

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

На правах рукописи

Емельяненко Кирилл Александрович

**Лазерная физико-химическая модификация для получения
полифункциональных покрытий**

1.4.4 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Академик РАН, доктор физико-математических наук
Бойнович Людмила Борисовна

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор: поверхности с управляемым смачиванием и принципы формирования долговечных покрытий на металлах	10
1.1 Введение: поверхность как активный функциональный слой	10
1.2 Основы смачивания и межфазных состояний	12
1.3 Биомиметика и переход от природных прототипов к инженерному проектированию	24
1.4 Методы формирования иерархических морфологий	28
1.5 Химическая функционализация текстурированных поверхностей: гидрофобизаторы, закрепление и деградация	33
1.6 Системные ограничения ранних покрытий с управляемым смачиванием	38
1.7 Особенности лазерно-химической модификации поверхности металлов и сплавов	42
1.8 Выводы	47
Глава 2. Противокоррозионные покрытия	51
2.1 Введение	51
2.2 Применение супергидрофобных покрытий на основе лазерной обработки для защиты нержавеющей стали от коррозии	52
2.2.1 Нержавеющая сталь AISI 316	53
2.2.2 Нержавеющая сталь AISI 304	57
2.2.3 Менее распространенные марки стали	59
2.2.4 Обобщение литературных данных по лазерной обработке нержавеющей стали	61
2.3 Анализ механизмов, приводящих к повышению коррозионной стойкости супергидрофобизированной поверхности металлов	64
2.4 Противокоррозионные покрытия на алюминии	68
2.5 Противокоррозионные покрытия на меди	110
2.6 Покрытия на магнии	126
2.7 Заряжение межфазной границы покрытие/электролит и его роль в ингибировании адсорбции коррозионно-активных анионов.	143
2.8 Выводы	147
Глава 3. Противообледенительные покрытия	150
3.1 Введение	150
3.2 Механизмы противообледенительного действия	153
3.2.1 Тепловое равновесие капли на льдофобной подложке	154
3.2.2 Задержка кристаллизации на супергидрофобных подложках	166
3.2.3 Смещение тройной точки и квазижидкий слой в пространственно ограниченных системах	171
3.2.4 Адгезия льда к льдофобным покрытиям	181
3.3 Методы измерения адгезии в литературе	189
3.4 Разработанные в данной работе методы исследования противообледенительных свойств	194

3.5	Задержка кристаллизации капель на супергидрофобных поверхностях	199
3.6	Адгезия льда к супергидрофобным и скользким покрытиям	218
3.6.1	Зависимость прочности адгезии к супергидрофобным покрытиям от скорости возрастания приложенной нагрузки	219
3.6.2	Зависимость прочности адгезии от условий эксплуатации	224
3.6.3	Деградация скользких покрытий с жидкой пропиткой при повторных циклах обледенение-отрыв	230
3.6.4	Устойчивость смазочного слоя: расклинивающее давление и критерии выбора системы подложка-пропитка-среда	235
3.7	Создание лазерно-текстурированных покрытий для длительной защиты поверхностей в открытых атмосферных условиях от обледенения и сверхнормативного накопления снега	242
3.8	Выводы и результаты	245
Глава 4.	Противокоронные покрытия	248
4.1	Введение	248
4.2	Влияние выдержки в коронном разряде на функциональные свойства покрытий	253
4.3	Противокоронные свойства покрытий с управляемым смачиванием	260
4.3.1	Схемы изготовления и исследования образцов для противокоронных испытаний	260
4.3.2	Схема исследования противокоронных свойств	262
4.3.3	Потери на коронный разряд в сухих условиях	265
4.3.4	Потери на коронный разряд в дождевых условиях и роль смачивания	267
4.4	Потери на корону для гидрофильных и супергидрофильных покрытий, полученных модификацией химического состава поверхности	274
4.4.1	Изготовление и характеристика гидрофильных покрытий с низкой адгезией льда	274
4.4.2	Противокоронные свойства образцов с гидрофильным кремнийорганическим покрытием	282
4.5	Выводы	291
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	294
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ	299

ВВЕДЕНИЕ

Для широкого круга материалов, используемых в промышленности, эксплуатационные характеристики и особенно поведение в условиях открытой атмосферы определяются не только объемным химическим и фазовым составом, но и состоянием тонкого приповерхностного слоя. Именно свойства этого слоя определяют характер взаимодействия материала с водными средами, адгезию жидких и твердых загрязнений, склонность к коррозии и обледенению, а также поведение в электрическом поле. Поэтому целенаправленное формирование заданных физико-химических характеристик поверхностного слоя представляет собой самостоятельное и важное направление исследований, находящееся на стыке физической химии поверхностных явлений, капиллярных процессов, электрохимии и материаловедения.

Исследования последних десятилетий показали, что различные востребованные для промышленного применения функциональные свойства поверхности не являются независимыми. Более того, формирование одного функционального свойства или комбинации базовых свойств часто облегчает наделение поверхности дополнительными функциями, открывая путь к созданию полифункциональных покрытий, одновременно решающих несколько проблем, возникающих при эксплуатации.

К числу базовых свойств поверхностного слоя относятся характеристики смачивания. Исследования в области смачивания привели к созданию ряда классов покрытий, таких как супергидрофобные, супергидрофильные и скользкие покрытия с пропиткой. Особенностью таких покрытий является то, что именно характер смачивания во многом определяет функциональные свойства материала.

На супергидрофобных поверхностях вода контактирует преимущественно с вершинами элементов рельефа, между которыми удерживаются пузырьки/прослойки воздуха. Такой гетерогенный режим смачивания уменьшает эффективную площадь контакта жидкости с твердым телом и обеспечивает высокую подвижность капель. На супергидрофильных поверхностях, напротив, вода заполняет впадины рельефа и формирует устойчивые пленки. В скользких покрытиях с жидкой пропиткой капля практически не контактирует непосредственно с твердой текстурой, а граничит лишь со стабилизированной в ней жидкой фазой. Каждый из этих типов покрытий в определенных условиях позволяет обеспечить дополнительные свойства (такие как льдофобность, **бактерицидное** действие, коррозионную стойкость), однако механизмы их действия, стойкость в условиях эксплуатации и функциональные ограничения существенно различаются и изучены не полностью.

В литературе было предложено множество способов модификации поверхностного слоя для управления смачиванием, однако, учитывая требования к технологичности получения современных полифункциональных покрытий, особый интерес представляет лазерная физико-химическая модификация. Это объясняется, с одной стороны, высокой вариативностью параметров современных лазерных систем, позволяющих автоматически и воспроизводимо задавать нужный набор параметров под обрабатываемый материал. С другой стороны, воздействие импульсного лазерного излучения позволяет не только формировать развитый поверхностный рельеф, но и изменять химический и фазовый состав приповерхностного слоя, его дефектность, механические свойства и количество адсорбционно-активных центров. Управление параметрами излучения, составом окружающей атмосферы и температурой подложки дает возможность сочетать лазерное текстурирование с протекающими непосредственно в процессе обработки химическими реакциями. Последующая хемосорбция поверхностно-активных соединений позволяет обеспечить требуемое для многих задач состояние несмачивания.

К началу проведения настоящих исследований в литературе были представлены работы, посвященные получению и изучению супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий. Было показано, что такие покрытия в ряде случаев способствуют защите материалов от разрушающих атмосферных воздействий. Однако в большинстве работ вопросы смачивания, химической деградации поверхностного слоя, коррозионного разрушения, кристаллизации воды внутри текстуры и воздействия факторов коронного разряда, как правило, анализировались отдельно и для управления каждым из этих факторов разрабатывались отдельные покрытия.

В результате отсутствовало единое представление о том, какие элементы поверхностной структуры определяют различные функциональные свойства покрытия и каким образом одно и то же состояние смачивания влияет на поведение материала в разных эксплуатационных средах.

В частности, применительно к коррозионной стойкости материалов с супергидрофобными покрытиями, длительное время в литературе к основным защитным факторам относили снижение площади контакта коррозионной среды с супергидрофобным материалом. При этом параметры поверхности материала и свойства супергидрофобного слоя, такие как плотность адсорбционно-активных центров, заряджение межфазной границы при контакте с электролитом, барьерные свойства слоя текстуры, ингибирующие коррозионную реакцию, свойства адсорбированного гидрофобного агента, долгое время оставались вне внимания исследователей.

Не была сформирована согласованная физико-химическая картина противообледенительного действия супергидрофобных покрытий. Здесь требовалось установить связь между характером смачивания, гетерогенным зародышеобразованием льда, структурой межфазного квазижидкого слоя и макроскопической прочностью адгезионного контакта. Недостаточно исследованным оставалось влияние влажности окружающего воздуха, испарительного охлаждения, состава водной фазы, включая растворенные соли, поверхностно-активные вещества и наличие диспергированных частиц на кинетику кристаллизации. Кроме того, требовалось изучить, как длительность контакта атмосферных осадков с покрытиями, способ приложения механической нагрузки и многократные циклы намораживания и удаления льда влияют на деградацию супергидрофобных и скользких покрытий.

Кроме того, в литературе практически отсутствовал сравнительный анализ эффективности различных типов поверхностей с управляемым смачиванием для снижения потерь энергии, связанных с коронным разрядом на высоковольтных проводах. Хотя многие исследователи упоминали, что при наличии дождя, инея и льда смачивание провода начинает определять количество, форму и время удержания водных осадков, служащих локальными концентраторами электрического поля, большинство исследований выполнялось для упрощенных модельных систем и при воздействии отдельных факторов, сопутствующих коронному разряду. Поэтому оставались открытыми вопросы о долговременном поведении покрытий в условиях, близких к условиям эксплуатации высоковольтных линий, об изменении противокоронного эффекта во времени и о выборе типа покрытия с учетом одновременного действия осадков, обледенения и коррозионной среды.

Целью настоящей работы было развитие принципов лазерной физико-химической модификации металлических поверхностей для получения полифункциональных покрытий, обеспечивающих противокоррозионное, противообледенительное и противокоронное действие и установление физико-химических закономерностей формирования и эксплуатации таких покрытий.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Развитие представлений о механизмах смачивания лазерно-текстурированных поверхностей металлов и факторах, определяющих долговечность покрытий с управляемым смачиванием;
2. Разработка принципов и подбор методов лазерной обработки широкого круга материалов для придания их поверхности требуемых функциональных свойств;

3. Применение методов лазерной физико-химической модификации металлических материалов для согласованного управления морфологией, химическим и фазовым составом, механическими свойствами приповерхностного слоя и его способностью к химическому закреплению низкоэнергетических соединений;
4. Установление механизмов противокоррозионного действия лазерно-текстурированных супергидрофобных покрытий на металлических материалах и определение роли режимов смачивания, капиллярных эффектов, адсорбционных процессов, заряжения межфазной границы и барьерных свойств модифицированного слоя;
5. Исследование физико-химических закономерностей кристаллизации переохлажденных капель и формирования адгезионного контакта льда с поверхностями различной природы, включая влияние влажности, температуры, состава водной фазы, длительности контакта и условий механического удаления льда;
6. Установление факторов, определяющих долговечность супергидрофобных и скользких противообледенительных покрытий при многократных циклах кристаллизации атмосферной воды и удаления льда, а также разработка принципов выбора структуры покрытия и жидкой пропитки с учетом условий эксплуатации;
7. Исследование влияния супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий на возникновение и развитие коронного разряда, установление связи между эволюцией смачивания и потерями мощности на корону, а также оценка устойчивости покрытий к длительному воздействию факторов коронного разряда.

Решение этих задач изложено в четырех главах настоящей диссертации.

В первой главе рассмотрены современные представления о поверхностях с управляемым смачиванием и принципах формирования долговечных функциональных покрытий на металлах. Проанализированы механизмы реализации гидрофобного, супергидрофобного, гидрофильного, супергидрофильного и скользкого состояний поверхности. Рассмотрена роль многоуровневой шероховатости, химического состава поверхностного слоя, гистерезиса смачивания и устойчивости гетерогенного режима смачивания.

Во второй главе изложены результаты разработки супергидрофобных противокоррозионных покрытий на металлических материалах. Предложена стратегия, основанная на лазерной обработке поверхности с последующей хемосорбцией низкоэнергетических соединений. Показаны возможности совмещения наносекундного лазерного текстурирования с химической

модификацией поверхностного слоя в едином технологическом процессе за счет управления режимом обработки, составом окружающей среды и температурой подложки. На примере алюминиевых, медных и магниевых сплавов исследовано влияние лазерной обработки на морфологию, химический и фазовый состав, механическую прочность и коррозионную стойкость поверхностного слоя. Проанализированы механизмы защиты, обусловленные гетерогенным режимом смачивания металла электролитом, быстрым удалением капель, повышенными барьерными свойствами элементов текстуры на поверхности, блокированием адсорбционно-активных центров и изменением распределения коррозионно-активных ионов вблизи заряженной межфазной границы.

Третья глава посвящена исследованию физико-химических механизмов противообледенительного действия супергидрофобных и скользких покрытий. Рассмотрены процессы гетерогенного зародышеобразования льда, задержки кристаллизации переохлажденных капель, формирования квазижидкого межфазного слоя и разрушения адгезионного контакта льда с твердым телом. Проанализировано влияние температуры, влажности воздуха и испарительного охлаждения на кинетику кристаллизации. Исследована роль поверхностно-активных загрязнений, растворенных солей и дисперсных частиц в изменении времени задержки кристаллизации и структуры воды вблизи границ раздела. Рассмотрена зависимость измеряемой адгезии льда от условий его формирования, длительности контакта, способа приложения нагрузки и температуры. Проанализированы механизмы деградации покрытий при многократных циклах намораживания и удаления льда, включая проникновение воды в текстуру, действие капиллярных сил, механическое разрушение элементов рельефа и истощение пропитки. Исследованы термодинамические критерии выбора систем «подложка – жидкая пропитка – окружающая среда» и принципы создания долговечных противообледенительных покрытий для эксплуатации в открытой атмосфере.

В четвертой главе рассмотрено применение покрытий с управляемым смачиванием для снижения потерь мощности на коронный разряд на высоковольтных проводах при транспортировке электроэнергии. Проанализирована связь между параметрами смачивания поверхности проводника и интенсивностью коронного разряда. Особое внимание уделено эволюции противокоронных свойств покрытий при длительном совместном воздействии воды, озона, ультрафиолетового излучения и заряженных частиц. Проведено сопоставление противокоронной эффективности покрытий различных классов в конфигурациях, воспроизводящих напряженности поля и режимы дождевания, характерные для высоковольтных линий электропередач. На основе анализа взаимосвязи характеристик смачивания, противокоронных,

противообледенительных и противокоррозионных свойств сформулированы требования к противокоронным покрытиям для различных климатических и эксплуатационных сценариев. Описана разработка гибридного кремнийорганического покрытия, обеспечивающего устойчивое снижение коронных потерь при одновременном сохранении барьерных свойств и контролируемой адгезии льда.

Объединяющей идеей данной работы является разработка методов наносекундной лазерной обработки поверхности, приводящих к получению воспроизводимых, масштабируемых полифункциональных покрытий. Такие покрытия не только позволяют обеспечивать защиту материалов, эксплуатируемых в открытых атмосферных условиях, но и являются хорошими модельными системами для надежного изучения закономерностей физико-химических процессов, происходящих на границах раздела фаз.

Глава 1. Литературный обзор: поверхности с управляемым смачиванием и принципы формирования долговечных покрытий на металлах

1.1 Введение: поверхность как активный функциональный слой

В современной науке о материалах поверхностные свойства перестали рассматриваться как производные объемного химического состава. Для очень широкого круга конструкционных и функциональных материалов именно состояние тонкого приповерхностного слоя определяет, как материал взаимодействует с внешней средой: смачивается ли он водой, удерживает ли на себе капли и лед, подвержен ли загрязнению и биообрастанию, проявляет ли коррозионную стойкость, каковы его трибологические и тепломассообменные характеристики. По этой причине управление поверхностными свойствами в последние десятилетия превратилось в самостоятельное направление материаловедения, находящееся на стыке физической химии поверхности, капиллярных явлений, электрохимии, тепломассопереноса и инженерии покрытий.

Кроме того, большинство реальных материалов в процессе эксплуатации в открытой атмосфере контактирует не с идеализированной сухой средой, а с различными водными осадками: дождем, морским аэрозолем, конденсатом, переохлажденными каплями и растворами сложных составов. Даже кратковременный контакт с водой может радикально изменить поведение поверхности: инициировать коррозию, облегчить налипание частиц пыли, ускорить накопление льда или, напротив, при правильно подобранной морфологии и химическом составе поверхностного слоя, привести к самоочищению поверхности. Одним из ключевых физико-химических параметров поверхности, взаимодействующей с жидкостью, является ее смачивание. Поэтому управление смачиванием не является узкой академической задачей и позволяет управлять долговечностью изделий в авиации, энергетике, транспорте, судостроении, химическом машиностроении и строительстве.

В этом контексте особый интерес представляют материалы с экстремальным смачиванием. К таким поверхностям относят, с одной стороны, супергидрофобные материалы, минимизирующие площадь реального контакта с водой и обеспечивающие скатывание капель при очень малых углах наклона поверхности, а с другой стороны, супергидрофильные материалы, на которых вода быстро растекается в сплошную пленку. Для обоих типов материалов определяющую роль в функциональных свойствах играют геометрия рельефа, химическая природа поверхностного слоя, наличие дефектов, динамика линии трехфазного контакта и устойчивость сформированного состояния во времени.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что покрытия с управляемым смачиванием могут проявлять целый ряд дополнительных функциональных свойств. Например, для супергидрофобных покрытий это: самоочищение [1; 2], снижение адгезии загрязнений и биологических объектов [3], повышение коррозионной стойкости [4], задержка обледенения, уменьшение адгезии льда [5], изменение гидродинамического сопротивления [6], а также изменение тепломассообменных и электрических характеристик поверхности, например повышение поверхностного сопротивления, снижение токов утечки по влажной или загрязненной поверхности [7] и изменение распределения воды в электрическом поле. Однако во многих работах эти эффекты рассматривались как отдельные проявления супергидрофобности, тогда как физико-химические причины, связывающие их в единую полифункциональную систему, анализировались недостаточно.

Развитие исследований в этой области началось с изучения биологических примеров поверхностей с экстремальным смачиванием, таких, например, как лист лотоса. Анализ природных подходов по управлению смачиванием показал, что водоотталкивание, направленный транспорт капель, высокая или низкая адгезия воды, способность к самоочищению и устойчивость к загрязнению могут быть реализованы за счет многомодальной структуры поверхности [1; 8–10].

Параллельно с развитием подхода, основанного на прямом копировании природного прототипа [11; 12], или даже на использовании его в качестве маски [13], развивались теоретические и экспериментальные методы, направленные на воспроизведение соответствующих физических принципов в искусственных покрытиях [14–16], одновременно повышая механическую и химическую стойкость покрытия [17; 18].

В ранних работах основной акцент часто делался на достижении больших кажущихся углов смачивания как наиболее наглядного признака супергидрофобности. Однако дальнейшее развитие области показало, что этот параметр не может служить единственным критерием водоотталкивающих свойств поверхности: системы с близкими статическими углами могут существенно различаться по гистерезису смачивания, подвижности линии трехфазного контакта и устойчивости гетерогенного режима смачивания [19–21].

Для металлических подложек эта проблема приобретает дополнительный аспект: металлы одновременно вовлечены в электрохимические процессы, окисление, растворение, пересадение продуктов коррозии и изменение фазового состава поверхностного слоя. Поэтому функциональные покрытия на металлах должны рассматриваться как многофакторные системы,

в которых морфология поверхностного слоя, химический и фазовый состав, а также электрохимические свойства тесно взаимосвязаны между собой.

