ISSN 1729-5459. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК НАУЧНЫХ ЦЕНТРОВ ЧЭС. 2018. Т. 15. № 2. С. 102–107

Физика

УДК 532.64 doi: 10.31429/vestnik-15-2-102-107

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАЕВОГО УГЛА КАПЛИ МОРСКОЙ ВОДЫ ПРИ ИСПАРЕНИИ НА СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ A40S

Уколов А. И., Попова Т. Н.

THE CONTACT ANGLE OF A SEA-WATER DROPS ON A SUPERHYDROPHOBIC SURFACE OF STEEL A40S DURING EVAPORATION RESEARCH

A. I. Ukolov, T. N. Popova

Kerch State Marine Technological University, Kerch, Republic of Crimea, Russia
e-mail: ukolov_aleksei@mail.ru

Abstract. The work is directed at solving the problem of reducing the efficiency of marine industrial facilities, in particular shipping, due to the harmful effects caused by biological soiling. The technology of superhydrophobic coating is combining economic and environmental criteria for the protection of hulls. However, there are problems for their widespread use, associated with temporary surface degradation and loss of the superhydrophobic state. Therefore, experimental studies, including observations of the behavior of sea-water drops on the superhydrophobic surfaces of materials used in shipbuilding, help to identify the causes of the microstructure disturbance of the layer and the loss of necessary properties.

In this work, the mechanism of evaporation of natural sea water droplets on the superhydrophobic surface of A40S shipbuilding steel is considered. A possibility of loss of a superhydrophobic state with salt concentration increase due to a droplet's volume decrease, the dependence of the contact angle on the evaporation time was investigated on a specially designed unit. The effect of the force of gravity on the shape of a drop is estimated.

It is shown that in the process of evaporation the contact angle decreases, but before the crystallization process begins, it exceeds 150°, thereby preserving the superhydrophobic properties of the surface. A decrease in volume does not completely eliminate the effect of gravity on the shape of the drop, but reaches its minimum for a value of 0.5 μl.

The obtained results contribute to the further investigation of the properties of superhydrophobic coatings, and expand the possibilities of their application in shipbuilding.

Keywords: superhydrophobic surface, shipbuilding steel, contact angle, evaporation, drop, sea water.

Исследования супергидрофобных поверхностей (СГП) привлекают повышенное внимание [1–5] как в научных целях, так и в практических приложениях. СГП нашли применение в промышленном производстве, включая противотуманные, антиобледенительные, самоочищающиеся и антибактериальные поверхности, защиту от коррозии, окисления и биологического обрастания.

В крупномасштабных технологических областях (судоходство, нефтяная промышленность, аквакультура, системы охлаждения и теплообмена электростанций), использующих морскую воду, поверхности оборудования подвергаются разрушению, вызванному коррозией, биологическим обрастанием, трением и т.п. Так, образование природных наслоений на корпусах судов приводит к увеличению потребления топлива, связанному с нарушением их гидродинамических характеристик. Поэтому любой вид инноваций, сочетающий экономические и экологические функции, позволяющий уменьшить проблему обрастания, является решением актуальной проблемы. Среди иных способов использование супергидрофобного покрытия как метод защиты судов и кораблей рассматривается с растущим интересом [6–8].

Уколов Алексей Иванович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры математики, физики и информатики Керченского государственного морского технологического университета; e-mail: ukolov_aleksei@mail.ru.

Попова Татьяна Николаевна, д-р пед. наук, профессор кафедры математики, физики и информатики Керченского государственного морского технологического университета; e-mail: ptn1311@yandex.ru.

Исследование поддерживается Керченским государственным морским технологическим университетом по контракту № АААА-А18-118021990017-5.

