

УДК 532.6

## **Исследование смачивания поверхности с комбинированной структурой\***

**Ю.А. Кузма-Кичта, Н.С. Иванов, Д.В. Чугунков, А.В. Лавриков**

*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва*

E-mail: ivanovniks@mpei.ru

Исследовано смачивание поверхности с комбинированной текстурой. Измерены краевые углы для различных текстур поверхности. Предложен и проанализирован метод формирования гидрофобной текстуры с помощью комбинации механического продавливания и формирования рельефа на поверхности на основе полимеров и наночастиц оксида алюминия.

**Ключевые слова:** гидрофобность поверхности, наночастицы, пленка, капли, краевой угол, смачивание.

### **Введение**

Гидрофобные, лиофобные и супергидрофобные структуры обладают рядом уникальных функциональных свойств, таких как водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию, неорганическим, а в ряде случаев и органическим загрязнениям. Данные структуры способствуют получению больших краевых углов и капельной конденсации. Стеkanie капли на этих структурах происходит при небольшом наклоне поверхности.

В работе [1] исследовалось смачивание поверхности стекла. С целью увеличения краевого угла поверхность подвергалась специальной обработке. Были установлены закономерности изменения краевого угла на силикатном стекле при нанесении лака на основе фторированного высокомолекулярного соединения и достигнуто его высокое значение. Смачивание поверхности с гидрофобной структурой также изучалось в работе [2]. Структура поверхности из алюминий-магниевого сплава обрабатывалась с помощью наносекундного импульсного лазера. Опыты проводились в условиях подачи и отвода жидкости через отверстие с нижней стороны подложки. Перед нанесением покрытия образцы были отполированы алмазной пастой и войлоком. С помощью рентгеновской установки было обнаружено изменение поверхности образцов вследствие увеличения концентрации кислорода, что влияло на контактный угол.

В работе [3] исследовалось смачивание поверхности с гидрофобной структурой. На поверхности с помощью лазера формировался рельеф. Параметры лазерного излучения составляли: линейная скорость перемещения луча по поверхности — 300 мм/сек, частота — 20 кГц. Было обнаружено, что угол скатывания капли имеет гистерезис, который

---

\* Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (шифр научной темы — FSWF-2020-0021).

определяется условиями на поверхности. Авторами не анализировалась причина того, что наибольший контактный угол получается при очень медленном движении луча лазера по поверхности.

В работе [4] были предложены методы формирования супергидрофобных покрытий. Свойства супергидрофобных покрытий на основе наночастиц оксида кремния рассматривались в работе [5]. Здесь были измерены краевые углы и изучена стабильность покрытия.

Авторы [6] предложили метод увеличения угла смачивания водой супергидрофильного кремния вплоть до  $170^\circ$  путем нанесения фторполимерного покрытия различной толщины. В работе показана возможность лазерной обработки полученного материала для создания участков с резким переходом от супергидрофобности к супергидрофильности. Также продемонстрирована возможность использования предлагаемого материала в различных задачах теплофизики на примере анализа динамики испарения капли воды.

В работе [7] были предприняты попытки установить причины потерь супергидрофобных свойств структурированной поверхности при конденсации. Структурированные поверхности в данном исследовании были получены методом анодного окисления и состояли из наноразмерных зерен диаметром от 22 до 49 нм. Было показано, что потеря гидрофобных свойств зависит от структуры поверхности, типа рабочей жидкости и условий эксперимента. Подобные исследования проводились также в работах [8, 9].

В работе [10] изучалась модель двухфазной тепловой трубы с различным рельефом поверхности испарителя. Было установлено, что формирование микрорельефа на его поверхности приводит к уменьшению размера впадин и шага между ними и улучшению смачивания.

В работе [11] описывался метод снижения гидравлического сопротивления при течении жидкости в канале с помощью супергидрофобных покрытий на основе наноструктур. На обработанную поверхность наносился 0,2 %-й раствор фторопластов и формировалась пленка толщиной 200 ангстрем. Были получены наноструктуры в виде микро- и наностолбиков, а также в виде микролинейчатой поверхности, которые приводили к понижению гидравлического сопротивления.

Основная задача работы [12] заключалась в получении супергидрофобных поверхностей на основе наночастиц углерода. Авторами были получены самоочищающиеся поверхности путем создания тонкого слоя наночастиц углерода при их осаждении на подложку из стекла. Для закрепления покрытия проводился нагрев образца в муфельной печи в атмосфере аммиака с добавлением специального состава на основе кремния. Полученная поверхность позволяла достигнуть краевого угла, равного  $154$  градусам.