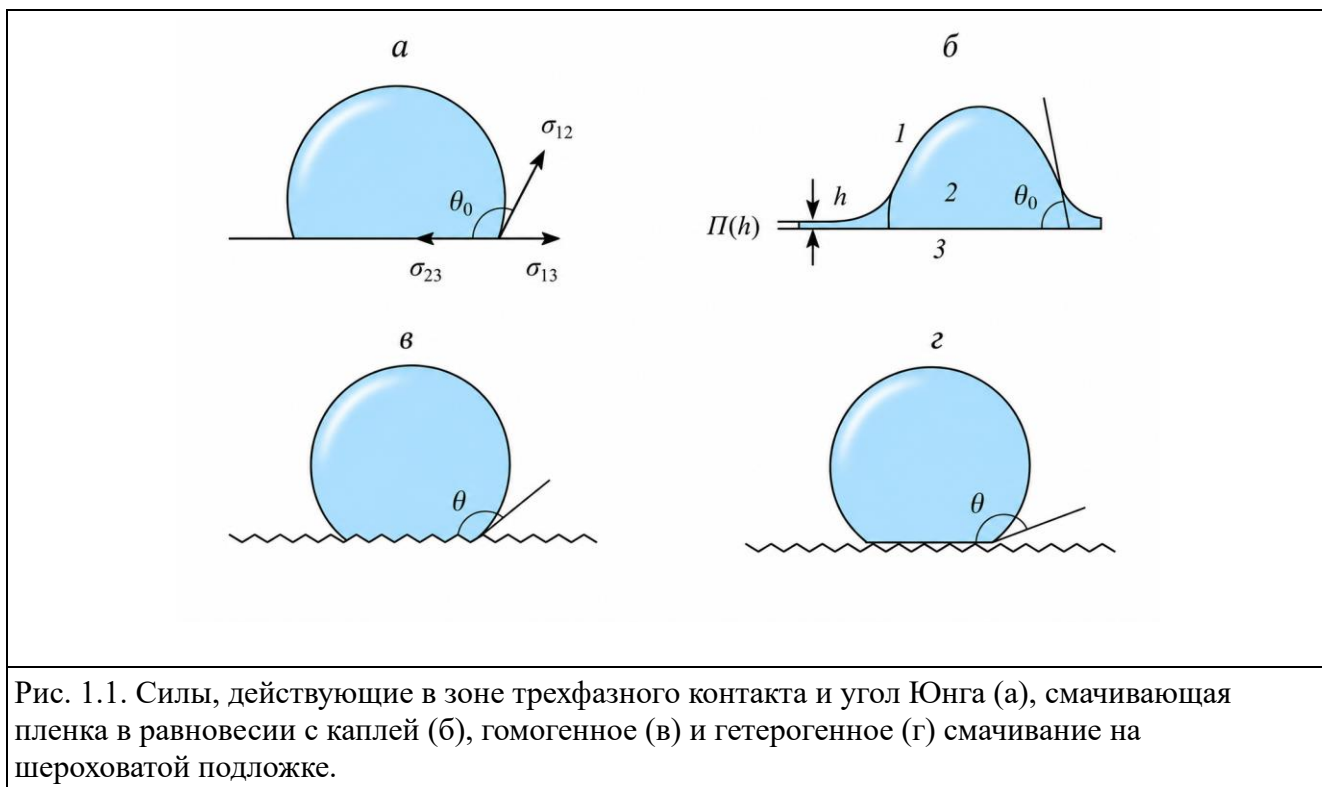
Необходимость такого подхода усиливается тем, что практическое применение требует не одного лабораторно подтвержденного свойства, а устойчивого сочетания характеристик, согласованного с условиями эксплуатации и физико-химическими ограничениями.

1.2 Основы смачивания и межфазных состояний

Прежде чем переходить к моделям смачивания, важно подчеркнуть, что смачивание не является свойством одной только твердой поверхности. Оно характеризует состояние трехфазной системы, включающей твердое тело, жидкость и окружающую фазу. В общем случае различают полное смачивание, при котором жидкость при контакте с поверхностью растекается с образованием сплошной пленки, частичное смачивание, при котором формируется капля с конечным краевым углом, и предельный случай полного несмачивания, соответствующий углу, стремящемуся к 180° . Для водных сред в воздухе обычно используют более прикладную классификацию: гидрофильными называют поверхности с углом смачивания воды меньше 90° , а гидрофобными — поверхности с углом больше 90° . Термин “супергидрофобность” в ранних работах использовался не всегда строго, однако на текущий момент в литературе сформировался консенсус, что супергидрофобными называются поверхности с углами смачивания выше 150° и углами скатывания меньше 5° [22]. Супергидрофильными называют поверхности, на которых вода быстро растекается с углом, близким к нулю. Супергидрофобные и супергидрофильные поверхности часто объединяют более общим термином “поверхности с экстремальным смачиванием”.

Наряду с супергидрофобными поверхностями к покрытиям с управляемым смачиванием и низкой адгезией жидкостей относят скользкие поверхности с жидкой пропиткой, или SLIPS (Slippery Liquid Infused Porous Surface) [23]. В таких системах в шероховатости рельефа присутствует низколетучая и, как правило, слабо растворимая в воде жидкость. Такие поверхности могут быть как гидрофильными, так и гидрофобными [24], а их главной функциональной чертой является не экстремальный угол смачивания, а низкая адгезия к жидкостям и малое сопротивление движению капель по поверхности. Наличие удерживаемого в текстуре промежуточного слоя смазки существенным образом меняет поведение системы при различных нагрузках и требует отдельного анализа долговечности, прежде всего устойчивости смазочного слоя.

Исторически первый строгий подход к теоретическому описанию смачивания был развит Юнгом [25]. В рамках этого подхода рассматривается равновесие капли на идеальной, то есть в данном случае гладкой, плоской, химически однородной и не деформируемой под действием капли, поверхности. Для такой системы угол смачивания может рассматриваться как равновесная термодинамическая характеристика трехфазного контакта.



Равновесие в зоне трехфазного контакта, которая в упрощенном случае вырождается в линию, может быть рассмотрено с чисто механической точки зрения: для того чтобы эта линия оставалась неподвижной, силы поверхностного натяжения всех трех границ раздела должны уравнивать друг друга. Соответственно, равновесие вдоль поверхности возможно, если угол смачивания удовлетворяет уравнению Юнга (1.1)

$\cos\theta_Y = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}},$	(1.1)
---	-------

где σ_{23} , σ_{13} и σ_{12} – поверхностные энергии на границах соответствующих фаз. В данных обозначениях фазе 3 соответствует твердое тело, а фазам 1 и 2 соответствуют газ и жидкость. Однако угол Юнга можно определять и для капли жидкости в другой жидкости (фаза 1 – жидкость), и для пузырька воздуха в жидкости (фаза 2 – газ).

Анализ уравнения (1.1) показывает, что увеличение угла смачивания соответствует ситуации, когда образование границы раздела «твердое тело – жидкость» энергетически менее выгодно, чем

сохранение границ «твердое тело – газ» и «жидкость – газ». Поэтому уменьшение поверхностной энергии твердого тела (при контакте с газом), как правило, приводит к росту угла смачивания.

Для сидящей капли воды на твердой поверхности это означает, что гидрофобные свойства проявляют покрытия с низкой поверхностной энергией. Поскольку величина свободной энергии поверхности определяется главным образом короткодействующими межмолекулярными силами, для изменения смачивающих свойств часто достаточно изменить свойства только очень тонкого, вплоть до нанометрового, поверхностного слоя подложки, например нанеся монослой гидрофобных или гидрофильных молекул. Это обстоятельство и лежит в основе большинства современных методов химической функционализации поверхности.

Вместе с тем уравнение Юнга одновременно показывает и принципиальное ограничение такого подхода. При изменении энергии границы «твердое тело – жидкость» меняется и энергия границы «твердое тело – газ», поэтому потенциал управления углом смачивания только за счет химии гладкой поверхности конечен. Для воды на гладких однородных низкоэнергетических поверхностях максимальные углы смачивания, как правило (см. таблицу 1.1), не превышают 120° . Отсюда следует, что получение экстремальных больших значений угла смачивания требует, помимо снижения поверхностной энергии, введения развитой шероховатости, что будет рассмотрено ниже.

Таблица 1.1. Характерные углы смачивания воды на гладких однородных поверхностях материалов различной химической природы.

Гидрофобный агент (подложка)	Статический угол смачивания, °	Источник
Стеариновая кислота (монослой на сапфире)	107	[26]
Трихлордодецилсилан (гладкий полимер)	110	[27]
Фтороксисилан FAS-17 (на поверхности кремния)	112	[28]

Следует подчеркнуть, что угол Юнга является равновесной характеристикой системы. Он может быть получен как из рассмотрения тангенциальных составляющих межфазных натяжений в окрестности линии трехфазного контакта, так и из условия минимума энергии Гиббса при фиксированном объеме капли. Поэтому в рамках модели Юнга краевой угол не зависит от предыстории системы, скорости нанесения капли или направления движения линии контакта. Иными словами, в идеализированной постановке отсутствуют гистерезис смачивания, закрепление линии контакта и другие эффекты, связанные с неоднородностью и шероховатостью поверхности. Именно эти упрощающие предпосылки и делают модель Юнга фундаментальной, но в то же время ограниченной.

Помимо собственно угла Юнга, в литературе также широко используется величина коэффициента растекания: $S = \sigma_{13} - \sigma_{23} - \sigma_{12} = \sigma_{12}(\cos\theta_Y - 1)$. Как правило, коэффициент растекания используется для качественного различения двух режимов смачивания: при $S < 0$ реализуется неполное смачивание, когда жидкость образует каплю с конечным краевым углом; при $S \geq 0$ термодинамически выгодным становится полное смачивание, и в равновесии жидкость стремится не сохранять форму капли, а растекаться по поверхности в пленку. На практике коэффициент растекания не всегда отражает реальное равновесное состояние системы, поскольку в общем случае поверхностная энергия σ_{23} в присутствии капли воды может отличаться от энергии границы «твердое тело – газ» для чистой, не покрытой пленкой поверхности. Причиной этого является наличие на подложке тонкой смачивающей или адсорбционной пленки (рис. 1.1 б), состав и толщина которой определяются как свойствами самой поверхности, так и свойствами окружающей среды. В результате даже для гладкой и химически однородной подложки, в зависимости от физико-химических характеристик трехфазной системы, равновесная капля может контактировать как с «голым» твердым телом, так и с тонким слоем жидкости, покрывающим твердое тело. При этом этот слой может быть как адсорбционным (мономолекулярным) слоем жидкости, так и полимолекулярной (смачивающей) пленкой жидкости, образующей каплю.

Для многих материалов толщина и состав такого поверхностного слоя могут изменяться во времени вследствие адсорбции, десорбции, перестройки водородной сетки, структурных переходов и других межфазных процессов, из чего можно сделать вывод, что даже для гладкой поверхности задача расчета угла смачивания не всегда сводится к простой подстановке трех межфазных энергий в уравнение Юнга.

Учет наличия тонких жидких пленок, сосуществующих с каплями, может быть проведен в рамках подхода Фрумкина–Дерягина, который связывает угол смачивания с поверхностными силами, действующими в тонком слое жидкости вблизи подложки. Центральным понятием этого подхода является расклинивающее давление $\Pi(h)$, зависящее от толщины пленки h . Физически расклинивающее давление характеризует отклонение давления в тонком слое от давления в объемной фазе, сосуществующей с этим слоем, и отражает суммарный вклад межмолекулярных взаимодействий между твердой поверхностью, жидкостью и газовой фазой в условиях, когда две границы раздела, а именно твердое тело/жидкость и жидкость/газ, находятся на малом расстоянии друг от друга.

С учетом расклинивающего давления угол смачивания на плоской поверхности может быть выражен следующим образом [29]:

$\cos\theta = 1 + \frac{1}{\sigma_{12}} \Pi(h_e) * h_e + \frac{1}{\sigma_{12}} \int_{h_e}^{\infty} \Pi(h) dh,$	(1.2)
--	-------

где h_e – равновесная толщина смачивающей или адсорбционной пленки, расклинивающее давление в которой равно капиллярному давлению в капле (или нулю при сосуществовании с объемной фазой).

Уравнение (1.2) показывает, что краевой угол можно рассматривать не только как следствие локального баланса межфазных натяжений на линии контакта, но и как интегральную характеристику поверхностных сил во всем диапазоне толщин пленки от h_e до макроскопических расстояний. Кроме того, оно прямо связывает макроскопический угол смачивания с микроскопической структурой межфазного слоя и позволяет естественным образом объединить рассмотрение смачивания с устойчивостью тонких пленок, сосуществующих с объемной фазой жидкости.

Зависимость расклинивающего давления от толщины является результатом совместного действия поверхностных сил различной природы: дисперсионных, электростатических, поляризационных, структурных, сольватационных, гидратационных и других. В зависимости от конкретной системы одни из этих вкладов могут способствовать притяжению, а другие отталкиванию границ раздела друг от друга [30]. В результате изотерма расклинивающего давления $\Pi(h)$, в зависимости от системы, может иметь сложное поведение с несколькими локальными экстремумами, которые определяют не только угол смачивания, но и диапазоны толщин смачивающих пленок и радиусов кривизны капель, при которых их сосуществование устойчиво.

Это обстоятельство имеет важный физический смысл. Если при некоторой толщине h_e выполняется условие механического равновесия, то есть $\Pi(h_e) = P_c$, где P_c — капиллярное давление, то существование пленки данной толщины в принципе возможно. Однако устойчивость этой пленки определяется не самим фактом равенства давлений, а локальным характером (производной) изотермы $\Pi(h)$ в окрестности h_e [31]. Часто в одной системе возможно существование нескольких пленок различной толщины, часть из которых может быть устойчива, а часть метастабильна или неустойчива.

Важно подчеркнуть, что смачивающая пленка не является «малозначимым дополнением» к капле. Напротив, именно существование такой пленки определяет, насколько корректно вообще можно говорить о «сухой» поверхности под газовой фазой. В ряде случаев экспериментально наблюдаемый угол смачивания оказывается чувствителен не столько к химии самой подложки, сколько к состоянию и толщине промежуточного адсорбционного слоя жидкости.

Таким образом, уже на уровне гладкой химически однородной поверхности задача смачивания оказывается богаче, чем это следует из одной только формулы Юнга. Уравнение Юнга задает исходное термодинамическое описание равновесного краевого угла, тогда как подход Фрумкина–Дерягина показывает, что этот угол может рассматриваться как макроскопическое проявление поверхностных сил.

В то же время реальные поверхности практически никогда не являются идеально гладкими и химически однородными. На них присутствуют выступы, впадины, многоуровневая шероховатость, оксидные пленки переменной толщины, адсорбированные молекулы ПАВ, примеси и участки с разным химическим и фазовым составом. Поэтому наблюдаемый, или кажущийся, угол смачивания может существенно отличаться от угла Юнга, рассчитанного для гладких чистых поверхностей. Учет шероховатости поверхности был выполнен в рамках моделей смачивания Венцеля и Касси-Бакстера [32; 33].

В модели Венцеля (рис. 1.1 в) предполагается, что жидкость полностью заполняет все неровности поверхности. В этом случае шероховатость, через увеличение эффективной площади контакта жидкости с подложкой, влияет на величину кажущегося угла θ [32; 34]:

$\cos\theta = \frac{r\sigma_{23}-r\sigma_{13}}{\sigma_{12}} = r\cos\theta_Y,$	(1.3)
---	-------

где r – шероховатость поверхности, определяемая как реальная площадь контакта, отнесенная к проекции площади на горизонталь, а θ_Y – угол Юнга на гладкой поверхности.

Это соотношение оказывается справедливым при характерных высотах шероховатости, меньших радиуса кривизны мениска жидкости в зоне трехфазного контакта и капиллярной постоянной смачивающей жидкости

$a = \left(\frac{2\sigma_{12}}{\Delta_{12}\rho g} \right)^{\frac{1}{2}},$	(1.4)
--	-------

где $\Delta_{12}\rho$ – разность плотностей фаз 1 и 2, а g – ускорение свободного падения.

Из уравнения (1.3) следует, что для гидрофильных поверхностей, т.е. поверхностей с углом Юнга меньше 90° , $\cos\theta_Y > 0$ и увеличение шероховатости приводит к большей гидрофильности $\theta < \theta_Y$, т.е. меньшему углу смачивания. При этом системам, в которых величина $r\cos\theta_Y$ оказывается больше 1, соответствует полное растекание, т.е. вместо образования капель жидкость при контакте с такой поверхностью образует толстую пленку; в таких системах угол смачивания принимают равным 0° .

Напротив, для гидрофобных поверхностей, т.е. поверхностей с углом Юнга $> 90^\circ$, $\cos\theta_Y < 0$, и чем выше величина шероховатости r , тем выше угол смачивания. Формально из уравнения (1.3) следует, что в этом случае увеличением шероховатости можно было бы добиться любых краевых углов вплоть до 180° . Однако теоретический анализ и эксперимент показывают, что при высоких значениях r гомогенный режим смачивания с полным заполнением рельефа жидкостью оказывается термодинамически невыгодным.

Для гладкой, но химически неоднородной поверхности равновесная форма капли может характеризоваться различными локальными углами смачивания вдоль линии трехфазного контакта. Однако если характерный масштаб неоднородностей много меньше радиуса капли, эти локальные вариации становятся неразличимыми на макроскопическом масштабе. В результате контакт жидкости с поверхностью можно описывать одним эффективным углом смачивания, определяемым уравнением Касси:

$\cos\theta = \sum_i f_i \cos\theta_i,$	(1.5)
---	-------

где f_i и θ_i – доля площади и угол Юнга для поверхности каждого вида, с которой контактирует капля, а $\sum_i f_i = 1$.

Для шероховатых химически неоднородных поверхностей это выражение можно обобщить следующим образом [35]:

$\cos\theta = \sum_i r_i f_i \cos\theta_i,$	(1.6)
---	-------

где r_i , f_i , θ_i , – соответственно шероховатость, доля проекции площади и угол Юнга для участка поверхности i -го типа, а $\sum_i f_i = 1$.

Важно отметить, что гетерогенность поверхности может иметь разную природу. Она может быть связана с исходной неоднородностью самой подложки, например, с различием химического или фазового состава в разных точках поверхности, наличием дефектов или незаполненных участков адсорбционного слоя. Однако гетерогенность может возникать и непосредственно в процессе смачивания, например при захвате воздуха в углублениях рельефа.

В этом случае граница раздела под каплей включает два типа участков: области непосредственного контакта жидкости с твердым телом и области контакта жидкости с воздухом, удержанным в элементах текстуры. Такая система также может рассматриваться как эффективная гетерогенная поверхность. Участок границы вода-воздух при этом соответствует предельному случаю полного несмачивания: угол Юнга равен 180° , а его косинус равен -1. Шероховатость этой

границы можно принять равной единице, поскольку в равновесии капиллярное давление на свободной поверхности капли и на менисках, перекрывающих воздушные полости текстуры, одинаково. Следовательно, соответствующие кривизны равны, а на масштабе шероховатости твердой подложки граница вода–воздух может рассматриваться как практически плоская.

В частном случае химически однородной текстурированной поверхности, где неоднородность границы раздела возникает только за счет захвата воздуха (рис. 1.1 г), уравнение (1.6) сводится к уравнению Касси–Бакстера:

$\cos\theta = rf\cos\theta_Y + (1 - f)\cos\theta_{\text{water-air}} = rf\cos\theta_Y - (1 - f),$	(1.7)
--	-------

где θ_Y - угол Юнга для гладкой поверхности с тем же химическим составом, f представляет собой долю смоченной площади, то есть отношение площади проекции участков непосредственного контакта жидкости с твердым телом к полной площади проекции основания капли.

Величина f требует отдельного обсуждения. В простейшей интерпретации ее рассматривают как долю площади основания капли, в пределах которой жидкость непосредственно касается твердого тела. Однако такое понимание корректно только для сравнительно простых и хорошо определенных геометрий рельефа, где смоченные участки можно считать почти плоскими.

Исторически одними из первых модельных супергидрофобных поверхностей были поверхности, полученные травлением по маске или литографическими методами, что позволяло формировать регулярную текстуру в виде пор, колонн или цилиндров с плоскими вершинами. Именно для таких систем оказывается возможным относительно прямой геометрический анализ параметра f , поскольку площадь фактического контакта и площадь ее проекции различаются несущественно, а форма линии контакта задается архитектурой рельефа.

