

06

Исследование динамики замерзания капли воды на поверхности нанокompозита в длинноволновом инфракрасном диапазоне

© А.А. Мельников, В.С. Нагорная, Л.В. Соловьянчик, С.В. Кондрашов

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
105005 Москва, Россия
e-mail: q.melnikov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 17 февраля 2018 г.)

Разработана методика определения времени замерзания, теплового сопротивления, коэффициента теплоотдачи и мощности охлаждения капель воды на поверхности исследуемых материалов с помощью видеозаписи в длинноволновом инфракрасном диапазоне. Указанные параметры определены для капель воды на гидрофобном покрытии на основе кремнийорганического полимера, наполненного углеродными нанотрубками, и полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленке. На гидрофобных покрытиях замерзание капель воды происходило в 1.5–4 раза медленнее чем на ПЭТФ-пленке, что объясняется увеличением угла смачивания и теплового сопротивления между каплей и поверхностью покрытия. Корреляция времени замерзания и теплового сопротивления свидетельствовали об определяющем влиянии на время замерзания величины теплового потока от капли к поверхности материала. Во время экспериментов выявлено частичное адиабатическое замерзание капли с ее последующим полным изотермическим замерзанием в течение одного процесса охлаждения. Исследованные гидрофобные покрытия потенциально могут быть использованы как антиобледенительные.

DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46787.73-18

Введение

В настоящее время в науке и технике широко используются функциональные полимерные композиционные материалы [1–4], позволяющие решать различные конструкторские и технологические задачи [5–8], среди которых создание сверхгидрофобных покрытий. Сверхгидрофобные покрытия рассматриваются как один из перспективных вариантов антиобледенительных покрытий [9,10], среди их преимуществ можно отметить следующие:

— малое время контакта падающей капли с поверхностью, приводящее к тому, что капля не успевает замерзнуть за время контакта [11,12];

— высокая мобильность жидких капель на поверхности покрытия, которая определяется малой величиной гистерезиса краевого угла смачивания (не более $10\text{--}15^\circ$) [13,14];

— малая адгезия льда к поверхности (менее 100 кПа) и антикоррозионные свойства [15,16].

Сверхгидрофобные покрытия могут надежно защищать конструкции от обледенения после „ледяного“ дождя [17], уменьшить скорость образования барьерного льда [18], существенно снизить энергозатраты на обогрев аэродинамических поверхностей [19].

Время замерзания статичной капли на поверхности сверхгидрофобных покрытий также оказывается в разы больше чем на контрольных образцах [20–23]. Ряд исследователей [20,24] считают, что задержка во времени замерзания связана с кинетикой образования зародышей в переохлажденной капле. Другое мнение состоит в том, что задержка времени замерзания связана со снижением

теплового потока, направленного из объема капли на поверхность покрытия [22,23], который можно охарактеризовать через теплое сопротивление между двумя теплопередающими телами. Правильный выбор определяющего механизма замерзания позволяет выбрать оптимальную стратегию создания антиобледенительного покрытия [6]. Целью работы являлось определение тепловых сопротивлений между статичными каплями воды и поверхностями высокогидрофобного нанокompозита и контрольной гидрофильной пленки и оценка влияния теплового сопротивления на время замерзания капли.

1. Материалы и методы

1.1. Определение теплового сопротивления „капля–поверхность материала“

Рассмотрим простейший случай охлаждения капли воды, нанесенной на плоскую горизонтальную поверхность исследуемого материала. Количество энергии, отбираемое из объема капли до момента ее полного замерзания, можно оценить как

$$Q_c + Q_{fr} = \int_0^{t_{fr}} W(t) dt, \quad (1)$$

где Q_c — энергия, отбираемая при охлаждении капли, J; Q_{fr} — энергия, отбираемая при замерзании капли, J; $W(t)$ — мощность охлаждения, W; t — время, s; t_{fr} — время с момента включения охлаждения до полного замерзания капли, s.

Во время эксперимента активно охлаждаемая нижняя поверхность исследуемого материала, отсутствовали сильное испарение и теплопередача через воздух. В этом случае за мощность охлаждения $W(t)$ можно принять величину теплового потока через контакт „капля–поверхность материала“. Время полного замерзания капли определялось как время с момента включения охлаждающего устройства до момента замерзания верхней точки капли, сопровождающегося образованием характерного бугорка. Температуры в различных областях капли фиксировались с помощью записи радиометрического видео в длинноволновом инфракрасном диапазоне (ДВИК).