В работе [13] исследовалось смачивание поверхности без нанорельефа и с нанорельефом из наночастиц оксида алюминия. Было обнаружено, что формирование покрытия из наночастиц улучшает смачивание, снижает краевой угол (см. рис. 1) и приводит к росту критической тепловой нагрузки. Также была рассмотрена устойчивость получаемых покрытий при кипении воды и было показано, что в течении двух месяцев коэффициент теплоотдачи не изменился.

Авторы [14] обнаружили рост критической тепловой нагрузки при уменьшении контактного угла, возникающего при образовании рельефа из наночастиц, по сравнению с исходной поверхностью. Было установлено, что критическая тепловая нагрузка при кипении в микроканале с нанорельефом из наночастиц  $Al_2O_3$  выше до 50 %, чем в микроканале без покрытия при равных скоростях жидкости в исследованных условиях.

Влияние наночастиц оксида алюминия на свойства поверхности рассматривалось в работах [15, 16]. Было обнаружено, что комбинация двух размеров частиц улучшает капиллярные свойства поверхности и высота капиллярного подъема растет с увеличением объема нанесенной наножидкости. Однако транспортные свойства покрытий с течением времени изменялись.

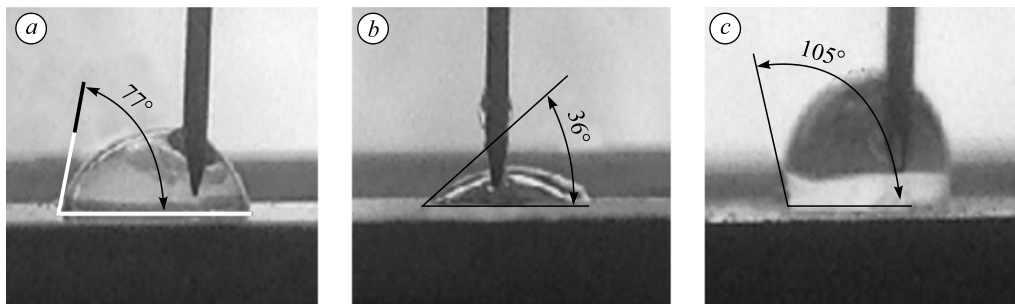


Рис. 1. Краевой угол на поверхности из нержавеющей стали (a), нержавеющей стали с частицами SiC (50–500 нм) (b), нержавеющей стали, покрытой частицами и полимером (HBNP-покрытие) [13] (c).

Гидрофобные свойства поверхности оказывают влияние на возникновение капельной конденсации. При переходе от пленочной к капельной конденсации разрушается пленка жидкости, что способствует росту количества центров конденсации и образованию капель. Формирование гидрофобной текстуры на поверхности труб повышает коэффициент теплоотдачи при конденсации [17]. Однако процесс капельной конденсации неустойчив и при увеличении массового расхода пара происходит переход к пленочной конденсации. Устойчивость капельной конденсации повышают с помощью нанесения гидрофобных покрытий. Влияние гидрофобных покрытий на процесс конденсации в замкнутом двухфазном термосифоне рассматривалось в работе [18]. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода. Прочное гидрофобное покрытие в конденсаторе было сформировано электростатическим распылением перфторалкоксилкановых смол, затем на наноструктурированную поверхность наносился второй слой политетрафторэтилена. Было установлено, что термическое сопротивление конденсатора термосифона с гидрофобным покрытием ниже, чем аналогичное сопротивление конденсатора без покрытия, что согласуется с данными [19–21].

Исследование влияния на конденсацию различных гидрофобных нано- и микроструктур остается актуальной задачей [22–28]. В диссертации [29] были разработаны комбинированные способы получения супергидрофобных структур на латунных поверхностях с применением химического травления и поверхностно активных веществ (ПАВ). Были получены краевые углы до 150 градусов и зависимость коэффициента теплопередачи конденсатора от краевого угла. Здесь же был предложен способ гидрофобизации функциональных поверхностей действующих конденсаторов ТЭС и АЭС на основе заполнения и выдержки в водной эмульсии ПАВ.

В настоящее время существуют различные способы гидрофобизации поверхности, однако крайне желательно, чтобы капельная конденсация в конденсаторах ТЭС и АЭС поддерживалась с помощью простого и недорогого метода. В известных работах описаны способы, основанные на нанесении сложных полимерных составов, лазерной обработке поверхности или прикреплении пористых матриц на поверхность, что значительно усложняет технологии. Цель данной работы предложить и исследовать эффективный и простой в реализации способ гидрофобизации поверхности.