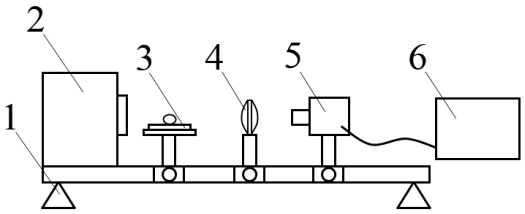


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения краевого угла капли морской воды на супергидрофобной поверхности судостроительной стали марки A40S

Параллельно с исследованием СГП определились проблемы их применения, требующие технологического, экологического, экономического разрешения. Прежде всего, эти проблемы связаны со структурой покрытий, которая должна быть достаточно прочной и выдерживать напряжение сдвига потока жидкости, чтобы сохранять свои гидрофобные свойства, не подвергаться деградации за счет биоколонизации и загрязнения примесями естественной морской воды в результате испарения в течение технологически необходимого периода времени. Решение этих проблем лежит в области дальнейших исследований поведения капель морской воды на СГП материалов, используемых в морских технологиях.

Одним из наиболее важных параметров, характеризующих количество смачиваемого вещества при контакте твердого тела и жидкости, является краевой угол (КУ), который определяется как угол, образованный пересечением поверхностей твердого тела, жидкости и газа. Если жидкость распределена по поверхности, а КУ мал ($\theta_C < 90°$), то наблюдается смачивание жидкостью вещества поверхности. В случае несмачивания образуется большой КУ ($\theta_C > 90°$), а площадь контакта между твердым и жидким состоянием уменьшается.

Супергидрофобные поверхности описываются статическим краевым углом θ_C выше 150° и углом скольжения меньше 10°. Смачиваемость твердого вещества зависит от двух основных факторов: шероховатости и химического состава поверхности. Однако изменение только одного параметра не может обеспечить супергидрофобное состояние ($\theta_C > 150°$). Эти два фактора должны сосуществовать одновременно.

Целями данной работы являются: рассмотрение механизма испарения капель естественной морской воды на СГП судостроительной стали марки A40S; исследование возможности потери супергидрофобного состояния при увеличении концентрации соли за счет уменьшения объема капли по зависимости КУ от времени испарения; оценка влияния силы гравитации на форму капли в процессе испарения.

1. Материалы и методика исследования

В экспериментальном исследовании использовали образцы судостроительной стали марки A40S размером 8×90×50 мм. После резки поверхности образцов механически шлифовались с поэтапным уменьшением зернистости абразива и полировались раствором диоксида хрома Cr_2O_3 в чистом керосине. На очищенную поверхность из паровой фазы осаждался супергидрофобный слой. Применялся коммерчески доступный раствор NeverWet Base Coat, используемый для получения СГП на металлических и неметаллических материалах, обеспечивающий необходимую шероховатость поверхности для создания эффекта полного несмачивания исследуемых образцов [9]. Первым на поверхность стали наносился базовый слой равномерным распылением в 2–3 прохода с расстояния около 15 см в течение 3–4 с, содержащий метилизобутилкетон, бутилацетат и минеральные спирты. После чего в течение 30 мин. слой конденсировался при нормальных условиях, созданных в лаборатории. Затем выполнялось осаждение верхнего покрытия, содержащего наночастицы диоксида кремния. Поверхность сохранялась для дальнейшей сушки в аналогичных условиях в течение 12 ч. до проведения исследований.

Наблюдение и фотосъемка капель для определения КУ осуществлялась на специально сконструированной установке по схеме, представленой на рис. 1. На оптической скамье (1) для получения соосности изображения смонтированы источник света (2), держатель с образцом (3), собирающая линза (4),