Для охлаждения использовалось термоэлектрическое охлаждающее устройство на основе модуля Пельтье, подключенное к источнику постоянного напряжения. Мощность охлаждения термоэлектрических устройств при прямом подключении к источнику питания изменяется во времени (уменьшается с увеличением перепада температур на термоэлектрическом материале) [25–27], поэтому использовать постоянные величины мощности охлаждения было нецелесообразно. Изменение теплового потока во времени оценивали по перепаду температур между каплей и поверхностью материала и тепловым сопротивлением:

$$W(t) = \frac{T_d(t) - T_s(t)}{R_t}, \quad (2)$$

где T_d — средняя температура в объеме капли, К; T_s — средняя температура поверхности материала, К; R_t — тепловое сопротивление „капля–поверхность материала“, К/Вт.

Величина теплового сопротивления между двумя теплопередающими средами включает в себя контактную площадь теплоотдачи и коэффициент теплоотдачи:

$$R_t = \frac{1}{\alpha F}, \quad (3)$$

где α — коэффициент теплоотдачи между каплей и поверхностью материала, $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$; F — площадь теплоотдачи, m^2 .

Таким образом, по известным временным зависимостям температуры капли и поверхности материала и значению коэффициента теплоотдачи представляется возможным определить площадь смоченной поверхности материала, принимая ее равной площади теплоотдачи F , однако вопрос о достоверности и точности такого метода пока остается открытым.

Средние температуры в объеме капли и на поверхности материала, а также температуры в нижней и верхней точке капли для фиксации моментов замерзания отслеживались во время ДВИК-видеозаписи с учетом

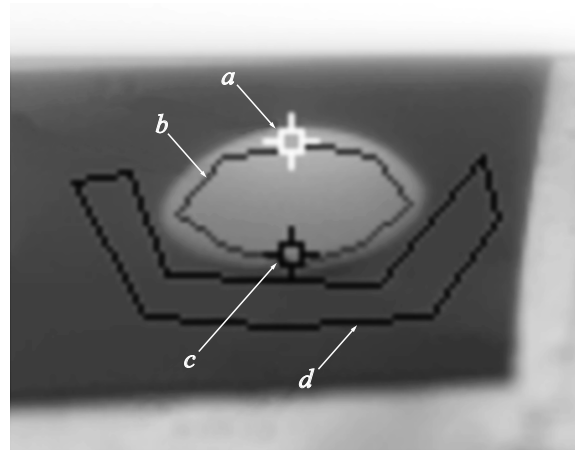


Рис. 1. Типичное расположение областей снятия показаний температур в процессе ДВИК-видеозаписи: a — верхняя точка капли, b — средняя температура в объеме капли T_d , c — нижняя точка капли, d — средняя температура на поверхности материала T_s .

излучательной способности материалов (рис. 1):

$$T_i = \sqrt[4]{\frac{T_{b,i}^4 - (1 - \varepsilon)T_{bg}^4}{\varepsilon}} \quad (4)$$

где T_i — i -я истинная температура, К; $T_{b,i}$ — i -я яркостная температура, К; T_{bg} — яркостная температура фона, К; ε — излучательная способность материала в точке i .

Количество энергии, отбираемое при охлаждении и замерзании капли воды, может быть определено с использованием известных значений теплоемкости воды и льда и энтальпии замерзания воды. Масса капли может быть определена прямым взвешиванием во время эксперимента или по объему, определяемому дозатором, и плотности. В этом случае уравнение (1) приобретает вид

$$\rho V(c_w(T_0 - 0) + \lambda + c_i(0 - T_{fr})) = \frac{1}{R_t} \int_0^{t_{fr}} (T_d - T_s)(t) dt, \quad (5)$$

где c_w , c_i — удельная теплоемкость воды и льда соответственно, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$; T_0 , T_{fr} — средняя температура капли T_d в момент включения охлаждения и полного замерзания капли соответственно, К; λ — энтальпия замерзания воды, J/kg ; ρV — масса капли воды, kg .

Интеграл $\int_0^{t_{fr}} (T_d - T_s)(t) dt$ определяется как площадь под кривой перепада температур между объемом капли и поверхностью материала с момента включения охлаждения до момента наступления полного замерзания капли.

