

УДК 536.24

О перспективах применения супергидрофобных поверхностей

А. С. Гавриш, А. Н. Шевченко, Т. А. Мисюра

*Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского”, Украина, Киев;
e-mail: andrew_gavrish@ukr.net*

Поступила в редакцию 25.09.2017

Проведен анализ исследования капельной конденсации на различных поверхностях с точки зрения получения супергидрофобных свойств. Рассматривались теплообменные поверхности, выполненные из различных металлов. Для создания гидрофобного покрытия рассматривались различные поверхностно-активные вещества. Проанализированы некоторые особенности механизма процесса и закономерности теплообмена при капельной конденсации. Результаты работы могут быть использованы для повышения эффективности теплообменников различного назначения.

Ключевые слова: супергидрофобная поверхность, конденсатные образования, капельная конденсация, пленочная конденсация.

Введение

Интерес к процессу капельной конденсации претерпел за последние годы несколько периодов активизации исследований [1–5]. Развитие технологий изготовления и эксплуатации поверхностей позволяет более детально изучить этот сложный процесс и выработать рекомендации по его оптимальному применению. Последующее накопление новых знаний требует постоянного обращения к уже существующей исследовательской базе.

Водяной пар в большинстве случаев конденсируется на твердых поверхностях, реже – в объеме самого пара. Причиной этому служит меньшая энергия активации, т.е. минимальное количество энергии, которое необходимо для прохождения соответствующей реакции гетерогенной системы (жидкость–стенка) в сравнении с гомогенной.

Избыточная поверхностная энергия определяет смачивающую способность конденсата, которая значительным образом влияет на процессы тепло- и массообмена. При конденсации водяного пара на хорошо и плохо смачиваемых поверхностях образуется соответственно пленка или отдельные капли жидкости. Последний про-

цесс является более предпочтительным с точки зрения интенсивности теплообмена. Однако высокопродуктивные капельные конденсаторы пока не нашли широкого применения в промышленности из-за сложности организации и длительного поддержания этого процесса. По-прежнему остается актуальным подбор стойкого активатора с малым термическим сопротивлением на теплопередающих поверхностях с характерно высокой поверхностной энергией.

Механизм образования и развития конденсата

За последние 80 лет основы методологии для исследования процесса капельной конденсации были не только разработаны, но и значительно усовершенствованы. Большинство из них представляют собой именно физические эксперименты, сопровождающиеся адекватными математическими выкладками [1–5].

Понимание механизмов процесса конденсации пара на поверхностях теплообмена является важным как с технической точки зрения, так и с точки зрения экологии и социального развития. Среди подобных задач можно выделить рациональное использование водных запасов,

аккумуляцию воды для бытовых нужд, опреснение воды, уменьшение размеров и массы теплообменных аппаратов, а также повышение коррозионной стойкости материалов. Реализации этих целей и должны служить супергидрофобные поверхности, получение которых невозможно без понимания механизма процесса конденсации.

В общем случае конденсация является нестационарным процессом. Однако если осредненные во времени характеристики процесса будут оставаться практически неизменными, то такой процесс можно рассматривать как квазистационарный, а при определенных условиях – и как стационарный.

При первичном контакте пара с оголенной поверхностью стенки образуется адсорбционный слой. Быстротечный процесс конденсации ведет к образованию полимолекулярной пленки жидкости. Пока пленка достаточно тонка, она находится в силовом молекулярном поле смежных фаз: твердой стенки и пара. В результате этого пленка приобретает особые свойства, которые отличаются от свойств этой же жидкости в большом объеме вдали от границы раздела фаз жидкость–пар. Тонкая пленка находится под действием избыточного расклинивающего давления. Это давление, как правило, является пропорциональным кубу толщины первичной полимолекулярной пленки.

На лиофобной поверхности расклинивающее давление действует тем сильнее, чем тоньше сама пленка. Геометрия и физические свойства теплообменной поверхности существенно корректируют действие расклинивающего давления. В зависимости от баланса сил на поверхности теплообмена дальнейшее развитие процесса конденсации может идти либо по пленочному, либо по капельному механизму. Хотя не исключается и смешанный механизм процесса.

Одновременное существование тонких и толстых пленок, а также видимых капель следует представлять только в динамике. Эффекты действия капиллярных сил, поверхностного натяжения и расклинивающего давления также существуют в динамике.