В этом частном случае, когда сама поверхность химически однородна, а смоченные участки текстуры обладают шероховатостью, близкой к единице, уравнение Касси–Бакстера можно рассматривать как связь между кажущимся углом смачивания и долей смоченной площади. Тогда из измерения углов смачивания на исходной гладкой и на текстурированной поверхностях можно определить f :

$\cos\theta = f(\cos\theta_Y + 1) - 1$ $f = \frac{1 + \cos\theta}{1 + \cos\theta_Y}.$	(1.8)
---	-------

Для супергидрофобных поверхностей, полученных на таких модельных текстурах, значение f действительно может быть очень мало и достигать величин порядка 10^{-2} [36; 37].

Однако уравнение (1.8) применимо только для тех геометрий, где смоченная часть рельефа плоская. Для покрытий с развитой шероховатостью, получаемых методами травления без маски, лазерного текстурирования, осаждения наночастиц, роста дендритных или губчатых структур, величина шероховатости смоченной области, как правило, заранее неизвестна. Более того, часто неизвестна и сама геометрия линии контакта на микро- и наноуровне: жидкость может касаться лишь вершин выступов, частично проникать в поры, смачивать боковые стенки или образовывать мениски сложной формы в отдельных элементах текстуры. Несмотря на это, в литературе имеется целый ряд работ, где уравнение (1.8) некорректно применяется для определения доли смоченной площади на текстурах с неплоскими вершинами [38–40].

Для стохастических и иерархических поверхностей реальный контакт между жидкостью и твердым телом становится трехмерным и определяется глубиной локального проникновения жидкости в текстуру, формой менисков, связностью порового пространства, наличием нависающих элементов, а также тем, открыты или замкнуты соответствующие полости рельефа. Поэтому две поверхности с одинаковым кажущимся углом смачивания могут обладать разной истинной площадью контакта и различной устойчивостью гетерогенного состояния.

Даже очень большая величина кажущегося угла смачивания сама по себе еще не гарантирует устойчивости гетерогенного состояния. Различные факторы, такие как капиллярная конденсация, механический удар капли, вибрация, изменение внешнего давления, могут приводить к вытеснению воздуха и заполнению рельефа жидкостью и переходу смачивания в режим Венцеля или в промежуточное метастабильное состояние [41; 42].

Теоретический анализ условий реализации гомогенного или гетерогенного режимов был выполнен авторами работ [41; 43–45] на основе исследования условий минимизации энергии Гиббса для жидкой капли на шероховатой подложке. Если минимум достигается на границах области допустимых значений угла смачивания θ и доли смоченной площади f , то реализуется режим гомогенного смачивания. Напротив, для гетерогенного режима смачивания необходимо существование локального минимума энергии Гиббса, чему соответствует выполнение следующих условий:

$\frac{d(r(f)f)}{df} = \frac{-1}{\cos\theta_Y}$ $\frac{d^2(r(f)f)}{df^2} > 0$	(1.9)
---	-------

Для значения f , при котором выполняются эти условия, угол смачивания соответствует углу, определяемому уравнением Касси–Бакстера.

С практической точки зрения это означает, что переход к режиму Касси–Бакстера при увеличении шероховатости не является автоматически гарантированным. Шероховатость действительно может повысить кажущийся угол, но сама по себе она не обеспечивает существование устойчивого гетерогенного состояния. Более того, одна и та же величина среднего параметра шероховатости может соответствовать как устойчивому гетерогенному режиму, так и полностью смоченному состоянию, в зависимости от топологии рельефа.

Количественное вычисление равновесного угла смачивания на основе уравнения (1.9) требует знания зависимости $r(f)$, то есть того, как изменяется шероховатость смоченной части поверхности при изменении доли реального контакта (смоченной площади). Однако, даже для хорошо упорядоченных поверхностей с простой геометрией эта зависимость оказывается нетривиальной. Анализ некоторых таких геометрий был выполнен в ряде теоретических работ [43; 46]. В частности, было показано, что для слоя упорядоченных гидрофобных сфер или полусфер одинакового радиуса устойчивый гетерогенный режим действительно возможен. При этом углы смачивания не зависят от абсолютного размера сфер, если их размер существенно больше радиуса действия поверхностных сил.

Те же расчеты показали, что упаковка элементов рельефа оказывает самостоятельное влияние на устойчивость режима. Для менее плотных упаковок сфер характерны большие углы смачивания, чем для более плотных, поскольку уменьшение площади фактического контакта облегчает стабилизацию воздушных карманов. Это обстоятельство важно потому, что демонстрирует: угол смачивания определяется, помимо формы элементов поверхности, и “степенью шероховатости”, и геометрической организацией этой шероховатости.

Другой принципиальный результат состоит в том, что моноразмерная шероховатость, то есть шероховатость с одним характерным масштабом, как правило, не позволяет получить устойчивые супергидрофобные покрытия с углами более 150° . Для реализации такого режима обычно требуется многомасштабная, или иерархическая, шероховатость, образованная элементами разных размеров. Иными словами, экстремальные значения кажущегося угла являются следствием не просто развитого рельефа, а специфической архитектуры этого рельефа.

Для большинства практических методов формирования поверхности, таких как травление без маски, лазерное текстурирование, осаждение полидисперсных частиц, рост случайных дендритных структур, вид зависимости $r(f)$, как правило, неизвестен. В таких системах неупорядоченность и многомасштабность рельефа могут приводить к немонотонным

зависимостям $r(f)$ с большим числом локальных экстремумов и определение того, находится ли система в истинно равновесном состоянии, в метастабильном состоянии или в процессе перехода между ними, становится весьма нетривиальной задачей.

Именно этим объясняется существование метастабильных режимов смачивания. Если энергетический барьер между локальным и глобальным минимумами достаточно велик, система может длительное время оставаться в неравновесном состоянии. При этом разница между углами, соответствующими стабильному и метастабильному режимам, может достигать десятков градусов. В частности, для некоторых порошков, тканей и высокопористых покрытий наблюдается метастабильное супергидрофобное состояние, которое со временем спонтанно переходит в гидрофильное или супергидрофильное.

Аналогичная ситуация возможна и при контакте поверхности с неполярными жидкостями. В ряде случаев наблюдаемое «олеофобное» поведение оказывается не проявлением устойчивого равновесного режима, а следствием временно существующего метастабильного состояния, поддерживаемого кинетическими барьерами. Именно поэтому в литературе периодически появляются некорректные заявления о якобы достигнутой суперолеофобности там, где в действительности реализуется лишь кратковременная метастабильная конфигурация межфазного контакта.

Равновесные модели Юнга, Венцеля и Касси–Бакстера описывают возможные конфигурации межфазного контакта, но не характеризуют сопротивление движению линии (зоны) трехфазного контакта по реальной поверхности. Для этого необходимо рассматривать не только равновесный статический краевой угол, но и предельные квазиравновесные углы натекания и оттекания, а также связанные с ними гистерезис смачивания и угол скатывания (соскальзывания). Представление о том, что краевой угол на реальных поверхностях может принимать не одно равновесное значение, а целый интервал значений, возникло уже в работах начала XX века [47], в которых были описаны различия между максимальными и минимальными углами смачивания, позднее ставшие основой понятия гистерезиса краевого угла.

Следует различать динамические углы натекания и оттекания, измеряемые при конечной скорости движения линии трехфазного контакта, и их квазиравновесные предельные значения. При движении линии контакта измеряемый угол зависит от скорости [48; 49]: динамический угол натекания, как правило, возрастает с увеличением скорости продвижения линии контакта, тогда как динамический угол оттекания уменьшается при увеличении скорости ее отступления. В строгом смысле гистерезис смачивания определяют как разность квазиравновесных углов

натекания и оттекания, соответствующих пределу, когда скорость движения линии трехфазного контакта стремится к нулю.

Физически гистерезис смачивания связан с тем, что движение линии трехфазного контакта по реальной поверхности сопровождается ее закреплением на неоднородностях рельефа и химического состава. Каждая ступенька, пора, выступ, дефект функционального слоя или локальный участок с иной поверхностной энергией создает энергетический барьер, который должен быть преодолен для дальнейшего продвижения или отступления линии контакта. В этом смысле квазиравновесные углы натекания и оттекания задают границы интервала метастабильных состояний, внутри которого контактная линия может оставаться закрепленной.

Именно поэтому и высокие, и низкие углы смачивания могут сочетаться как с низкой, так и с высокой адгезией капли к поверхности. При малом гистерезисе линия контакта слабо закреплена, и капля может легко сдвигаться или скатываться даже при небольшом наклоне образца. При большом гистерезисе капля, напротив, прочно удерживается на поверхности, иногда даже при переворачивании поверхности.

Родственной гистерезису характеристикой является угол скатывания или соскальзывания, в зависимости от характера движения капли по поверхности. Эта величина также чувствительна к закреплению линии контакта, локальным дефектам рельефа и химической неоднородности поверхности. Дефекты, почти не влияющие на статический кажущийся угол, могут резко увеличивать сопротивление движению капли и, соответственно, угол скатывания. Поэтому в определении супергидрофобности малый угол скатывания является не менее важным признаком, чем высокий статический угол смачивания.

Следует также учитывать, что измеряемые динамические характеристики зависят как от строения поверхности, так и от условий эксперимента: объема капли, скорости добавления или удаления жидкости, скорости движения линии контакта, времени выдержки перед измерением, испарения, вибраций, температуры и способа наклона образца. В связи с этим углы натекания и оттекания, измеренные при конечной скорости, не следует отождествлять с термодинамическими характеристиками трехфазной системы. Более корректно рассматривать их как экспериментально определяемые величины, зависящие от протокола измерения, тогда как гистерезис смачивания в строгом смысле относится к разности квазиравновесных предельных углов при скорости движения линии контакта, стремящейся к нулю [50].

Таким образом, динамическое смачивание является необходимым дополнением к характеристике поверхностей на основе уравнения Юнга и моделей Венцеля и Касси–Бакстера. Именно поэтому

при анализе смачивания поверхностей статический/равновесный угол должен рассматриваться совместно с гистерезисом смачивания или углом скатывания/соскальзывания.

Высокий кажущийся угол на текстурированной поверхности может быть следствием как устойчивого гетерогенного состояния, так и кинетически закрепленной метастабильной конфигурации. Последнее нередко проявляется для текстур с одним доминирующим масштабом шероховатости: детали рельефа способны повышать угол натекания и удерживать линию контакта некоторое время, но не обязательно обеспечивают высокие равновесные водоотталкивающие свойства.

1.3 Биомиметика и переход от природных прототипов к инженерному проектированию

Одним из плодотворных подходов к изучению поверхностей с экстремальным смачиванием стало обращение к природным объектам как к источнику демонстрации физических принципов управления межфазным взаимодействием. В биологических системах поверхностные структуры, как правило, выполняют не одну, а несколько функций одновременно: регулируют смачивание, уменьшают загрязнение, влияют на перенос жидкости, изменяют трение и адгезию, обеспечивают устойчивость к внешним воздействиям. Именно поэтому биомиметический подход в данной области с самого начала был тесно связан с представлением о полифункциональности поверхности.

В ходе эволюционной адаптации к условиям окружающей среды у многих живых организмов сформировались поверхности с управляемым смачиванием [1; 14]. Наиболее известным примером экстремального водоотталкивания в природе является эффект листа лотоса. В классической работе Бартлотта и Нейнхиса [1] было показано, что самоочищение листьев лотоса связано не с химической природой поверхности как таковой, а с сочетанием микрорельефа и воскового нанорельефа, резко уменьшающих реальную площадь контакта воды с поверхностью. Последующие исследования подтвердили, что верхняя сторона листа лотоса обладает особенно развитой и устойчивой иерархической архитектурой: клетки эпидермиса формируют микрометровые папиллы, а поверхность папилл покрыта плотным слоем восковых кристаллов, имеющих низкую поверхностную энергию [51]. Форма этих кристаллов может различаться в зависимости от вида растения и стороны листа, меняясь от длинных и узких нитевидных кристаллов до трубок и чешуек. Благодаря сочетанию микрометровых папилл и восковых наноструктур капля воды контактирует лишь с небольшой частью поверхности листа, причем преимущественно с ее низкоэнергетической восковой фазой. Поэтому эффект лотоса определяется как уменьшением площади твердо-жидкого контакта, так и тем, что этот контакт

локализован на химически гидрофобных элементах рельефа. В результате капли легко скатываются с листа и захватывают частицы загрязнений, поскольку адгезия этих частиц к воде оказывается выше, чем к микро- и наноразмерной восковой поверхности листа.

Отдельное значение лист лотоса имеет как природный шаблон для создания искусственных супергидрофобных поверхностей. В ранних работах его реплики использовались не столько для буквального копирования растения, сколько как модельные системы, позволяющие изменять вклад разных уровней рельефа. В работе [11] были получены поверхности, в которых преимущественно воспроизводилась папиллярная микроморфология листа после удаления восковых кристаллов, поверхности, сформированные самоорганизацией предварительно извлеченного воска лотоса, а также искусственные иерархические структуры, объединяющие оба типа элементов. При этом следует подчеркнуть, что такое разделение является модельным: папиллярная поверхность, ввиду наличия собственной неоднородности, после удаления воска не становится идеально одноуровневой, а осажденные восковые структуры также имеют собственную пространственную организацию, задаваемую размером, длиной, плотностью и расстоянием между кристаллитами. Поэтому принципиальный вывод этой работы состоит не в строгом разделении “чистого” микро- и “чистого” наноуровня, а в том, что намеренное совмещение элементов разных характерных масштабов создает более эффективную иерархическую архитектуру. Именно такая архитектура обеспечивает не только большие углы смачивания, достижимые и для отдельных типов модельных структур, но и минимальный гистерезис, малые углы скатывания и слабое адгезионное взаимодействие капли с поверхностью [11].

Однако лотос не исчерпывает всего многообразия природных режимов смачивания. Не менее показательным является пример водомерок, способных удерживаться на поверхности воды и быстро перемещаться по ней. В работе [8] было показано, что их ноги покрыты большим числом ориентированных игольчатых микроворсинок с наноразмерными канавками, то есть обладают выраженной иерархической и одновременно ориентированной структурой, обеспечивающей высокую водоотталкиваемость и удержание воздушной прослойки на границе с водой [52]. Однако значение этой ориентированности состоит не только в поддержании несмачивания. Последующие исследования показали, что наклон и упорядоченность микроворсинок создают направленно-зависимую адгезию и, следовательно, различное сопротивление движению ноги в разных направлениях: перемещение вдоль волосков и к их кончику происходит легче, тогда как движение поперек структуры или против направления их наклона сопровождается большим сопротивлением со стороны межфазной границы [53]. Благодаря этому одна и та же поверхность

решает сразу две противоположные задачи: при гребковом движении ноги по поверхности воды анизотропия рельефа способствует формированию большей тяги, тогда как при обратном ходе и скольжении уменьшает сопротивление и облегчает извлечение ноги из воды. Этот пример демонстрирует, что анизотропия рельефа может выступать функциональным механизмом, обеспечивающим сочетание несмачивания и эффективного движения по водной поверхности.

Еще одним примером управления смачиванием в природных объектах служат лепестки роз. Хотя при первом рассмотрении их поверхность, характеризующаяся высокими значениями контактного угла, может показаться аналогичной поверхности лотоса, в действительности на ней реализуется принципиально иной режим смачивания: капля воды прочно удерживается на поверхности лепестка даже при его переворачивании. Этот феномен, получивший название “эффект лепестка розы” (*rose petal effect*), демонстрирует, что высокий контактный угол не обязательно сопровождается низкой адгезией и малым гистерезисом смачивания [9].

Более детальный анализ этого эффекта был проведен в недавней работе [54], где были сопоставлены натуральные лепестки двух сортов роз и их отрицательные и положительные PDMS-реплики, полученные оттиском. Авторы показали, что поверхность лепестка полностью покрыта ячеистой структурой: отдельные клетки эпидермиса имеют полигональную форму с характерным размером порядка 10–30 мкм и несут на своей верхней части складчатый нанорельеф, образованный вытянутыми наноразмерными выступами. При этом различия между исследованными лепестками определялись не столько химическим составом, сколько геометрией микрорельефа: степенью выпуклости клеток, их компактностью и толщиной межклеточных границ. Эти морфологические различия проявлялись и в характеристиках смачивания. Оба типа лепестков демонстрировали высокие углы натекания, превышающие 140° , и значительный гистерезис смачивания, однако лепесток *Freedom Rose* удерживал каплю слабее, чем *Mariyo Rose*: для него были характерны более высокий угол оттекания и меньший угол соскальзывания.

Особый интерес представляют результаты, полученные на репликах лепестков, поскольку их сравнение между собой и с исходными лепестками позволяет прояснить роли химической неоднородности поверхности и ее геометрии. Положительные реплики в целом воспроизводили как микроструктуру, так и наноструктуру природного шаблона, однако наноразмерные выступы оказывались сглаженными по сравнению с натуральным лепестком. Авторы связывают с этим увеличение гистерезиса смачивания по сравнению с исходной поверхностью. Напротив, отрицательные реплики меняли саму топологию рельефа: при репликации *Freedom Rose* формировалась поверхность с упорядоченными и сравнительно тесно расположенными порами размером порядка 20–30 мкм, разделенными тонкими перегородками толщиной порядка 1–2 мкм.

Такая геометрия уменьшала площадь контакта капли с твердым телом и приводила уже не к *petal effect*, а к поведению, более близкому к *lotus effect*. Для отрицательных реплик *Mariyo Rose*, где межклеточное расстояние в исходном шаблоне было больше, перегородки между пораами оказывались шире, площадь контакта возрастала и адгезия капли усиливалась. Таким образом, одна и та же биологическая поверхность при инверсии рельефа может перейти из высокоадгезионного режима в низкоадгезионный, что подчеркивает определяющую роль геометрии контакта и пространственного распределения центров пиннинга.

Важным выводом указанной работы является то, что для реализации высокоадгезионного несмачивающего состояния химическая гетерогенность поверхности не является строго необходимой. Это следует из того, что сильное удержание капель наблюдалось на положительных PDMS-репликах, где химическая неоднородность природного лепестка в значительной степени заменена однородной полимерной поверхностью, а сохраняющимся фактором остается главным образом рельеф. Кроме того, зависимость критического угла наклона от объема капли показывает, что удержание воды на натуральных лепестках существенно связано с поверхностными выступами и закреплением линии контакта на них. Поэтому работа [54] демонстрирует, что структурная гетерогенность сама по себе способна обеспечивать *petal-like* поведение. Вместе с тем эти результаты не исключают вклада химической неоднородности природного лепестка: анализ конденсации указывает на возможное различие смачиваемости вершин микропапилл и межпапиллярных областей. Следовательно, для натурального *petal effect* более корректно говорить не о единственном механизме, а о сочетании геометрического пиннинга, микро топографии и локальных различий поверхностной энергии.

Другой принцип управления смачиванием демонстрируют насекомоядные кувшиночники рода *Nepenthes*. В отличие от листа лотоса, где низкая адгезия воды связана с удержанием воздуха в гидрофобной шероховатости, перистом кувшиночника становится скользким благодаря удержанию тонкой водной или нектарной пленки на полностью смачиваемой микротекстурированной поверхности. Регулярные радиальные ребра и бороздки перистома способствуют капиллярному растеканию жидкости и поддержанию непрерывной смазывающей прослойки. Поэтому во влажном состоянии перистом резко снижает сцепление насекомых с поверхностью: жидкая пленка нарушает работу адгезионных подушечек, а анизотропная микро топография затрудняет зацепление коготков при движении к внутренней части ловушки [55; 56].

Развитие этой идеи привело к созданию скользких пористых поверхностей с жидкой пропиткой – SLIPS (*slippery liquid-infused porous surfaces*), где микро- или наноструктурированная твердая

подложка используется не для удержания воздуха, а для фиксации смазывающей жидкости, образующей гладкий, подвижный и самовосстанавливающийся межфазный слой [10]. Такая поверхность может демонстрировать малую адгезию и низкий гистерезис по отношению не только к воде, но и к ряду жидкостей с меньшим поверхностным натяжением.