### Получение гидрофобных поверхностей

Предлагаемый метод формирования гидрофобной текстуры на поверхности основан на комбинации механического продавливания микротекстуры с последующим нанесением пленки клейкого полимера толщиной менее 1 мкм и наночастиц оксида алюминия, которые получены с помощью способов, описанных в работах [30, 31]. Опытным путем установлено, что выбираемый металл не влияет на смачивание продавленной текстуры. Нанесение полимера необходимо для упрочнения связи наночастиц оксида алюминия, которые показаны на рис. 2. Покрытие из наночастиц формировалось при кипении наножидкости на поверхности подложки при температурном напоре 210 °С. Для этого

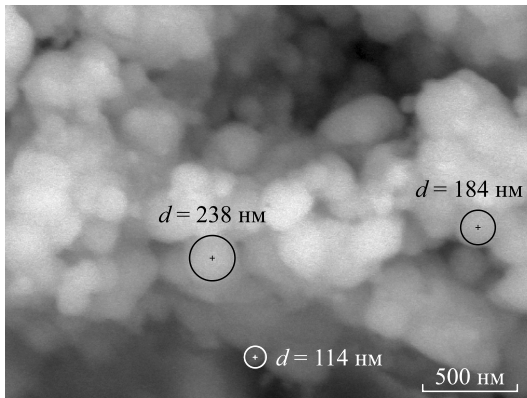


Рис. 2. Наночастицы оксида алюминия.

на нагретую пластину наносили раствор наножидкости с помощью шприца. При одном нанесении на пластине кипело 10 мл раствора, после высыхания раствора процедура повторялась. Массовая концентрация наночастиц в растворе составляла 0,07 %. Выбор концентрации основан на ранее проведенных экспериментах [32]. Фотография покрытия показана на рис. 3.

В качестве подложки использовалась пластина из алюминия. Для очистки подложки проводилась ее обработка аб-

разивной бумагой с размером зерна 5 мкм. Для удаления остатка абразива поверхность промывалась раствором ПАВ, затем дистиллированной, мыльной и снова дистиллированной водой. Для продавливания использовались сферические частицы алмазной пыли и вольфрама размерами 0,1 и 0,025 мм соответственно и зерна размером от 20 до 200 мкм. Для продавливания поверхности твердыми частицами применялся гидравлический пресс. После формирования текстуры проводилась обработка поверхности для удаления остатков пленки и порошка. Затем на поверхность наносились наночастицы оксида алюминия.

В целях сравнения различных технологий авторами были изготовлены образцы структур с помощью плазменной обработки и химической полировки. При плазменной обработке использовался технологический газ аргон, функционализация поверхности проводилась за счет бомбардировки поверхности электронами с высокой кинетической энергией. Образцы были обработаны при давлении 5 Па высокочастотной плазмой с частотой 13,5 МГц. Анализ структуры показал, что обработка поверхности металла пучком плазмы приводит к появлению в ней многочисленных углублений и образованию пористого покрытия.

Для получения покрытия методом химической полировки была изготовлена пластина из меди размером 3×3 см. Поверхность пластины была обработана раствором щелочи, а затем дистиллированной водой для удаления загрязнений. Образец закреплялся в сосуде с электродами. В качестве электролита использовался раствор на основе фосфорной и серной кислот с добавлением ПАВ на основе электролита PLS-5. Катод был изготовлен из нержавеющей стали. На аноде была закреплена подложка. С помощью источника тока подавалось напряжение 28 В с силой тока 3 А.

В экспериментах определялся статический краевой угол по методу сидячей капли. Все измерения выполнялись в закрытой камере для исключения влияния вибраций на каплю. Образец располагался на чугунной плите, установленной горизонтально по лазерному уровнемеру. Эксперименты проводились при комнатной температуре и влажности 75 %,

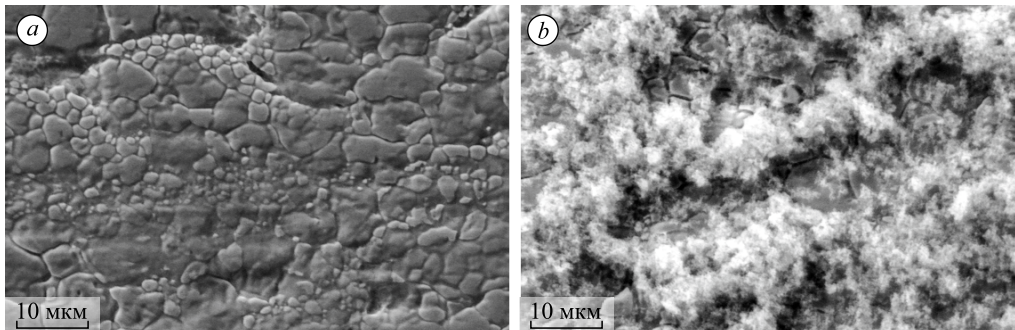


Рис. 3. Исходная поверхность (а) и поверхность после нанесения наночастиц оксида алюминия (б).



