

УДК 532.7.620.3

Козицький С. В.

Національний університет “Одеська морська академія”

E-mail: svkozytskyi@gmail.com

ORCID: 0000-0002-1411-1479)

Нанопокриття для запобігання утворення крапель, корозії, змочування та обледеніння поверхні

Утворення крапель H_2O у рідкому та твердому станах на поверхні руйнує поверхню та викликає корозію на поверхні металу, а використання покриттів запобігає цим процесам.

Ефективність покриття значно підвищується при використанні наноматеріалів. Наночастинки SiO_2 (розміром ~ 20 нм), TiO_2 (розміром 5-10 нм) та вуглецеві нанотрубки, введені в покриття в кількості 3-5%, збільшують міцність покриття в кілька разів, час проникнення вологи на порядок, а термін служби покриття досягає 5 років.

Більш ефективним захистом від утворення крапель на поверхні є створення на ній супер гідрофобного стану. Великий кут змочування $\theta > 150^\circ$ при-водить до відштовхування води від поверхні та значного зниження адгезії. Аналіз формули змочування показує, що для досягнення супер гідрофобного стану необхідно мінімізувати ефективну взаємодію між молекулами твердого тіла та поверхні, тобто створити низько енергетичну поверхню.

Обговорюються базові моделі, а саме моделі Венцеля та Кассі-Бакстера, що враховують кут змочування води на твердих поверхнях, пов'язаний з впливом шорсткості поверхні на гідрофобність. Стабільний низько енергетичний стан відповідає моделі Кассі-Бакстера.

Такий стан з великими кутами змочування та низьким гістерезисом може бути реалізований за допомогою наноматеріалів, здатних формувати шорсткі мікро/нанорозмірні поверхні з кутами змочування 160° - 170° та кутами кочення 2° - 5° . Мікро/нанорозмірні поверхні мають перспективне застосування, оскільки вони здатні до самоочищення, захисту від корозії та мають антибіотичні властивості.

Мікро/нанорозмірні супер гідрофобні поверхні також виявляються ефективними для захисту від обледеніння, а також для видалення льоду з поверхонь під впливом сонячної радіації.

Ключові слова: краплі води, супер гідрофобний стан, нанотехнології, змочування, обмерзання, видалення льоду.

При взаємодії насиченої пари з поверхнею за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії волога може конденсуватися на поверхні, що приводить до утворення рідини на ній. Якщо сили взаємодії між молекулами рідини більші, ніж з її поверхнею, то площу поверхні рідини зменшується і утворюється крапля. В протилежному випадку утворена рідина розтікається по поверхні. Дія води приводить до руйнування поверхні і особливо шкідлива, коли поверхня утворена металами, тоді взаємодія металів з киснем і водою зумовлює корозію.

Для запобігання шкідливої дії крапель води та її розтікання по поверхні необхідно створити умови, коли краплі практично не взаємодіють з поверхнею, або покидають поверхню при найменшій зовнішній дії. Цього можна досягти, якщо

волога не проникає до поверхні, або коли утворюється найменший можливий контакт краплі з поверхнею.

Постановка задачі. Процеси зволоження та обледеніння поверхні приводить до значних економічних збитків. Наприклад, зменшення терміну придатності поверхні, втрати потужності у високовольтних мережах та вітрових турбінах, додаткової витрати палива на рух літаків та суден при обледеніння поверхні тощо. Тому протягом останніх десятиліть дослідники намагалися вдосконалити традиційні – механічні, фізичні та хімічні методи запобігання виникнення на поверхню тіл води у рідкому та твердому станах та усунення наслідків, до яких ці явища приводять [1, 2].

Запобігання утворенню води та льоду на поверхнях досягають шляхом створення покривних матеріалів, які гальмують проникнення вологи через покриття, або які мають гідрофобну природу. Тому дослідження по створенню більш ефективних покриттів та пошук нових методів захисту поверхні від зволоження є важливою проблемою.

Особливості взаємодії води з поверхнею. Міцна адгезія води до матеріалів зумовлена властивістю межі, де полярні молекули води взаємодіють з твердим тілом. Сили взаємодії зумовлені дією водневих зв'язків, силою Ван-дер-Ваальса та прямою електростатичною взаємодією. У випадку металічної поверхні енергія електростатичної взаємодії з молекулами води значно вища, ніж енергія хімічного зв'язку та сили Ван-дер-Ваальса [3].

Заряди на краплях води (льоду) індукують на поверхні заряд протилежного знаку, величина якого пов'язана з діелектричної проникністю поверхні наступним рівнянням [3]:

$$q^* = q (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 1), \quad (1)$$

де q^* – це заряд зображення, індукований зарядом q на поверхні, а ε – діелектрична проникність поверхні.

У випадку металічної поверхні згідно (1) індукований заряд q^* рівний за величиною заряду q , що зумовлює адгезію води (льоду) до металічної поверхні, адгезія до матеріалів з низькою діелектричною проникністю ε значно менша.

Коли молекула води попадає на поверхню, то сили взаємодії з сусідніми молекулами сприяють їх скупченню, що приводить до утворення зародку. Проведемо оцінку розміру критичного зародку води коли вода у рідкому та твердому станах. Критичний розмір зародка визначається за формулою [4]

$$r_{кр} = \frac{2\sigma T_k}{\eta \Delta T}. \quad (2)$$

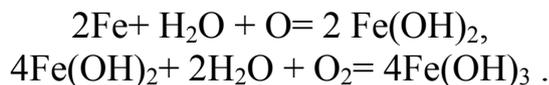
де σ – питома поверхнева енергія, η – теплота фазового переходу одиниці об'єму ($\text{Дж}/\text{м}^3$), T_k – температура утворення фази, ΔT – величина переохолодження.

Питома теплота пароутворення $r = 2,3 \cdot 10^6$ Дж/кг, у форму (2) входить питома у розрахунку на одиницю об'єму, тому $\eta = r \cdot \rho$, де $\rho = 10^3$ кг/м³- густина води, тоді $\eta_v = 2,3 \cdot 10^9$ Дж/м³. Питома теплота плавлення льоду $\lambda = 332$ кДж/кг, густина льоду $\rho = 917$ кг/м³, тоді $\eta_l = \lambda \cdot \rho = 3,0 \cdot 10^8$ Дж/м³.

