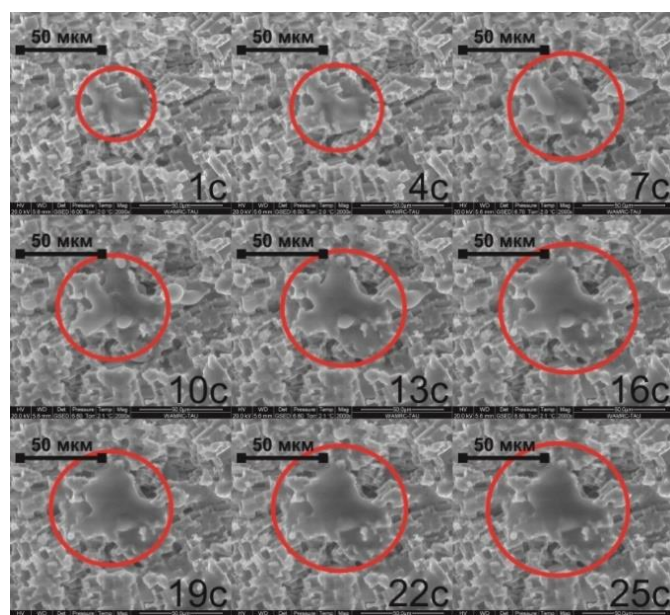


Рисунок 3.2.1 ESEM изображения начала формирования «пленочной» конденсации на супергидрофобной поверхности

На рисунке 3.2.1 наблюдается формирование локальных участков жидкой фазы, при этом распространение влажного участка происходит по площади с течением времени, в результате формируется «пленочная» конденсация.

В отличие от «пленочной» конденсации, начало формирования «капельного» режима конденсации происходит по иному сценарию. На рисунке 3.2.2 представлена супергидрофобная поверхность, покрытая ПФК.

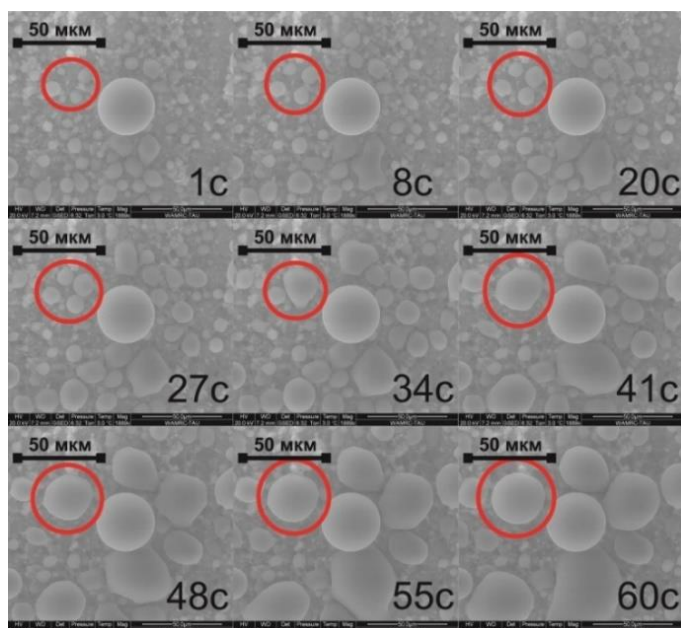


Рисунок 3.2.2 ESEM изображения начала формирования «капельной» конденсации на супергидрофобной поверхности

На рисунке 3.2.2 наблюдается формирование конденсационной влаги в виде отдельных микроразмерных капель, которые со временем увеличиваются в объеме, не растекаясь по поверхности.

Различия в режимах конденсации объясняются энергетическими барьерами смачивания, разделяющими состояния смачивания Касси-Бакстера и состояние Венцеля, о которых говорилось в разделе 3.1. Это объясняет различие в поведении поверхностей на рисунках 3.2.1 и 3.2.2. Капельный режим конденсации может быть также обусловлен более высоким потенциальным энергетическим барьером гетерогенной нуклеации.