Рис. 4. Капля дистиллированной воды на поверхности из алюминия с продавленной текстурой и слоем наночастиц.

Краевой угол  $153^\circ$ .

измеренной с помощью гигрометра и электронного психрометра. Видеокамера устанавливалась напротив центра подложки. Подача жидкости осуществлялась до формирования необходимого размера капли, затем игла удалялась. Для стабилизации капли, измерение краевого угла проводилось через 5 минут после ее нанесения. Фотографирование осуществлялось в разных точках поверхности. Для обработки изображений и определения краевого угла использовался цифровой транспортёр.

### Данные по смачиванию

Известно, что гидрофобность поверхности создается микро- или наноразмерными структурами и зависит от метода ее формирования и используемых добавок (ПАВ, наполнителей). В представленном исследовании экспериментально изучено влияние шероховатости поверхности на смачивание в режиме Вензеля. Режим смачивания определялся способом, описанном в работе [33]. С помощью оптического микроскопа определялось значение среднего арифметического из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины  $R_a$  (шероховатость) для исследуемой поверхности. Выявлено, что при уменьшении шероховатости жидкость уже не проникает через выступы на поверхности, а водяной пар этот барьер преодолевает. Режим смачивания для отдельных участков поверхности изменяется из-за того, что её рельеф имеет хаотичную структуру. Установлено, что наибольший краевой угол (рис. 4) достигается с помощью комбинации механического продавливания и нанесения слоя наночастиц оксида алюминия.

На рис. 5 приведены полученные результаты в виде зависимости краевого угла от характерного размера текстуры поверхности. На этой зависимости обнаружен экстремум. При уменьшении характерного размера текстуры слева от экстремума ее гидрофильные свойства усиливаются за счет капиллярных эффектов на поверхности и краевой угол

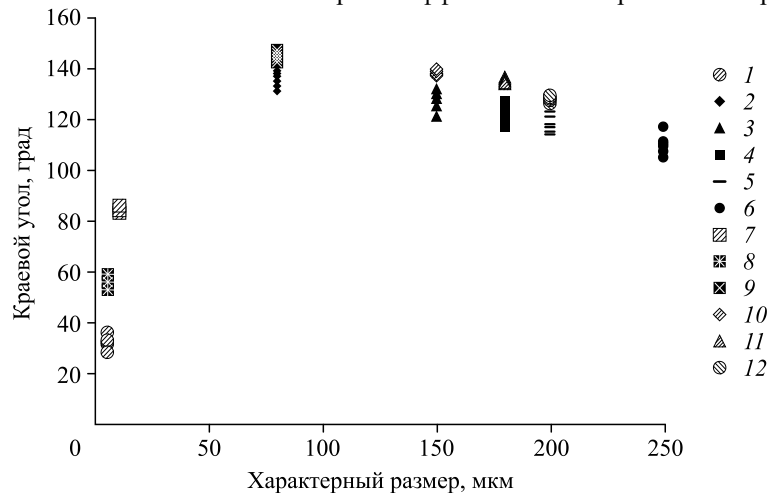


Рис. 5. Зависимость краевого угла от характерного размера текстуры поверхности.

Поверхности: 1 — необработанный алюминий;  
 продавленные текстуры: 80 (2), 150 (3), 180 (4), 200 (5) 250 (6) мкм;  
 7 — плазменная обработка; 8 — химическая полировка;  
 продавленные текстуры с пленкой наночастиц и полимера:  
 80 (9), 150 (10), 180 (11), 200 (12) мкм.

уменьшается до 35–40 градусов. При увеличении характерного размера текстуры справа от экстремума краевой угол уменьшается до 100 градусов. Высокое значение краевого угла в точке экстремума объясняется формированием определенной структуры шероховатой поверхности, на которую нанесен и закреплен слой с наночастицами. Данные для необработанных поверхностей согласуются с результатами работ [3] и [20]. Анализ имеющихся в литературе материалов показал, что представленная зависимость с наличием экстремума получена впервые.