Таким образом, по кривым охлаждения капли, согласно уравнению (5), может быть определено тепло-

вое сопротивление R_t , затем при необходимости коэффициент теплоотдачи и площадь теплоотдачи — по уравнению (3) и мощность охлаждения капли — по уравнению (2).

1.2. Эксперимент

Для получения образцов покрытий многослойные углеродные нанотрубки серии „Таунит-МД“ производства ООО „НаноТехЦентр“ (г. Тамбов) диспергировали в *n*-гексане при помощи ультразвуковой ванны. Затем в суспензию добавляли необходимое количество силиконовой матрицы [28] для получения концентраций нанотрубок: 5, 7, 10, 13, 16, 20%. Изготовленные растворы наносили в 3–5 слоев при помощи пульверизатора на подложку из полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки. После нанесения образцы сушили в термощкафу до полного испарения растворителя.

Для охлаждения капель воды использовалось термоэлектрическое охлаждающее устройство с максимальной потребляемой мощностью 50 W, позволяющее достичь температуры -20°C на поверхности за 15–25 с.

В каждом процессе охлаждения исследовалась динамика замерзания двух капель воды — на гидрофобном покрытии (исследуемый образец) и гидрофильной ПЭТФ-пленке (контрольный образец). Капли воды наносились на исследуемые и контрольные образцы, расположенные симметрично на охлаждаемой поверхности термоэлектрического охлаждающего устройства, по одной капле на каждый, средний объем капель составлял $19.4\ \mu\text{l}$. Радиометрическая видеозапись велась с помощью тепловизора с чувствительностью в ДВИК-диапазоне (длина волны $7.5\text{--}14\ \mu\text{m}$), разрешающей способностью 640×480 пикселей, частотой кадров видеозаписи 30 Hz. Параллельно велась видеосъемка в видимом диапазоне, по которой определялись углы смачивания θ образцов. На термоэлектрическое охлаждающее устройство подавалось напряжение питания, одновременно фиксировалось время включения охлаждения. По достижению температуры в верхней точке капли ниже нуля по данным ДВИК-видеозаписи и образованию характерного бугорка на видимом изображении фиксировалось время замерзания каждой капли $t_{\text{ф}}$. С использованием программного обеспечения к тепловизору строились кривые охлаждения и рассчитывались тепловые сопротивления по разд. 1.1. Эксперимент был проведен для шести значений концентрации нанотрубок в наполнителе, по три образца для каждого значения. В результатах представлены средние значения измеренных характеристик и стандартные отклонения от них.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены стоп-кадры ДВИК- и видимой видеозаписи типичного цикла замерзания капли воды на исследуемом гидрофобном покрытии (справа)

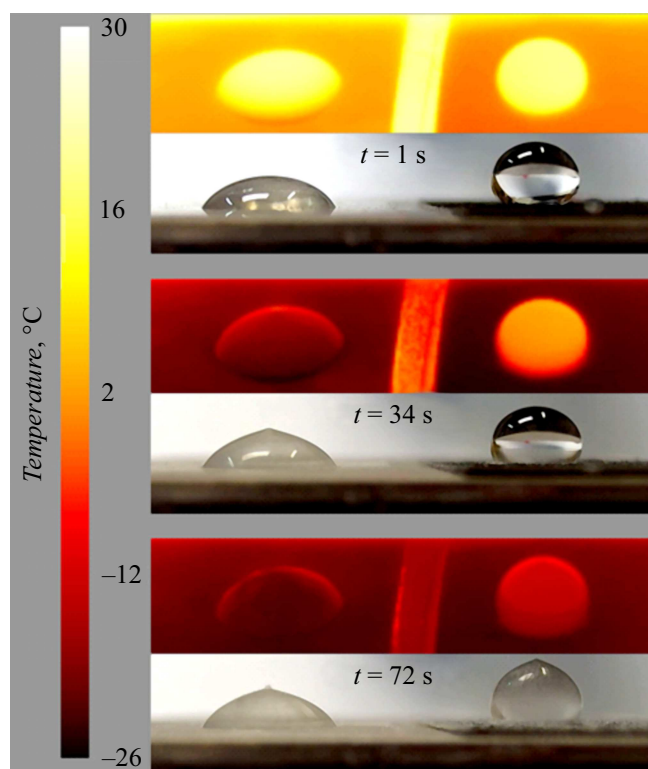


Рис. 2. Стоп-кадры видеозаписи в ДВИК- (верхние изображения) и видимом диапазоне (нижние изображения) процесса замерзания капель воды на ПЭТФ-пленке (слева) и гидрофобном покрытии с 10% нанотрубок (справа).