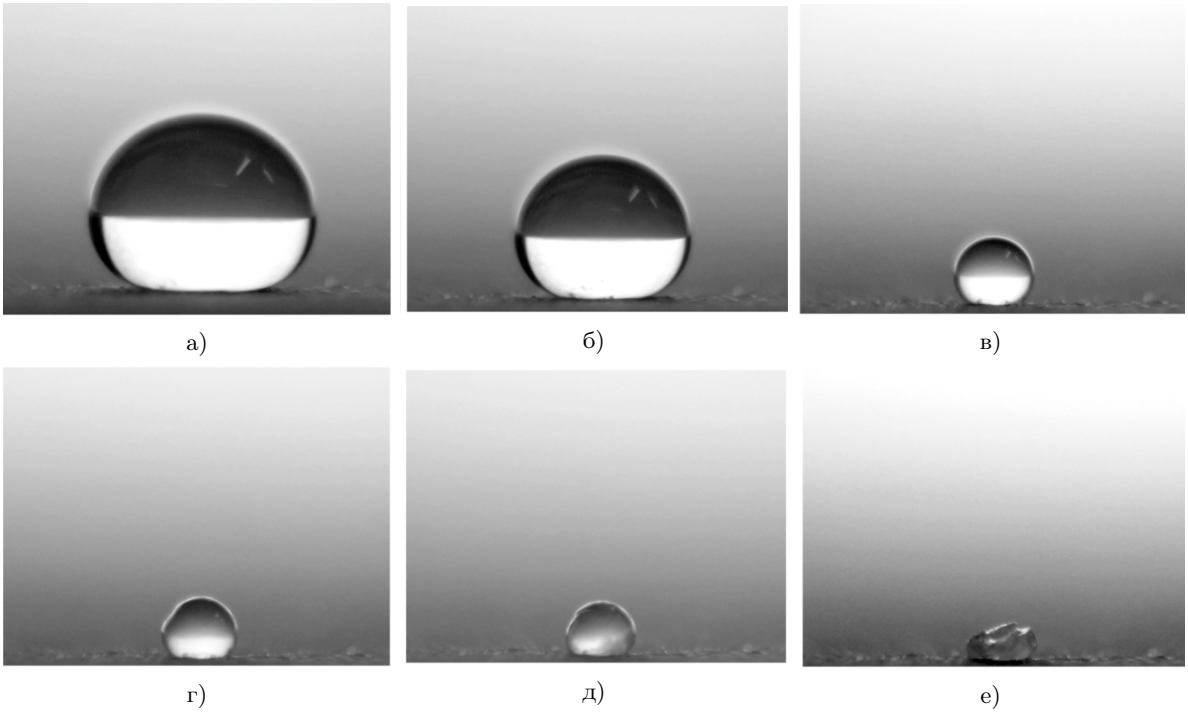


Рис. 2. Капля на супергидрофобной поверхности в процессе испарения: а — $t = 0$, б — $t = 60$, в — $t = 180$, г — $t = 190$, д — $t = 196$, е — $t = 220$, время испытания t указанно в мин.; увеличение $\times 23$

цифровая фотокамера Canon EOS 550D (5), сопряженная с компьютером (6). Капля воды после осаждения на поверхность образца стали и оптического увеличения фиксируется компьютером при помощи видоискателя в реальном времени. Полученные изображения анализировались программой sPlan 7.0 и КУ определялся встроенным в программу электронным транспортиром.

В эксперименте использовались капли естественной морской воды (Керченского пролива), соленость которой определялась солемером и составляла 17 промилле. Осаждение жидкости на СГП осуществлялось стеканием с острия с образованием капли объемом 10^{-8} м^3. Далее выполнялась фотосъемка испаряющейся в лабораторных условиях капли. Интервал времени между кадрами съемки уменьшался от 20 мин. в начале процесса испарения до 2 мин. в конце измерений. Полное время испытания составляло около 4 ч.

2. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 выборочно показано этапы испарения капли морской воды на СПГ стали марки A40S. После образования (рис. 2а), через 1 ч. (рис. 2б) и через 3 ч. наблюдения (рис. 2в) капля постепенно сокращала линейные размеры, оставаясь при этом подобной формы. По истечении времени более 3 ч. (рис. 2г, 2д) в капле появлялся осадок, а форма капли искажалась, особенно существенно в верхней ее части. Завершался процесс испарения образованием кристалла соли (рис. 2е).

