

Ф И З И К А

УДК 532.64

DOI: 10.31429/vestnik-16-2-68-74

ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИИ НА ФОРМУ КАПЕЛЬ МОРСКОЙ ВОДЫ
НА СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИСПАРЕНИИ

Уколов А. И., Попова Т. Н.

THE GRAVITY EFFECT ON THE SHAPE OF A SEA-WATER DROPS
ON A SUPERHYDROPHOBIC SURFACE DURING EVAPORATION

A. I. Ukolov, T. N. Popova

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

Abstract. Nowadays there are a lot of discussions about the validity of the classical Young equation, which determines the angle of contact between the surface of a solid and a liquid, since it does not take into consideration the effect of gravity. There is an analysis of the size of a sea-water drop on a superhydrophobic surface obtained on a sample of A40S shipbuilding steel, taking into account the ratio of the surface tension and gravity force, made in the paper.

In the given experiment, the superhydrophobic layer was created by aerosol spraying of the two-component chemical solution of the NeverWet Base Coat system. Optical observations and photography were carried out on a specially designed unit for further graphic analysis of the geometry of the drop.

The balance of vertical force projections was controlled by determining the Bond number when measuring the diameter of the perimeter of wetting of a solid surface. The deformation of the shape was estimated through the ratio of the horizontal and vertical diameters in the middle section of the drop. During the evaporation, a drop of dilute sea water changed its volume in the interval $V = 10 - 0,5 \mu\text{l}$, at the end of the test impurity concentration corresponding to the natural sea water of the Kerch Strait was reached.

It is shown that there is a noticeable variation in the value of the contact angle for drops with a volume of more than $1 \mu\text{l}$, which at various stages of evaporation can reach $2-10^\circ$. With a decrease in $V = 0,5 \mu\text{l}$, such a divergence was absent, and the contact angle assumed its maximum value $\theta_C = 165^\circ$.

Such studies contribute to a realistic assessment of the behavior of sea water droplets on the superhydrophobic surfaces of materials used in marine technology.

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

Введение

Использование супергидрофобных (СГ) покрытий на поверхности конструкционных материалов, эксплуатируемых в морской среде, является экономически и экологически перспективным направлением в развитии судостроения по сравнению с существующими способами их защиты. Корпуса судов, опоры прибрежных сооружений, теплоэнергетические объекты, использующие морскую воду для систем охлаждения, подвергаются воздействию коррозии и биологического обраста-

ния в процессе непосредственного контакта с морской водой. Несмотря на имеющиеся работы [1–4], реализация полного цикла применения СГ технологий, включающих осаждение, оценку времени сохранения несмачивающих свойств покрытия, его удаление или повторную рециркуляцию, требует дополнительных экспериментальных исследований, особенно в реальных условиях морской среды.

Основные методы определения качества СГ поверхностей связаны с наблюдением за поведением капель жидкости в процессе оса-

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.

ждения [5], статического положения [6, 7] или испарения [8, 9]. Количественным параметром, характеризующим степень гидрофобности, является угол контакта θ_c , определяемый как угол, образованный пересечением поверхностей твердого тела, жидкости и газа.

В большинстве случаев форма угла контакта капле на СГ поверхности искажается за счет гравитации, затрудняя их точный анализ. Максимально избавиться от этого влияния возможно при объемах капли $0,5 \div 0,3$ мкл. Однако из-за присутствия явления абсолютного несмачивания разместить капли объемом менее 4 мкл на супергидрофобном покрытии практически невозможно, так как такие капли оказываются в состоянии безразличного равновесия.

Предложенный в работах [5, 8] метод, где на образец помещалась капля воды объемом 5 мкл, а измерения угла контакта проводились после испарения при достижении объема до 0,3 мкл, неприменим для морской воды по двум причинам. Первая заключается в том, что при испарении капле морской воды увеличивается концентрация соли в капле, то есть изменяются ее естественные физико-химические свойства. Другая причина состоит в активном влиянии процессов кристаллизации примесей соли при достижении каплей объема 0,5 мкл в ходе ее испарения.

Форма капли определяется двумя силами: силой поверхностного натяжения, стремящейся минимизировать площадь поверхности контакта, и гравитационной силой, способствующей ее растеканию. Соотношение между двумя этими эффектами дает возможность равновесию формы капли, которое описывается безразмерным параметром — числом Бонда (Bo)

$$Bo = \frac{\Delta\rho r^2 g}{\sigma} = \left(\frac{r}{L_c} \right)^2, \quad (1)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотности жидкости и пара, r — радиус смачивания, g — гравитационная константа, σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, L_c — капиллярная длина (критическая величина соответствующая $Bo = 1$).