При воспроизведении принципа кувшиночника в искусственных покрытиях критическими оказываются как форма рельефа и поверхностная энергия твердой фазы, так и свойства удерживаемой жидкости. Смазочная жидкость должна хорошо смачивать и заполнять текстуру, быть химически совместимой с подложкой, не смешиваться с отталкиваемой жидкостью и иметь достаточно низкое давление насыщенного пара, чтобы не испаряться в условиях эксплуатации. Кроме того, ее вязкость определяет скорость движения капель, устойчивость смазочного слоя к сдвиговым нагрузкам и способность поверхности к самовосстановлению после локального повреждения. В искусственных SLIPS это переносит вопрос долговечности с устойчивости воздушной прослойки на устойчивость смазочного слоя; именно поэтому для практической пригодности таких покрытий важны как начальные углы соскальзывания, так и сохранение жидкой фазы в текстуре во времени [23].

Рассмотренные примеры показывают, что природные поверхности реализуют не один универсальный режим экстремального смачивания, а несколько различных способов организации межфазного контакта: удержание воздуха в иерархической шероховатости, закрепление линии контакта на микроструктуре, направленное движение по анизотропному рельефу и стабилизацию промежуточной жидкой фазы. Следует подчеркнуть, что биомиметика в материаловедении означает не буквальное копирование биологических структур, а перенос их функционального принципа. Чтобы быть технологически привлекательной, поверхность должна быть хорошо воспроизводимой на большом масштабе, механически прочной и долговечной. Поэтому по мере развития области биомиметический подход все в большей степени сочетался с рациональным проектированием: от простой оптимизации смачивания к согласованному выбору геометрии, химии и метода изготовления поверхности [11; 14].

1.4 Методы формирования иерархических морфологий

Развитие теоретических представлений о механизмах реализации гетерогенного режима смачивания сделало задачу создания искусственных иерархических морфологий одним из центральных направлений модификации поверхности. В литературе методы создания подобных структур обычно разделяют не по химической природе материала, а по механизму формирования рельефа: удаляется ли материал с поверхности, наращивается ли он на поверхности или же

комбинируются оба подхода. Именно такая классификация, включающая сверху-вниз, снизу-вверх и гибридные методы, закрепились в обзорных работах по супергидрофобным и биомиметическим покрытиям [57; 58].

К методам сверху-вниз относят подходы, в которых рельеф формируется за счет локального удаления, перераспределения или пластической деформации исходного материала поверхности. Сюда относятся фотолитография, травление по маске, безмасочное химическое и электрохимическое травление, а также лазерное текстурирование. Общим признаком этих методов является то, что исходная подложка уже существует, а требуемая морфология получается путем ее структурной модификации. Напротив, методы снизу-вверх основаны на последовательном построении рельефа из более мелких структурных элементов: наночастиц и их агрегатов, возникающих при самосборке, осаждении или направленном росте. Между этими двумя группами располагаются гибридные методы, сочетающие, например, предварительное формирование микрорельефа сверху-вниз-подходом с последующим формированием наношероховатости снизу-вверх-методом или, наоборот, использующие шаблонно сформированную поверхность как подложку для дальнейшего роста вторичной структуры. Такое деление важно, поскольку методы разных классов существенно различаются по степени контролируемости геометрии, воспроизводимости, производительности и совместимости с материалами различных типов [57; 59; 60].

Литографические и масочные методы представляют собой наиболее контролируемый класс сверху-вниз-подходов. К ним относятся фото- и электронно-лучевая литография, травление по жесткой или мягкой маске, а также методы, в которых заранее сформированный шаблон используется либо для прямой репликации рельефа, либо как матрица для последующего осаждения или формования материала. Физическая ценность таких методов состоит в том, что они позволяют получать регулярные массивы пор, столбиков, канавок и других строго определенных элементов рельефа. Именно поэтому литографически сформированные поверхности играют особую роль в фундаментальных исследованиях: на них можно напрямую сопоставлять геометрические параметры структуры с параметрами смачивания, устойчивостью режима Касси–Бакстера и динамикой движения капли. В этом смысле литография и шаблонные методы стали основной экспериментальной базой для проверки моделей, в которых предполагается идеализированная форма рельефа [57; 59].

Достоинством литографических методов является высокая степень геометрического контроля: шаг структуры, высота элементов, их форма и расположение могут быть заданы заранее. Это особенно важно для поверхностей, предназначенных для направленного транспорта жидкости,

анизотропного смачивания и сопоставления теории с экспериментом. Сюда же примыкают методы оттисков, где преимуществом становится точное копирование уже существующей микронной и субмикронной текстуры. Классическим примером является искусственный «лист лотоса», где воспроизводится иерархический рельеф природного шаблона [61]. Однако эти преимущества достигаются ценой технологической сложности. Для фотолитографии и родственных методов характерны многостадийность, необходимость в чистых помещениях, высокие требования к совмещению масок и ограниченная производительность на больших площадях. Для шаблонных методов дополнительной проблемой становится износ или повреждение матрицы при многократном копировании. Поэтому в инженерной практике такие методы чаще используются либо для получения модельных поверхностей, либо как промежуточный этап в гибридных технологических схемах, а не как универсальный путь масштабного производства покрытий [59–61].

Химическое и электрохимическое травление относятся к наиболее распространенным методам формирования шероховатости на металлах, полупроводниках и некоторых оксидных материалах. В отличие от литографии, эти методы чаще всего реализуются без маски и поэтому приводят не к строго периодическим, а к стохастически формируемым рельефам. При химическом травлении топография возникает вследствие локального растворения материала в реакционной среде; при электрохимическом травлении дополнительно появляется возможность управлять скоростью и селективностью процесса через приложение потенциала. В обоих случаях окончательная морфология поверхности определяется, помимо состава электролита, микроструктурой самой подложки: кристаллографической ориентацией зерен, наличием фазовых включений, границ зерен и дислокаций. Поэтому такие методы особенно чувствительны к природе материала основы и к условиям процесса [62; 63].

Главным преимуществом химического и электрохимического травления является относительная простота, технологическая доступность и возможность обработки поверхностей большой площади, в том числе деталей сложной формы. Вместе с тем случайный характер процесса делает их менее предсказуемыми, чем литографические методы. Даже при одинаковом среднем параметре шероховатости итоговая топология может заметно различаться от образца к образцу, а воспроизводимость структуры оказывается зависимой от состояния поверхности перед обработкой, состава раствора, температуры, времени травления и гидродинамических условий. В инженерном смысле это означает, что химическое и электрохимическое травление особенно эффективно там, где требуется сравнительно дешевый способ формирования грубой иерархической текстуры, но уступает литографии в задачах, требующих строгого контроля

геометрии каждого элемента рельефа [57; 62; 63]. Еще одним ограничением таких подходов является трудность локализованной обработки: обычно модификации требуется подвергать всю деталь, а не только выбранный участок поверхности. Поэтому увеличение площади обработки требует масштабирования всей технологической схемы, включая размеры ванны, и, для электрохимических процессов, величину рабочих токов. В результате перенос метода с лабораторных образцов на поверхности площадью более нескольких сотен квадратных сантиметров становится технически затруднительным.

Анодирование образует особый класс методов, поскольку в этом случае поверхность не просто травится, а одновременно структурируется и химически преобразуется. В ходе анодного окисления на поверхности металла формируется пористый оксидный слой, морфология которого определяется условиями электролиза. Наиболее хорошо изученным примером являются пористые пленки анодного оксида алюминия, для которых в процессе анодирования получается контролировать диаметр пор, межпоровое расстояние, толщину стенок и общую толщину покрытия за счет варьирования напряжения, типа и концентрации электролита, температуры, времени анодирования, а также использования многостадийных схем анодирования. Благодаря этому анодирование позволяет получать не просто шероховатую поверхность, а поверхность с в значительной степени управляемыми морфологией и составом [64; 65]. К недостаткам подхода, однако, можно отнести ограниченные прочностные характеристики пористого оксидного слоя и те же ограничения масштабирования, что и у электрохимического травления.

К противоположным, снизу-вверх, подходам относятся коллоидные и порошковые покрытия, золь-гель-процессы, гидротермальный рост, химическое осаждение из растворов, электролитическое осаждение и другие варианты контролируемой нуклеации и роста. Общей особенностью таких подходов является то, что рельеф создается формированием новых частиц и агломератов, в том числе фрактальных, таких как дендриты или цветкообразные структуры. Именно поэтому снизу-вверх подходы особенно удобны для получения многомасштабной шероховатости: комбинация различных механизмов роста естественным образом приводит к возникновению иерархических структур [57; 63].

Особое место среди этих методов занимает электролитическое осаждение. Для проводящих подложек этот метод позволяет непосредственно формировать шероховатые металлические или оксидные покрытия с выраженной микро- и наноструктурой. В обзорах по супергидрофобным покрытиям было показано, что электроосаждение часто приводит к дендритным, цветкообразным, игольчатым и «cauliflower-like» морфологиям, хорошо приспособленным для последующей гидрофобизации [66]. Гидротермальные и растворно-ростовые процессы, в свою

очередь, особенно эффективны для образования ориентированных нановолокон, нанопластинок и разветвленных кристаллических структур. Коллоидные покрытия и системы на основе наночастиц позволяют сравнительно просто регулировать распределение элементов рельефа по размерам, комбинируя частицы разных размеров и формы. Однако у всех этих методов есть общий недостаток: сформированные элементы рельефа часто оказываются слабо связанными между собой и с подложкой [63; 66].

Особый случай в этой классификации представляет лазерная обработка. Формально она относится к сверху-вниз-подходам, поскольку рельеф возникает за счет локального удаления, плавления и перераспределения материала подложки. Однако, поскольку лазерное воздействие может одновременно менять химическое и фазовое состояние приповерхностного слоя, его роль выходит за рамки простой морфологической модификации и требует отдельного рассмотрения. Эти особенности будут подробно разобраны в разделе 1.7.

Независимо от способа изготовления, конечная топология поверхности может быть реализована в виде нескольких характерных морфологий. К числу наиболее распространенных относятся поры и ячеистые структуры, массивы столбиков и игл, канавки и гребни, дендритные и цветкообразные структуры, случайные агрегаты частиц, а также рельефы с нависающими элементами. Эти типы рельефа не эквивалентны друг другу с точки зрения смачивания. Например, пористые и ячеистые структуры часто обеспечивают эффективное удержание воздуха, но при неблагоприятной геометрии могут облегчать локальное механическое зацепление жидкости или твердой фазы. Столбчатые и игольчатые структуры позволяют уменьшать долю смоченной площади, но оказываются чувствительными к разрушению вершин. Канавки и гребни естественным образом создают анизотропию движения линии контакта. Структуры с нависающими элементами создают более высокий энергетический барьер перехода к полному смачиванию, что особенно важно при контакте поверхности с жидкостями различного поверхностного натяжения, поскольку в ряде случаев такие структуры способны достаточно долго удерживать даже метастабильный режим несмачивания для неполярных жидкостей, и этого оказывается достаточно для решения некоторых технологических задач [58; 67].

Особое значение для создания покрытий с управляемым смачиванием имеют стохастические рельефы. В отличие от строго периодических текстур, они не обладают одним характерным масштабом и часто формируются как случайный ансамбль элементов разного размера, формы и взаимного расположения. С одной стороны, такие структуры хуже поддаются теоретическому описанию и точному моделированию; с другой стороны, именно они нередко оказываются

технологически наиболее доступными и обеспечивают естественное возникновение многомасштабной шероховатости.

Следует отметить, что ни один из описанных методов формирования иерархических морфологий сам по себе не гарантирует получения поверхности с экстремальным смачиванием. Одним и тем же подходом часто можно получать и супергидрофобные, и супергидрофильные поверхности, и высокогидрофобные поверхности с эффектом розы в зависимости от геометрии рельефа, а для большинства материалов для создания супергидрофобного состояния поверхности сформированная текстура требует дальнейшей химической функционализации.

1.5 Химическая функционализация текстурированных поверхностей: гидрофобизаторы, закрепление и деградация

Для большинства конструкционных материалов, особенно металлов и их оксидов, модификация химии поверхностного слоя является необходимой стадией достижения супергидрофобного состояния с полифункциональными свойствами. Из-за высокой поверхностной энергии такие материалы исходно хорошо смачиваются водой, а развитие рельефа без дополнительного снижения поверхностной энергии, как правило, не приводит к гидрофобизации, а, напротив, усиливает гидрофильное поведение. Это непосредственно следует из того, что для высокоэнергетических подложек угол Юнга по воде обычно меньше 90° : в этих условиях увеличение шероховатости в режиме Венцеля понижает наблюдаемый угол смачивания и облегчает растекание жидкости. Поэтому получение экстремального водоотталкивания требует согласования сформированной текстуры с химическим состоянием самого верхнего поверхностного слоя. На практике это хорошо видно на лазерно-текстурированных металлических поверхностях, которые сразу после обработки часто оказываются супергидрофильными и лишь затем переводятся в гидрофобное состояние под действием дополнительной химической модификации. Для металлических и оксидных подложек такая модификация особенно важна, поскольку химическая природа внешнего слоя может заметно меняться уже после формирования рельефа при взаимодействии с атмосферой, водой, органическими примесями и коррозионно-активными компонентами среды. Следовательно, гидрофобизацию в таких системах следует рассматривать не как формальный завершающий этап, а как самостоятельный инструмент управления поверхностной энергией, состоянием межфазного слоя и долговечностью обеспечиваемого режима смачивания [68; 69].

Наиболее распространенный путь решения этой задачи состоит в нанесении на поверхность молекул или тонких слоев с неполярными терминальными группами. К основным классам

гидрофобизаторов, используемых для текстурированных поверхностей, относятся фторсодержащие соединения, алкилсиланы, жирные кислоты, тиолы, фосфонаты, а также полимерные и органо-неорганические гибридные слои. Несмотря на общую функцию снижения поверхностной энергии, эти классы существенно различаются по механизму закрепления, химической стойкости и совместимости с различными типами подложек [70–72].

Фторсодержащие соединения долгое время рассматривались как наиболее эффективные гидрофобизаторы благодаря исключительно низкой поверхностной энергии фторированных терминальных групп. Именно они обеспечили быстрый прогресс в работах по супергидрофобным покрытиям, поскольку позволяли сравнительно легко получать большие углы смачивания и малый гистерезис. Однако наряду с высокой эффективностью их применение связано с вопросами экологической приемлемости и дальнейшей замены на менее токсичные реагенты [73; 74].

Алкилсиланы и вообще органосиланы представляют собой, вероятно, наиболее универсальный класс гидрофобизаторов для оксидных и гидроксिलированных поверхностей. Они широко используются для стекла, кремния, оксидов металлов и анодированных поверхностей благодаря способности образовывать химически связанные монослои или тонкие сетчатые органосилоксановые пленки. Фосфоновые кислоты и их производные занимают близкое по назначению, но отдельное место: они особенно эффективны на гидроксिलированных оксидных поверхностях и способны образовывать плотные самоорганизующиеся слои на TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и родственных материалах [75]. Тиолы, напротив, в первую очередь используют для металлических подложек, особенно благородных металлов и некоторых их сплавов, где реализуется прочное взаимодействие типа металл-сера [70]. Жирные кислоты, прежде всего стеариновая, привлекают простотой использования и возможностью формирования гидрофобных карбоксилатных слоев на оксидных поверхностях. Наконец, полимерные и гибридные системы, включая органически модифицированные силоксаны и зол-гель покрытия, позволяют переходить от молекулярных монослоев к более толстым сшитым пленкам [71; 72].

Механизм закрепления гидрофобизатора на поверхности в значительной степени определяет долговечность всего покрытия. При физической адсорбции молекулы удерживаются за счет сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий, поэтому такой слой может быть достаточен для начального изменения смачивания, но обычно уступает по устойчивости слоям, связанным с поверхностью ковалентно или координационно. Именно поэтому в практических системах предпочтение, как правило, отдается молекулам с реакционноспособными группами,

которые могут связываться с адсорбционно-активными центрами на поверхности подложки [71; 76; 77].

Для широко используемых органосиланов и фтороксисиланов ключевую роль в закреплении молекул на поверхности играет гидролиз $-\text{OSiH}_3$ групп с образованием силанольных фрагментов, после чего возможны две параллельные реакции: сшивка с гидроксильными группами поверхности с образованием связей типа Si-O-Si и латеральная сшивка соседних хемосорбированных молекул с образованием сетки Si-O-Si . Для фосфонатов характерно прочное закрепление на гидроксильных оксидных поверхностях за счет образования моно-, би- или тридентатных связей с атомами металла в оксидной матрице. Тиольные молекулы, напротив, образуют классические самоорганизующиеся монослои на металлических подложках благодаря взаимодействию серосодержащей головной группы с поверхностью металла. Карбоновые, в том числе жирные, кислоты обычно закрепляются на оксидных поверхностях через карбоксильную группу; при этом после депротонирования атомы кислорода группы $-\text{COO}-$ могут координироваться с поверхностными центрами металла оксидного слоя [71; 78].

Особый случай представляют самоорганизующиеся монослои и тонкие органосилоксановые сетки. Помимо химической связи с подложкой, их функциональные свойства определяются степенью упорядочения молекул в плоскости поверхности, которая зависит от боковых взаимодействий между углеводородными или фторсодержащими цепями. Поэтому свойства ультратонкого гидрофобного слоя чувствительны к состоянию поверхности перед модификацией, плотности гидроксильных групп, содержанию воды в системе, растворителю, температуре осаждения и условиям последующей сушки или термообработки [79–81].

Помимо снижения поверхностной энергии, наружный молекулярный слой определяет заряд поверхности при ее контакте с водной фазой. Это обстоятельство особенно важно для гидрофобизованных оксидных и металлических поверхностей, поскольку при контакте с водой такая граница приобретает заряд. В водных электролитах состав межфазной области определяется не только процессами замещения поверхностных групп, их диссоциацией или комплексообразованием, но и специфической адсорбцией ионов, включая ионы OH^- , H_3O^+ , галогенид-ионы [82; 83]. Для задач химической функционализации из этого следует важный, но достаточно общий вывод: гидрофобный слой должен рассматриваться одновременно и как способ уменьшить работу адгезии воды, и как слой, задающий условия для формирования двойного электрического слоя. Поэтому плотность упаковки молекул гидрофобизатора, степень латеральной сшивки, наличие гидролизированных фрагментов и локальных дефектов могут, помимо угла и гистерезиса смачивания, влиять и на распределение ионов в непосредственной

близости от поверхности. Если слой гидрофобизатора неоднороден, электролит контактирует не с единой низкоэнергетической поверхностью, а с мозаикой гидрофобных участков, гидрофильных дефектов и открытых оксидных центров, каждый из которых может иметь собственный локальный заряд и собственную способность к специфической адсорбции ионов.

Даже идеально сформированный гидрофобный слой не является неизменным во времени. Для большинства практических систем необходимо учитывать по меньшей мере пять путей изменения состояния этого слоя: десорбцию молекул с поверхности, гидролиз межфазных связей, фотоокислительную деградацию под действием УФ-излучения, окислительное разрушение в озоновой и плазмохимически активной среде, а также изменение химии поверхности вследствие адсорбции из атмосферы. Именно поэтому долговечность супергидрофобных поверхностей определяется совместной устойчивостью рельефа и органического или гибридного поверхностного слоя [69; 84].

Для сравнительно простых карбоксилатных слоев это видно особенно наглядно. Так, для стеариновой кислоты показано, что на оксидных подложках самоорганизованный слой может постепенно разрушаться в воде вследствие десорбции, что непосредственно сопровождается потерей гидрофобности. Для силановых и силоксановых систем принципиальную роль играет гидролитическая стойкость связей и степень латеральной сшивки: плохо конденсированные слои оказываются значительно менее устойчивыми к влаге и растворителям. В этом смысле структура и полнота химического закрепления молекул оказываются не менее важными, чем исходная «низкоэнергетичность» наружных групп [85].