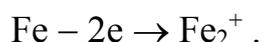
Для проведення оцінки критичного зародку беремо наступні значення:

$\sigma = 0,073 \text{ Н/м}$, $T_k = 273 \text{ К}$, $\Delta T = 1 \text{ К}$, тоді для характерного критичного розміру крапель води на поверхні отримуємо величину $0,03 \text{ мкм}$, а для утворення критичного зародку льоду – характерне значення $0,15 \text{ мкм}$. Усі зародки з розміром $r < r_{кр}$ нестійкі і зникають, а всі зародки з $r > r_{кр}$ будуть надалі зростати до розміру поки взаємодія з оточенням не приведе до термодинамічної рівноваги.

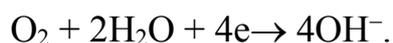
Корозія металів та сплавів. Хімічна корозія заліза проходить за реакціями [5]



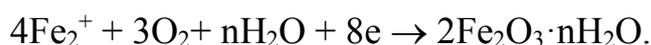
Крім хімічної корозії відбувається електрохімічна корозія. Ділянка поверхні металу під краплиною води, куди доступ кисню дуже обмежений, є анодом і там проходить окиснення



Електрони прямують до ділянок, які знаходяться на периферії краплини, куди кисень поступає без перешкод – це катодні ділянки, там проходить відновлення



Туди ж від анода дифундують і катіони Fe_2^+ , які беруть участь в утворенні іржі



Особливо сильно піддаються хімічній корозії металоконструкції, що знаходяться постійно у воді.

Застосування наноматеріалів для запобігання корозії. Найпоширенішим методом захисту металів від корозії є фарбування. Низька вартість, простота застосування, можливості сполучення з іншими методами захисту робить цей метод перспективним.

Завдяки нанотехнологіям [6] можна отримати покриття, які захищають поверхню металів набагато краще, ніж ті методи захисту від корозії, що застосовувалися раніше. Такі лакофарбні матеріали передбачають невеликий вміст добавок в рецептурному складі, що містять нанофазу.

Завантаження наночастинок (НЧ) SiO_2 (~20 нм) у фарбу [7] збільшує її міцність, оскільки поверхневі атоми НЧ збільшують зчеплення між молекулами. НЧ SiO_2 (3-6% по масі від фарби) збільшують на порядок час проникнення води і кисню через покриття до поверхні металу. Присутність НЧ підвищує стійкість до подряпин і стирання покриття та збільшує у двічі час придатності покриття.

Додавання 3% (по масі) НЧ TiO_2 (розміром 5-10 нм) до поліакрилового ґрунту покращує його антикорозійні властивості [8] та збільшує термін придатності покриття до 5 років.

ВНТ мають високу міцність на розрив і модуль Юнга на порядок більший, ніж у сталі. Шляхом завантаження 0,7% (по масі) ВНТ у фарбу отримане антикорозійних покриття [9], яке демонструє значне покращення ударостійкості та збільшило міцність покриття на розрив.

Особлива ефективність покриття з включенням НЧ зумовлена тим що їх фізичні та хімічні властивості суттєво відрізняються від відповідних для традиційних матеріалів [10]. Наноматеріали (НМ) характеризуються підвищеною твердістю в 2–7 разів, межею міцності в 1,5–8 разів, межею плинності в 2–3 рази у порівнянні з традиційними матеріалами [11]. Надлишкова поверхнева енергія НЧ збільшує їх хімічну активність та коефіцієнт дифузії [12]. Така відмінність у поведінці НЧ зумовлені розмірними ефектами та особливостями їх квантово-механічної поведінки [4].

Антикорозійні покриття з використанням НЧ за рахунок їх нерівноважного стану [13] проявляють *самоорганізацію* – самостійно заліковують (ремонтують) мікроскопічні тріщини на поверхні плівки, нанесеної на металічну поверхню. Це значно поліпшує ефективність захисного шару [14].

Поверхневі явища. Розглянемо явища, які виникають на межі рідини з газом при термодинамічній рівновазі. Якщо навколо молекули у внутрішній шарі провести сферу радіусом молекулярної взаємодії то рівнодіюча сил $F = 0$ (рис. 1). Інша ситуація для молекули, що знаходиться на поверхні, вона буде взаємодіяти з молекулами всередині рідини та з молекулами газу. При температурах далеких від критичної рівнодіюча сил для поверхневих молекул $F \neq 0$ (рис.1) і напрямлена *в середину рідини*.

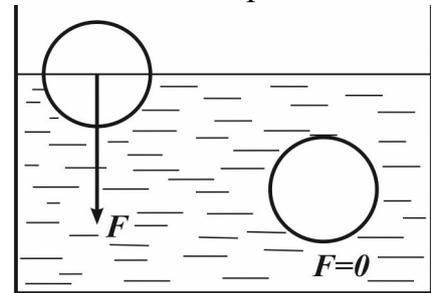


Рис.1. Міжмолекулярні сили біля поверхні та в її об'ємі

Якщо молекула рідини в результаті хаотичного руху переходить з глибини в поверхневий шар, то ця рівнодійна сила буде здійснювати роботу в процесі переміщення молекули через поверхневий шар до межі поверхні. Ця робота A йде на збільшення вільної поверхневої енергії Гіббса ΔG [15]

$$A = G = (E_S - E_V) \cdot N \quad (3)$$

де E_S — вільна енергія молекули рідини на поверхні, E_V — вільна енергія молекули рідини в об'ємі, N — кількість молекул, які утворюють поверхневий шар. Отже, молекули поверхневого шару мають надлишок енергії у порівнянні з молекулами, які містяться у внутрішніх шарах рідини. Цей надлишок енергії називається *поверхневою енергією*.