Барьер гетерогенной нуклеации рассчитывается на основании классической теории нуклеации с помощью уравнения расчета барьера гомогенной нуклеации, с учетом понижающей величины для твердой поверхности равной: $(2 + \cos\theta_{ю})(1 - \cos\theta_{ю})^2/4$. В результате уравнение барьера для гетерогенной нуклеации имеет вид:

$$\Delta G_{\max}^{het}(\theta_Y) = \Delta G_{\max}^{hom} \frac{(2 + \cos\theta_Y)(1 - \cos\theta_Y)^2}{4} \quad (3.2.1)$$

Для исследуемых поверхностей, покрытых различными гидрофобизирующими соединениями, рассчитаны относительные значения барьеров нуклеации:

$$\frac{\Delta G_{het1}}{\Delta G_{het2}} = \frac{(2 + \cos\theta_{y1})(1 - \cos\theta_{y1})^2}{(2 + \cos\theta_{y2})(1 - \cos\theta_{y2})^2} \quad (3.2.2)$$

где θ_{y1} ; θ_{y2} ; θ_{y3} – значения краевого угла Юнга для поверхностей, покрытых различными гидрофобизаторами (ПФДХС, ПФК и НК). В результате получены следующие соотношения: $(\frac{\Delta G_{het1}}{\Delta G_{het2}} - 1) \cdot 100\% = 13\%$, $(\frac{\Delta G_{het1}}{\Delta G_{het3}} - 1) \cdot 100\% = 35\%$, $(\frac{\Delta G_{het2}}{\Delta G_{het3}} - 1) \cdot 100\% = 19\%$.

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.

Раздел 3.3. посвящен изучению кинетики роста микроразмерных капель на супергидрофобной алюминиевой поверхности, покрытой ПФК.

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).

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).

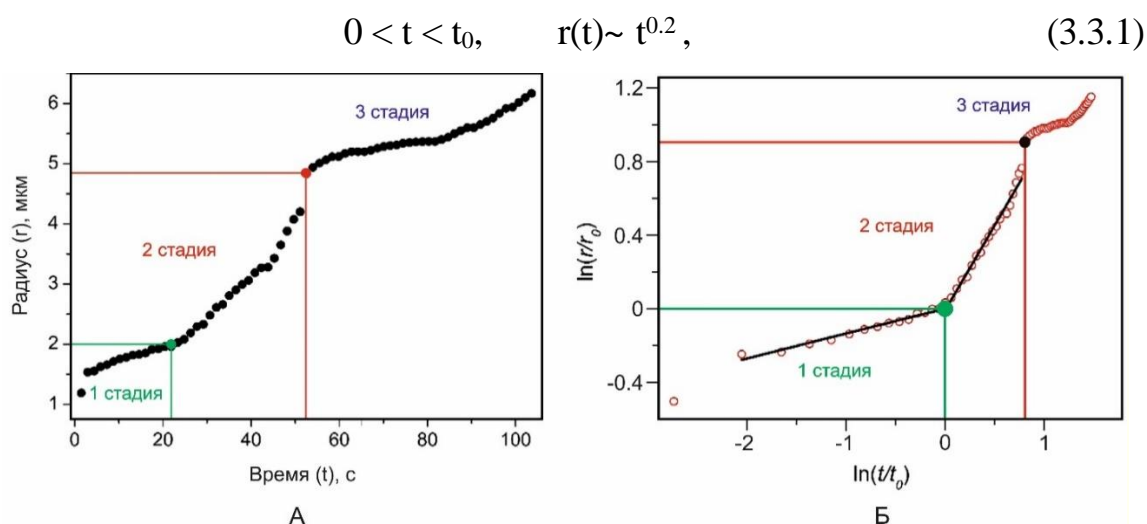


Рисунок 3.3.1 - Кинетика роста микроразмерных капель: А) - зависимость изменения радиуса капли от времени; Б) - зависимость для безразмерных параметров $\frac{r(t)}{r_0}$; $r_0 = 2$ мкм, $\frac{t}{t_0}$; $t_0 = 23$ с представлена в двойных логарифмических координатах

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

Начиная с t_0 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. Самопроизвольный отскокок сконденсированных капель обусловлен избытком поверхностной энергии, выделяемой при коалесценции капель за счет уменьшения их удельной площади.

Раздел 3.4. посвящен процессу кристаллизации воды на гидрофобных и супергидрофобных полимерных и металлических поверхностях.

Изучен процесс кристаллизации водяных капель при статическом взаимодействии с поверхностью. В процессе проведения эксперимента было установлено, что при охлаждении капли на супергидрофобной поверхности

происходит изменение площади ее контакта с поверхностью и, как следствие, снижение значения краевого угла (Рисунок 3.4.1).