Вопрос влияния гравитации на смачивание до конца не изучен. Особый интерес к нему возник в связи с развитием космонавтики [10–13]. Однако в этих работах были выполнены исследования на гидрофильных поверхностях и для больших капель. В дан-

ной работе рассмотрен процесс испарения капли разбавленной морской воды на СГ покрытия, полученном на поверхности образцов судостроительной стали. Экспериментально исследована степень влияния гравитации на форму капли при достижении объема 0,5 мкл и концентрации соли, соответствующей естественной морской воде.

1. Материалы и методика исследования

Супергидрофобное покрытие наносилось на образцы судостроительной стали марки А40S размером $8 \times 90 \times 50$ мм. После резки поверхность образцов механически шлифовалась с поэтапным уменьшением зернистости абразива и полировалась раствором диоксида хрома Cr_2O_3 в чистом керосине. СГ слой создавался методом аэрозольного распыления двухкомпонентного химического раствора системы NeverWet Base Coat [5]. Первым на поверхность стали наносился базовый слой, содержащий метилизобутилкетон, бутилацетат и минеральные спирты, равномерным распылением в 2–3 прохода с расстояния около 15 см в течение 3–4 с. После чего в течение 30 мин. слой конденсировался при нормальных условиях. Затем выполнялось осаждение второго компонента раствора, содержащего микрочастицы диоксида кремния средним размером 100 мкм. Поверхность сохранялась для дальнейшей сушки в аналогичных условиях в течение 12 ч.

Наблюдение и фотосъемка капель для определения угла контакта θ_c , вертикального d_V и горизонтального d_H диаметров, а также диаметра смачивания d_W (рис. 1а) осуществлялись на специально сконструированной установке по схеме, представленной на рис. 1б.

На оптической скамье соосно смонтированы источник света (1), через матовое стекло (1) осуществляющий подсветку капли (5), осажденной на образец (4), который установлен на двухкоординатный столик держателя (3). Изображение капли регистрируется через собирающую линзу (6) цифровой фотокамерой Canon EOS 550D (7), сопряженной с компьютером (8). Изображение капли фиксируется после оптического увеличения при помощи видеоискателя в реальном времени. Интервал времени между кадрами съемки уменьшался от 30 мин в начале процесса испарения до 5 мин в конце измерений. Полное время

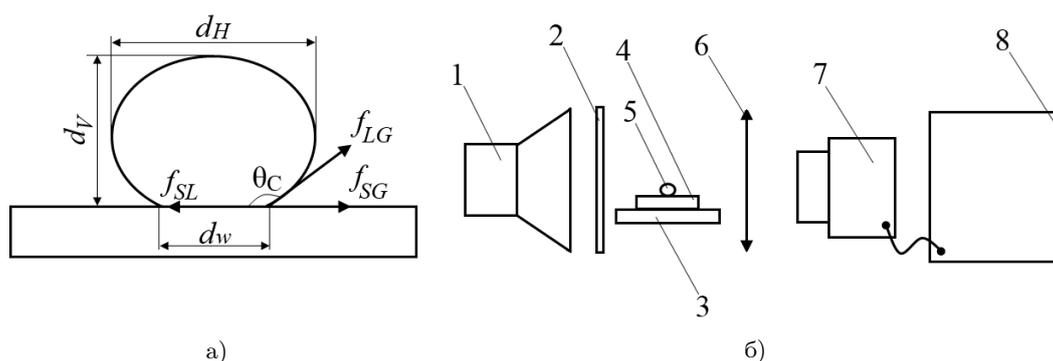


Рис. 1. а) капля на супергидрофобной поверхности; б) схема экспериментальной установки

испытания составляло 3 ч. Полученные изображения графически анализировались программой sPlan 7.0.

В эксперименте использовалась естественная морская вода (Керченского пролива) соленостью 17 промилле (‰), которая определялась солемером. Для реализации поставленной задачи получения каплей объемом 0,5 мкл заданной концентрации соли морская вода разбавлялась дистиллированной в соотношении 1 : 20. При таких условиях первоначально осажденная на СГ поверхность стеканием с острия капля объемом 10 мкл в процессе испарения и двадцатикратного уменьшения объема позволяла оценить влияние гравитации для рекомендуемых размеров и солености, соответствующей естественной воде.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены изображения на некоторых этапах испарения капли разбавленной морской воды. В начале эксперимента концентрация соли составляла 0,85 ‰ (рис. 2а) с последующим ее увеличением за счет испарения воды до 1,66 ‰ (рис. 2б), 4,94 ‰ (рис. 2в) и 17 ‰ (рис. 2г). В течение испытания капля сохраняла шарообразную форму, в ней не наблюдался осадок. Опыт проводился до возможности наблюдения при используемом увеличении.