Робота ізотермічного утворення одиниці поверхні визначає питому поверхневу енергію і називається *коефіцієнтом поверхневого натягу* σ даної рідини на межі з другою фазою

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} = (E_S - E_V) \cdot N / \Delta S \quad (4)$$

де ΔS – площа утвореного поверхневого шару рідини.

Коефіцієнт поверхневого натягу залежить як від властивостей самої рідини, так і від властивостей тіла, яке межує з рідиною по даній поверхні. Якщо *зменшувати* силу взаємодії молекул рідини з оточенням, наприклад, зменшенням температури (рис.1), то зростає рівнодійна сила F , що діє на поверхневу молекулу, тобто *зростає* коефіцієнт поверхневого натягу σ .

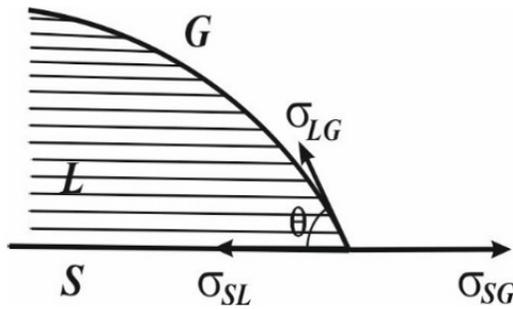


Рис. 2. Поверхневі явища на межі рідини та твердого тіла, випадок змочування рідиною

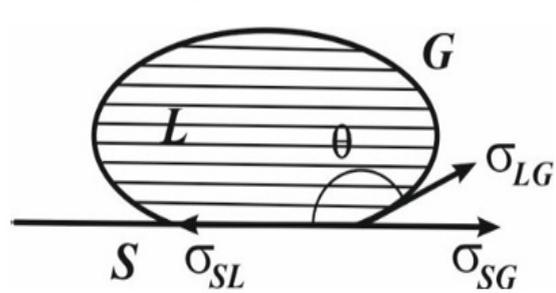


Рис.3. Поверхневі явища на межі рідини та твердого тіла, випадок незмочування рідиною

Поверхневий натяг існує на межі всіх агрегатних станів оскільки молекули рідини *L* (Liquid), твердого тіла *S* (Solid), газу *G* (Gas) (або повітря) взаємодіють між собою всередині об'єму та на межі дотику.

Величина сили поверхневого натягу F_l , що діє по лінії контакту на поверхні рідини визначається за формулою

$$F_l = \sigma \cdot l, \quad (5)$$

де l – довжина лінії контакту.

Розглянемо краплю рідини, яка знаходиться на поверхні твердого тіла, а над ними знаходиться газ (рис. 2). Сили поверхневого натягу, що діють **на одиницю довжини краплі** по периметру у кожній її точці, згідно рівнянню (5), дорівнюють величинам відповідних поверхневих натягів. У кожній точці периметра краплі зустрічаються три сили поверхневого натягу (рис.2): σ_{SL} – на границі тверде тіло – рідина, σ_{SG} – на границі тверде тіло – газ та σ_{LG} – на границі рідина – газ. Поверхня рідини біля поверхні твердого тіла викривлена та утворює кут θ , який проведений з точки периметру краплі по дотичній до її поверхні, називають **крайовим кутом змочування**.

Сили поверхневого натягу σ_{SL} та σ_{LG} намагаються стягнути краплю, а сила σ_{SG} – її розтягнути (рис. 2). Умова рівноваги каплі описується рівнянням Юнга [16]

$$\sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta = \sigma_{SG}. \quad (6)$$

Звідки міра змочування визначається крайовим кутом θ

$$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG}, \quad (7)$$

який характеризує ступінь взаємодії рідини з твердою поверхнею та газом. В залежності від значень кута змочування поверхонь водою можливі два випадки. При $\sigma_{SG} > \sigma_{SL}$ кут $\theta < \pi/2$, у цьому випадку поверхня твердого тіла *S* є **гідрофільною** і рідина *L* змочує тверде тіло *S* (рис. 2).

Коли $\sigma_{SL} > \sigma_{SG}$ кут $\theta > \pi/2$ (рис.3), у цьому випадку поверхня твердого тіла *S* є **гідрофобною** і рідина *L* не змочує тверде тіло *S* і тоді крапля відштовхується від поверхні.

Гідрофобні поверхні, для яких значення кута змочування $\theta \sim 150^\circ - 170^\circ$ називаються **супер гідрофобними (СГ)**.

Формування *крапель* є прямим наслідком поверхневого натягу. Рідина намагається мінімізувати свою поверхню, тому дрібні краплі рідини на СГ поверхні набувають форми близької до сферичної з врахувати дії сили гравітації.

Аналіз формули (7) свідчить, що для досягнення на поверхні СГ стану необхідно максимально збільшити коефіцієнт поверхневого натягу між твердим тілом та рідиною σ_{SL} , тобто максимально зменшити взаємодію між твердим тілом та рідною – *створити на тілі низько енергетичну поверхню*.

Покриття поверхні традиційним матеріалом з низькою діелектричною проникністю значно зменшує електростатичну взаємодію, а тому адгезію молекул води, однак, таким способом досягти СГ стану не вдається. Необхідний пошук суттєвого зменшення взаємодію краплі з поверхнею.

Умови існування супер гідрофобного стану. Створені природою механізми досягнення високих показників відштовхування води вказали на шляхи пошуку методів отримання поверхонь, які виявляють СГ властивості. Так поверхня листя лотоса (рис. 4) володіє СГ та самоочисними властивостям. Так званий «ефект лотоса» зумовлений наявністю шорсткої мікро/наноструктури поверхні у вигляді «шипів» з характерним розміром ~ 1 мкм (рис. 4). «Шипи» покриті восковим матеріалом, який має низьку поверхневу енергію, що зумовлює СГ стан поверхні з крайовим кутом змочування більше 150° [17]. СГ поверхні у природі не обмежуються лише листям лотоса, кілька інших рослин, тварин і комах мають СГ властивості.