### Выводы

Проведено исследование смачивания поверхностей с различной текстурой. Получена новая зависимость краевого угла от характерного размера текстуры поверхности с экстремумом вблизи 80 мкм. Предложен простой способ формирования гидрофобной структуры поверхности, позволяющий увеличить краевой угол с помощью механического текстурирования поверхности металла и нанесения тонкой пленки клейкого полимера и наночастиц оксида алюминия. Представленная технология гидрофобизации защищена патентом [30]. В дальнейшем предполагается исследовать стабильность данного эффекта.

### Список литературы

1. Кошевар В.Д., Кажуро И.П., Шкадрецова В.Г., Письменная А.С. Смачивание изотропных микротекстур, сформированных на поверхности стекла и алюминия // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2019. Т. 55, № 3. С. 309–317.
2. Kuznetsov G.V., Feoktistov D.V., Orlova E.G., Batishcheva K., Ilenok S.S. Unification of the textures formed on aluminum after laser treatment // Appl. Surf. Sci. 2020. Vol. 469. P. 974–982.
3. Ryzhenkov A.V., Dasayev M.R., Ryzhenkov O.V., Kurshakov A.V. On parameters of normalized different-scale relief created on brass surfaces by means of laser // Intern. J. Applied Engng Research. 2017. Vol. 12, No. 19. P. 8824–8829.
4. Darband B.Gh., Aliofkhazraei M., Khorsand S., Sokhanvar S., Kaboli A. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability // Arabian J. Chemistry. 2020. Vol. 13, No. 1. P. 1763–1802.
5. Hitoshi O., Jing X., Jun O., Tetsuo S. Simple method for preparing superhydrophobic paper: spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency // Langmuir. 2012. Vol. 28, No. 10. P. 4605–4608.
6. Старинский С.В., Булгаков А.В., Сафонов А.И., Гаганова Е.Я., Бочкарева Е.М., Терехов В.В. Лазерная обработка и фторполимерное осаждение для изменения смачиваемости кремния от супергидрофильности до супергидрофобности // Тр. VII российской национ. конф. по теплообмену, Москва, 2018. С. 110–113.
7. Jo H., Hwang K., Kim D., Moriyama Kiyofumi, Park H.S., Kim M., Ahn H. Loss of superhydrophobicity of hydrophobic micro/nano structures during condensation // Sci. Reports. 2015. Vol. 5, No. 9901. 6 p.
8. Kim A., Kim H., Lee Ch., Kim J. Effective three-dimensional superhydrophobic aerogel-coated channel for high efficiency water-droplet transport // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104, No. 8. P. 081601-1–081601-4.
9. Enright R., Miljkovic N., Al-Obeidi A., Thompson C.V., Wang E.N. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale // Langmuir. 2012. Vol. 28, No. 40, P. 14424–14432.
10. He H., Yamada M., Hidaka S. Enhanced boiling surface with hydrophobic circle spots evaporator of looped thermosiphon // Proc. of 13th Intern. Conf. on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. 17–19 July 2017. P. 109–114
11. Chang-Hwan C., Umberto U., Joonwon K., Chih-Ming H., and Chang-Jin K. Effective slip and friction reduction in nanograted superhydrophobic microchannels // Physics of Fluids. 2006. Vol. 18, No. 8. P. 087105-1–087105-8.
12. Deng X., Mammen L., Butt HJ, Vollmer D. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating // Sci. 2012. Vol. 335, No. 6064. P. 67–70.
13. Lavrikov A.V., Hammerschmidt J., Kuzma–Kichta Yu.A., Scholl S. Thermosiphon reboilers with enhanced tubes // Chem. Ing. Tech. 2015. Vol. 87, No. 3. P. 1–8.
14. Кузма–Кичта Ю.А., Жуков В.М., Лавриков А.В., Стенина Н.А., Чистякова А.В., Чурсин П.С., Шолль Ш., Шустов М.В. Исследование краевых углов и кризиса кипения на поверхности с искусственным нанорельефом // Тепловые процессы в технике. 2013. Т. 5, № 7. С. 290–294.
15. Кузма–Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Лавриков А.В. Транспортные свойства покрытий из наночастиц оксида алюминия // Инж.-физ. журн. 2021. Т. 94, № 1. С. 30–35.
16. Chugunkov D.V., Kuzma–Kichta Yu. A., Seifelmlyukova G.A., Ivanov N.S. Enhancement of condensation heat transfer on surface with macro-, micro- and nanorelief // J. Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1675, No. 012101. P. 012101-1–012101-5.