Отношение горизонтального диаметра капли к вертикальному при начальном объеме $V \approx 10$ мкл составляло $d_H/d_V = 1,136$ (рис. 3а), что значительно меньше по сравнению с естественной морской водой, для которой этот же параметр составил 1,3. С уменьшением объема отношение d_H/d_V нелинейно убывает и при достижении $V = 0,5$ мкл

равняется 1,049. Значение d_H/d_V характеризует общий баланс сил и зависит от результирующей проекции как на горизонтальное (рис. 1а), так и на вертикальное направление. Соотношение горизонтальных проекций сил определяется косинусом угла контакта, впервые определенным Т. Юнгом [14]

$$\cos \theta_C = \frac{f_{SG} - f_{SL}}{f_{LG}}, \quad (2.1)$$

где f_{SG} , f_{SL} и f_{LG} — силы поверхностного натяжения на границах раздела: твердое тело/газ, твердое тело/жидкость и жидкость/газ соответственно.

Уравнение (2.1) широко используется для определения количественной меры смачивания, но в нем не учтено влияние гравитации. Соотношение вертикальных проекций сил определяется числом Бонда (1). Таким образом, при $Bo \rightarrow 0$ значение экспериментально наблюдаемого угла контакта θ_{Ce} должно совпадать с величиной θ_{Ct} , теоретически рассчитанной по формуле (2.1). В начале процесса испарения (рис. 3а) рассчитанное по формуле (1) число Бонда составило $Bo = 0,07$. При объеме капли $V = 0,5$ мкл число Бонда уменьшается до значения 0,0155 (рис. 3б). Можно предположить, что обратная величина на разности равновесного соотношения всех сил и их вертикальной составляющей должна исключить влияние гравитации на значение угла контакта, рассчитанного теоретически

$$\frac{1}{d_H/d_V - Bo} = \cos \theta_{Ct}. \quad (2.2)$$

На рис. 4а показана проверка соотношения (2.2) и его сопоставление с экспериментально полученным значением $\cos \theta_{Ce}$.