Отдельного внимания заслуживает деградация под действием света и окислителей. Для алкилсилоксановых и фторированных монослоев показано, что УФ-облучение может инициировать фотоокислительное разрушение поверхностного слоя. Воздействие озона и озон-содержащих потоков также приводит к заметному ухудшению водоотталкивающих свойств, особенно в динамических условиях, когда к химическому окислению добавляются эрозионные нагрузки. Именно эти механизмы часто лежат в основе потери гидрофобности при эксплуатации покрытий в атмосфере, в плазмохимических средах и в условиях коронного разряда [69; 84].

В то же время органический слой может как разрушаться, так и частично восстанавливаться или спонтанно формироваться заново. В литературе неоднократно отмечалось, что после хранения на воздухе поверхности оксидной природы нередко становятся более гидрофобными вследствие адсорбции углеродсодержащих примесей из атмосферы. Для ряда супергидрофобных систем показано также, что после механического повреждения и последующего хранения наблюдается

частичное восстановление углов смачивания и снижение угла скатывания, что связывают с повторной адсорбцией гидрофобных молекул на вновь открывшихся участках поверхности либо за счет атмосферных загрязнений, либо за счет остаточного гидрофобизатора, удержанного в порах текстуры в процессе изготовления покрытия [86]. В результате стойкость водоотталкивающих свойств определяется взаимным действием параллельно протекающих процессов деградации и самопроизвольной или индуцированной регенерации [87–89].

Неожиданным следствием такого поведения является то, что химическая функционализация поверхности не всегда является отдельной, легко различимой стадией технологического процесса. В литературе, во многих работах гидрофобизация возникает как будто «сама собой» после сушки, хранения, отжига или выдержки текстурированной поверхности на воздухе. За это явление, как правило, ответственны спонтанная адсорбция органических загрязнений из атмосферы, разложение и миграция низкомолекулярных фрагментов с подповерхностных слоев. С одной стороны, это показывает высокую адсорбционную активность таких поверхностей. С другой стороны, такие “спонтанные” подходы к гидрофобизации делают свойства поверхности труднопредсказуемыми и плохо воспроизводимыми [4; 69].

В этой связи в современной литературе все более отчетливо прослеживается смещение акцента от поиска гидрофобизаторов с минимально возможной поверхностной энергией к проектированию химического слоя, обеспечивающего достаточную гидрофобность при высокой воспроизводимости и устойчивости в реальных условиях эксплуатации. Иными словами, для практического применения оказывается важным не само по себе достижение предельно больших углов смачивания, а сохранение требуемого режима смачивания после контакта с водой, механического воздействия, хранения на воздухе и действия внешних факторов. Именно поэтому в недавних обзорах по долговечным и полифункциональным супергидрофобным поверхностям в качестве ключевых критериев рассматриваются и низкая поверхностная энергия, и прочность связи модификатора с подложкой, совместимость с морфологией текстуры, технологическая воспроизводимость и устойчивость к эксплуатационным нагрузкам [90–92].

Такой подход означает и переоценку роли фторсодержащих гидрофобизаторов. Хотя именно фторированные соединения долгое время рассматривались как наиболее простой путь к достижению экстремально низкой поверхностной энергии, в последние годы все большее внимание уделяется системам, в которых химическая функционализация подбирается с учетом экологических ограничений, масштабируемости процесса и стабильности покрытия в целом [93; 94]. При этом при оценке токсикологической и экологической приемлемости необходимо отдельно рассматривать стадию изготовления покрытия и условия его последующей

эксплуатации. В ряде случаев фторорганические гидрофобизаторы и способы их химического закрепления могут быть допустимы даже для поверхностей, непосредственно контактирующих с человеком или объектами окружающей среды, при условии, что покрытие обеспечивает достаточно прочное удержание фторсодержащих фрагментов и исключает их десорбцию в процессе эксплуатации, а сам процесс гидрофобизации проводится в герметичных и технологически безопасных условиях.

Химическую функционализацию поверхности в современных исследованиях целесообразно рассматривать не как изолированную стадию «понижения поверхностной энергии», а как часть общей стратегии проектирования покрытия. В этой стратегии выбор гидрофобизатора определяется совокупностью факторов: его способностью увеличивать угол смачивания и формировать воспроизводимый однородный слой, тем, насколько он совместим с конкретным методом текстурирования, сохраняет ли покрытие свойства при длительной эксплуатации и не приводит ли к недопустимому ухудшению других функциональных характеристик поверхности [90; 91; 95].

1.6 Системные ограничения ранних покрытий с управляемым смачиванием

Обобщая рассмотренные выше результаты, можно отметить, что первые десятилетия активного изучения поверхностей с экстремальным смачиванием были связаны прежде всего с демонстрацией самой возможности получать большие кажущиеся контактные углы и воспроизводить отдельные черты природных супергидрофобных систем. Однако при переходе от лабораторных образцов к прикладным задачам стало ясно, что многие ранние решения обладали не частными, а системными ограничениями. Эти ограничения относились не столько к возможности сформировать высокий угол смачивания, сколько к устойчивости, воспроизводимости и практической применимости полученного состояния поверхности.

Поскольку во многих работах супергидрофобность достигалась за счет нанесения или выращивания слабосвязанных микро- и наноструктур, в том числе агрегатов частиц, одной из главных проблем была механическая нестойкость полученного состояния поверхности. Ранние иерархические структуры действительно могли обеспечивать большие кажущиеся углы смачивания, однако даже небольшие воздействия приводили к разрушению или удалению элементов рельефа, прежде всего на наноуровне. При этом деградация не обязательно принимала форму существенного снижения угла смачивания; нередко образование дефектов смачивания на поверхности сперва приводило к закреплению капли и повышению адгезии, и лишь затем, по мере дальнейшей деградации, к падению краевого угла.

Не менее существенным ограничением оказалась нестабильность химической модификации поверхности: за счет десорбции, вымывания, гидролиза, а также фото- и окислительной деградации даже при сохранении исходной текстуры химическое состояние самого верхнего слоя может изменяться настолько, что поверхность может потерять не только супергидрофобность, но и просто гидрофобность [84; 93; 95; 96].

Еще одной характерной чертой ранних подходов была недостаточная воспроизводимость результатов и ограниченная масштабируемость методов функционализации. Значительная часть лабораторных методик оказывалась чувствительной к параметрам, которые трудно поддерживать неизменными: влажности воздуха, чистоте подложки, состоянию исходной поверхности, режиму испарения растворителя, размерному составу частиц, времени выдержки и условиям термообработки. В результате одна и та же технологическая процедура могла приводить к поверхностям, заметно различающимся по морфологии и смачиванию. Кроме того, методы, хорошо работающие на образцах площадью в несколько квадратных сантиметров, далеко не всегда переносились на крупные детали, поверхности сложной формы или непрерывные технологические процессы. Именно этот разрыв между лабораторной демонстрацией и промышленным внедрением в современной литературе рассматривается как одна из основных причин задержки внедрения покрытий с экстремальным смачиванием в реальные устройства и конструкции [72; 97; 98].

Наконец, как обсуждалось выше, существенным методологическим недостатком ранней литературы был фокус на углах смачивания и формальное достижение порога супергидрофобности в 150° , тогда как различия между низкоадгезионными и высокоадгезионными состояниями, роль гистерезиса, угла скатывания и устойчивости режима Касси–Бакстера оставались на втором плане. Между тем именно эти параметры определяют, будет ли поверхность работать как функциональное покрытие или лишь демонстрировать высокий угол смачивания в кратковременном лабораторном измерении.

Особенно отчетливо ограниченность ориентации только на статический угол проявилась в задачах коррозионной защиты и противообледенения, что будет подробно рассмотрено в последующих главах. В ряде случаев развитая шероховатость не улучшала, а ухудшала электрохимическое поведение, поскольку увеличивала площадь контакта с электролитом при разрушении гетерогенного режима смачивания. В низкотемпературных условиях конденсация и замерзание воды в порах также могли нивелировать преимущества исходной супергидрофобности [5; 99].

Поэтому развитие области закономерно привело к переходу от демонстрации «рекордных» углов к анализу устойчивости межфазного состояния во времени. В этом смысле зрелость подхода определяется не максимальным значением одной метрики, а способностью поверхности воспроизводимо сохранять требуемое функциональное поведение в заданной среде [9; 19; 58].

Вместе с тем само требование долговечности требует более точного понимания. Долговечность покрытия не является универсальной характеристикой, которую можно определить одним числом вне связи с условиями эксплуатации. Поверхность, сохраняющая супергидрофобность при хранении в лабораторной атмосфере, может быстро деградировать при контакте с жидкой водой, солевым аэрозолем, ультрафиолетовым излучением, озоном, пылевым потоком, циклическим замерзанием или механическим истиранием. Поэтому корректная постановка задачи состоит не в том, чтобы создать покрытие, сохраняющее большой угол смачивания «вообще», а в том, чтобы обеспечить устойчивость требуемого межфазного состояния в тех условиях, для которых это покрытие предназначено.

Для покрытий, работающих в открытой атмосфере, неизбежными факторами, приводящими к деградации, являются осадки, влажный воздух и конденсат. В таких условиях тонкий слой гидрофобизатора должен быть устойчив к гидролизу гидрофобного агента, десорбции, вымыванию и переносу молекул в жидкую фазу. Если низкая поверхностная энергия обеспечивается не химически связанным слоем, а физически удерживаемым компонентом, то при длительном контакте с водой именно эта часть покрытия становится наиболее слабым звеном. Аналогичная проблема характерна и для скользких пористых поверхностей с жидкой пропиткой: изначально малая адгезия капель или льда может сохраняться лишь до тех пор, пока жидкая фаза удерживается в текстуре [10; 84; 93; 95; 96].

Другой класс нагрузок связан с действием газовой и радиационной среды. Ультрафиолетовое излучение, озон и другие окислительные компоненты атмосферы способны разрушать органические фрагменты поверхностного слоя даже тогда, когда сама неорганическая текстура сохраняется. В этом случае деградация развивается не как изменение топографии рельефа, а как химическое изменение наружного нанометрового слоя, непосредственно задающего поверхностную энергию.

Если покрытие эксплуатируется при ветровой, пылевой, песчаной или капельно-эрозионной нагрузке, часто ключевым становится механическое сохранение рельефа. Абразивное воздействие обычно в первую очередь разрушает выступающие элементы нано- и микротекстуры, то есть именно те элементы, которые отвечают за низкий гистерезис и слабое

закрепление линии контакта. Поэтому при механическом износе поверхность может еще некоторое время демонстрировать высокий угол смачивания, но уже утрачивать способность к самоочищению и свободному удалению воды.

Дополнительным фактором, особенно важным для металлов, является коррозионное разрушение основы или модифицированного приповерхностного слоя. В этом случае деградация покрытия может начинаться с локальных дефектов гидрофобного слоя, через которые электролит получает доступ к подложке. Далее коррозия уже сама изменяет морфологию, фазовый состав и химическую активность поверхности, создавая новые центры смачивания и ускоряя переход от гетерогенного режима к полностью смоченному состоянию. Поэтому устойчивость супергидрофобного покрытия на металле должна рассматриваться не только как сохранение рельефа и химического слоя, но и как устойчивость всей системы «текстура – гидрофобизатор – оксидный или модифицированный подслой – металлическая основа».

В низкотемпературных условиях к этим механизмам добавляются капиллярная конденсация воды в порах и циклическое замерзание-плавление. Даже если поверхность в исходном состоянии находится в режиме Касси–Бакстера, при понижении температуры режим смачивания может изменяться, кроме того, водяной пар при пересыщении может конденсироваться в отдельных элементах гидрофобной текстуры, особенно в дефектах и порах с подходящей кривизной. Последующая кристаллизация увеличивает объем воды в поре, что может приводить к резкому увеличению давления льда на стенки пор и их разрушению. Кроме того, высокая адгезия и механическое взаимозацепление льда и текстуры также создают риски повреждения при удалении льда: отдельные элементы текстуры могут “уноситься” вместе со льдом. Поэтому обеспечение противообледенительных свойств требует не столько высокого угла смачивания при комнатной температуре, сколько низкой адгезии льда, устойчивости к капиллярной конденсации, а также такой топологии текстуры, которая минимизирует вероятность повреждения при адгезионном разрушении.

Принципиально важно, что потеря устойчивости функциональных покрытий не всегда означает лишь постепенное уменьшение полезного эффекта. В ряде случаев деградация может иметь резкий характер и поврежденное покрытие может функционировать хуже исходного материала. Развитая шероховатость, утратившая гидрофобную химическую защиту, превращается в капиллярно активную гидрофильную структуру с увеличенной реальной площадью контакта с водой. Такая поверхность может удерживать электролит, ускорять локальную коррозию, способствовать накоплению загрязнений, облегчать зарождение льда и усиливать механическое закрепление замерзшей воды. Поэтому особенно опасны покрытия, которые в начальный момент

демонстрируют высокие углы смачивания, но быстро формируют дефекты и переходят в состояние, где сама текстура уже работает не как защитный барьер, а как фактор усиления деградации.

Отсюда следует, что эксплуатационная пригодность покрытий с экстремальным смачиванием должна оцениваться не по одному начальному измерению, а по эволюции свойств во времени. Для такого анализа необходимо одновременно отслеживать статический угол, угол скатывания, сохранение химического состава наружного слоя, механическую целостность текстуры, устойчивость к смачиванию пор и состояние подложки. Только в этом случае можно отличить действительно долговечную функциональную поверхность от метастабильной лабораторной демонстрации, которая сохраняет видимость супергидрофобности лишь до первого значимого эксплуатационного воздействия. Кратко резюмируя изложенное выше, отметим, что за последние годы в литературе, в том числе за счет работ, которым посвящена данная диссертация, сложился консенсус о типичных механизмах деградации и способах проверки устойчивости покрытий с управляемым смачиванием (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Основные механизмы деградации функциональных покрытий с управляемым смачиванием и методы оценки их устойчивости.

Функциональное свойство	Характер деградации	Способ оценки
Противокоррозионная защита	дефекты гидрофобного слоя, связность пор, оксидный подслой	ток коррозии, импедансная спектроскопия, потенциал коррозии, динамика смачивания при контакте с коррозионно-активной средой
Противообледенение	капиллярная конденсация, механическое взаимодействие льда и текстуры, повреждение текстуры	задержка кристаллизации, адгезия льда, эволюция смачивания при циклах кристаллизация/плавление и кристаллизация /отрыв
Противокоронная защита	локальные пятна закрепления воды, загрязнение, истощение смазки	удельные потери на корону, удельная плотность центров коронирования, эволюция смачивания при воздействии озона/УФ/короны

1.7 Особенности лазерно-химической модификации поверхности металлов и сплавов

Из рассмотрения методов формирования иерархических морфологий, химической функционализации и механизмов деградации следует, что получение долговечной поверхности с управляемым смачиванием требует не только создания многомодального рельефа. Необходимо

одновременно обеспечить механическую связность текстуры с подложкой и условия для закрепления поверхностного слоя модифицирующего агента, а также сохранить эти характеристики в условиях эксплуатации. Для металлических материалов эти требования усложняются тем, что сама подложка является химически и электрохимически активной, а состояние приповерхностного оксидного или смешанного слоя влияет как на смачивание, так и на долговечность покрытия.

Поэтому лазерная обработка, позволяющая одновременно структурировать поверхность и изменять физико-химическое состояние приповерхностной области, в том числе плотность и механическую прочность, в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных методов формирования иерархического рельефа на конструкционных материалах. При поглощении лазерного излучения поверхностным слоем могут последовательно или одновременно протекать нагрев, плавление, испарение и абляция материала, выброс расплава, конденсация и переосаждение вещества из факела, а при многократной обработке также перекристаллизация и самоорганизация рельефа. Для коротко- и ультракороткоимпульсного облучения дополнительное значение приобретают интерференционные механизмы, лежащие в основе образования LIPSS (лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур); их обычно связывают с интерференцией падающего излучения с поверхностными электромагнитными волнами [100; 101].

Непрерывное лазерное излучение чаще применяется тогда, когда основной целью является локальное термическое воздействие на материал без существенного изменения макрогеометрии детали [102; 103]. В задачах управления смачиванием и создания многоуровневой морфологии, напротив, наибольшее значение имеет импульсное излучение, поскольку оно позволяет в широких пределах управлять процессами, упоминаемыми выше: плавлением, абляцией, переосаждением и рекристаллизацией материала.

В литературе импульсную обработку обычно разделяют по длительности импульса на микросекундную, наносекундную, пикосекундную и фемтосекундную. Эти режимы различаются соотношением между длительностью импульса, характерным временем тепловой релаксации и степенью термического влияния на прилегающую область [104; 105]. Для микро- и наносекундных импульсов более характерны плавление, перераспределение расплава и формирование заметной зоны термического влияния; при переходе к пикосекундным и особенно фемтосекундным импульсам уменьшается роль плавления материала, но возрастает роль абляции и локальности модификации поверхности.

Особую роль в становлении этого направления сыграли ранние обзоры и работы, посвященные импульсной лазерной обработке. В обзоре Стратакиса [106] 2012 года были комплексно рассмотрены возможности ультрабыстрой лазерной обработки поверхностей для формирования наноматериалов и многоуровневых структур. В этой работе были выделены два принципиальных подхода: модификация поверхности в контролируемой газовой среде и лазерная абляция в жидкой среде. Для фемтосекундного текстурирования кремния в реакционной атмосфере было показано формирование микро- и наномасштабной шероховатости, имитирующей морфологию природных водоотталкивающих поверхностей. При этом последующая химическая функционализация лазерно-сформированных трехмерных структур позволяла получать поверхности с различными свойствами и продемонстрировала принципиальную полифункциональность лазерно-сформированных иерархических поверхностей.

Близкие по значению обзоры Воробьева и Гуо [107; 108] обобщили возможности прямого фемтосекундного микро- и наноструктурирования поверхностей и его применений. Позднее лазерная инженерия биомиметических поверхностей стала рассматриваться как самостоятельное направление, позволяющее получать структуры с заданными смачивающими, оптическими, механическими и биологическими свойствами [104; 109; 110]. Вместе с тем эти ранние работы в основном демонстрировали принципиальную возможность лазерного формирования сложной микро- и наноморфологии, в частности “аналогов” природных покрытий, и получения отдельных функциональных эффектов. Вопрос о том, какие элементы сформированной текстуры отвечают за долговечность и устойчивость смачивания при эксплуатации, оставался существенно менее разработанным.

Преимущества лазерной обработки в задачах формирования функциональных поверхностей состоят прежде всего в ее гибкости, совместимости с широким набором материалов и возможности формировать рельеф непосредственно в материале подложки без нанесения внешнего твердого слоя. В отличие от шаблонных и ростовых методов, лазер позволяет программно задавать траекторию обработки и, следовательно, переходить от регулярных гребней и сеток к анизотропным, стохастическим или пространственно неоднородным иерархическим рельефам в рамках одной стадии процесса. Кроме того, благодаря сочетанию абляции, плавления и переосаждения лазерная обработка естественным образом приводит к формированию структур нескольких масштабов одновременно.

Локальность обработки является одновременно преимуществом и ограничением. С одной стороны, она позволяет модифицировать отдельные участки поверхности. С другой стороны, при фиксированных параметрах обработки, например скорости сканирования и шаге между линиями,

время обработки возрастает пропорционально площади модифицируемой поверхности. Поэтому при переходе от лабораторных образцов к крупногабаритным изделиям производительность лазерной обработки становится самостоятельным технологическим параметром, который требует оптимизации наряду с морфологией, смачиванием и долговечностью покрытия.

Лазерная обработка может использоваться для изменения поверхностных свойств широкого круга материалов, включая полимеры, ткани, стекло, керамику и композиты. Однако наибольшее распространение в задачах функционализации поверхности она получила применительно к металлам и сплавам. Это связано с тем, что для таких материалов, как правило, менее критична опасность термического разрушения при обработке, а допустимый диапазон энергетических и временных режимов существенно шире. Соответственно, шире оказывается и спектр возможных физико-химических изменений: от формирования микро- и нанорельефа до локального плавления, окисления, переосаждения материала, изменения фазового состава и модификации оксидного слоя.