Дослідженнями [18] було з'ясовано, що причина СГ стану поверхні визначається двома важливими факторами: оптимізованою шорсткістю поверхні, що дозволяє великій кількості повітря затримуватися між зазорами мікро/наноструктури та низькою поверхневою енергією поверхні.

СГ наноструктуровані поверхні можуть відігравати важливу роль у зменшенні адгезії води (рис.5), снігу та льоду до поверхонь, що разом з антикорозійними ефектами може привести до важливих застосувань, таких як покриття для кабелів, ізоляторів, крил літаків та вітрових генераторів, корпусів кораблів, скляних конструкцій, лобового скла тощо.



Рис.4. Зображення поверхні листка лотоса у растровому електронному мікроскопі, $\times 1500$

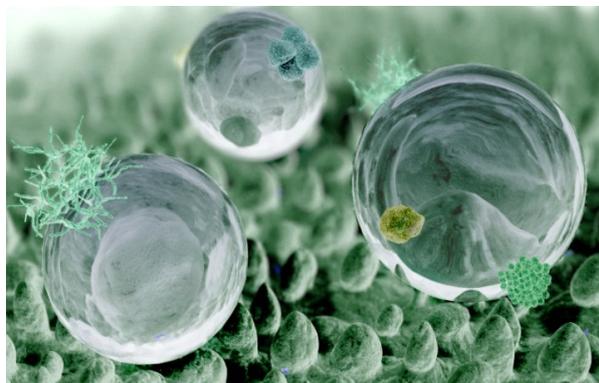


Рис. 5. Супергідрофобна поверхня

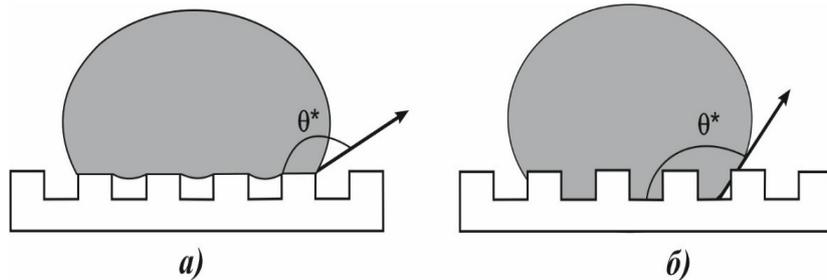


Рис. 6. Моделі змочування текстурованих поверхонь: а) модель Касі-Бакстера; б) модель Венцеля

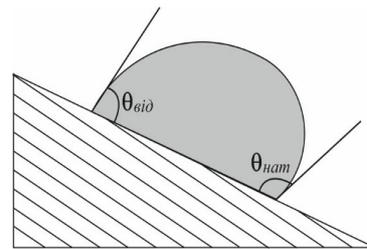


Рис. 7. Крайові кути натікання $\theta_{\text{нат}}$ та відтікання $\theta_{\text{від}}$

Пояснення механізму супергідрофобності. Для пояснення змочування шорсткої поверхні використовують просту модель чергування регулярних виступів. При цьому можливі [19] два принципово різних механізми змочування: коли повітря заповнює мікро нерівності, а рідина покриває лише частину текстурованої поверхні (рис. 6, а) – це модель Касі-Бакстера, та коли рідина заповнює усю текстуровану поверхню, включаючи нерівності (рис. 6, б) – це модель Венцеля. Реалізація того чи іншого механізму змочування залежить від ряду факторів: структури поверхні; поверхневого натягу рідини, що її змочує; поверхневого натягу матеріалу, що утворює підкладку; тощо.

У моделі змочування Касі-Бакстера крапля рідини контактує лише з частиною поверхні твердого тіла і не проникає у нерівності, які заповнені повітрям (рис. 6, а). За рахунок зменшення взаємодії з поверхнею зменшується площа контакту поверхня матеріалу–рідина та збільшується площа контакту повітря–рідина, що призводить до збільшення кута змочування θ^* (рис. 6, а). Рівняння для крайового кута змочування, яке описує цей випадок, має наступний вид [19]

$$\cos \theta^* = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (8)$$

де θ^* – кут змочування рідиною структурованої поверхні, θ_1 – кут змочування рідиною аналогічної плоскої поверхні, θ_2 – кут змочування рідиною газоподібної фази, f_1 і f_2 – частки площі взаємодії тверде тіло – рідина та газ – рідина відповідно, сума цих часток дорівнює одиниці.

Враховуючи, що $f_2 = 1 - f_1$, а кут змочування газоподібної фази рідиною $\theta_2 = 180^\circ$, тоді з (8) одержуємо рівняння для моделі Касі-Бакстера:

$$\cos \theta^* = f_1 (1 + \cos \theta_1) - 1. \quad (9)$$

Модель Венцеля є окремим випадком моделі Касі-Бакстера, коли крапля рідини контактує з усією поверхнею структури та виражається наступним рівнянням

$$\cos \theta^* = k \cdot \cos \theta_1, \quad (10)$$

де k – фактор шорсткості поверхні: $k = S / S_{np}$, де S – справжня площа поверхні структури; S_{np} – площа проекції структури.

Рівняння (9) – (10) добре підходить для опису взаємодії рідина – тверде тіло для природних СГ поверхонь [20]. Однак у дослідженні [21] зазначено, що ці рі-

вняння описують обидві моделі змочування поверхні лише у випадку, якщо розмір краплі суттєво перевищує розміри шорсткості поверхні (рис. 5).

Як показано в дослідженні [18], високе значення кута змочування саме по собі не є гарантією хороших водовідштовхувальних властивостей. Існує ряд СГ поверхонь, з яких, при високих значеннях кута змочування водою, рідина не скочується при нахилі поверхні. Для опису водовідштовхувальних властивостей часто використовують значення гістерезису кута змочування H , який є різницею значень кута натікання $\theta_{нат}$ та кута відтікання $\theta_{від}$ рідини на похилій поверхні (рис. 7)

$$H = \theta_{нат} - \theta_{від} . \quad (11)$$

При великому значенні гістерезису кута змочування H крапля не може відірватися, навіть якщо кут змочування показує значення, яке відповідає СГ стану поверхні.