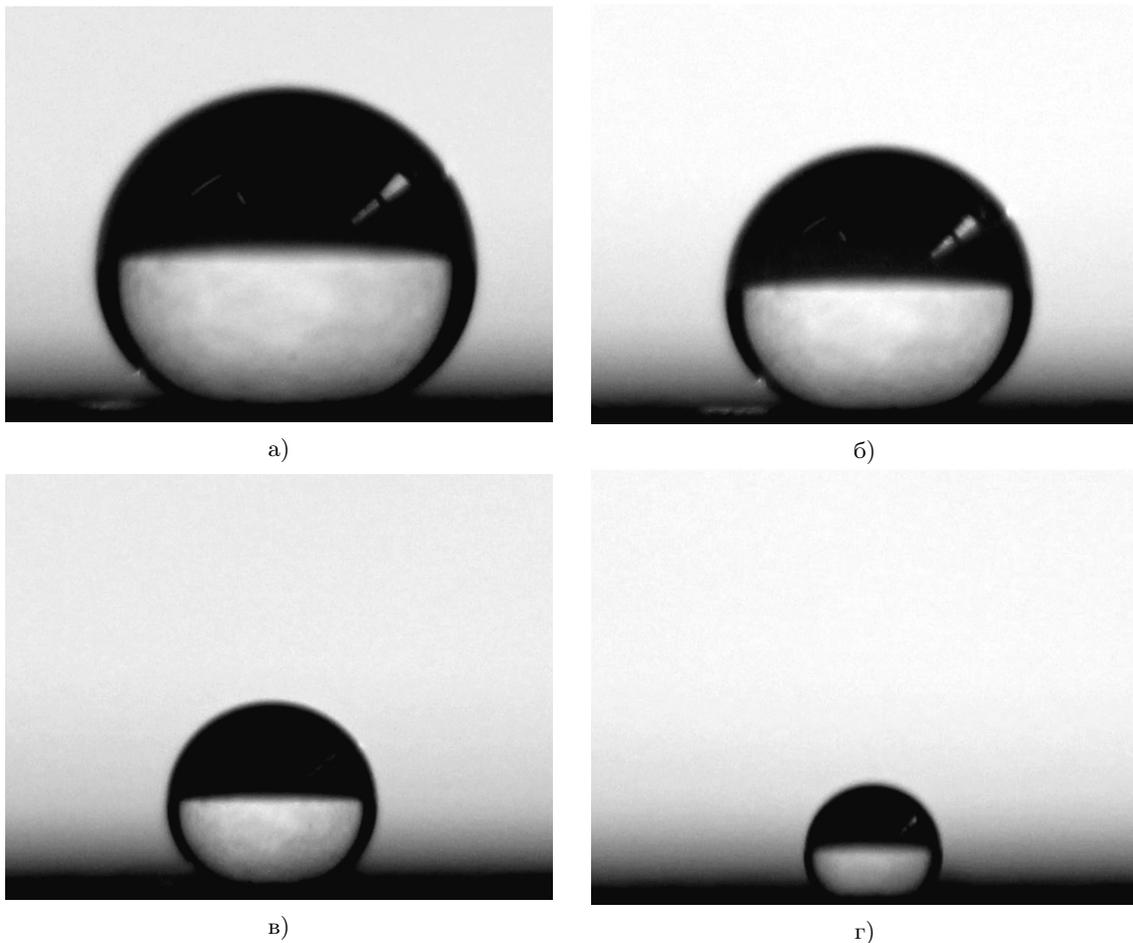


Рис. 2. Капля воды в процессе испарения: а) в начале испытания; б) через 1 ч.; в) через 2 ч.; г) через 3 ч. Увеличение $\times 13$

Для капель объемом $V = 10 \div 1$ мкл среднее относительное отклонение $\cos \theta_{Ce}$ от значения $\cos \theta_{Ct}$ составляет 4,6 %. После достижения каплей объема $V < 1$ мкл величина косинуса угла контакта, рассчитанная по формуле (2.2) и наблюдаемая в действительности, практически совпадают (рис. 4а). В градусной мере это отклонение может колебаться от 2° до 10° (рис. 4б), если объем более 1 мкл, и отсутствует, если на супергидрофобной поверхности осаждается капля, объем которой лежит в пределах: $0,5 < V < 1$ мкл.

Выводы

Получение капель естественной морской воды малых объемов дает возможность изучения неравновесного состояния и динамического поведения падающих и катящихся капель, что способствует реальной оценке супергидрофобных свойств покрытия при взаимодей-

ствии с морской водой. В связи с этим в работе предложена методика образования капли с концентрацией соли, свойственной естественной морской воде Керченского пролива (17 промилле), размерами, удобными для качественного и количественного исследования с минимальным влиянием гравитации.

Для получения капель объемом 0,5 мкл необходимой концентрации соли морскую воду следует разбавлять дистиллированной в зависимости от солености воды данного участка моря. В нашем случае соотношение составило 1:20.

Процесс испарения приводит к постоянному увеличению концентрации примеси. Предложенные условия эксперимента позволили получить каплю морской воды объемом 0,5 мкл на супергидрофобной поверхности еще до начала процесса кристаллизации. Угол контакта при этом составил $\theta_C \approx 165^\circ$. На данный момент это максималь-