Большинство металлов и сплавов в атмосферных условиях покрыто оксидной, гидроксидной или смешанной пленкой. Ее толщина, пористость, плотность, фазовый состав и защитные свойства зависят от точного состава сплава (даже небольшие добавки легирующих элементов могут существенно изменить свойства), наличия интерметаллидных включений, термической и механической предыстории материала, способа получения заготовки. Поэтому образцы одного сплава могут иметь существенно различающиеся поверхностные состояния, если один из них был получен литьем, другой прокаткой, третий подвергнулся закалке, отжигу или пластической деформации. В результате структура и состав приповерхностного слоя становятся активными элементами формируемого на этой поверхности покрытия: они влияют на смачивание, адсорбцию молекул гидрофобизатора, электрохимическое поведение, в частности проницаемость для ионов электролитов, устойчивость к коррозии и долговечность последующей химической функционализации.

В этом отношении лазерная обработка занимает особое место среди методов инженерии поверхности. В отличие от многих подходов, где рельеф, химический состав и защитный подслои формируются разными технологическими стадиями, воздействие лазерного излучения позволяет одновременно управлять несколькими уровнями структуры. Помимо физико-химических процессов, происходящих при нагреве, важно и то, что после прекращения импульса расплавленная область быстро охлаждается, что может приводить к закалке, измельчению зерен, формированию остаточных напряжений и появлению фаз, отличных от равновесных, возникающих при медленном нагреве и охлаждении объемных образцов [104; 105; 111].

Не менее важна химическая сторона этого процесса. В зоне лазерного воздействия вещество поверхности и частицы в факеле абляции находятся при высоких температурах и контактируют с окружающей газовой или жидкой средой. Поэтому наряду с окислением могут протекать реакции взаимодействия как отдельных атомов, так и частиц или капель металла с азотом, кислородом, водяным паром, углекислым газом или другими компонентами окружающей атмосферы.

Как обсуждалось выше, лазерная обработка металлической поверхности может сопровождаться различными физико-химическими процессами, причем конкретный набор реализующихся процессов, их интенсивность и область материала, которую они затрагивают, определяются параметрами обработки, поэтому конечное состояние поверхности можно направленно регулировать выбором режима лазерного воздействия. Длительность импульса определяет соотношение между тепловым и абляционным механизмами; энергия отдельного импульса, а также суммарная плотность энергии задают глубину плавления, интенсивность испарения и количество переосажденного материала; частота повторения импульсов, скорость сканирования, диаметр пятна, шаг между проходами и число повторных проходов влияют на суммарную энергию, приходящуюся на единицу площади, степень перекрытия зон обработки и длительность пребывания поверхностного слоя в нагретом состоянии. При этом тепловая история модифицируемого слоя может контролироваться не только параметрами лазерного излучения, но и за счет предварительной модификации поверхности: нанесения дополнительных тонких слоев, изменяющих поглощение лазерного излучения [112], или управления геометрическими параметрами формируемого слоя, влияющими на условия охлаждения, закалки и химических превращений в модифицированной области [113]. Атмосфера обработки, в свою очередь, задает химическую среду, в которой формируются оксиды, нитриды и другие продукты реакций. Соответственно, лазерная обработка предоставляет редкую для материаловедения возможность одновременно изменять морфологию, химический состав, фазовое состояние и дефектность поверхности на микро-, субмикронном и наномасштабах.

Для создания покрытий с управляемым смачиванием это имеет несколько следствий. Во-первых, лазерная обработка может формировать многомасштабную шероховатость непосредственно из материала подложки, без нанесения дополнительного твердого структурообразующего слоя. Во-вторых, лазерное воздействие может сопровождаться образованием как плотных, так и пористых модифицированных слоев, влияющих на барьерные свойства и коррозионную активность поверхности [114; 115]. В-третьих, химическое состояние поверхности после обработки определяет количество и природу адсорбционно-активных центров, прежде всего гидроксильных групп на оксидных поверхностях, необходимых для последующей хемосорбции силанов,

фосфонатов, карбоновых кислот и других модификаторов [71; 75; 78; 116]. В-четвертых, высокие температуры факела лазерной абляции могут инициировать химические реакции с компонентами окружающей среды с образованием как отдельных фаз, так и микро-/нановключений, увеличивающих твердость и износостойкость поверхностного слоя, что непосредственно связано с сохранением рельефа и, следовательно, малых углов скатывания после механических воздействий [117–119].

С физической точки зрения локальность нагрева важна как для производительности, так и для сохранения объемных свойств материала. В отличие от объемной термической обработки, лазерное воздействие может быть сосредоточено в тонком поверхностном слое и в зоне, задаваемой траекторией сканирования. Это позволяет модифицировать поверхность, не подвергая весь материал длительному нагреву. Такая возможность особенно важна для сплавов, свойства которых чувствительны к отпуску, рекристаллизации или изменению состояния упрочняющих фаз. Она также существенна для систем, где металлический элемент сочетается с полимерным, лакокрасочным, эпоксидным или иным термочувствительным слоем: при правильно выбранных параметрах можно изменить только поверхностную область, сохранив объемные свойства материала и геометрию изделия.

Следовательно, применительно к металлам лазерная обработка представляет собой не только способ сформировать рельеф. Она позволяет изменять толщину и плотность оксидного слоя, фазовый состав приповерхностной области, количество дефектов и адсорбционно-активных центров, барьерные свойства, механическую прочность текстуры и условия последующей химической модификации [120]. Именно поэтому в настоящей работе используется более широкое понятие лазерно-химической модификации, подчеркивающее связь между морфологией, химией, фазовым составом и функциональной стойкостью покрытия.

1.8 Выводы

Проведенный анализ показывает, что развитие представлений о поверхностях с управляемым смачиванием прошло несколько взаимосвязанных этапов. На первом этапе основное внимание уделялось равновесным характеристикам смачивания и достижению больших кажущихся контактных углов. Однако дальнейшее развитие области показало, что статический угол смачивания не является достаточным критерием функциональности поверхности. Для практического применения не менее важны гистерезис смачивания, угол скатывания, устойчивость гетерогенного режима Касси–Бакстера, чувствительность к дефектам, а также

способность поверхности сохранять требуемое состояние поверхности при длительном контакте с водой, электролитами, конденсатом, льдом и загрязнениями.

Биомиметические подходы сыграли важную роль в этом переходе. Лист лотоса, лепесток розы, ноги водомерок и перистом кувшиночника демонстрируют, что природные поверхности реализуют не один универсальный механизм экстремального смачивания, а разные способы организации межфазного контакта: удержание воздуха в иерархической шероховатости, закрепление линии трехфазного контакта, анизотропное движение по ориентированному рельефу и стабилизацию промежуточной жидкой фазы.

Анализ методов формирования искусственных иерархических морфологий показывает, что развитая шероховатость является необходимым, но недостаточным условием получения функциональной поверхности. Литографические, шаблонные, химические, электрохимические, ростовые и лазерные методы позволяют формировать микро- и нанорельеф различной сложности, однако сам по себе рельеф не гарантирует ни супергидрофобности, ни низкой адгезии воды, ни устойчивости к эксплуатационным воздействиям. Для большинства конструкционных материалов, особенно металлов и их оксидов, сформированная текстура должна быть согласована с химическим состоянием наружного слоя.

Химическая функционализация, в свою очередь, не сводится только к снижению поверхностной энергии. Наружный молекулярный слой определяет работу адгезии воды, состояние линии трехфазного контакта, устойчивость к гидролизу и десорбции, а также распределение и концентрацию ионов вблизи границы раздела с водной фазой. Плотность упаковки молекул, степень их латеральной сшивки, прочность связи с подложкой и наличие локальных дефектов влияют и на начальные углы смачивания, и на долговечность покрытия. Если химический слой неоднороден или легко разрушается, развитая шероховатость может быстро перейти из защитного фактора в фактор деградации: удерживать воду, электролит, загрязнения или лед в порах и тем самым ухудшать свойства исходного материала.

Особенно существенным этот вывод становится для металлических подложек. Металлическая поверхность не является инертной основой для нанесения рельефа и гидрофобизатора. В водных и атмосферных средах она участвует в окислении, растворении, образовании и перестройке оксидных слоев, адсорбции компонентов среды и электрохимических процессах. Эти особенности требуют, чтобы функциональное покрытие на металле рассматривалось как многослойная и многобарьерная система, в которой совместно действуют морфология рельефа,

химически закрепленный поверхностный слой, плотные и пористые слои, образовавшиеся в процессе обработки, и сама металлическая основа.

С этой точки зрения лазерная физико-химическая модификация занимает особое место среди методов инженерии поверхности. В отличие от подходов, где рельеф, химический состав и барьерный слой формируются независимыми стадиями, лазерная обработка металлов может одновременно изменять морфологию, фазовый состав, дефектность, плотность оксидного слоя, количество адсорбционно-активных центров и механическую прочность поверхностной текстуры. Поэтому термин “лазерное текстурирование” для таких систем является неполным: в случае металлов речь идет о формировании целостной поверхностной архитектуры, а не только о создании шероховатости.

При этом анализ литературы выявляет принципиальный разрыв между лабораторной демонстрацией экстремального смачивания и созданием долговечных полифункциональных покрытий для реальных условий эксплуатации. Во многих работах высокие значения контактного угла рассматриваются как главный показатель успешности получения супергидрофобного покрытия, тогда как деградация химического слоя, разрушение наноэлементов рельефа, смачивание пор, коррозионная активность подложки, капиллярная конденсация, замерзание воды в текстуре или действие озона и электрического поля анализируются отдельно. В результате оставалась недостаточно разработанной единая физико-химическая картина, связывающая структуру и свойства покрытия с его поведением в разных эксплуатационных средах.

К моменту начала настоящих исследований в литературе уже существовали отдельные работы, демонстрирующие возможность получения супергидрофобных поверхностей лазерной обработкой. Эти исследования показали, что лазерное структурирование способно формировать иерархические микро- и нанорельефы, а полученные поверхности могут проявлять сразу несколько функциональных свойств, включая водоотталкивание, самоочищение, изменение оптических свойств и, в отдельных случаях, биологические, электрические или защитные эффекты. Однако в большинстве таких работ основное внимание уделялось факту достижения супергидрофобности или демонстрации отдельного прикладного свойства. Системный анализ того, какие элементы поверхностной архитектуры отвечают за разные функциональные проявления и почему одно покрытие может одновременно обеспечивать коррозионную стойкость, противообледенительное действие, механическую стойкость и устойчивость к электрическим воздействиям, оставался недостаточно разработанным.

До начала исследований, отраженных в данной диссертации, неизученными оставались три группы вопросов. Первая связана с противокоррозионной защитой: необходимо было установить, как соотносятся вклады водоотталкивания, уменьшения истинной площади контакта с электролитом, химического блокирования активных центров, заряжения межфазных границ и барьерных свойств модифицированного подслоя в противокоррозионные свойства покрытия. Вторая группа вопросов относилась к разработке противообледенительных водоотталкивающих покрытий: требовалось понять, какие элементы покрытия обеспечивают не только высокий угол смачивания при комнатной температуре, но и устойчивость к капиллярной конденсации, кристаллизации воды, адгезии льда, циклам замерзания и механическому удалению ледяной фазы. Третья группа вопросов, требующих решения, была связана с поведением воды на проводящих поверхностях в электрическом поле, где влияние водоотталкивания проявляется опосредованно, через форму существования воды на поверхности, поскольку отдельные капли, пленки и дефектные участки по-разному влияют на локальную напряженность поля и развитие коронного разряда.

Таким образом, центральная научная проблема состояла в установлении закономерностей, связывающих способ формирования поверхностной архитектуры металла со стойкостью ее функциональных свойств в различных водосодержащих средах. Ключевым становится переход от вопроса “как получить поверхность с большим углом смачивания” к вопросу “как создать покрытие, сохраняющее заданное состояние *поверхности* и связанные с ним защитные функции при длительной эксплуатации”. Такой подход требует рассматривать смачивание, коррозионную стойкость, льдофобность, механическую устойчивость и поведение воды в электрическом поле не как независимые эффекты, а как взаимосвязанные проявления сложноустроенной границы раздела.

В последующих главах эта общая логика рассматривается применительно к трем эксплуатационным сценариям. Сначала анализируются противокоррозионные свойства, где водная фаза выступает как электролит и среда электрохимического переноса. Затем рассматриваются покрытия, работающие в низкотемпературных атмосферных условиях, где определяющими становятся конденсация, кристаллизация воды, адгезия льда и механическая устойчивость текстуры. Наконец, исследуется управление состоянием воды на проводящих поверхностях в электрическом поле, где смачивание влияет не только на контакт жидкости с твердым телом, но и на условия возникновения и развития коронного разряда.

Глава 2. Противокоррозионные покрытия

2.1 Введение

Коррозия материалов – это разрушительный процесс, который оказывает огромное влияние на экономику, безопасность и окружающую среду. По оценкам Национальной ассоциации инженеров-коррозионистов США (NACE International) [121], глобальные потери из-за коррозионных процессов превышают 3% мирового валового внутреннего продукта (ВВП). Помимо прямых экономических потерь, вызванных необходимостью ремонта или замены поврежденных деталей и элементов конструкций, продукты коррозии часто оказывают негативное воздействие на окружающую среду сами по себе. Загрязнение продуктами коррозии особенно опасно в случае водопроводных систем, где это угрожает качеству питьевой воды и несет прямую угрозу здоровью человека [122]. Наконец, нельзя забывать и о косвенных последствиях коррозии, в частности, о технологических катастрофах, разрушении сооружений и гибели людей [123].

Поэтому задача эффективной защиты материалов и оборудования без ущерба для их функциональных свойств вызывает огромный интерес у научного сообщества. В последние десятилетия были разработаны и активно изучаются различные меры защиты от коррозии, среди которых можно выделить модификацию химического состава самого материала с помощью добавок, которые значительно снижают скорость коррозии [124], покрытие поверхности защитным слоем с более высокой химической стойкостью, применение ингибиторов коррозии [125].

Однако основным препятствием для применения методов защиты от коррозии является необходимость сохранения структурных, функциональных и эстетических свойств материала. Так, легирующие добавки, повышающие химическую стойкость, нередко вызывают заметное снижение прочностных характеристик материала. В качестве примера можно привести медь, широко применяемую как в аустенитных нержавеющей сталях, так и в алюминиевых сплавах [126; 127]. Толстые защитные покрытия изменяют характеристики поверхности, такие как поверхностная проводимость, теплопроводность и трибологические свойства. Кроме того, такие покрытия требуют специальной предварительной обработки поверхности для обеспечения достаточной адгезии к материалу.

С учетом этого на первый план выходят подходы для повышения коррозионной стойкости, основанные на модификации тонкого поверхностного слоя. Улучшение защитных свойств может достигаться путем изменения зеренной структуры приповерхностного слоя, его дефектности и

сплошности с помощью, например, электролитической полировки, фрикционной обработки и других [128]. Вместе с тем, одним из наиболее перспективных подходов для повышения коррозионной стойкости материала с учетом условия сохранения объемных и конструкционных свойств является придание поверхности супергидрофобных свойств.

Лабораторные и промышленные испытания показали, что специально оптимизированные супергидрофобные покрытия могут снижать скорость коррозии на несколько порядков за счет модификации тонкого поверхностного слоя толщиной в несколько десятков микрон [129].

Поскольку в данной работе мы опираемся в основном на лазерные методы создания иерархической текстуры на металле, и эти методы многократно и наиболее активно применялись для создания супергидрофобных покрытий с противокоррозионными свойствами на нержавеющей стали, вначале мы кратко подытожим результаты литературных исследований по противокоррозионным свойствам покрытий, получаемых лазерной обработкой нержавеющей стали.

2.2 Применение супергидрофобных покрытий на основе лазерной обработки для защиты нержавеющей стали от коррозии

Нержавеющие стали – это семейство сплавов на основе железа, которые используются во многих отраслях промышленности благодаря своим высоким механическим характеристикам и хорошей химической стойкости по сравнению с углеродистой сталью. Наиболее распространенный сплав нержавеющей стали – AISI 304. Присутствие в составе хрома (18–20%) и никеля (8–10%) препятствует коррозии, однако в растворах хлоридов, таких как морская вода или биологические жидкости, он по-прежнему подвержен точечной (питтинговой) коррозии. Для более суровых условий используется сплав AISI 316, который отличается от AISI 304 наличием 2–3% молибдена. Хотя добавки хрома, никеля и других соединений значительно повышают химическую стойкость сплава при контакте с атмосферными осадками или морской водой, защита поверхности нержавеющей стали от коррозии по-прежнему представляет большой интерес. Большинство научных работ в этой области посвящено получению супергидрофобных покрытий на наиболее популярных сплавах, таких как AISI 316 и AISI 304. В литературе легко найти целый ряд исследований, в которых были получены супергидрофобные покрытия с чрезвычайно высокими водоотталкивающими свойствами [130]. Развитая многомасштабная шероховатость с элементами текстуры, имеющими выпуклую кривизну и низкую поверхностную энергию, позволяет получать углы смачивания более 168° и углы скатывания менее 5° – 7° [131–133].

Наиболее информативным способом определения коррозионной стойкости покрытия является изучение эволюции во времени потенциодинамических поляризационных кривых, т.е. зависимости тока коррозии при контакте покрытия с коррозионной средой, как правило, 0.5M раствором NaCl, от потенциала электрода. Такой подход позволяет получить такие характеристики, как ток и, следовательно, скорость коррозии, а также потенциал коррозии и изучить влияние продолжительного контакта с агрессивной средой на защитные свойства покрытия. Кроме того, обработка данных спектроскопии электрохимического импеданса путем подбора эквивалентной схемы в ряде случаев позволяет понять процессы, происходящие при контакте с агрессивными средами, и оценить электрохимические параметры этих процессов, такие как перенос заряда, характеристики двойного электрического слоя и т.д. Однако часто, особенно в сложных гетерогенных системах, которыми являются супергидрофобные покрытия, подбор эквивалентной схемы неоднозначен и не позволяет сделать достоверные выводы о защитных механизмах покрытия.

Следует отметить, что, как будет показано далее, различия в деталях испытания, таких как точный состав коррозионно-активных сред, температура, время релаксации в растворе перед измерением, скорость поляризации образца, используемые электроды и оборудование, затрудняют сравнение характеристик, полученных в литературе. Поэтому для оценки эффективности того или иного покрытия, как правило, используются сравнительные электрохимические данные по образцам с покрытием и без покрытия, если таковые имеются. Наконец, некоторые исследования опираются на простейший подход по оценке изменения внешнего вида образца и определению времени появления видимых следов коррозии. Такие качественные данные могут быть использованы для первичной оценки того, может ли покрытие проявлять коррозионную стойкость или нет.

2.2.1 Нержавеющая сталь AISI 316

Анализ литературных данных, посвященных исследованию противокоррозионных свойств супергидрофобных покрытий, полученных методом лазерного текстурирования, свидетельствует о том, что задача носит многофакторный характер вследствие значительного количества варьируемых параметров обработки.

Трдан и соавт. [134] изучали влияние спонтанной гидрофобизации обработанных лазером образцов нержавеющей стали AISI 316 на ее коррозионные свойства. В этой работе использовался лазер с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса 40 наносекунд для создания квадратной сетчатой микротекстуры на поверхности, покрытой наночастицами, образовавшимися в результате абляции. В соответствии с литературными данными было установлено, что только что обработанная поверхность является супергидрофильной и имеет ток коррозии на

порядки выше, чем у необработанных образцов. Однако после месяца хранения образцы приобретали супергидрофобные свойства: угол смачивания $\sim 168^\circ$, а ток коррозии снижался примерно в два раза: 2.9×10^{-7} А/см² против 7.2×10^{-7} А/см² для необработанного образца. Было обнаружено, что коррозионные повреждения распространяются вдоль оси, соответствующей последнему направлению лазерного текстурирования. Кроме того, авторы отметили, что использованный режим лазерной обработки приводил к ингибированию межкристаллитной коррозии за счет более однородной микроструктуры. Это согласуется с широко известными в литературе данными [135] о том, что гомогенизация поверхности, контактирующей с агрессивной жидкостью, препятствует образованию коррозионных пар (т.е. катодных и анодных участков).