Величина H залежить від шорсткості поверхні [22]. При виникненні шорсткості поверхні під дією сил тяжіння та капілярного тиску Лапласа крапля може проникати в глиб текстури, змочуючи всю поверхню, тобто реалізується стан змочування Венцеля. Подальше збільшення шорсткості приводить спочатку до зростання величини H , бо збільшується площа поверхні, що змочує вода, а потім то різкого зменшення величини H у 10–20 разів. Стрибок H зумовлений переходом зі стану Венцеля до стану Касі-Бакстера [23].

Отже, для створення СГ поверхні з низьким кутом скошування води необхідно досягти стійкого енергетичного стану Касі-Бакстера на ній. Досягнення такого стану залежить від форми покриття поверхні; поверхневого натягу рідини, що змочує; поверхневої енергії матеріалу, що утворює підкладку; температури змочування, часу змочування тощо.

Наноматеріали – ефективний метод отримання СГ поверхонь. Як з'ясовано, СГ поверхня повинна мати мікро/нанорозмірну шорсткість та низьку поверхневу енергію. Способи підготовки СГ поверхонь можна загалом розділити на підходи «зверху вниз» та «знизу вгору». Підходи «зверху вниз» охоплюють літографічні та шаблонні методи [24], а також плазмову обробку матеріалу, щоб створити на ньому мікро/наноструктуровану поверхню. Підходи «знизу вгору» [25] включають переважно само складання та само організацію атомів чи молекул, що створює на поверхні наноструктуровану поверхню, це – хімічне осадження з ванни, фізичне осадження з парової фази та електрохімічне осадження. Наведемо приклади отримання СГ поверхонь обома підходами.

Прокатні листи алюмінієвого сплаву (АА6061) травили 14,8 мас.% соляною кислотою протягом різного часу від 1 до 5 хвилин. Протравлені чисті зразки висушували та додатково покривали надтонкими тефлоновими плівками методом радіочастотного напилення. Утворені нанорозмірні ямки травлення ефективно змінюють морфологію поверхні на якій кут змочування сягав значення $\theta = 164^\circ \pm 3^\circ$, а кут гістерезису $\alpha = 2.5^\circ \pm 1.5^\circ$ [19].

У випадку однорідного розподілу агрегованих у фарбу НЧ SiO_2 з діаметром 20 нм на покритій фарбою поверхні утворювалася плівка з характерними масштабами шорсткості 40–80 нм [20]. Для гідрофобізації отриманої текстури

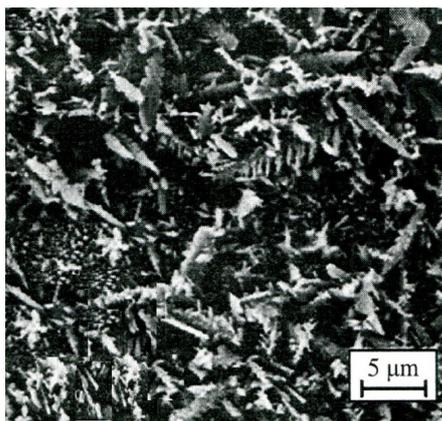


Рис. 8. Супергідрофобна поверхня утворена нанострижнями ZnO з поперечним розміром ~ 20 нм



Рис. 9. Самоочищення ілюмінаторів навігаційного містка судна

на поверхню наносили полімерну плівку фтор-алкіл-ефірів. Так вдавалося досягти СГ стану плівки з крайовим кутом змочування $\theta = 170^\circ$ та кутом скочування $\alpha < 5^\circ$.

На очищених ультразвуком кремнієвих підкладках шляхом осадження в хімічній ванні вирощували наноплівку ZnO [27], а потім сушили протягом кількох годин та пасивували шляхом 30-хвилинного занурення в розчин стеаринової кислоти в ацетоні. На рис. 8 відображена СГ поверхня у емісійному скануючому електронному мікроскопі, яка утворена стрижнями ZnO з характерним поперечним розміром ~ 20 нм. Крайовий кут змочування СГ поверхні $\theta \sim 173^\circ$ та гістерезис кутів $H \sim 1,5^\circ$.

Шляхом розпилення або занурення поверхні у водний розчин НЧ TiO_2 розміром 18 - 21 нм при нормальній температурі і після висихання протягом 10–20 хвилин на скляній та металічній поверхні утворюється [27] нанорозмірна плівка на основі TiO_2 . Поверхня стає водонепроникною та гідрофобною з крайовим кутом $\theta > 150^\circ$

На поверхню металу чи скла методом осадження наносили тонкий шар товщиною менше 100 нм НЧ Al_2O_3 з характерним розміром 16 нм [26]. Нанесений шар, робить поверхню СГ з крайовим кутом змочування $\theta = 169^\circ \pm 2^\circ$ та кутом скочування $\alpha < 5^\circ$. Покрита поверхня, набуває властивості самоочищення, має високу стійкість до тертя і придатна протягом 5 років [26]. Крім того, такий шар водонепроникний та стійкий до корозії і органічного та неорганічного обростання.

Застосування супергідрофобних матеріалів. Здатність до самоочищення є однією з найбільш очікуваних властивостей СГ поверхонь та найпривабливішою для практичного застосування.

Зазвичай на склі або інших неорганічних матеріалах вода має контактний кут, що коливається від 30-40 градусів. На таких поверхнях легко формуються краплі, що погано ковзають, і в процесі висихання води на поверхні абсорбується і формується шар пилу. Наприклад, ілюмінатори навігаційного містка (рис.9)

стають каламутними і погіршують огляд. Здатність СГ матеріалів до самоочищення вирішує цю проблему оптимально. Покриті НЧ Al_2O_3 поверхні ілюмінаторів стають СГ і запобігають прилипанню краплі води [28]. При найменшому нахилі поверхні до горизонту ($\alpha < 5^\circ$) вода скочується з неї, захоплюючи при цьому частинки пилу і бруду, не залишаючи слідів від забруднень (рис.9).