и контрольном образце (слева) в момент включения охлаждения и в моменты полного замерзания контрольного и исследуемого образца. Как видно из представленного рисунка, температурные поля на поверхности образцов во время охлаждения достаточно равномерны, исследуемые образцы характеризуются более высоким углом смачивания по сравнению с контрольными. Была проведена серия измерений времени замерзания $t_{\text{ф}}$ и угла смачивания θ в зависимости от концентрации нанотрубок, результаты представлены на рис. 3. По представленным данным можно сделать вывод, что на гидрофобных образцах угол смачивания увеличивается при увеличении концентрации нанотрубок в наполнителе. Время замерзания исследуемых образцов в 1.5–4 раза выше контрольных и увеличивается с повышением концентрации нанотрубок. Можно отметить, что для контрольных образцов в ходе проведения всего эксперимента были получены близкие результаты по времени замерзания и углу смачивания, что косвенно позволяет судить о достоверности методики.

Типичные кривые охлаждения капель воды на гидрофобном покрытии и ПЭТФ пленке представлены на рис. 4. На кривых представлены температуры самой холодной (низ капли), самой горячей точки (верх капли) и средней температуры в объеме каждой капли. Резкие

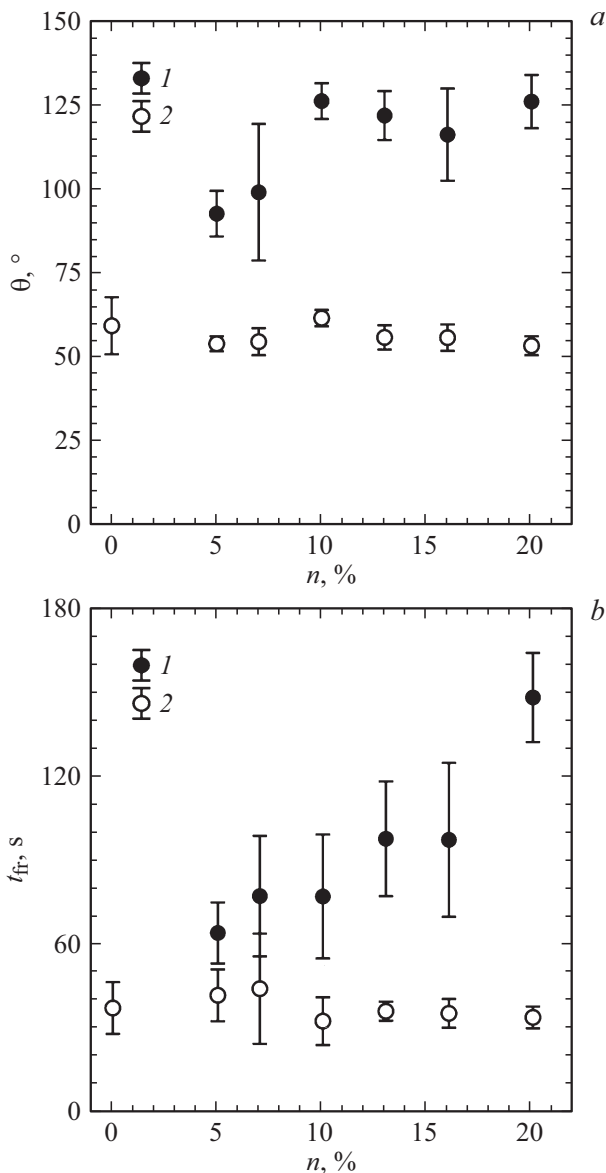


Рис. 3. Зависимость угла смачивания θ (a) и времени заморозания каплей воды t_{fr} (b) на гидрофобном покрытии (1) в зависимости от концентрации нанотрубок и ПЭТФ-пленке (2).