Чен и соавт. [136] использовали импульсный лазер с длиной волны 355 нм и длительностью импульса 20 нс. Было обнаружено, что при частоте импульсов 6.8 кГц и скорости пучка около 5 мм/с существует два порога, связанных с мощностью лазера: при 220 мВт начинается процесс абляции, при этом основные характеристики текстуры определяются испарением материала, в то время как при 570 мВт – основной процесс, определяющий морфологию – осаждение и агрегация наночастиц, образующихся в процессе взрывной абляции. Это осаждение приводит к образованию высокоразвитой “фрактальной” структуры. Последующая гидрофобизация фтороксисиланом FAS-17 позволила получить супергидрофобное состояние с углом смачивания 157° и углом скатывания 1° . Химическая адсорбция гидрофобного агента, способного образовывать сшитые полимерные слои, приводила к существенному снижению токов коррозии: 3.2×10^{-9} против 5.0×10^{-7} А/см² для исходной нержавеющей стали. Стоит отметить, что как потенциал, так и ток коррозии показали высокую стабильность в течение 168 часов непрерывного контакта с 3.5 мас.% раствором NaCl, что свидетельствует о высоких защитных свойствах полученного покрытия. Это покрытие также продемонстрировало некоторую механическую стойкость при испытании на истирание наждачной бумагой, сохранив супергидрофобность после теста с длиной истирания 2.5 м при приложенном давлении 12.5 кПа. Используя тот же тип лазера и гидрофобный агент, но более короткие лазерные импульсы продолжительностью 15 нс, Лу и соавт. [137] также получили супергидрофобное покрытие (угол контакта $\sim 160^\circ$) с улучшенной защитой от коррозии: коррозионный ток на лучшем образце составил 2.8×10^{-8} против 2.0×10^{-6} А/см² для необработанной нержавеющей стали. Было обнаружено, что зависимость эффективности подавления тока коррозии была немонотонной и достигала максимума при плотности энергии лазерного излучения около 8 Дж/см², что хорошо коррелировало с немонотонной зависимостью смачивающих свойств от интенсивности лазерной обработки.

Сан и соавторы [138] применили другой метод лазерной обработки для получения коррозионностойкого супергидрофобного покрытия на нержавеющей стали марки AISI 316. В частности, они использовали селективное лазерное плавление для приваривания порошка нержавеющей стали к подложке также из нержавеющей стали таким образом, чтобы он образовывал микротекстуру из трапеций, нависающих над поверхностью (в виде “грибов”) и декорированных сферическими частицами. Будучи гидрофобизированным FAS, такое покрытие демонстрирует супергидрофобные свойства с углом смачивания около 160° и снижение токов коррозии в ≈ 30 раз: от значения 1.4×10^{-6} А/см², полученного в этой работе для исходной стали AISI 316, до 4.2×10^{-8} А/см² для нержавеющей стали с супергидрофобным покрытием.

Лазерная обработка с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса 50 нс была применена в исследовании Янга и соавторов [139] для получения коррозионностойкого покрытия на стали марки 316 L. После гидрофобизации с помощью FAS супергидрофобный образец продемонстрировал коррозионный ток на порядок ниже, чем необработанный образец: 4.7×10^{-7} против 4.6×10^{-6} А/см². Однако 12-часовой контакт с 3.5 мас.% раствором NaCl привел к значительной деградации противокоррозионных свойств. В то же время пропитка супергидрофобной поверхности силиконовым маслом с образованием SLIPS-покрытия (пористой поверхности, пропитанной скользкой жидкостью) привела к повышению коррозионной стойкости. Было обнаружено, что токи коррозии как в исходном состоянии, так и при многочасовом контакте с агрессивными средами значительно меньше и составляют 1.6×10^{-8} , 4.4×10^{-8} , 5.1×10^{-8} и 1.4×10^{-7} А/см² за 0, 12, 24 и 72 часа контакта соответственно. Такое поведение, по-видимому, указывает на то, что в процессе гидрофобизации в данном случае на супергидрофобных образцах не удалось сформировать однородный слой гидрофобного агента. Дефекты смачивания, связанные с несплошным покрытием гидрофобным агентом, увеличивали площадь контакта поверхности с агрессивной водной средой, что приводило к довольно высокому первоначальному току коррозии, и служили очагами последующего быстрого разрушения всего покрытия. Одной из возможных причин такого поведения может быть дефицит химически активных центров для адсорбции FAS. При отсутствии центров гидрофобный агент адсорбируется на поверхность текстуры физически, что приводит к слабому связыванию с поверхностью и последующей десорбции при контакте с водной средой. Как правило, с этим борются путем дополнительной обработки поверхности O₃/UV после лазерного текстурирования непосредственно перед гидрофобизацией, что может увеличивать количество хемосорбционных мест и способствовать образованию плотного и однородного гидрофобного слоя с более длительной коррозионной стойкостью.

Кедия и соавторы [140] обрабатывали нержавеющей сталь 316 L лазером с длиной волны 532 нм и длительностью импульса 6 нс с последующим хранением в открытой атмосфере для дальнейшего использования при протезировании. Они обнаружили, что, хотя наилучший с точки зрения биосовместимости режим обработки, соответствующий максимальной мощности воздействия, привел к несколько большему току коррозии, чем у контрольного образца, 4.2×10^{-7} А/см² против 3.2×10^{-7} А/см² для нержавеющей стали без покрытия, этот режим соответствовал лучшей защите от питтинговой коррозии. По-видимому, образовавшийся толстый слой оксидов привел к смещению потенциала питтингообразования в сторону более положительных значений. Кроме того, микроканавки с наноструктурами способствовали адгезии костных клеток и лучшему растеканию, и, в результате, лучшей биосовместимости. Предположительно, отсутствие уменьшения токов коррозии на обработанных образцах было связано с неравномерностью гидрофобного слоя поверх текстуры, поскольку этот слой образовался в результате самопроизвольного осаждения органики из воздуха. Можно ожидать, что замена метода спонтанной гидрофобизации атмосферной органикой на адсорбцию стеариновой кислоты, вероятно, еще больше повысила бы коррозионную стойкость без ущерба для биосовместимости.

Танг и коллеги [141] исследовали влияние лазерной постобработки супергидрофобного покрытия на нержавеющей стали 316L. Сначала поверхность текстурировали лазером с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса 100 нс для получения развитой микро- и наношероховатости. Затем покрытие было гидрофобизировано путем нанесения микрокапель раствора стеариновой кислоты в этаноле. После испарения этанола поверхность приобретала супергидрофобные свойства. Наконец, супергидрофобное покрытие было дополнительно обработано лазером низкой интенсивности для частичного разложения стеариновой кислоты.

Было обнаружено, что дополнительная обработка существенно повышает барьерные свойства: 2.2×10^{-8} против 3.3×10^{-7} и 1.6×10^{-6} А/см² для покрытия с постобработкой, без постобработки и для нержавеющей стали без покрытия, соответственно. Авторы предположили, что при разложении стеариновой кислоты образуются длинноцепочечные алканы, которые обладают более сильной поверхностной адсорбцией и стойкостью. Однако более правдоподобной представляется гипотеза о том, что дообработка улучшала однородность слоя гидрофобных молекул. Так, во время гидрофобизации из раствора этанола некоторые пятна на поверхности, особенно внутри глубоких пор, могли оставаться незакрытыми стеариновой кислотой и, таким образом, служили очагами развития коррозии. При повторной обработке лазером такие пятна, за счет осаждения из паров, покрывались продуктами термического разложения стеариновой кислоты.

Конради и соавт. исследовали краткосрочную и долгосрочную коррозионную стойкость обработанных лазером различных образцов нержавеющей стали, а именно гидрофобизированных самопроизвольно адсорбированными органическими загрязнениями из атмосферы, с нанесенными эпоксидными слоями с FAS-TiO₂ наполнителем или без него [142]. Хотя общая тенденция указывает на улучшение противокоррозионных свойств при наличии гидрофобизированного частицами эпоксидного слоя, преимущества эпоксидного покрытия с FAS-TiO₂ проявлялись только в течение 3 месяцев после нанесения. После года хранения, за счет самопроизвольной гидрофобизации, токи коррозии, измеренные после 1 часа релаксации потенциала свободной коррозии образца в растворе электролита, не позволили провести однозначное различие между спонтанно и намеренно гидрофобизированными структурами. Впрочем, как было показано в литературе ранее [143–145], более длительный контакт покрытий с электролитами мог бы лучше выявить возможные различия в стабильности и защитной эффективности двух подходов.

2.2.2 Нержавеющая сталь AISI 304

Сан и соавторы [146] исследовали долговечность супергидрофобного покрытия на нержавеющей стали AISI 304, полученного с помощью двухэтапной пикосекундной лазерной обработки с последующим нанесением наночастиц диоксида кремния, функционализированных оксисиланом. Было обнаружено, что ни поверхности с микро-канавками и LIPSS (периодическими поверхностными структурами, создаваемыми взаимодействием поверхностных плазмонов и лазерного излучения), ни с микро-ямками + LIPSS не сохраняют супергидрофобных свойств после пяти недель контакта с морской водой. Представленные в [146] микрофотографии указывают на частичное разрушение текстуры из-за коррозии. В то же время поверхности оставались гидрофобными, а конструкция с микроканавками была немного лучше, чем с микроямками, как по смачиванию, так и по предотвращению биообрастания.

Жанг и соавторы с помощью импульсного лазера с длиной волны 1064 нм и гексадецилтриметоксисилана в качестве гидрофобного агента получили на нержавеющей стали супергидрофобное покрытие на основе микротрещинок [147]. Было показано, что такое супергидрофобное покрытие обладает лучшей коррозионной стойкостью, чем гидрофобизированная, но не текстурированная нержавеющая сталь, и оба варианта были лучше, чем необработанная поверхность. Это также косвенно объясняет, почему ток коррозии на супергидрофобном покрытии был всего в 20 раз ниже, чем на необработанном образце (что является довольно слабым результатом), и составил 1.0×10^{-7} по сравнению с 2.1×10^{-6} А/см² для исходной стали. Во время изготовления текстурированного покрытия не применялась

специальная обработка для очистки поверхности от адсорбированных загрязнений, и поэтому весьма вероятно, что большинство мест адсорбции, которые могли бы адсорбировать молекулы гексадецилтриметоксисилана, были заняты углеводородами, более склонными к десорбции.

Сингх и др. исследовали эффект микроструктурирования поверхности AISI 304 с помощью фемтосекундного титан-сапфирового лазера с длиной волны 800 нм [148]. Используемая установка довольно необычна для обработки поверхности из-за низкой мощности и широкого пятна фокусировки – 250 мкм. Таким образом, чтобы получить текстурированную поверхность, авторам пришлось использовать низкую скорость перемещения луча – порядка ста микрометров в секунду, что соответствует 750-30 000 импульсов на точку. Режим лазерной обработки, использованный в данном исследовании, приводит к тому, что поглощаемая энергия значительно превышает порог абляции для нержавеющей стали. Сразу после такой обработки полученное супергидрофильное покрытие демонстрировало значительно более низкую коррозионную стойкость, чем необработанная поверхность, в то время как гидрофобизация атмосферными загрязнениями усиливала защиту от коррозии и позволяла ей почти достичь тока коррозии, соответствующего необработанному образцу. Такой результат хорошо согласуется с анализом, рассмотренным выше. Действительно, супергидрофильные покрытия имеют гораздо большую площадь контакта с коррозионными средами; кроме того, было показано, что обработанная лазером поверхность нержавеющей стали марки 304 обеднена хромом [149], который ингибирует процесс коррозии. Ток коррозии для гидрофобизированных покрытий, составляющий около 12.7×10^{-6} А/см² против 7.6×10^{-6} А/см² для необработанной поверхности, указывает на то, что неоднородный и слабо связанный слой с низкой поверхностной энергией не может эффективно защитить поверхность. Этот вывод дополнительно подтверждается тем, что угол смачивания обработанного образца составляет всего 144°. В связи с этим совершенно неожиданным является тот факт, что наносекундная лазерная обработка такой же нержавеющей стали, выполненная Гуптой и соавторами [150], продемонстрировала лучшие показатели коррозионной стойкости: 1.2×10^{-8} против 1.5×10^{-7} А/см² для необработанной поверхности, а также значительно меньшую гидрофобность при угле смачивания около 110°, соответствующем режиму гомогенного смачивания текстурированной поверхности водой. Отличительной особенностью данного исследования является неестественно низкое значение тока коррозии для необработанного образца, что может быть объяснено самопроизвольным отложением органических загрязнений на необработанном образце во время его хранения. В этом случае низкий ток коррозии образца, обработанного лазером, по-видимому, связан с толстым слоем оксидов, который может играть роль кратковременного барьера от коррозии, а также с несплошным слоем органики, нанесенным

на поверхность после лазерной обработки, о чем свидетельствует умеренный угол смачивания, равный 110° .

Удивительно хорошая коррозионная стойкость была продемонстрирована в работе Чжу и Ву [151]. Лазерная обработка с длительностью 120 нс с последующей гидрофобизацией при хранении в полимерных пакетах для герметичного хранения привела к значительному снижению тока коррозии: 7.2×10^{-10} против 1.3×10^{-6} А/см² для необработанной поверхности. Этот результат несколько сложно оценить из-за отсутствия данных как об используемом режиме лазерной обработки (нет данных о длине волны и неоднозначном обозначении скорости луча), так и о процессе гидрофобизации.

Напротив, абляционная морфология, похожая на цветную капусту, полученная с помощью лазера с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 120 фс, гидрофобизированная перфтороктилсиланом (FOTS), продемонстрировала необъяснимо высокие значения тока коррозии [152]. Несмотря на сильно развитую морфологию, дополнительную предварительную обработку пираньевым раствором для удаления загрязнений и “открытия” гидроксильных групп на поверхности, а также надлежащую процедуру гидрофобизации и последующей сшивки, покрытие продемонстрировало высокий ток коррозии 5.9×10^{-5} против 5.8×10^{-6} А/см² для необработанной поверхности. Авторы статьи заявляют, что покрытие демонстрирует высокую коррозионную стойкость, поскольку потенциал разомкнутой цепи остается постоянным при длительном контакте с раствором NaCl; однако, учитывая высокий ток коррозии, постоянство потенциала указывает на достижение стационарной интенсивной коррозионной реакции. Скорее всего, такая высокая скорость коррозии является результатом неполной сушки образцов в потоке азота после промывки. В соответствии с уравнением Кельвина, равновесное давление пара над вогнутой поверхностью раздела, в частности, над менисками в нанопорах сильно развитой поверхности, значительно ниже, чем над плоской поверхностью. Таким образом, без дополнительного нагрева для полного высыхания капиллярной конденсированной воды требуется очень много времени. Соответственно, если поверхность не была полностью высушена до этапа гидрофобизации, то во время гидрофобизации часть пор могла остаться гидрофильной, создавая супергидрофильные места.

2.2.3 Менее распространенные марки стали

Для нержавеющей стали AISI 420, которая в основном состоит из железа и содержит 12–14% хрома, Пан и др. [153] показали, что обработка лазером с длиной волны 515 нм и импульсами длительностью 10 пс с последующей гидрофобизацией стеариновой кислотой позволяет получить супергидрофобное покрытие с углом смачивания до 163° . Однако оценка коррозионной

прочности покрытия проводилась путем наблюдения изменений во внешнем виде образца при погружении в 0.5М раствор NaCl в течение 30 дней. Несмотря на отсутствие видимых следов коррозии после длительного контакта с солевым раствором, эти данные не позволяют сделать однозначный вывод о хороших противокоррозионных свойствах.

Ванг и соавторы [154] обработали поверхность углеродистой стали марки AISI 1095 лазером с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса 20 нс. В своей работе, чтобы добиться более высокой скорости обработки, авторы использовали нетипично большое расстояние в 600 мкм между проходами лазера при размере лазерного пятна около 50 мкм. После такой обработки поверхность выглядит в виде плоских участков, рассеченных канавками с высокими краями. Авторы использовали три различных типа текстуры, которые после гидрофобизации перфтороктилсиланом демонстрировали супергидрофобность. Было обнаружено, что покрытие, которое имело наибольший угол смачивания $\sim 160^\circ$, демонстрировало наименьший ток коррозии -2.9×10^{-8} А/см² против 5.4×10^{-7} А/см² для необработанного образца.

Описанные выше примеры покрытий с улучшенной коррозионной стойкостью являются результатом тщательного подбора режима обработки, однако, как правило, сам процесс подбора в литературе не освещается. Отрицательные результаты, т.е. режимы, приводящие к недостаточному улучшению барьерных свойств, обычно вообще не публикуются или приводятся только для сравнения с успешными. Подобный подход не позволяет делать выводы из неудачных попыток других исследователей, что при разработке новых покрытий вызывает необходимость пробовать различные обработки и получать собственные данные о том, какие подходы работают, а какие нет. Тем не менее, иногда в литературе встречаются и отрицательные результаты. В частности, Рафиазад и др. [155] попытались получить коррозионностойкие супергидрофобные покрытия на поверхности нержавеющей стали 17-4 PH (аналог сплава по российской номенклатуре - 07X16H4Б) путем обработки лазером с длиной волны 1060 нм и длительностью импульса 60 нс с последующей гидрофобизацией смесью фторорганических соединений. Несмотря на достижение порога абляции и образование текстуры с глубокими бороздками, декорированными наночастицами, покрытие не было достаточно водоотталкивающим, чтобы считаться супергидрофобным (был достигнут угол смачивания всего около 145°), и не продемонстрировало ингибирования коррозии: ток коррозии составил 3.8×10^{-6} против 1.0×10^{-6} А/см² для необработанной поверхности стали 17-4 PH. Поскольку морфология полученной поверхности была достаточно развитой, не очень высокий угол смачивания и высокий ток коррозии, скорее всего, были результатом проблем во время гидрофобизации: низкой адсорбции гидрофобного агента на поверхности из-за несоответствующей скорости процесса нанесения

покрытия методом погружения или наличия остаточного количества спиртов на стадии гидрофобизации во время последующих испытаний.

2.2.4 Обобщение литературных данных по лазерной обработке нержавеющей стали

Литература по теме лазерной обработки нержавеющей стали с целью придания ей противокоррозионных свойств достаточно ограничена и часто противоречива. В ней содержатся лишь отдельные сообщения об успешных подходах. Кроме того, данные, представленные в обзоре выше, относятся к периоду времени до 2026 года, и многие из публикаций были недоступны на момент выполнения работ, представленных в диссертации.

Имеющиеся данные обобщены в таблице 2.1, где эффективность подавления коррозии определяется как относительное снижение тока коррозии для наилучшего защитного покрытия в соответствующей статье по сравнению с необработанной сталью (значению, полученному в той же статье). Также приведены основные параметры применяемой лазерной обработки, используемый гидрофобизатор и достигнутый угол смачивания водой, чтобы кратко охарактеризовать покрытие.

Степень подавления коррозии рассчитывалась как $\eta = 100 \% \times (I_0 - I_c)/I_0$.

Учитывая неполноту и противоречивость имеющихся данных, из их анализа можно с некоторой осторожностью сделать следующие выводы:

Лазерная химическая модификация является эффективным методом создания защитных покрытий на различных типах нержавеющей стали со значительно сниженными токами коррозии.

Супергидрофобные покрытия на нержавеющей стали, обладающие коррозионной стойкостью, обычно получают с помощью наносекундной лазерной обработки. В тех случаях, когда используются лазеры с более короткими импульсами, режим облучения оптимизирован таким образом, чтобы вызвать абляцию и массоперенос, а не создавать LIPSS текстуру на поверхности. Это говорит о том, что для создания лучшего защитного барьерного слоя относительно толстый слой нержавеющей стали должен быть подвергнут лазерной химической модификации.

Физическая адсорбция загрязняющих веществ, находящихся в воздухе, для гидрофобизации является ненадежной и, как правило, не обеспечивает долговременной коррозионной стойкости поверхностей из нержавеющей стали с высокой степенью обработки при воздействии агрессивных сред.