Обращает на себя внимание явление, наблюдаемое при многократном повторении подобного эксперимента. В результате кристаллизации соли из раствора всегда образуется единичный цельный фрагмент твердой фазы. Это явление существенно отличается от результатов испарения капели раствора NaCl на гидрофильных поверхностях, включая и судостроительные стали. При таких условиях возникает множество отдельных кристаллов, размер и концентрация которых возрастает ближе к периметру контура осажденной капли. На СГП результирующая сила, действующая на примеси, в процессе испарения направлена внутрь капли, что приводит к равномерному росту кристалла в течение испарения.

Стабильность гидрофобного состояния капли морской воды на структурированной поверхности исследовалась измерением КУ для каждого этапа наблюдения (рис. 3).

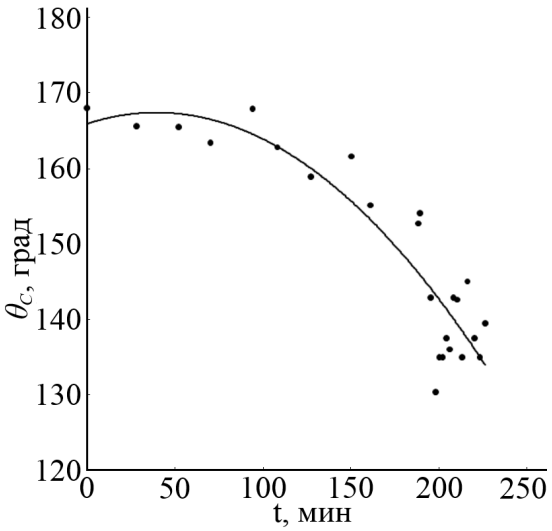


Рис. 3. График зависимости КУ капли морской воды от времени испарения

КУ определяется уравнением

$$\cos\theta_{\mathrm{C}} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}, \qquad (2.1)$$

где θ_C представляет собой КУ, γ_{SG}, γ_{SL} и γ_{LG} — коэффициенты поверхностного натяжения раздела границы твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ соответственно.

Несмотря на увеличение концентрации соли за счет испарения воды КУ на начальном этапе изменяется слабо ($150^\circ < \theta_C < 168^\circ$), сохраняя супергидрофобное состояние капли. После трех часов испытаний значение $\theta_C < 150^\circ$ и далее уменьшается. Однако этот этап испарения уже соответствует искажению каплевидной формы (рис. 2г, 2д), что свидетельствует о начале кристаллизации NaCl, которая, несомненно, вносит изменение в уравнение (2.1).

Приближенно зависимость коэффициента поверхностного натяжения γ_{LG} от температуры T, плотности жидкости ρ и молярной массы μ вещества выражается равенством [10]

$$\gamma_{LG} = B\,(T_k - T - \tau)\cdot\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad (2.2)$$

где B — постоянный коэффициент, T_k — критическая температура, τ — величина размерности температуры.

При изотермических условиях эксперимента основной вклад в изменение γ_{LG} будет вносить множитель ρ/μ (2.2), который для смеси веществ можно представить в виде

$$\frac{\rho}{\mu} = \frac{m\,(\nu_1 + \nu_2)}{Vm} = \frac{n_1 + n_2}{N_A}, \qquad (2.3)$$

где m — масса смеси, V — объем капли, ν — количество вещества и n — концентрация компонентов (n_1 — молекул H_2O, n_2 — молекул NaCl), N_A — число Авогадро. На начальном этапе эксперимента соотношение $n_1/n_2 \approx 10^2$ и величина соотношения (2.3) в основном определяется числом молекул воды в объеме капли. Испарение воды приводит к уменьшению ее концентрации и увеличению концентрации соли в капле. Спад n_1 происходит быстрее возрастания n_2, что со временем приводит к увеличению их суммы, следовательно, к уменьшению КУ θ_C (2.1). В конце испарения $n_1 \approx 0$, при этом рассчитанное значение $n_2 = 2 \cdot 10^{28}$ м^3 совпадает с концентрацией молекул в кристалле NaCl.