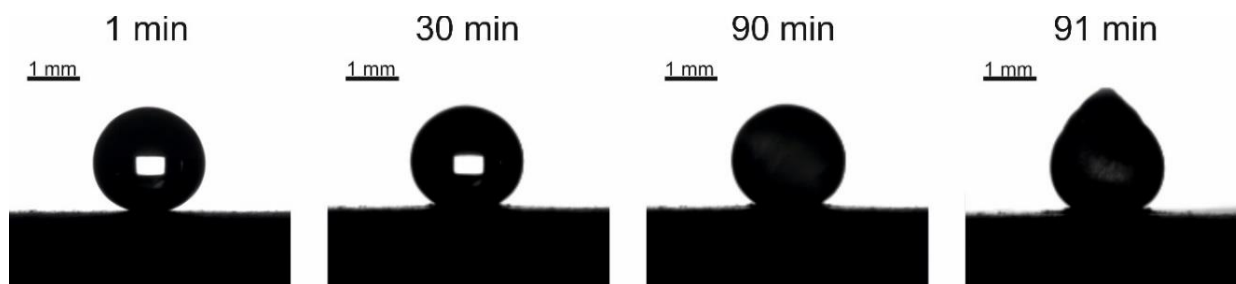


Рисунок 3.4.1 - Процесс кристаллизации капли воды объемом 2 мкл на супергидрофобном полимерном покрытии

Изменение площади межфазной границы при заданной скорости охлаждения ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) на исследуемой поверхности представлено (Рисунок 3.4.2).

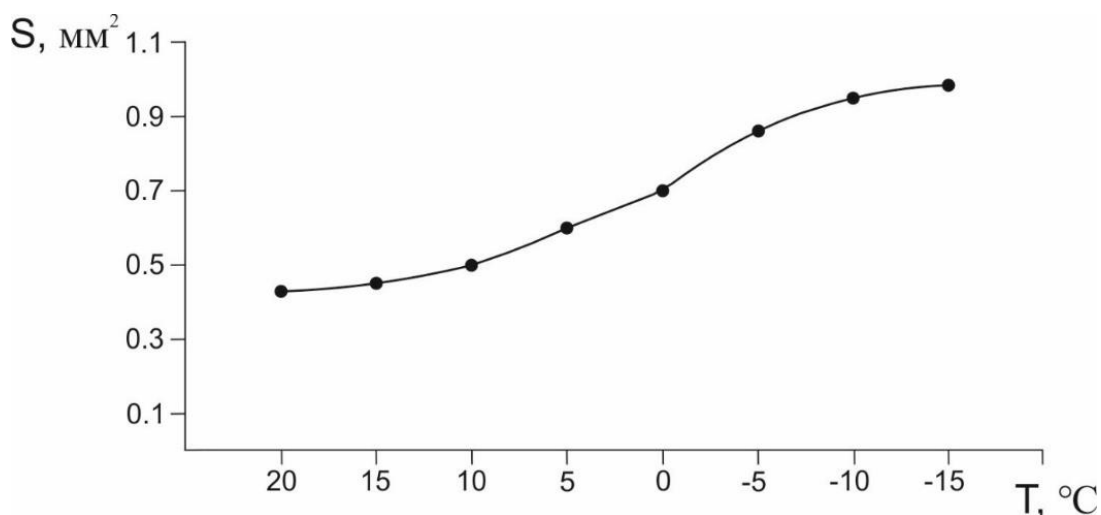


Рисунок 3.4.2 – Изменение площади межфазной границы при понижении температуры поверхности

Характерное время движения фронта кристаллизации внутри капли установлено для водяных капель объемом от 5 до 10 мкл и составляет от 10 до 30 с.

Таким образом, скорость распространения фронта кристаллизации установлена как $V_{fr} \cong 0,15 \pm 0,05\text{ мм/с}$. Стоит отметить, что кристаллизация капли начиналась с межфазной границы раздела «твердое тело/жидкость», что свидетельствует о ее межфазной природе.

Для оценки влияния гидрофобных свойств поверхности на скорость движения фронта кристаллизации были проведены теоретические и экспериментальные исследования. Предполагалось, 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 поверхностью и поверхностью, имеющую шероховатость.