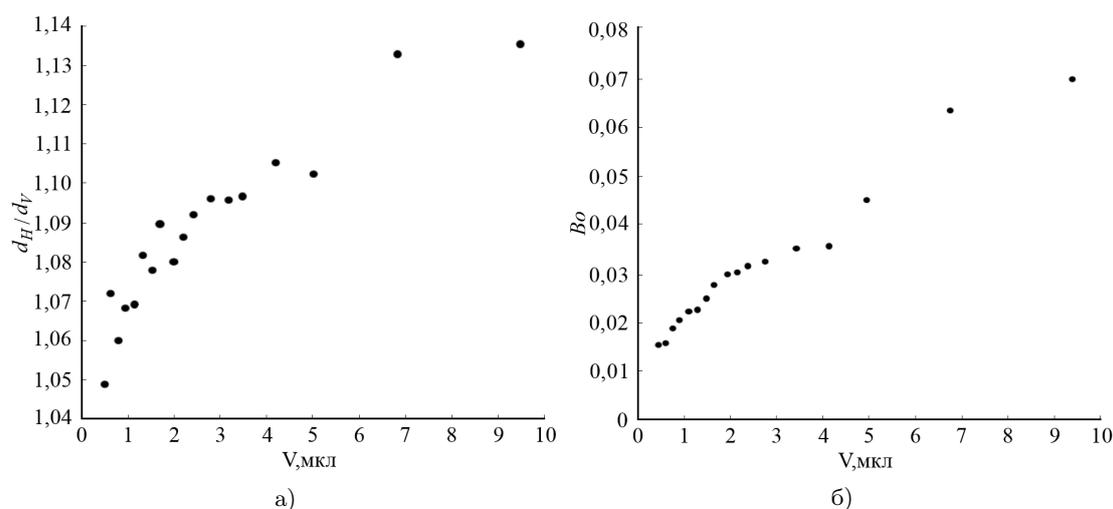


Рис. 3. Графики зависимости отношения горизонтального к вертикальному диаметру капли (а) и числа Бонда (б) от объема капли в процессе испарения

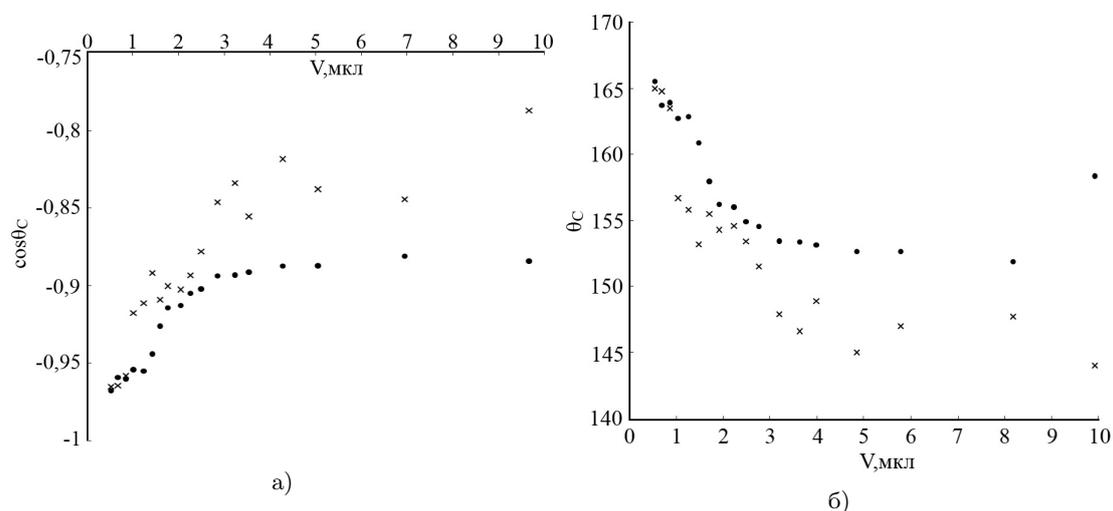


Рис. 4. Зависимость косинуса угла контакта (а) и его значения в градусной мере (б) от объема капли в процессе испарения; ● — экспериментальные данные, × — рассчитанные по соотношению (2.2)

ное значение, которое было достигнуто на СГ покрытия судостроительной стали марки А40S с использованием компонентов системы NeverWet.

Обратная величина разности равновесного соотношения сил, действующих на каплю, и их вертикальной составляющей показывает влияние гравитации на значение угла контакта. При этом следует отметить, что для объемов $V > 1$ мкл наблюдается разброс значений углов контакта, полученных экспериментально и рассчитанных с использованием числа Бонда, учитывающего соотношение гравитационной силы и силы поверхностного натяжения.

Подобного рода исследования способны выявить характерные особенности применения эффекта абсолютного несмачивания в морских технологиях, выявить не решенные проблемы и приблизить широкое применение супергидрофобных поверхностей в судостроении для защиты материалов от коррозии и биологического обрастания.