Мінімізуючи накопичення бруду СГ поверхні сприяють довговічності та ефективності матеріалів і конструкцій, тому знаходять застосування для очищення поверхні та для захисту від корозії і забруднення, наприклад, для очищення поверхні покриття хмарочосів, тощо.

Здатність до самовідновлення, захисту від корозії та антибіотичні властивості. Нанотехнологія створює нанопокриття, які можуть самостійно заліковувати (ремонтувати) мікро тріщини [21, 29], що значно поліпшує ефективність захисного шару від впливу навколишнього середовища. СГ поверхні, просочені мастильними матеріалами [29], привертають великий інтерес завдяки своїм унікальним властивостям самовідновлення, низьким кутам ковзання, покращеною теплопередачою, антикорозійними та клітино відштовхувальними властивостями.

Захист від обледеніння. При наявності у повітрі переохолоджених крапель води виникає сублімація водяної пари на поверхні – обледеніння, інтенсивність якого найбільша в інтервалі температур $0^\circ C - 10^\circ C$. Ожеледь може пошкоджувати лінії електропередачі, остійність вітрових генераторів тощо і приводить до значних економічних втрат. Для вирішення цієї проблеми в останні роки були запропоновані СГ покриття [30], які мають високу ефективність у порівнянні з традиційними способами захисту від обледеніння.

Розглянемо замерзання крапель води на твердій поверхні і пояснимо перевагу застосування СГ матеріалів. В роботі [31] наведено рівняння для вільної енергії Гіббса ΔG утворення зародків нової фази краплі води радіусом r , яка утворює з поверхнею кут змочування θ

$$\Delta G = \frac{\pi r^2 \sigma_{LG}}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) . \quad (12)$$

Таким чином, чим більше значення кута θ (коли $\theta > 90^\circ$), тим більше значення ΔG і, отже, тим більший енергетичний бар'єр і краща ефективність захисту від обледеніння.

Закон збереження енергії при утворенні зародку дає

$$W + mL + m\lambda = (q_k + q_r + Q) \cdot t \quad (13)$$

де W – кінетична енергія краплі, що вдаряється об поверхню, m – маса краплі, L – питома теплота пароутворення, λ – питома теплота плавлення льоду, q_k – конвективний теплообмін між контактною поверхнею краплі та навколишнім середовищем, q_r – радіаційний теплообмін між поверхнею краплі та навколишнім середовищем, Q – теплообмін між краплею та поверхнею, t – час замерзання краплі.

Тепло, що виділяється краплею води в процесі замерзання

$$Q = (T_W - T_a)/R, \quad (14)$$

де T_W – внутрішня температура краплі під час замерзання, T_a – температура навколишнього середовища, R – тепловий опір між краплею та поверхнею, який

розраховуємо за формулою [32]

$$R = \frac{\alpha X}{2S\lambda_i} + \frac{\alpha(1-X_i)}{2S\lambda_s}, \quad (15)$$

де λ_i – теплопровідність льоду, λ_s – теплопровідність поверхні, X_i – фактор впливу теплопровідності льоду, α – коефіцієнт тепловіддачі між краплею води та поверхнею, S – площа контакту краплі води з поверхнею.

Час t від початку фазового переходу краплі води до повного формування краплі твердого льоду описується формулою [32]

$$t = \frac{\rho LV}{Sk(T_m - T_s)}, \quad (16)$$

де ρ – густина води, V – об'єм краплі води, k – коефіцієнт тепловіддачі, T_m – рівноважна температура замерзання, T_s – температура поверхні.

Аналіз формул (15) та (16) вказують на два фактори, які пояснюють перевагу СГ матеріалів у порівнянні з традиційними:

- чим менша теплопровідність λ_s поверхні, тим більший тепловий опір R між краплею та поверхнею;
- чим менша площа S зіткнення краплі з поверхнею, тим більший час t замерзання краплі.

Краплі води на СГ поверхні мають тенденцію переходити зі стану Касі-Бакстера до стану Венцеля, тому існування стабільного стану Касі-Бакстера на поверхні є важливим фактором для ефективного захисту від обледеніння [33].

Отже, СГ покриття у стані Касі-Бакстера є перспективними для ефективного захисту від обледеніння, оскільки можуть ефективно затримувати утворення льоду та зменшувати міцність адгезії льоду завдяки високому куту змочування та низькому куту ковзання і, як наслідок, зменшеній площі контакту між твердою поверхнею та рідиною.

У повідомленні [34] досліджено вплив мікроструктури СГ поверхонь на міцність зчеплення льоду за робочої температури – 6°C. СГ поверхні були отримані шляхом створення структури мікро/нанорозмірних отворів на поверхні алюмінію після обробки фтор-алкіл-силаном з низькою поверхневою енергією. Порівняно з оголеною алюмінієвою поверхнею, мікроструктура отриманих СГ поверхонь зменшила міцність зчеплення з льодом в 163,8 разів. Отримана СГ поверхня мала кут змочування більше 150° і кути ковзання води менше 8,2° навіть при робочій температурі – 6°C.

Низька механічна міцність СГ покриттів серйозно перешкоджає їх застосуванню у засобах захисту від обледеніння та видалення льоду. У роботі [35] розробили СГ плівку перфтородецильованої графенової нанострічки (FDO-GNR), яка має високу міцність та запобігає замерзанню води, що надходить до СГ поверхні при –14°C.

Другою проблемою є боротьба з наслідками обледеніння є пошук таких СГ матеріалів, які можуть не лише затримувати утворення льоду, але можуть повністю запобігти його існуванню на поверхні. Впровадження ВНТ у нано покриття привело до створення фото термічних НМ. Теплопровідність ВНТ довжиною 2,6 мкм і діаметром 1,7 нм при кімнатній температурі майже - 3500 Вт/мК⁻¹ [36], що значно більше ніж у алмазу. Шляхом перетворення сонячної енергії в тепло, яке

поширюючись по ВНТ, збільшується температура СГ поверхні покриттів і таким чином ще більше відстрочується або навіть запобігається обмерзанню та прискорюється розморожування.