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:

$$\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(k \frac{dT}{dr} \right) \quad (3.4.1)$$

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.

$$T(0, x, r) = T_0 \quad (3.4.2)$$

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:

$$h = k_{\text{air}} / \delta_x \quad (3.4.3)$$

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

$$k \frac{dT}{dn} = h(T - T_{\text{plate}}) \quad (3.4.4)$$

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

На основании проведенных экспериментов, построено температурное поле на начальной стадии кристаллизации в капле (Рисунке 3.4.3).

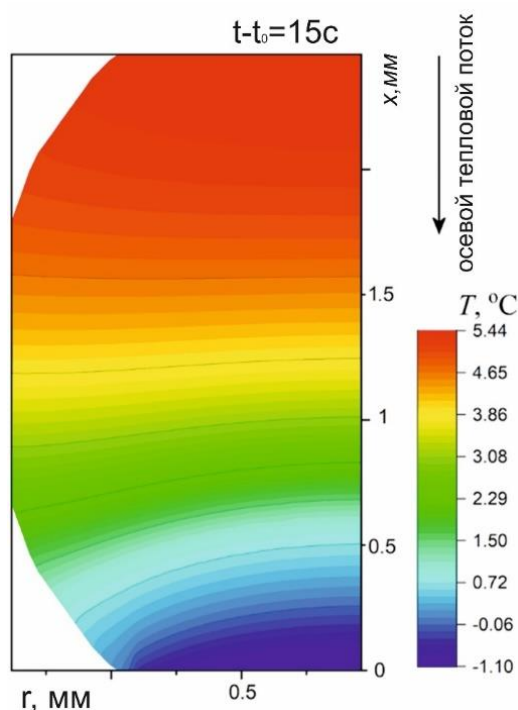


Рисунок 3.4.3 – Температурное поле, рассчитанное для начальной стадии замерзания капли воды: x - осевая координата, отсчитываемая от поверхности, r - радиальная координата, отсчитываемая от вертикальной оси симметрии

Расчетные профили температуры по вертикальной оси капли на начальной стадии кристаллизации воды представлены на рисунке 3.4.4.

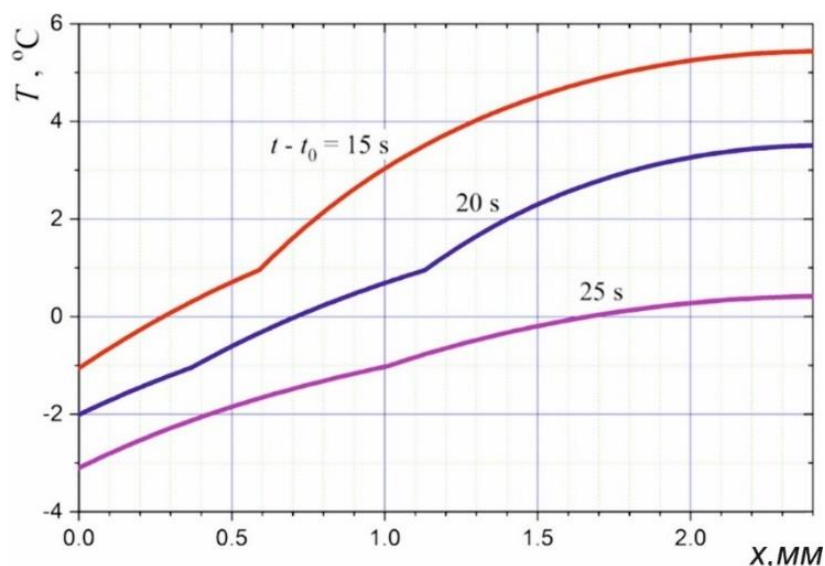


Рисунок 3.4.4 – Профили температуры по вертикальной оси капли на начальной стадии кристаллизации

Следует подчеркнуть, что замедление процесса кристаллизации в данной модели 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.

Раздел 3.5 включает в себя изучение процесса кристаллизации водяных капель при асимметричном температурном градиенте поверхности.

Во всех, ранее приведенных случаях, после завершения процесса кристаллизации водяной капли наблюдалось формирование конусообразной структуры - «ледяного конуса». Было сделано предположение, что ориентация «ледяного 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 (полиметилметакрилат (ПММА), монолитный полиуретан (ПУ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ)), а также на клине, изготовленным из титанового сплава.