скачки температуры низа каплей до нуля в районе $t = 10-20$ s связаны с явлением переохлаждения и адиабатического заморозания. Температура в верхней части и в объеме капли при этом остается стабильной. Так как адиабатическое заморозание затрагивает только переохлажденный объем капли, а перепад температур и скорость охлаждения капли во время эксперимента могли быть достаточно большими (до 25 K и 5 K/s соответственно), адиабатическое заморозание имело место только в области, прилегающей к охлаждаемой подложке. При этом его влияние на среднюю температуру и температуру в верхней точке было ослабленным и смазанным во времени, поэтому характерный резкий скачок температуры в верхних частях капли отсутствовал.

Адиабатическое заморозание наблюдалось во всех 18 случаях на контрольных образцах и в 13 из 18 (72%) случаев на исследуемых образцах. Величина переохлаждения и скачка температуры при этом варьировалась без явной зависимости от концентрации нанотрубок и других параметров. За адиабатическим заморозанием всегда следовало медленное изотермическое заморозание, сопровождающееся движением фронта кристаллизации перпендикулярно подложке снизу вверх. Процесс завершился оледенением в верхней точке капли. Время наступления полного заморозания капли в нашем эксперименте в несколько раз превышало время адиабатического заморозания. Времена адиабатического и полного заморозания капли воды на гидрофобных покрытиях в 1.5–4 раза превышали указанные времена заморозания на контрольных образцах.

Тепловые сопротивления „капля–поверхность материала“ R_t , рассчитанные по разд. 1.1, представлены на рис. 5, a. Высокие значения полученных R_t связаны с малым размером капель. Установлено, что тепловое сопротивление увеличивается с увеличением концентрации нанотрубок в наполнителе. Так как угол смачивания также увеличивается при увеличении концентрации нанотрубок (рис. 3), можно предположить, что тепловое сопротивление увеличивается за счет уменьшения контактной площади капли и покрытия. Зависимость времени заморозания от теплового сопротивления представлена на рис. 5, b, кривая 3 соответствует расчетной зависимости $t_{fr}(R_t)$ для капель объемом $19.4 \mu\text{l}$ и среднего перепада температур между каплями и поверхностью материала $T_d - T_s = 16$ K. Отмечается корреляция t_{fr} и R_t , что позволяет заключить, что в условиях нашего эксперимента время заморозания в существенной степени определялось величиной теплового потока от капли к поверхности материала, что совпадает с мнением авторов работ [22,23].

По данным, представленным на рис. 4, отношение времени полного заморозания капли на поверхности нанокompозита ко времени начала адиабатического за-

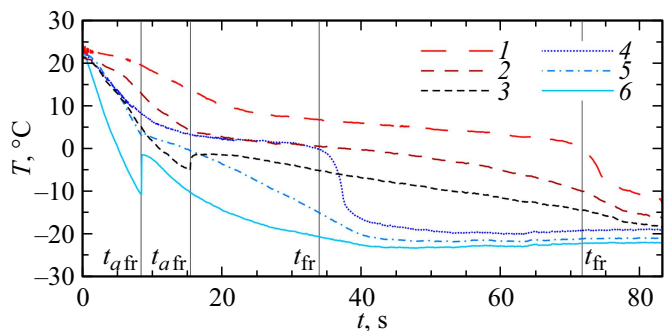


Рис. 4. Типичные кривые охлаждения каплей воды на гидрофобном покрытии (1 — верх капли, 2 — в объеме капли, 3 — низ капли) и ПЭТФ-пленке (4 — верх капли, 5 — в объеме капли, 6 — низ капли). t_{qfr} и t_{fr} — времена наступления адиабатического и полного заморозания капли соответственно.

мерзания в условиях проведенного эксперимента составило 4.8. По данным авторов работы [21] то же отношение составляло 1.1, а по данным работы [29] — 1.3. Естественное объяснение наблюдаемых различий — разница в условиях проведения экспериментов. Авторы работы [21] исследовали динамику замерзания капли на поверхности элемента Пельтье в условиях сухой атмосферы (относительная влажность 2%, объем капли $6 \mu\text{l}$, температура подложки -20°C), что приводило к быстрому испарению влаги и эффективному отводу тепла с поверхности капли, а следовательно, к ее замораживанию. Условия проведения эксперимента в работе [29]: относительная влажность 100%, объем капли $2 \mu\text{l}$, температура подложки -10°C (условия изо-