В большинстве случаев в исследованиях капель на СГП точный анализ КУ затрудняется искажением их формы за счет гравитации. Согласно [11], объем капли должен быть в пределах 0,5–10 мкл.

В общем случае использование небольших капель позволяет избежать деформации капель воды, вызванной гравитацией. Тем не менее, из-за отсутствия должного смачивания СГП размещение на них капель воды объемом менее 4 мкл вызывает затруднение. В [12] был предложен новый метод измерения КУ СГП, в котором на образец помещалось капля воды 5 мкл, а КУ измеряется после того, как капля уменьшится в объеме до 0,3 мкл

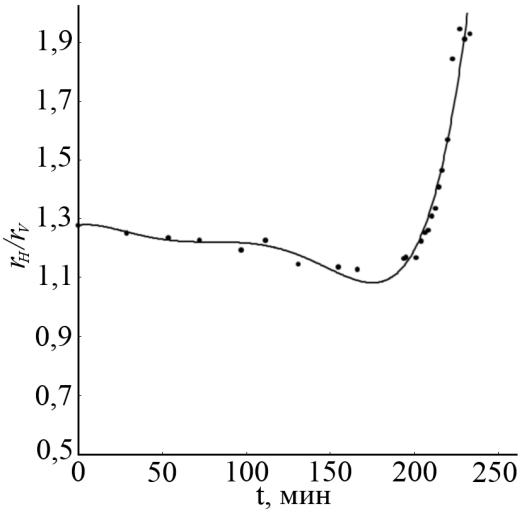


Рис. 4. График зависимости отношения горизонтального радиуса r_H капли к вертикальному r_V в среднем сечении капли от времени испарения

после испарения в течение 40 мин. в условиях окружающей среды.

При изучении капель жидкости сравнивают действия капиллярных (γL) и гравитационных $\left(g\rho L^3\right)$ сил, рассчитывая число Бонда (число Этвёша) по формуле

$$B_0 = \frac{\rho g L^2}{\gamma}, \qquad (2.4)$$

где L — характерный размер капли жидкости, например, высота в ее центре, γ — поверхностное натяжение жидкости, g — ускорение свободного падения, ρ — плотность исследуемой жидкости.

Процесс испарения капли морской воды вызывает переменность плотности и коэффициента поверхностного натяжения жидкости, что нарушает зависимость (2.4). Поэтому для оценки влияния силы гравитации на форму капли морской воды в процессе испарения на супергидрофобной поверхности было рассчитано отношение горизонтального радиуса r_H капли к вертикальному r_V в среднем сечении капли. График зависимости отношения r_H/r_V от времени испарения показан на рис. 4.

Начальный объем капель составлял $V = 10$ мкл, а $r_H/r_V \approx 1{,}3$. В процессе испарения отличие радиусов капли снижается, достигая своего минимума на уровне $r_H/r_V \approx 1{,}16$. Объем капли при этом достигает значения $V = 0{,}5$ мкл. Минимальное отклонение от шарообразной формы совпадает с началом активного процесса кристаллизации соли в объеме капли, который приводит к росту отношения r_H/r_V. Дальнейшее зарождение твердой фазы приводит к еще большему расхождению между горизонтальным и вертикальным размером, однако преобладание кристаллов соли в объеме уже не позволяет определять полученное образование как капля воды.

Выводы

Исследование поведения капель естественной морской воды на созданных СГП на образцах судостроительной стали марки A40S показали, что в процессе испарения КУ уменьшается, но до начала процесса кристаллизации остается $\theta_C > 150^\circ$, тем самым сохраняя супергидрофобные свойства поверхности.

Завершение испарения капли сопровождается образованием цельного кристалла NaCl, что, безусловно, является преимуществом при удалении подобных примесей с поверхности стали. Подобный эффект не будет вызывать деградации микроструктуры поверхности, ее загрязнение мелкими кристаллами. При этом также не будут блокироваться газовые каналы, обеспечивающие поверхности супергидрофобные свойства.