При расположении капли на наклонной поверхности клина верхняя часть капли находилась на расстоянии L_2 от охлаждающей поверхности, а нижняя часть на расстоянии L_1 за счет уменьшения толщины полимерного слоя под ней (Рисунок 3.5.1).

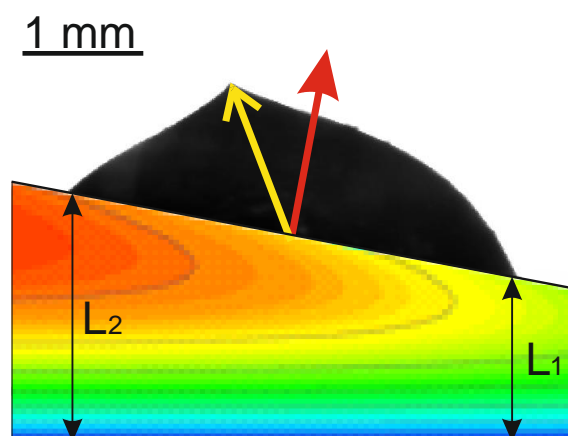


Рисунок 3.5.1 – Охлаждение капли воды на поверхности с неоднородной теплопроводностью

Полимерный клин располагали на горизонтальной поверхности термоэлектрического модуля (элемента Пельтье). Коэффициент температуропроводности материала клина влияет на локальные градиенты температуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что уменьшение коэффициента температуропроводности материала приводит к соответствующему увеличению абсолютной величины и изменению направления градиента температуры.

Результаты измерений температуры наклонной поверхности полимерного клина в плоскости симметрии представлены на рисунке 3.5.2.

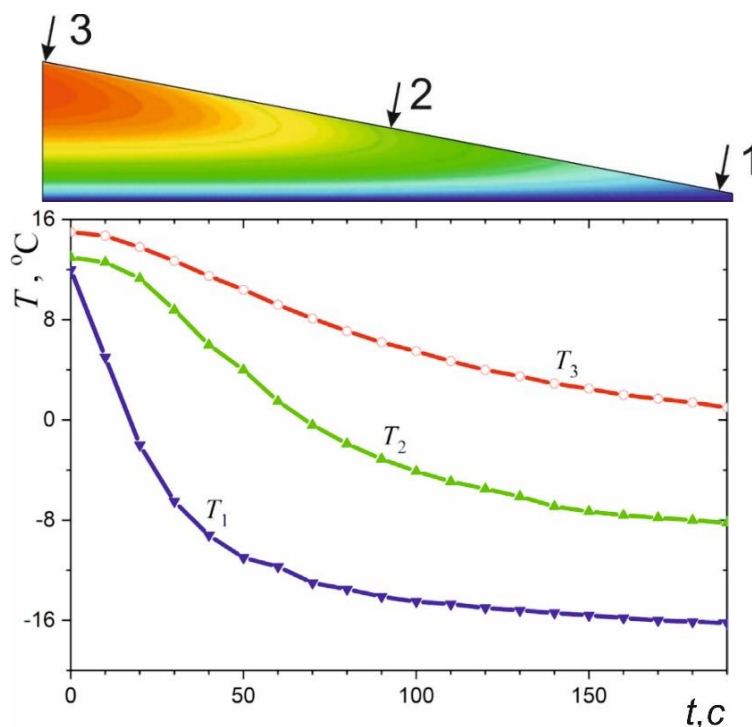


Рисунок 3.5.2 – Температура наклонной поверхности клина: T_1 – в нижней точке клина, T_2 – в средней точке, T_3 – на вершине клина

На рисунке 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 находится выше 0°C .

Таким образом, можно сделать вывод, что ось симметрии закристаллизованной капли следует по направлению градиента температуры, который, в свою очередь, определяет направление движения фронта кристаллизации внутри капли.

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.

Результаты расчетов представлены на рисунке 3.5.3.