Необходимое переохлаждение насыщенного пара над тонкими и толстыми пленками, а также над сферическими поверхностями капель может быть существенно различным. Чем больший температурный напор пар–стенка, тем больше

микронеровностей способны быть центрами конденсации. На интенсивность теплообмена будут влиять также физические свойства сред, которые участвуют в данном процессе. При конденсации паров органических и неорганических веществ, воды и др. необходимая величина переохлаждения может существенно различаться.

При капельной конденсации жидкая фаза находится в своеобразном движении. На поверхности теплообмена в каждый момент времени существует большое количество капель, размер которых изменяется от критического до отрывного. Температурные напоры при капельной конденсации могут быть весьма незначительными – десятые доли °С.

Супергидрофобные поверхности

Для получения и поддержания режима капельной конденсации целесообразно применять покрытия, которые уменьшают поверхностную энергию теплопередающих смачиваемых поверхностей, таких как алюминий, медь, титан, мельхиор, латунь, сплавы МНЖ, нержавеющая сталь. Покрытиями могут служить поверхностно-активные вещества – активаторы. К их числу принадлежат минеральные или синтетические масла, смолы, высокомолекулярные спирты, воск жирных кислот и др. Но их недостатком является ограниченное время функционирования.

В процессе развития технологий производства супергидрофобных поверхностей использовали так называемые восходящие (химическое окисление, прямой рост) и нисходящие (литография с влажным и сухим травлением) методы [1]. Супергидрофобные поверхности дают возможность детально изучить сложный межфазный феномен капельной конденсации [2]. А это, в свою очередь, позволяет исследовать пути оптимизации капельной конденсации на микро- и наноуровнях. В таблице приведена информация о различных подходах для модификации конденсационных поверхностей.

Примером идеального покрытия служит природный эффект листков лотоса. Гидрофобные свойства листа лотоса формируются не только за счет воскоподобного покрытия, но и за счет особенной микроструктуры поверхности. Рельеф листа сформирован впадинами и выступами микронного размера. Они покрыты отдельными частичками гидрофобного вещества диаметром

Виды модифицированных конденсационных поверхностей для поддержания капельной конденсации [1–5]

Поверхность	Краткое описание	Преимущества	Недостатки
Супергидрофобная поверхность	Поверхности демонстрируют высокие углы контакта и низкие свойства прилипания вследствие структурно достигнутой гидрофобности	Способствуют отскакиванию капель от поверхностей, что интенсифицирует теплообмен	Увеличенное термическое сопротивление при одиночном росте капель и залив поверхности при значительном перегреве пара
Иерархические супергидрофобные поверхности	Поверхности формируются из микро- и нанопокрывтия	Способствуют спонтанному движению капель, увеличивая участки поверхности для первичной высокоинтенсивной конденсации	Залив поверхности при значительном перегреве пара
Бифильные поверхности	Поверхности формируются из гидрофобных и гидрофильных участков	Способствуют пространственному контролю образований капель	Возможность возникновения значительного гистерезиса угла контакта
Поверхности с масляным материалом	Поверхности с низким значением поверхностной энергии с нанесенной на нее гидрофобной жидкостью	Способствуют низкому гистерезису и контролю плотности пространственного распределения капель	Эффекты дренажа смазочного материала недостаточно изучены и контролируемы

в несколько нанометров. На такой поверхности капля принимает форму, близкую к сферической. Конденсат легко скатывается с такой поверхности. Этот эффект успешно применяется для создания супергидрофобных поверхностей.

Графен является одной из алотропных форм углерода и представляет собой двумерную модификацию углерода толщиной в один атом. Материалу присуща большая механическая жесткость (до 1 ТПа) и рекордная теплопроводность ($5 \cdot 10^3$ Вт/(м·°С)). Такое покрытие в перспективе может приблизиться по своим свойствам к идеальному покрытию [3]. Мономолекулярный слой графена позволяет сменить режим конденсации на капельный и существенно интенсифицировать теплообмен.

Для интенсификации теплообменных процессов при конденсации целесообразно создание гидрофобных поверхностей с шероховатостью, меньшей, чем размер капилляра (рис. 1). Шероховатые покрытия с малыми значениями

поверхностной энергии способствуют созданию супергидрофобных поверхностей, для которых угол контакта превышал бы 150° , а гистерезис угла контакта приближался бы к 0° .