Уменьшение объема капли при испарении не приводит к полному отсутствию влияния гравитации на форму капли, однако достигает своего минимума для объемов 0,5 мкл.

Таким образом, полученные результаты способствуют реальной оценке взаимодействия морской воды с супергидрофобным покрытием. Это расширяет направления науч-

ных поисков по возможности их применение для самоочистки и защиты от различных природных образований поверхностей материалов, используемых в технологических областях, связанных с взаимодействием покрытий с морской водой.

Литература

1. *Chu Z., Seeger S.* Superamphiphobic surfaces // Chemical Society Reviews. 2014. Vol. 43. P. 2784–2798.
2. *Ragesh P. at al.* A review on self-cleaning and multifunctional materials // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2. P. 14773–14797.
3. *Tam J., Palumbo G., Erb U.* Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits // Materials. 2016. Vol. 9. Iss. 3. P. 151–178.
4. Придворов Б.Н., Попова Т.Н., Уколов А.И. Супергидрофобные поверхности. Обзор // Образование, наука и молодежь – 2017. 2017. Ч.2. С. 107–120.
5. *Zhang P., Lv F.Y.* A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications // Energy. 2015. Vol. 82. P. 1068–1087.
6. *Ferrari M., Benedetti A.* Superhydrophobic surfaces for applications in seawater // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. Vol. 222. P. 291–304.
7. *Samaha M. A., Tafreshi H. V., Gad-el-Hak M.* Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine // Comptes Rendus Mecanique. 2012. Vol. 340. P. 18–34.
8. *Genzer J., Efimenko K.* Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review // Biofouling. 2006. Vol. 22. Iss. 5. P. 339–360.
9. *Gupta R., Vaikuntanathan V., Sivakumar D.* Superhydrophobic qualities of an aluminum surface coated with hydrophobic solution NeverWet // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. Vol. 500. P. 45–53.
10. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Общий курс физики. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976. 480 с.
11. *Zhao T., Jiang L.* Contact angle measurement of natural materials // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2018. Vol. 161. P. 324–330.
12. *Zhang X., at al.* Polyelectrolytemultilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: towardsuper-hydrophobic surface // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 3064–3065.

References

1. Chu, Z., Seeger, S. Superamphiphobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, pp. 2784–2798.
2. Ragesh, P. at al. A review on self-cleaning and multifunctional materials. *J. of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 14773–14797.
3. Tam, J., Palumbo, G., Erb, U. Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 151–178.
4. Pridvorov, B.N., Popova, T.N., Ukolov, A.I. Superhydrophobic surfaces. Review. *Obrazovanie, nauka i molodezh' – 2017* [Education, Science and Youth - 2017], 2017, vol. 2, pp. 107–120. (In Russian)
5. Zhang, P., Lv, F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. *Energy*, 2015, vol. 82, pp. 1068–1087.
6. Ferrari, M., Benedetti, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 222, pp. 291–304.
7. Samaha, M.A., Tafreshi, H.V., Gad-el-Hak, M. Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine. *Comptes Rendus Mecanique*, 2012, vol. 340, pp. 18–34.
8. Genzer, J., Efimenko, K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. *Biofouling*, 2006, vol. 22, no. 5, pp. 339–360.
9. Gupta, R., Vaikuntanathan, V., Sivakumar, D. Superhydrophobic qualities of an aluminum surface coated with hydrophobic solution NeverWet. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, vol. 500, pp. 45–53.
10. Kikoin, A.K., Kikoin, I.K. *General course of physics. Molecular physics.* Nauka, Moscow, 1976. (In Russian)
11. Zhao, T., Jiang, L. Contact angle measurement of natural materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, vol. 161, pp. 324–330.
12. Zhang, X., at al. Polyelectrolytemultilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: towardsuper-hydrophobic surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, pp. 3064–3065.

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2018

© Уколов А. И., Попова Т. Н., 2018

Статья поступила 7 мая 2018 г.