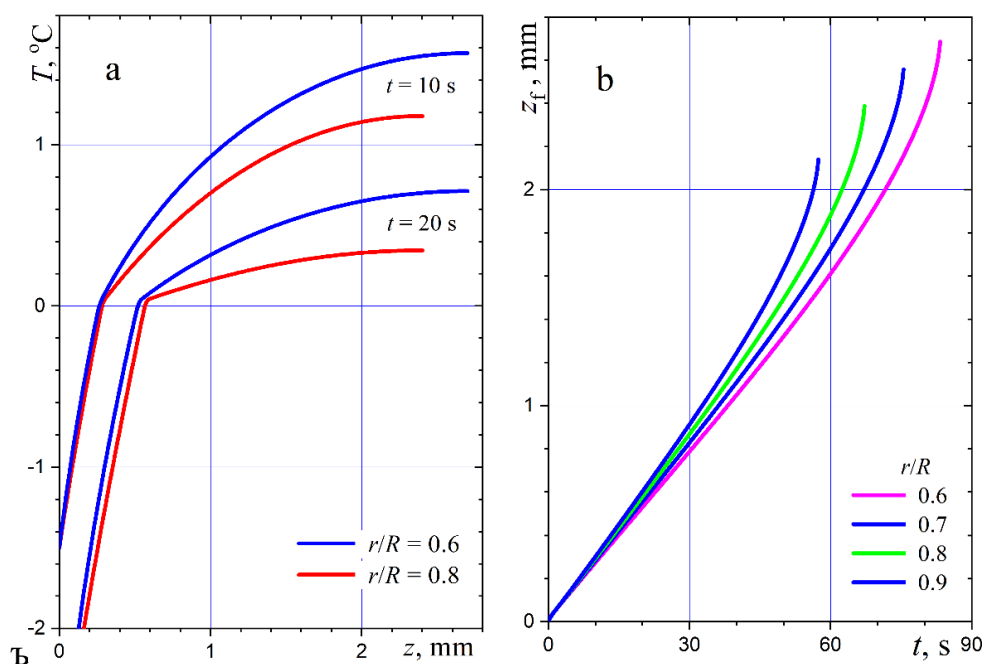


Рисунок 3.5.3 – (а) Осевые профили температуры и (б) распространение фронта кристаллизации в капле

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».

Экспериментальные данные демонстрируют влияние супергидрофобных свойств поверхности. Время полной кристаллизации капли на гладкой поверхности уменьшается в 2 раза по сравнению с временем кристаллизации на супергидрофобной поверхности. Это различие указывает на существенное замедление теплопереноса в области межфазного контакта. Уменьшение площади контакта также влияет на неоднородность теплового потока в капле, так как наблюдаемое отклонение оси движения фронта кристаллизации также уменьшается.

Раздел 3.6. посвящен деформации закристаллизованных водяных капель за счет наличия поверхностных гидрофобных частиц.

Установлено, что поведение жидких капель объемом от 5 до 15 мкл, покрытых слоем гидрофобных частиц, в процессе кристаллизации может значительно отличаться. Предполагается, что изменение формы таких капель при

замерзании возникает из-за взаимодействия силы тяжести и термических напряжений и связано с изменением площади контакта с поверхностью. Установлено образование трех различных форм капель: форма с образованием «ледяного конуса», сферическая и плоская сфероидальная формы (Рисунок 3.6.1). В качестве дисперсных компонентов использовали оксиды алюминия и кремния различного строения и дисперсности.

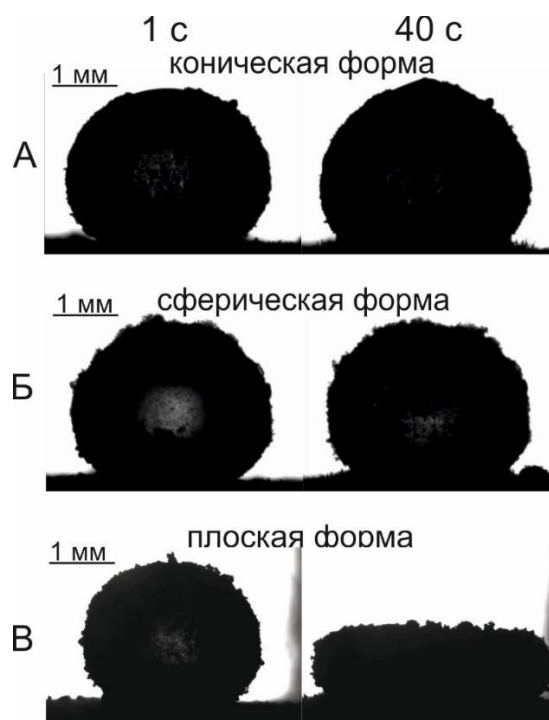


Рисунок 3.6.1 - Изображение водяных капель, покрытых слоем дисперсных частиц, до начала кристаллизации (левая колонка) и после завершения кристаллизации (правая колонка). Показаны три основных формы капли: А) коническая форма; Б) сферическая форма; В) плоская сфероидальная форма

Данное явление наблюдали в интервале температур поверхности от минус 10 до минус 20 °С. Сделано предположение, что на форму закристаллизованной капли основное влияние оказывает расширение тройной линии межфазного контакта. При закреплении тройной линии наблюдалась сохранение сферической формы капли, при сильном расширении тройной линии наблюдалось формирование плоской сфероидальной формы. На расширение тройной линии контакта, а также на формирование конусообразной вершины, оказывают влияние физико-химические свойства дисперсных компонентов, покрывающих каплю.