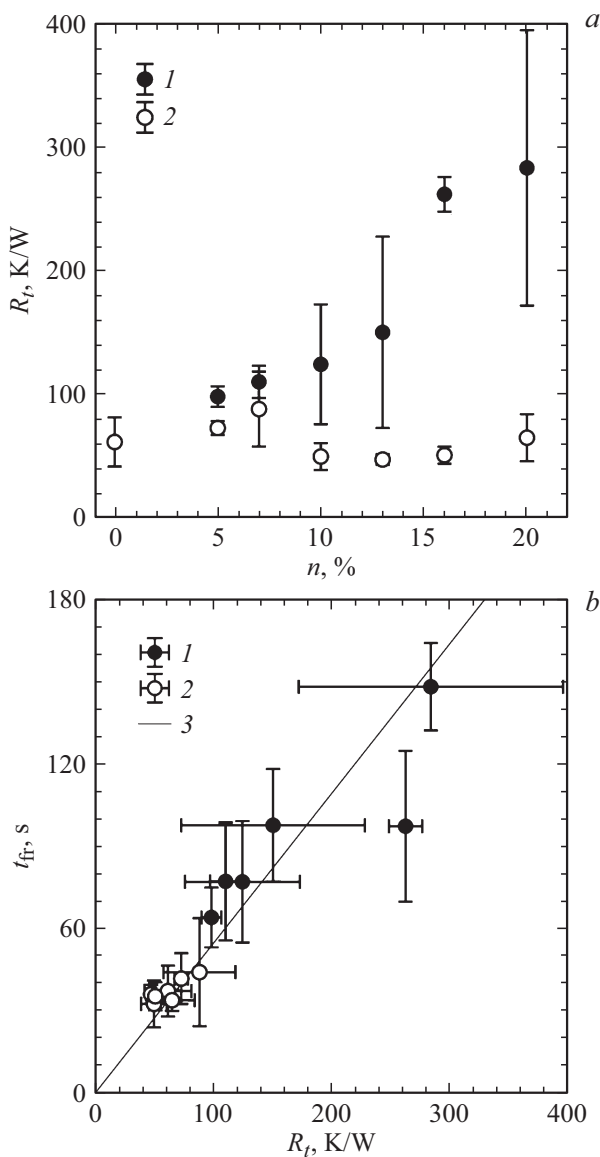


Рис. 5. Зависимость теплового сопротивления R_t от концентрации нанотрубок в гидрофобном покрытии (а) и времени полного замерзания t_{fr} от теплового сопротивления R_t (б) для гидрофобных покрытий (1) и ПЭТФ-пленки (2). Кривая 3 соответствует расчетной зависимости $t_{fr}(R_t)$.

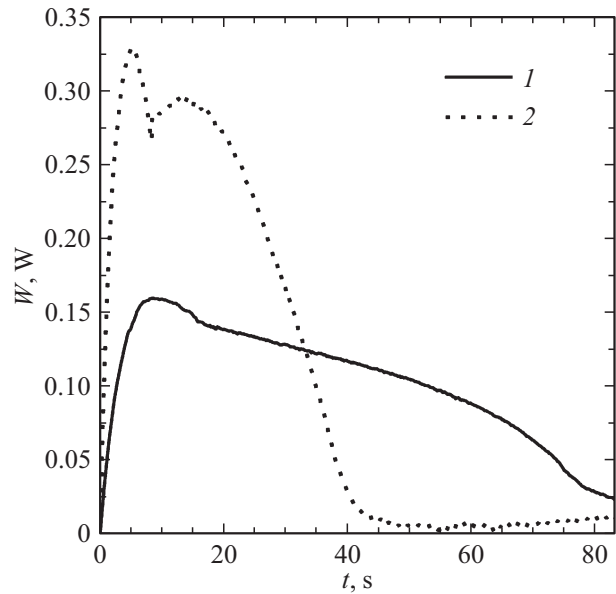


Рис. 6. Типичные временные зависимости мощности охлаждения капле на гидрофобном покрытии (1) и ПЭТФ-пленке (2) во время эксперимента.