Литература

1. Ferrari M., Benedetti A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 222. P. 291–304.
2. 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.
3. Прудворов Б. Н., Попова Т. Н., Уколов А. И. Супергидрофобные поверхности. Обзор // Образование, наука и молодежь. 2017. Ч. 2. С. 107–120.
 4. Genzer J., Efimenko K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review // *Biofouling*. 2006. Vol. 22. No. 5. P. 339–360.
 5. 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.
 6. Ferrari M., Ravera F., Rao S., Liggieri L. Surfactant adsorption at superhydrophobic surfaces // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89. P. 053104.
 7. Scarratt L.R.J., Steiner U., Neto Ch. A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 246. P. 133–152.
 8. Уколов А.И., Попова Т.Н. Исследование краевого угла капли морской воды при испарении на супергидрофобной поверхности стали А40S с учетом гравитации // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2018. Т. 15. № 2. С. 102–107.
 9. Zhang X. et al. Polyelectrolytemultilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: towardsuper-hydrophobic surface // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. Vol. 126. P. 3064–3065.
 10. Bartashevich M.V., Kuznetsov V.V., Kabov O.A. Gravity effect on the axisymmetric drop spreading // *Microgravity Science and Technology*. 2010. Vol. 22. P. 107–114.
 11. Diana A., Castillo M., Brutin D., Steinberg T. Sessile drop wettability in normal and reduced gravity // *Microgravity Science and Technology*. 2012. Vol. 24, No. 3. P. 195–202.
 12. Колегов К.С., Лобанов А.И. Математическое моделирование динамики жидкости в испаряющейся капле с учётом капиллярных и гравитационных сил // *Вестник РУДН. Серия Математика. Информатика. Физика*. 2014. № 2. С. 375–380.
 13. Найдич Ю.В., Габ И.И., Стецюк Т.В., Костюк Б.Д. Влияние гравитации на смачивание и капиллярные явления в контактных системах «жидкость – твердое тело» // *Космічна наука і технологія*. 2013. Т. 19, № 5. С. 50–55.
 14. Young T. An essay on the cohesion of fluids // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1805. Vol. 95. P. 65–87.
- ### References
1. Ferrari, M., Benedetti, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 222, pp. 291–304.
 2. 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.
 3. Pridvorov, B.N., Popova, T.N., Ukolov, A.I. Supergidrofobnye poverhnosti. Obzor [Superhydrophobic surfaces. Review]. *Obrazovanie, nauka i molodezh' – 2017* [Education, Science and Youth–2017], 2017, vol. 2, pp. 107–120. (In Russian)
 4. 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.
 5. 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.
 6. Ferrari, M., Ravera, F., Rao, S., Liggieri, L. Surfactant adsorption at superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*. 2006. vol. 89. pp. 053104.
 7. Scarratt, L.R.J., Steiner, U., Neto, Ch. A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 246, pp. 133–152.
 8. Ukolov, A.I., Popova, T.N. Issledovanie kraevogo ugla kapli morskoj vody pri isparenii na supergidrofobnoj poverhnosti stali A40S s uchetom gravitacii [The contact angle of a sea-water drops on a superhydrophobic surface of steel a40s during evaporation research] *Ekologicheskij vestnik nauchnyh centrov Chernomorskogo ehkonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation], 2018, vol. 15, no. 2, pp. 102–107. (In Russian)
 9. Zhang, X. et al. Polyelectrolytemultilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: towardsuper-hydrophobic surface. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, pp. 3064–3065.
 10. Bartashevich, M.V., Kuznetsov, V.V., Kabov, O.A. Gravity Effect on the Axisymmetric Drop Spreading. *Microgravity Science and Technology*, 2010, vol. 22, pp. 107–114.
 11. Diana, A., Castillo, M., Brutin, D., Steinberg, T. Sessile DropWettability in Normal and Reduced

- Gravity. *Microgravity Science and Technology*, 2012, vol. 24, no. 3, pp. 195–202.
12. Kolegov, K.S., Lobanov, A.I. Matematicheskoe modelirovanie dinamiki zhidkosti v isparuyayushchejsya kaple s uchyotom kapillyarnyh i gravitacionnyh sil [Mathematical modeling of fluid dynamics in an evaporating drop with allowance for capillary and gravitational forces]. *Vestnik RUDN. Seriya Matematika. Informatika. Fizika* [Bulletin of RUDN. Mathematics series. Computer science. Physics], 2014, no. 2, pp. 375–380. (In Russian)
13. Najdich, Yu.V., Gab, I.I., Stecyuk, T.V., Kostyuk, B.D. Vliyanie gravitatsii na smachivanie i kapillyarnye yavleniya v kontaktnykh sistemakh “zhidkost’ – tverdoe telo” [Effect of gravity on wetting and capillary phenomena in liquid-solid contact systems]. *Kosmichna nauka i tekhnologiya* [Space Science and Technology], 2013, vol. 19, no. 5, pp. 50–55. (In Russian)
14. Young, T. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, vol. 95, pp. 65–87.

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2019

© Уколов А. И., Попова Т. Н., 2019

Статья поступила 4 апреля 2019 г.