Раздел 3.7. посвящен оценке антиобледенительной способности поверхностей в условиях циклического воздействия температуры, рассматриваются кристаллизация и плавление водяных капель на супергидрофобных алюминиевых поверхностях.

Капли воды в эксперименте замораживали при статическом и 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.

На рисунке 3.7.1 представлен процесс плавления капли воды объемом 10 мкл после падения с высоты 30 см на охлажденную до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ супергидрофобную поверхность при положительной температуре окружающего воздуха.

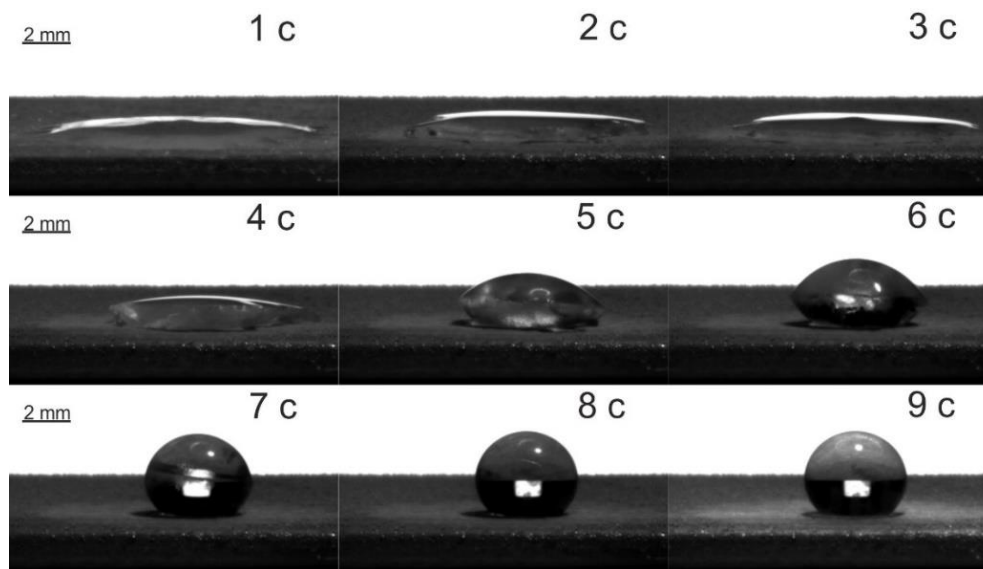


Рисунок 3.7.1 – Плавление замерзшей капли воды на супергидрофобной алюминиевой поверхности

Как видно из рисунка, после завершения плавления, форма капли вернулась в изначальную сферическую. Процесс кристаллизации и плавления капель проводили не менее 10 циклов. 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 межфазного взаимодействия и теплопроводящие свойства материала подложки.

Супергидрофобные поверхности способны самоочищаться от льда при повышении температуры поверхности выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$).

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 контакта твердой поверхности с жидкостью.

7. Впервые исследовано влияние температурного градиента на изменение формы замерзшей капли при различном значении угла смачивания. 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 публикаций по теме диссертации

В журналах из списка, рекомендованного ВАК России:

1. Bormashenko E. Revisiting the surface tension of liquid marbles: Measurement of the effective surface tension of liquid marbles with the pendant marble method / E. Bormashenko, A. Musin, G. Whyman, Z. Barkay, **A. Starostin**, V. Valtsifer, V. Strelnikov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – Vol. 425. – P.15–23. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.043. [IF = 4.53 (Q2)].

2. **Starostin A.** Robust Technique Allowing the Manufacture of Superoleophobic (Omniphobic) Metallic Surfaces / A. Starostin, V. Valtsifer, V. Strelnikov, E. Bormashenko, R. Grynyov, Y. Bormashenko, A. Gladkikh // *Advanced engineering materials*. – 2014. – Vol. 16. – № 9. – P. 1127-1132. DOI: 10.1002/adem.201300561. [IF = 4.05 (Q1)].