термические). В этом случае потеря тепла через испарение не происходила. В условиях нашего эксперимента относительная влажность составляла 52%, температура подложки до -26°C , объем капли $19.4 \mu\text{l}$. Для более полного описания условий эксперимента необходимо также оценивать мощность охлаждения капле, которая может изменяться с течением времени, что может существенно отразиться на разнице во времени между адиабатическим и полным замерзанием. На рис. 6 представлены типичные временные характеристики мощности охлаждения капле воды в наших условиях, определенной по тепловому сопротивлению и кривым охлаждения. Как видно из графиков, средние значения мощности охлаждения капле варьировались от 0.1 до 0.3 W.

Заключение

Разработанная методика определения теплофизических параметров процесса замерзания капли позволила явно выявить раздельное возникновение адиабатического и полного замерзания капле и определить величины тепловых сопротивлений „капля–поверхность материала“. Установлена зависимость времени замерзания от концентрации нанотрубок в кремнийорганическом наполнителе в гидрофобных покрытиях. Установлена зависимость времени замерзания от теплового сопротивления, свидетельствующая о том, что в условиях нашего эксперимента время наступления полного замерзания капле в основном определялось величиной теплового потока от капли к поверхности материала.

В литературе имеются данные о положительной корреляции времени замерзания и величины адгезии

льда [22,23] — наиболее важного параметра антиобледенительных покрытий. Таким образом, есть основания для проведения исследования использования указанных гидроробных покрытий в качестве антиобледенительных.

Настоящая работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15 „Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия“ („Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.“) [1].

Список литературы

- [1] Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34) С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
- [2] Каблов Е.Н. // Вопросы материаловедения. 2006. № 1. С. 64–67.
- [3] Каблов Е.Н. // Защита и безопасность. 2014. № 4. С. 28–29.
- [4] Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 225–232.
- [5] Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю., Сорокин К.В. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 4. Ст. 10.
- [6] Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 3. Ст. 07. <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7
- [7] Семенова Л.В., Козлова А.А. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 4. Ст. 8.
- [8] Бузник В.М. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 29–34.
- [9] Schutzius T.M. et al. // Langmuir. 2014. Vol. 31. N 17. P. 4807–4821.
- [10] Kreder M.J. et al. // Nature Rev. Mater. 2016. Vol. 1. P. 15003.
- [11] Boreyko J.B., Collier C.P. // ACS Nano. 2013. Vol. 7. N 2. P. 1618–1627.
- [12] Mishchenko L. et al. // ACS Nano. 2010. Vol. 4. N 12. P. 7699–7707.
- [13] Kulinich S.A., Farzaneh M. // Langmuir. 2009. Vol. 25. N 16. P. 8854–8856.
- [14] Momen G., Jafari R., Farzaneh M. // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 349. P. 211–218.
- [15] Zheng S. et al. // Mater. Design. 2016. Vol. 93. P. 261–270.
- [16] Boinovich L.B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfac. 2013. Vol. 5. N 7. P. 2549–2554.
- [17] Cao L. et al. // Langmuir. 2009. Vol. 25. N 21. P. 12444–12448.
- [18] Гринац Э.С. и др. // Вестник Московского гос. областного ун-та. Серия: Физика-математика. 2013. № 3. С. 84–92.
- [19] Antonini C. et al. // Cold Regions Sci. Technol. 2011. Vol. 67. N 1. P. 58–67.
- [20] Boinovich L. et al. // Langmuir. 2014. Vol. 30. N 6. P. 1659–1668.
- [21] Alizadeh A. et al. // Langmuir. 2012. Vol. 28. N 6. P. 3180–3186.
- [22] Arianpour F., Farzaneh M., Kulinich S.A. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 265. P. 546–552.
- [23] Nguyen T.B., Park S., Lim H. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 435. P. 585–591.
- [24] Schutzius T.M. et al. // Langmuir. 2014. Vol. 31. N 17. P. 4807–4821.
- [25] Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. АН СССР, 1960. [Ioffe A.F. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. Infosearch, Ltd., 1957.]
- [26] Анатычук Л.И., Семенов В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Черновицы: Прут, 1992. 146 с.
- [27] Мельников А.А. и др. // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 896–899. [Melnikov A.A. et al. // Semiconductors. 2017. Vol. 51. N 7. P. 858–861.]
- [28] Шашкеев К.А., Нагорная В.С., Волков И.А., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П., Кондаков А.И., Борисов К.М., Юрков Г.Ю. // ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 7. С. 97–107. [Shashkeev K.A. et al. // Russian J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 7. P. 1107–1116.]
- [29] Hu J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 317. P. 534–544.