Автори [31] розробили фото термічні СГ покриття з пасивним захистом від обледеніння та з функціями активного розморожування. У поєднанні з низькою теплопровідністю, розроблене покриття виявляє чудові характеристики проти обледеніння – відсутність замерзання протягом принаймні 150 хвилин при температурі -5°C і швидке розморожування за 12,7 хвилин за рахунок ефективного використання природного сонячного світла.

СГ покриття, яке виготовлене [37] на основі полімеру з додаванням НЧ SiO_2 , TiC та ВНТ демонструє чудову СГ із крайовим кутом до 162° , кутом скошування лише $4,2^{\circ}$, а значення сили адгезії мікро крапель становить $\sim 16,8 \pm 0,6$ мкН. Крім того, завдяки чудовим водовідштовхувальним властивостям і фототермічному ефекту покриття демонструвало добрі властивості пасивного захисту від обледеніння та ефективного захисту від обмерзання. Покриття також демонструє чудові властивості самоочищення на повітрі, з чудовою механічною міцністю, самовідновленням і довгостроковим захистом від корозії.

Фото термічний шар НЧ CuO був виготовлений [38] за допомогою методів хімічного осадження та травлення. Потім шар просочували стеариноювою кислотою і твердим парафіновим воском для створення СГ стану з крайовим кутом $154,1^{\circ}$ і кутом ковзання $6,8^{\circ}$. Отримані СГ поверхні показують хороші властивості проти обледеніння та розморожування: під впливом імітованого світлового опромінення температура поверхні покриття підвищується до 80°C протягом 12 хвилин, при температурі -15°C лід на поверхні не утворюється.

Висновки. Розглянута проблема зволоження поверхні та пошук можливого рішення негативних наслідків. Вирішення зазначених проблем вирішується створенням супер гідрофобного стану на поверхні, який виникає при досягненні стану змочування Кассі-Бакстера. Найбільш ефективний спосіб досягнення необхідної шорсткості поверхні для отримання такого стану поверхні є використання наноматеріалів. Розроблені СГ покриття мають кути змочування 160° – 170° та гістерезис кутів змочування 1° – 5° , що забезпечує самоочищення поверхні та запобігання корозії на ній. Крім того, розроблені СГ покриття, активно захищають поверхні від обледеніння та розморожування за рахунок природного сонячного випромінювання.

Література:

1. Bergman T.L., Lavine A.S. *at all* Fundamentals of heat and mass transfer, 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2007. – 1072 p
2. П.І.Стоєв, С.В. Литовченко, І.О.Гірка, В.Т.Грищина Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник / ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.
3. Peng S. and Petrenko V. F. Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers // Can. J. Phys. 81, 387 (2003) doi.org/10.1139/p03-014)
4. Kozyskyi S. V., Kiriian S. V. Properties and behavior of nanoparticles // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №44. – С. 17–30. DOI: 10.18524/0367-

1631.2022.60.265983

5. Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навчальний посібник / Ю. В. Борисенко. – К. : КНУТД, 2016. – 111 с.

6. Kumar Phany. Principles of Nanotechnology /2Nd. Edish, Scitech Publications, 2020. – 115 p]

7. Raghul K. S., Logesh M., Kisshore R. K., Ramanan, P. M., Muralitharan G. Mechanical Behaviour of Sisal Palm Glass Fiber Reinforced Composite with Addition of Nano Silica. Mater. Today Proc. – 2021. – 37 (Part 2). – 1427–1431. DOI: 10.1016/j.mat pr. 2020.07.063

8. Gaiotti M., Rizzo C. M. Recent Industrial Developments of Marine Composites Limit States and Design Approaches on Strength // J. Mar. Sci. Appl. – 2020. – 19(4), p. 553–566. DOI:10.1007/s11804-020-00171-1

9. Dustebek, J., Kandemir-Cavas, C., Nitodas, S. F., and Cavas, L. Effects of Carbon Nanotubes on the Mechanical Strength of Self-Polishing Paints // Prog. Org. Coat. – 2016. – 98. – 18–27. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.020

10. Козицький С. В., Кіріян С. В. Застосування наночастинок для збільшення ефективності суднових механізмів// Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. Вип. 46, 2023. с.53-66 doi:10.31653/smf46.2023. 53-66.

11. Козицький С. В., Кіріян С. В. Властивості наноструктурованих матеріалів // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2022. – Вип. 45. – С.124-135. DOI: 10.31653/smf45.2022. 124-135.

12. Козицький С.В. Застосування наноматеріалів для збільшення надійності та ресурсу суднових установок // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2024. – Вип. 48. – С.31-45 DOI: 10.31653/smf48.2024.31- 45

13. Kozyskyi S.V. Kiriiian S.V. Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives // СЕУ, науково-технічний збірник. – 2022. – Вип. 45. – С.124–135. DOI: 10.31653/smf 39.2019.101- 106

14. Xin Mao, Xin Cui and Shuiping Chen. Research Progress of Nanomaterials in the Prevention of Biological Fouling on Ships // Journal of Physics: Conference Series. 2021. 012013. doi:10.1088/1742-6596/2002/1/012013

15. Сидоров, В. І. Молекулярна енергетика. Теорія та технічні рішення. Черкаси: Вертикаль, видавець Кандич С.Г., 2022. – 486 с. ISBN 978-617-7475-79-7

16. Козицький С. В., Золотко А. Н. Молекулярна фізика. Підручник. - Одеса: Астропринт, 2011. – 352 с.