17. Дзюбенко Б.В., Кузма–Кичта Ю.А., Леонтьев А.И., Федик И.И., Холпанов Л.П. Интенсификация тепло - и массообмена на макро-, микро- и наномасштабах. М.: ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2008. 532 с.
18. Kim Y., Kim J.S., Shin D.H., Seo J.H., You S.M., Lee J. Effects of hydrophobic and superhydrophobic coatings of a condenser on the thermal performance of a two-phase closed thermosyphon // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2019. Vol. 144, No. 118706. P. 978–984.
19. Ving O., Hao Y., Heng A., Yew M. Thermal performance enhancement and optimization of two-phase closed thermosyphon with graphene-nanoplatelets coatings // Energy Conversion and Management. 2021. Vol. 236, No. 14. P. 134–147.
20. Brusly A., Arul V., Ramachandran K., Pillai B., Renjith R., Sharifpur M., Meyer J. Performance enhancement of a two-phase closed thermosyphon with a thin porous copper coating // Intern. Communications in Heat and Mass Transfer. 2017. Vol. 82. P. 9–19.
21. Thanaphol S., Naris P. A two-phase closed thermosyphon with an adiabatic section using a flexible hose and R-134a filling // Experimental Thermal and Fluid Sci. 2016. Vol. 77. P. 317–326.
22. Solodov A.P., Isachenko V.P. Statistical model for dropwise condensation // High Temper. 1967. Vol. 5, No. 6. P. 1032–1040.
23. Bhushan B., Jung Y. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces // J. Microscopy. 2008. Vol. 209, No. 1. P. 127–140.
24. Cheng J., Vandadi A., Chen C.L. Condensation heat transfer on two-tier superhydrophobic surfaces // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101, No. 13. P. 131–135.
25. Rose J., Glicksman L. Dropwise condensation — the distribution of drop size // Inter. J. Heat Mass Transf. 1973. Vol. 16, No. 2. P. 411–425.
26. Ma X.-H., Zhou X.-D., Lan Zh., Li Y.-M., Zhang Y. Condensation heat transfer enhancement in the presence of non-condensable gas using the interfacial effect of dropwise condensation // Intern. J. Heat Mass. Transfer. 2008. Vol. 51, No. 7–8. P. 1728–1737.
27. Narhe R.D., Gonzalez-Vinas W., Beysens D.A. Water condensation on zinc surfaces treated by chemical bath deposition // Appl Surf Sci. 2010. Vol. 256, No. 16. P. 4930–4933.
28. Miljkovic N., Wang E. Condensation heat transfer on superhydrophobic surfaces // MRS Bulletin. 2013. Vol. 38. P. 397–406.
29. Рыженков О.В. Повышение энергоэффективности паротурбинных установок ТЭС посредством интенсификации теплообменных процессов при конденсации пар: дис. ... канд. техн. наук. Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва. 2016. 173 стр.
30. Пат. РФ, МПК<sup>51</sup> F28F 13/04, F28F 13/18, F28F 21/08. Кузма–Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Киселев Д.С., Лавриков А.В. Способ формирования гидрофобной текстуры на поверхности металла / Патентообладатель ФГБОУ ВО «НИУ» «МАИ». № 2020138221; заявл. 23.11.2020, опубл. 05.07.2021, Бюл. № 19.
31. Пат. РФ, МПК<sup>51</sup> C01F 7/02, C01F 7/32, B82B 3/00, B82Y 40/00, C04B 103/46, B01J 32/00. Кузма–Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Лавриков А.В., Киселев Д.С. / Способ получения наночастиц оксида алюминия. Патентообладатель ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ». № 2019126349; заявл. 21.08.2019, опубл. 26.08.2020, Бюл. 24.
32. Кузма–Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Лавриков А.В., Штефанов Ю.П., Прокопенко И.Ф. / Исследование методов уменьшения термического сопротивления составного термостабилизатора // Тепловые процессы в технике. 2019. Т. 11, № 10. С. 447–452.
33. Allred T.P., Weibel J.A., Garimella S.V. Enabling highly effective boiling from superhydrophobic surfaces // Physical Review Letters. 2018. Vol. 120, No. 14. P. 174–181.

*Статья поступила в редакцию 18 июня 2021 г.,  
после переработки — 4 октября 2021 г.,  
принята к публикации 20 октября 2021 г.*