Такие поверхности дают возможность регулировать режим конденсации за счет изменения ее свойств и геометрии покрытия [2]. Это позволяет определить морфологию конденсатных образований от капель Вензеля до капель Кейси (рис. 2). Капли Вензеля характеризуются большей адгезией и ассоциируются со смачивающим типом конденсатных образований. Эти капли способны покоиться на кончиках волокон микронных размеров. Большинство супергидрофобных поверхностей оперирует с каплями Кейси, когда ограничивается “прилипание” конденсата и усиливается гидрофобность. В этом случае создаются конденсатные образования так называемого подвешенного типа. Не всегда

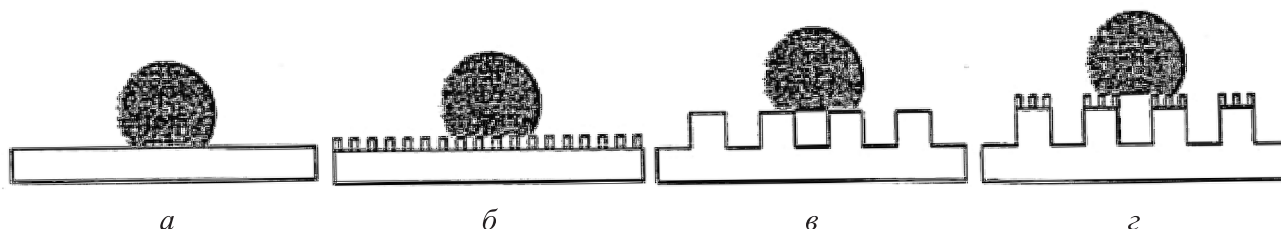


Рис. 1. Варианты гидрофобных поверхностей: *a* – поверхность с олиофобным покрытием (минеральные масла); *b* – поверхность с нанопокрывтием; *v* – поверхность с микропокрывтием; *z* – поверхность с комбинированным покрывтием

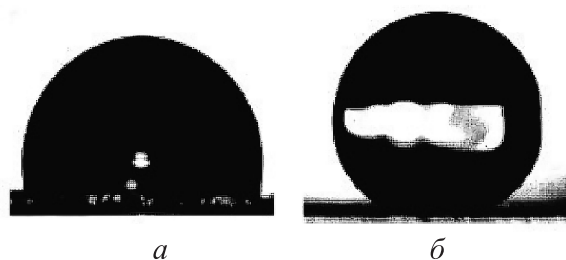


Рис. 2. Типы капель (изображение 112.5х), которые могут существовать на теплообменной поверхности в соответствии с классификацией Роуза [2]: *a* – капли Вензеля; *б* – капли Кейси

можно четко идентифицировать типы конденсатных образований, особенно при отсутствии средств визуализации. Фактически большинство современных процессов капельной конденсации имеют дело со случаями частичной несмачиваемости и частичной смачиваемости (рис. 3). Возникновение того или другого типа конденсата зависит от состояния поверхности и ее покрытия.

Ключевым феноменом капельной конденсации на супергидрофобных поверхностях является способность капель размерами до 10 мкм отскакивать при их слиянии [4]. Отскок капель от поверхности по нормали происходит за счет избыточной энергии на границе двух фаз поверхностного слоя, обусловленной разницей межмолекулярных взаимодействий в этих фазах, которая превращается в кинетическую энергию. Самопроизвольные отскоки капель дают возможность существования альтернативного метода транспортирования конденсата.

По сравнению с большим объемом исследований конденсации водяного пара достаточно мало внимания уделяется жидкостям с малыми значениями коэффициента поверхностного натяжения. Примерами могут служить углеводороды (этан, пропан, этилен); хладагенты – фреоны (в том числе и озоноразрушающие); криоагенты при температурах ниже -120°C (гелий, азот,

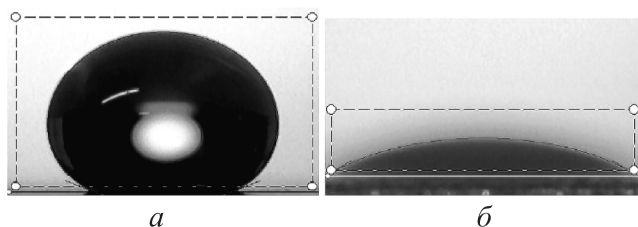


Рис. 3. Типы конденсатных образований, которые могут образовываться на теплообменной поверхности (изображение 262.5х): *a* – частично несмачивающие капли; *б* – частично смачивающие псевдо капли или локальные пленки