17. Y. Zheng, X. Gao and L. Jiang, Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings // Soft Matter. – 2007. – 3. – 178. DOI: 10.1039/b612667g

18. Придатко А. В., Миронюк А. В., Свидерский, В. А. Аналіз підходів до математичного опису характеристик матеріалів з підвищеною гідрофобністю // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – 5(77). – 30–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647>

19. Sarkar D.K. & Farzaneh M. Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2009. – 23:9. – 1215-1237 <http://dx.doi.org/10.1163/156856109X433964>

20. Saleema N., Sarkar D. K., Farzaneh M. and Sacher E. Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2009. –

23. – 1215-1237. DOI:10.1163/156856109X433964
21. *Li, N. et al.* Micro/nano-cactus structured aluminium with superhydrophobicity and plasmon-enhanced photothermal trap for icephobicity // *Chem. Eng. J.* – 2022. – 429, 132183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132183>
22. *Lafuma, A.* Superhydrophobic states / *A. Lafuma, D. Quere* // *Nature materials.* – 2003. – Vol. 2, Issue 7. – P. 457–460. doi: 10.1038/nmat924
23. *Shima A. Higazy, Mohamed S. Selim, Ahmed M Azzam, Sherif A. El-Safy.* Hierarchical biocide-free silicone/graphene-silicon carbide nanocomposite coatings for marine antifouling and superhydrophobicity of ship hulls // *Chemical Engineering Science.* – 2024. – 291(7):119929. doi:10.1016/j.ces.2024.119929
24. *Liu, Y. et al.* Robust photothermal coating strategy for efficient ice removal. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – 12, 46981-46990. doi:10.1021/acsami.0c13367
25. *Wu, Y. et al.* Recent advancements in photothermal anti-icing/deicing materials // *Chem. Eng. J.* – 2023. – 469, 143924. doi.org/10.1016/j.cej.2023.143924
26. *Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., & Zhu, D.* Super Hydrophobic surfaces: from natural to artificial. // *Advanced Materials.* – 2002. – 14(24), p. 1857–1860. doi.org/10.1002/adma.200290020
27. *Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T.* Dye-sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification // *Dyes Pigm.* – 2018. – 159, 49–71. doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.002
28. *Shima A. Higazy, Mohamed S. Selim, Ahmed M. Azzam, Sherif A. El-Safy.* Hierarchical biocide-free silicone/graphene-silicon carbide nanocomposite coatings for marine antifouling and superhydrophobicity of ship hulls // *Chemical Engineering Science.* – 2024. – 291(7):119929. doi:10.1016/j.ces.2024.119929
29. *Li, J., Ueda, E., Paulssen, D. & Levkin, P. A.* Slippery lubricant-infused surfaces: properties and emerging applications // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – 29, 1802317. DOI:10.1002/adfm.201802317
30. *Makkonen Lasse* Back to the basics: Wettability, icing and ice adhesion. – (IWAI), 2015 - Uppsala, 28 June to 3 July. p.1- 4.
31. *Mingyuan Mao at all.* Scalable robust photothermal superhydrophobic coatings for efficient anti-icing and de-icing in simulated/real environments // *Nature communications.* – 2024. – 15, 9610. doi.org/10.1038/s41467-024-54058-8
32. *Chang, S., Qi, H., Zhou, S. & Yang, Y.* Experimental and numerical study on freezing process of water droplets under surfaces with different wettability // *Appl. Therm. Eng.* – 2023. – 219, 119516. doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119516
33. *Li, Y. et al.* Solar deicing nanocoatings adaptive to overhead powerlines. *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – 32, 2113297. doi:10.1002/adfm.202113297
34. *Електронний ресурс* <https://www.brush-kart.com/eng>
35. *Tuo Wang , Yonghao Zheng, Abdul-Rahman O. Raji, Yilun Li, William K. A. Sikkema, James M. Tour.* Passive Anti-Icing and Active Deicing Films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – 8, 22. – 14169–14173 doi.org/10.1021/acsami.6b03060
36. *Xudan Yao a Stephen C. Hawkins ab Brian G. Falzon A.* An advanced antiicing/deicing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs." // *Carbon.* – 2018. – 136. P. 130-138

37. Jue Wei, Siqu Yang, Xin Xiao, Jian Wang. Hydrophobic Solid Photothermal Slippery Surfaces with Rapid Self-repairing, Dual Anti-icing / Deicing, and Excellent Stability Based on Paraffin and Etching. // Langmuir. – 2024. – 40 (14), 7747- 7759. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00440>

38. Li D., Ma L., Zhang B. & Chen S. Facile fabrication of robust and photo-thermal super-hydrophobic coating with efficient ice removal and long-term corrosion protection. // Chem. Eng. J. – 2022. – 450, 138429. doi. 10.1016/j.cej.2022.138429

Kozytskyi S. V.

Nanocoatings to prevent droplet formation, corrosion, wetting and icing of surface

Summary

The formation of H₂O droplets in the liquid and solid states on the surface destroys the surface and causes corrosion of the metal surface, and the use of coatings prevents these processes.

The effectiveness of the coating is significantly increased when using nanomaterials. Nanoparticles of SiO₂ (~20 nm in size), TiO₂ (5-10 nm in size), and carbon nanotubes introduced into the coating in an amount of 3-5% increase the strength of the coating several times, the moisture penetration time by an order of magnitude, and the service life of the coating reaches 5 years.

A more effective protection against droplet formation on a surface is to create a superhydrophobic state on it. A large contact angle $\theta > 150^\circ$ leads to water repulsion from the surface and a significant decrease in adhesion. Analysis of the wetting formula indicates that to achieve a superhydrophobic state, it is necessary to minimize the effective interaction between the molecules of the solid and the surface, that is, to create a low-energy surface.

Basic models, namely the Wenzel and Cassie–Baxter models, accounting for the contact angle of water on solid surfaces relating to the influence of surface roughness on hydrophobicity are discussed. The stable low-energy state corresponds to the Cassie-Baxter model on it.

The state with large wetting angles and low hysteresis can be realized using nanomaterials that are capable of forming rough micro-nano-sized surfaces with wetting angles of 160°-170° and rolling angles of 2°-5°. Micro-nano-sized surfaces have promise for application because they are capable of self-cleaning, corrosion protection, and exhibit antibiotic properties.

Micro-nano-sized superhydrophobic surfaces also prove effective for protection against icing, as well as for de-icing from surfaces under the influence of solar radiation.

Keywords: water drops, superhydrophobic state, nanotechnology. wetting, icing, de-icing