3. Grynyov R. Superoleophobic Surfaces Obtained via Hierarchical Metallic Meshes / R. Grynyov, E. Bormashenko, G. Whyman, Y. Bormashenko, A. Musin, R. Pogreb, **A. Starostin**, V. Valtsifer, V. Strelnikov, A. Schechter, S. Kolagatla // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32. – Is. 17. – P. 4134–4140. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00248. [IF = 3.88 (Q1)].

4. Lebedeva I. Hydrothermal synthesis of urchin-like alumina for fire-extinguishing powders / Lebedeva I., **A. Starostin**, I. Valtsifer, V. Valtsifer // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – Is. 5. – P. 3915–3926. DOI: 10.1007/s10853-017-1816-9. [IF = 4.22 (Q1)].

5. **Starostin A.** Drop-wise and film-wise water condensation processes occurring on metallic micro-scaled surfaces / A. Starostin, V. Valtsifer, Z. Barkay, I. Legchenkova, V. Danchuk, E. Bormashenko // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 444. – P. 604–609. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.065. [IF = 6.7 (Q1)].

6. **Starostin A.** Robust icephobic coating based on the spiky fluorinated Al₂O₃ particles / A. Starostin, V. Strelnikov, V. Valtsifer, I. Lebedeva, I. Legchenkova, E. Bormashenko // *Scientific reports*. – 2021. – V. 11. – Is.1. – №. 5394. DOI: 10.1038/s41598-021-84283-w. [IF = 4.37 (Q1)].

7. **Starostin A.** Three scenarios of freezing of liquid marbles / A. Starostin, V. Strelnikov, L. Dombrovsky, S. Shoval, E. Bormashenko // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 636. – № 128125. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.128125. [IF = 4.53 (Q2)].

8. **Starostin A.** On the universality of shapes of the freezing water droplets / A. Starostin, V. Strelnikov, L. Dombrovsky, S. Shoval, E. Bormashenko // *Colloid and*

Interface Science Communications. – 2022. – Vol. 47. – № 100590. DOI: 10.1016/j.colcom.2022.100590. [IF = 5.53 (Q1)].

9. **Starostin A.** Effect of asymmetric cooling of sessile droplets on orientation of the freezing tip / A. Starostin, V. Strelnikov, L. Dombrovsky, S. Shoval, O. Gendelman, E. Bormashenko // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 620. – P. 179–186. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.04.019. [IF = 9.07 (Q1)].

10. **Starostin A.** Effects of asymmetric cooling and surface wettability on the orientation of the freezing tip / A. Starostin, V. Strelnikov, L.A. Dombrovsky, S. Shoval, O. Gendelman, E. Bormashenko // Surface Innovations. – 2023. – №. 01081. DOI: 10.1680/jsuin.22.01081. [IF = 3.01 (Q2)].

Материалы научных конференций:

1. **Старостин А.С.** Создание гидрофобного покрытия на стеклянной поверхности / А.С. Старостин, В.А. Вальцифер., И.В. Вальцифер, В.Н. Стрельников // Материалы всероссийской рабочей химической конференции «Бутлеровское наследие-2011». Казань: Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25. – №7. – С. 35-38.

2. **Старостин А.С.** Исследование поведения гидрофобных покрытий в условиях низких температур / А.С. Старостин, В.А. Вальцифер // Труды VI Всероссийской конференции молодых ученых аспирантов и студентов «Менделеев 2012». – Санкт-Петербург, 2012. – С. 556-557.

3. **Starostin A.S.** Formation of a micro-relief on surfaces of aluminium and titanium alloys to create superhydrophobic and superoleophobic materials / A.S. Starostin, V.A. Valtsifer, V.N. Strelnikov // 8th International Conference MMT-2014. – Ариэль, Израиль, 2014. – P. 138-143.

4. **Старостин А.С.** Создание супергидрофобной поверхности для повышения эффективности теплопередачи алюминиевых теплообменников / А.С. Старостин, И.В. Вальцифер, В.А. Вальцифер, В.Н. Стрельников // Материалы V Международной конференции «Техническая химия – от теории к практике». – Пермь, 2012. – С. 45.