кислород, аргон). Поверхностное натяжение таких веществ в жидком состоянии колеблется в диапазоне 12–28 мН/м. Для воды этот показатель составляет 72.8 мН/м при 20°C . Феномен конденсации Марангони [5] показывает высокие значения коэффициентов теплоотдачи в режиме капельной конденсации для бинарных смесей и для многокомпонентной конденсации. Вопрос с супергидрофобными покрытиями в этих случаях остается открытым. Доминантными параметрами при конденсации Марангони являются концентрация компонентов и температура переохлаждения поверхности. Температурный фактор, в свою очередь, повлечет явно выраженный нелинейный характер изменения коэффициента теплоотдачи.

Зависимость плотности теплового потока от температурного напора пар–стенка можно представить в безразмерном виде, как это показано на рис. 4.

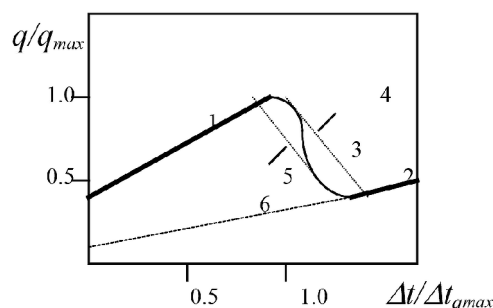


Рис. 4. Кривые конденсации: 1 – область капельного режима конденсации; 2 – область пленочной конденсации; 3 – область смешанной конденсации; 4 – скачкообразная смена режима с капельной на пленочный; 5 – скачкообразная смена режимов с пленочного на капельный; 6 – пленочный режим конденсации при отсутствии лиофобизации

Для пленочного режима конденсации доминирующим фактором будет диффузионное сопротивление и относительно низкие значения коэффициентов теплоотдачи. Резкий рост коэффициентов теплоотдачи достигается за счет уменьшения диффузионного сопротивления. На кривой конденсации капельный режим может существовать в широком диапазоне температурных напоров (см. рис. 4). Значительные переохлаждения при минимальных тепловых потоках указывают на завершение смены режимов конденсации. При смене режимов конденсации может проявиться явление гистерезиса соответствующей кривой. Переходные режимы с присущими им сложными динамическими изменениями форм конденсат-

ных образований (см. рис. 2, 3), являются весьма сложными для управления и оптимизации.

Заключение

Для организации процесса капельной конденсации необходимы устойчивые гидро- и лиофобные поверхности. Супергидрофобные поверхности обеспечивают улучшенные условия для удаления конденсатной фазы с теплообменной поверхности и, как следствие, интенсифицируют теплообмен. При капельной конденсации на супергидрофобных поверхностях наблюдаются высокие значения коэффициентов теплоотдачи, которые значительно превышают соответствующие значения для пленочной, псевдокапельной и капельной конденсации на слабогидрофобных поверхностях с углами контакта от 90°. Супергидрофобные поверхности требуют дальнейшего своего развития и исследований.

Важными остаются поиски альтернативных методов организации капельной конденсации, изучение самого процесса и характерных для него механизмов. Поиск новых подходов относится к транспортировке конденсата, например под действием электрических полей. Более детального исследования требуют процессы конденсации веществ с малыми значениями коэффициентов поверхностного натяжения. Такой процесс является труднодостижимым. Эффект Марангони бинарных смесей может служить условным началом отсчета для решения подобных проблем [5].

Конденсация водяного пара с использованием стимуляторов линейки веществ Гидроэффект-Нанопротек соответствует промежуточному положению между слабо- и супергидрофобными конденсационными поверхностями [6, 7]. При выполнении ряда дополнительных условий процесс будет приближаться к супергидрофобным поверхностям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Enright R., Miljkovic N., Alvarado J.L., Kim K., Rose J.W.** Dropwise condensation on micro- and nanostructured surfaces // *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. 2014. V.18. Iss.3. P. 223–250.
2. **Dietz C., Rykaczewski K., Fedorov A.G., Joshi Y.** Visualization of droplet departure on a superhydrophobic surface and implications to heat transfer enhancement during dropwise condensation // *Applied Physics Letters*. 2010. V. 97. No. 3. 033104
3. **Preston D.J., Mafrá D.L., Miljkovic N., Kong J., Wang E.N.** Scalable graphene coatings for enhanced condensation heat transfer // *Nano Letters*. 2010. V. 15. Iss.5. P. 2902–2909.
4. **Miljkovic N., Enright R., Nam Y., Lopez K., Dou N., Sack J., Wang E.N.** Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces // *Nano Letters*. 2013. V. 13. P. 179–187.
5. **Utaka Y.** Marangoni Condensation Heat Transfer // *Heat Transfer – Theoretical Analysis Experimental Investigations and Industrial Systems / Prof.A. Belmiloudi (Ed.)*, ISBN: 978–953–307–226–5, InTech, 2011. 654 p.
6. **Гавриш А.С., Затирка Н.О., Гальченко И.В.** О применении веществ Гидроэффект-Нанопротек в теплообменных аппаратах // *Тепловые процессы в технике*. 2015. Т. 7. № 10. С. 449–453.
7. **Гавриш А.С., Гавриш С.А., Христюк И.Н.** О применении поверхностно-активных веществ в теплообменниках-конденсаторах типа РТА // *Тепловые процессы в технике*. 2016. Т. 8. № 10. С. 461–465.

On superhydrophobic surfaces' application perspectives

A. S. Gavrish, A. N. Shevchenko, T. A. Misyura

NTUU "Igor Sikorskiy KPI", Kiev, Ukraine;

e-mail: andrew_gavrish@ukr.net

The analysis of dropwise condensation on various surfaces from the viewpoint of obtaining super hydrophobic properties was performed. Heat exchanging surfaces made of various metals were being considered. To form a hydrophobic covering various surface-active materials were considered. Several specifics of the process mechanism and heat exchange regularities while dropwise condensation were analyzed. The results may be employed for the efficiency increase of heat-exchangers of various purposes.

Keywords: super hydrophobic surface, condensate formations, dropwise condensation, filmwise condensation.

REFERENCES

1. **Enright R., Miljkovic N., Alvarado J.L., Kim K., Rose J.W.** Dropwise condensation on micro- and nanostructured surfaces. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2014, vol.18, no.3, pp. 223–250.
2. **Dietz C., Rykaczewski K., Fedorov A.G., Joshi Y.** Visualization of droplet departure on a superhydrophobic surface and implications to heat transfer enhancement during dropwise condensation. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, no. 3, 033104.
3. **Preston D.J., Mafra D.L., Miljkovic N., Kong J., Wang E.N.** Scalable graphene coatings for enhanced condensation heat transfer. *Nano Letters*, 2010, vol. 15, no. 5, pp. 2902–2909.
4. **Miljkovic N., Enright R., Nam Y., Lopez K., Dou N., Sack J., Wang E.N.** Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces. *Nano Letters*, 2013, vol. 13, pp. 179–187.
5. **Utaka Y.** *Marangoni Condensation Heat Transfer. Heat Transfer – Theoretical Analysis Experimental Investigations and Industrial Systems, Prof. A. Belmiloudi (Ed.)*, ISBN: 978–953–307–226–5, InTech, 2011. 654 p.
6. **Gavrish A.S., Zatirka N.O., Gal'chenko I.V.** О применении вешчеств Гидроэффект-Нанопротек в теплообменных аппаратах [About application of Hydroeffect-Nanoprotect substances in heat exchangers]. *Teplovye processy v tekhnike – Thermal processes in engineering*, 2015, vol. 7, no. 10, pp. 449–453.
7. **Gavrish A.S., Gavrish S.A., Hristyuk I.N.** О применении поверхностно-активных вешчеств в теплообменниках-конденсаторах типа RTA [On the application of surfactants in collapsible heat exchangers-condensers]. *Teplovye processy v tekhnike – Thermal processes in engineering*, 2016, vol. 8, no. 10, pp. 461–465.



Редакция журнала «Тепловые процессы в технике» с прискорбием сообщает о преждевременной кончине члена редакционной коллегии

Горяинова Леонида Алексеевича.

Л.А. Горяинов внес большой вклад в развитие теории тепло- и массообмена, в частности, при выращивании монокристаллов. С самого начала основания журнала Горяинов Л. А. принимал активное участие в работе редакционной коллегии и содействовал развитию и становлению журнала.

Редакция журнала выражает искренние соболезнования родным и близким