Таблица 2.1. Противокоррозионные характеристики описанных в литературе (супер)гидрофобных покрытий, полученных лазером на нержавеющей стали.

Сплав	Ссылка	Параметры лазера	Гидрофобизатор	Угол смачивания, °	Степень подавления коррозии, %	Ток коррозии, (I_c) А/см ²	Ток коррозии на необработанном образце, (I_0) А/см ²
316	[134]	1064 нм/40 нс	Из воздуха	168	59.7	2.90×10^{-7}	7.20×10^{-7}
316	[136]	355 нм/20 нс	ФАС ¹	157	99.4	3.20×10^{-9}	5.00×10^{-7}
316	[137]	355 нм/15 нс	ФАС	160	98.6	2.80×10^{-8}	2.00×10^{-6}
316	[138]	ЛП ²	ФАС	160	97	4.20×10^{-8}	1.40×10^{-6}
316	[139]	1064 нм/50 нс	ФАС	158	89.8	4.70×10^{-7}	4.60×10^{-6}
316	[139]	1064 нм/50 нс	ФАС + SLIPS	106	99.7	1.60×10^{-8}	4.60×10^{-6}
316	[140]	532 нм/6 нс	Из воздуха	157	-31.3	4.20×10^{-7}	3.20×10^{-7}
316	[141]	1064 нм/100 нс	Стеариновая кислота	-	79.4	3.30×10^{-7}	1.60×10^{-6}
316	[141]	1064 нм/100 нс	Стеариновая кислота +пост.обработка	154	98.6	2.20×10^{-8}	1.60×10^{-6}
316	[142]	1060 нм/28 нс	ФАС + TiO ₂ + эпоксисилан	155	-	2.00×10^{-9}	-
316	[142]	1060 нм/28 нс	Из воздуха	154	-	9.00×10^{-9}	-
304	[147]	1064 нм	Оксисилан	158.9	95.2	1.00×10^{-7}	2.10×10^{-6}
304	[148]	800 нм/50 фс	Из воздуха	144	-67	1.27×10^{-5}	7.60×10^{-6}
304	[150]	1064 нм/100 нс	Из воздуха	110	92	1.20×10^{-8}	1.50×10^{-7}
304	[151]	не указано/120 нс	Из воздуха (пакет для герметизации)	161	99.94	7.20×10^{-10}	1.30×10^{-6}

Сплав	Ссылка	Параметры лазера	Гидрофобизатор	Угол смачивания, °	Степень подавления коррозии, %	Ток коррозии, (I_c) A/см ²	Ток коррозии на необработанном образце, (I_0) A/см ²
304	[152]	800 нм/120 фс	Фторорганика	157	-917	5.90×10^{-5}	5.80×10^{-6}
420	[153]	515 нм/10 пс	Стеариновая кислота	163	-	-	-
1095	[154]	1064 нм/20 нс	Фторсилан	160	94.6	2.90×10^{-8}	5.40×10^{-7}
17-4 PH	[155]	1060 нм/60 нс	Фторорганика	145	-280	3.80×10^{-6}	1.00×10^{-6}

1 – 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфтордецилтриэтоксисилан

2 – плавление непрерывным лазерным излучением

2.3 Анализ механизмов, приводящих к повышению коррозионной стойкости супергидрофобизированной поверхности металлов

Представленные выше литературные данные для нержавеющей стали, так же, как и исследования на других металлах [156–163], указывают на повышение стойкости к коррозии металлических материалов при супергидрофобизации их поверхности. В то же время, до наших исследований [4] в литературе отсутствовал как детальный анализ причин повышения такой стойкости, так и целенаправленное использование противокоррозионных механизмов, характерных для супергидрофобности, для создания покрытий, обеспечивающих длительную стойкость самых разных металлов в коррозионно-активных средах. Здесь мы детально остановимся на обсуждении этих механизмов.

В литературе неоднократно высказывалось мнение [164–167], что основной причиной противокоррозионных свойств супергидрофобных покрытий является образование воздушных пузырьков на границе раздела поверхность/коррозионная среда, которые играют роль изолирующего слоя, препятствующего переносу заряда, ионов и молекул воды. Однако было обнаружено, что не каждое покрытие с высокими углами смачивания и низкими углами скатывания демонстрирует долгосрочную коррозионную стойкость [140; 151; 168; 169]. Для ряда покрытий наблюдается обратная картина, когда супергидрофобное покрытие, несмотря на водоотталкивающие свойства, демонстрирует худшие токи коррозии, чем материал без покрытия [170].

В случаях же, когда для супергидрофобных поверхностей в процессе экспозиции в коррозионно-активных средах наблюдается улучшение коррозионной стойкости, причины этого улучшения не были до конца ясны. Так, литературные данные [68; 89; 143; 171; 172] для супергидрофобных покрытий на различных металлах демонстрируют токи коррозии на 4–5 порядков ниже, чем для чистого металла, что показывает недостаточность упрощенного объяснения противокоррозионной стойкости за счет образования воздушного слоя: уменьшение площади контакта за счет захвата воздуха между водной коррозионной средой и поверхностью может составлять лишь 1–2 порядка [173].

Проведенный нами анализ показал, что помимо снижения площади контакта с водными средами для супергидрофобных покрытий характерен ряд дополнительных механизмов, влияющих на их противокоррозионные свойства.

Одним из таких механизмов являются барьерные свойства адсорбционного слоя гидрофобного агента. Поскольку металлы и оксиды металлов – это материалы с высокой поверхностной энергией, необходимым этапом создания любого гидрофобного и супергидрофобного покрытия

на таких материалах является снижение поверхностной энергии путем осаждения на поверхность гидрофобных молекул. Довольно часто при описании в литературе этот этап оказывается “замаскирован” в одном из шагов изготовления покрытия, а именно хранении [174–176], отжиге [177], сушке [178] и/или “релаксации/окислении” [179; 180]. При этом во многих таких работах речь идет о спонтанной адсорбции, как правило, углеводородных гидрофобных загрязнений из окружающей атмосферы [181]. Важной характеристикой процесса адсорбции (как из газовой фазы, так и из растворов) является то, что молекулы адсорбата занимают адсорбционно-активные места на поверхности, и тем самым препятствуют адсорбции как галоген-ионов, так и активных форм кислорода, т.е. протеканию анодной и катодной реакций.

Не менее важным механизмом защиты от коррозии является отрицательное заряджение гидрофобных и супергидрофобных поверхностей при контакте с водными растворами. При этом важно отметить, что отрицательно заряженной оказывается и граница вода-воздух. Таким образом, весь приповерхностный слой воды оказывается обеднен анионами, в том числе коррозионно-активными галоген-ионами, что существенно подавляет анодную реакцию и снижает скорость коррозии.

Кроме того, сам слой гидрофобных молекул играет роль изолятора, затрудняющего диффузию заряда, ионов и молекул через него.

Наконец, тот факт, что оксидная пленка на поверхности металлов может проявлять защитные свойства, в случае супергидрофобных покрытий, полученных методом лазерной обработки, играет совершенно новыми красками. Так, для гладких металлических поверхностей барьерные свойства оксидной пленки определяются соотношением Пиллинга-Бедвордса R_{PB} , т.е. отношением объема кристаллической ячейки оксида к объему металла, израсходованного на образование этого оксида. В случае, когда это соотношение ниже 1 или выше 2, оксидная пленка оказывается пористой или отслаивающейся, соответственно, приводя к возможности дальнейшего контакта непосредственно металла с коррозионной средой. Для примера, у алюминия первичное окисление подавляет дальнейшую коррозию ($R_{PB}=1.28$), в то время как для магния ($R_{PB}=0.81$) и железа ($R_{PB}=2.14$ для $Fe \rightarrow Fe_2O_3$) оксидные пленки не проявляют защитных свойств.

Однако в случае лазерной обработки, за счет управления процессом лазерно-химической модификации, возможно получение желаемого фазового и химического составов, а также плотности и толщины обработанного слоя, т.е. в большинстве случаев возможно получение толстой оксидной или гидроксидной пленки с достаточно высокими барьерными свойствами [88; 182; 183].

Помимо управления свойствами оксидного слоя, создание противокоррозионных покрытий на основе супергидрофобных покрытий с помощью лазера имеет и другие преимущества. Так, для обеспечения высоких защитных свойств необходимо обеспечивать сплошность покрытия, а также однородность химического, фазового и морфологического составов поверхностных и приповерхностных слоев. Обычно для такого уровня контроля структуры супергидрофобных покрытий требуется многоступенчатая обработка. При этом разные этапы отвечают за свойства базового слоя подложки, морфологию и состав нескольких типов элементов текстуры, формирующих многомасштабную шероховатость, а также за толщину и однородность пленки с низкой поверхностной энергией, нанесенной поверх текстуры. Поскольку с увеличением количества стадий обработки поверхности растут экономические издержки и, как правило, снижается надежность всего процесса, лазерно-химическая модификация, позволяющая придать покрытию несколько желаемых характеристик в рамках одной стадии обработки, оказывается привлекательнее альтернативных методов обработки поверхности. Кроме того, как будет показано далее [88], лазерная обработка, помимо придания поверхности желаемой текстуры, также может повышать стойкость этой текстуры к внешним механическим воздействиям.

Оценка коррозионной стойкости супергидрофобных покрытий является ключевым этапом, предшествующим их практическому использованию. Хотя короткие лабораторные тесты барьерных свойств покрытий сразу после изготовления могут быть важны для экспресс-сравнения образцов между собой, они не могут служить показателем долгосрочной стойкости поверхности, в которой и микрорельеф, и оксидный подслои, и адсорбционный слой гидрофобных молекул подвергаются изменениям на различных масштабах времени. Именно во временной динамике параметров, характеризующих стойкость к коррозии, и в эволюции смачивания проявляется деградация или, напротив, устойчивость защитного состояния. При этом причины деградации связаны с десорбцией гидрофобных молекул, изменением химического состава покрытия, образованием сети поверхностных дефектов и перестройкой микро- и нанотекстуры в результате растворения, коррозии и переосаждения из растворов. Наши исследования также показали, что состав электролита и анион-специфические эффекты [144; 171] влияют не просто «количественно», а могут менять баланс между адсорбцией, электрокапиллярными явлениями и транспортом через поры, смещая систему к различным сценариям как нарастания, так и подавления коррозии.

Таким образом, представленный выше анализ механизмов защитного действия супергидрофобных покрытий был инициирован тем, что, несмотря на высокую активность научного сообщества в области создания противокоррозионных покрытий, включая супергидрофобные, в литературе отсутствовали общепринятые подходы к созданию долговечных

защитных покрытий для различных металлических подложек. Кроме того, не было сформировано однозначного понимания того, какие структурные и химические параметры определяют длительное сохранение защитных свойств супергидрофобных покрытий и почему одни подходы оказываются эффективными, тогда как другие не обеспечивают необходимой стабильности покрытий.

Как будет показано дальше, в рамках разрабатываемого нами метода лазерной обработки поверхностей металлических материалов с последующей их гидрофобизацией возможно сформулировать принципы целенаправленного получения покрытий, способных сохранять защитные свойства в течение многих лет эксплуатации в реальных промышленных условиях.

Такая работа требовала ответа на следующие вопросы.

Во-первых, не до конца ясны значимость и взаимодействие между собой различных противокоррозионных механизмов, включающих уменьшение истинной площади контакта раствор–покрытие, барьерные свойства элементов текстуры и подавление адсорбции на поверхности коррозионно-активных ионов и молекул за счет блокирующего слоя гидрофобизатора, а также электростатическое отталкивание коррозионно-активных ионов от поверхности металла за счет заряжения межфазной границы при контакте с электролитом. При каких условиях происходит «переключение» доминирующего механизма между ними?

Во-вторых, какие именно технологические параметры (длительность импульса, частота, энергия на импульс, шаг сканирования и перекрытие линий, а также число циклов плавление–кристаллизация и энергия на единицу площади) управляют фазовым составом, толщиной, плотностью и дефектностью текстурированного слоя и, как следствие, формируют требуемую поверхностную текстуру?

В-третьих, какой оптимальный подход по поиску способов обработки поверхности с целью получения высоких защитных свойств. Какие целевые метрики и протоколы оценки следует использовать, и как эти противокоррозионные свойства соотносятся с другими функциональными характеристиками покрытий: механической стойкостью, адгезией, стойкостью к термическим воздействиям и другими?

В-четвертых, учитывая, что лазерная обработка, как правило, достаточно медленная и требует дорогостоящего оборудования, существуют ли способы существенно повысить производительность, варьируя параметры внешней среды (реактивная атмосфера, давление, температура подложки, присутствие пленки жидкости и т.п.) без потери требуемой иерархии рельефа и оксидной плотности?

И, наконец, в чем заключаются общие закономерности и принципиальные различия при лазерной обработке различных металлов и сплавов? В каких пределах возможен «прямой перенос» текстуры и способа модификации поверхности с одного материала на другой, а где неизбежна необходимость поиска нового режима из-за различий в физико-химических свойствах? Какие физико-химические свойства при этом наиболее критичны?

Далее, на примере разработанных нами покрытий для различных металлов, мы будем отвечать на поставленные вопросы.

2.4 Противокоррозионные покрытия на алюминии

Особенностью химической лазерной модификации металлов является то, что из-за различий в физических свойствах, в фазовых диаграммах и образуемых химических соединениях (оксидах, нитридах и других), которые характерны для условий факела лазерной абляции, а также самих порогов абляции [184], одни и те же режимы обработки на разных металлах могут давать существенно различные по морфологии и свойствам покрытия.

Таким образом, хотя сравнительный анализ особенностей обработки различных металлов позволяет выявить общие принципы, для каждого конкретного материала требуется индивидуальный подбор режима лазерной обработки и последующий анализ свойств покрытий; прямое перенесение, например, параметров, оптимизированных для нержавеющей стали, на алюминий оказывается неэффективным.

В современном мире алюминиевые сплавы занимают важное место в различных отраслях промышленности, в частности в автомобиле- и авиастроении, благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкая плотность, высокая прочность и коррозионная стойкость при правильном подборе состава. Одними из наиболее распространенных являются сплавы АМг2 и АМг3, где за счет добавления небольшого количества магния удается существенно повысить прочность и пластичность сплава.

Однако, несмотря на способность алюминия формировать плотную оксидную пленку, замедляющую коррозионные процессы, его контакт с агрессивными средами, в частности, с растворами, содержащими хлорид-ионы (NaCl , KCl и другие соли), приводит к ускорению электрохимических реакций. В результате защитный оксидный слой разрушается, возникает питтинговая коррозия, сопровождающаяся снижением механических характеристик и сокращением эксплуатационного ресурса изделий. Наибольшую значимость этот фактор имеет в морских и промышленных районах, где в атмосфере присутствуют аэрозоли солевых растворов, а для осадков характерны значения pH , далекие от 7.

Поэтому проблема защиты алюминиевых материалов от коррозии сохраняет высокую актуальность.

Как и в случае нержавеющей стали, оптимизация режимов лазерной обработки алюминия представляет собой сложный и трудоемкий процесс, обусловленный множеством одновременно протекающих физико-химических процессов. В связи с этим аналитическое предсказание свойств формируемых покрытий оказывается практически невозможным. В качестве подхода к решению данной задачи, как правило, применяется первичная оптимизация по параметру, который, с одной стороны, может быть быстро оценен экспериментально, а с другой — косвенно связан с основным оптимизируемым свойством.

В рамках нашей работы по созданию алюминиевых покрытий с высокими противокоррозионными свойствами предварительный выбор режимов обработки для последующих длительных испытаний на коррозионную стойкость проводили после нанесения гидрофобизатора на сформированную текстуру. Критерием отбора служили максимальные значения углов смачивания полученных супергидрофобных покрытий, что, как обсуждалось выше, может быть связано с их потенциально высокой противокоррозионной эффективностью.

Например, для сплава АМгЗ на этапе первичного отбора были изготовлены и проанализированы порядка 30 режимов с длительностями импульсов от 4 до 200 нс, плотностью линий от 5 до 25 л/мм, частотами от 20 кГц до 1 МГц и скоростями от 1 до 1000 мм/с.

После гидрофобизации наилучшие показатели смачивания среди этих режимов на алюминии показал режим с условным названием 50×50×10 (см. Таблицу 2.2).

Таблица 2.2. Режимы обработки алюминия

Режим	Длительность импульса, нс	Скорость движения лазера, мм/с	Плотность линий, л/мм	Частота, кГц	Количество повторов	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
50×50×10	50	50	10	20	1	173.1 ± 1.2	2.1 ± 0.6
50×50×10 10	50	50	10	20	10	173.4 ± 1.0	2.4 ± 1.2
50×50×50	50	50	50	20	1	172.0 ± 2.0	1.0 ± 0.7
S200	200	200	150	20	1	171.7 ± 1.8	0.8 ± 0.3
S400	200	400	150	20	1	172.3 ± 0.9	0.8 ± 0.4
S600	200	600	150	20	1	172.8 ± 0.7	0.7 ± 0.3

Несмотря на то, что базовые подходы к гидрофобизации подробно описаны в литературе, создание покрытий, рассчитанных на длительную эксплуатацию, требует учета совокупности факторов: способа формирования многомодальной шероховатости; состава и состояния приповерхностного слоя после обработки; химической природы гидрофобного агента и механизма его хемосорбции/поликонденсации; а также последовательности и режимов технологических стадий. Игнорирование хотя бы одного из этих аспектов нередко ведет к нестойкой или метастабильной супергидрофобности, когда достигаемые высокие углы смачивания быстро деградируют при контакте с водой, агрессивными средами или при абразивной нагрузке [92; 185]. По этой причине ниже мы кратко остановимся на деталях этапа гидрофобизации.

После лазерной обработки, т.е. после одновременного придания поверхности многомодальной шероховатости и лазерной химической модификации приповерхностных слоев, состояние поверхности можно охарактеризовать несколькими особенностями: поверхность представлена главным образом гидрофильными оксидными фазами; развитая шероховатость сформирована агрегатами наночастиц, часть из которых имеет высокое сцепление с подложкой, тогда как часть лишь слабо удерживается вандерваальсовыми силами; на поверхности присутствуют адсорбированные загрязнения, как внесенные из атмосферы, так и образованные при пиролизе органических остатков в зоне лазерного факела; пористый рельеф капиллярно удерживает воду из атмосферы; кроме того, плотность поверхностных гидроксильных групп на оксидных фазах сильно зависит от параметров обработки и может быть недостаточной для образования плотного монослоя гидрофобного агента при его хемосорбционном нанесении. Для минимизации негативных последствий этих особенностей процесс гидрофобизации разбит на несколько этапов.

На первом этапе происходит ультразвуковая обработка образцов в воде для удаления элементов текстуры с низкой адгезией к поверхности. Этот этап важен, поскольку, если такие элементы оторвутся с поверхности после процедуры гидрофобизации, в процессе эксплуатации или исследования долговечности, на их месте останутся негидрофобизированные участки, т.е. дефекты смачивания.

На следующем этапе происходит тщательная сушка образца. Этот этап необходим, поскольку, будучи гидрофильными, наноразмерные поры покрытия за счет капиллярной конденсации оказываются заполненными водой даже при относительной влажности окружающего воздуха значительно меньше 100%, что в дальнейшем снижает эффективность гидрофобизации.

Затем образцы подвергаются плазменной или УФ+озон обработке. Цель данного этапа – очистка поверхности от органических загрязнений, которые могут конкурировать за адсорбционные

места (при этом обладая меньшей энергией адсорбции и/или большей поверхностной энергией, приводят к худшим водоотталкивающим свойствам) с используемым в технологии гидрофобизатором.

Следующим этапом проводится осаждение гидрофобного агента. В наших исследованиях мы, в основном, если это не указано особо, использовали триметокси- $\{3 [(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силан методом хемосорбции из паров в течение часа при 105 °С.

Наконец, после осаждения, при температуре 130 °С в течение часа проводится латеральная сшивка соседних молекул гидрофобного агента между собой в присутствии молекул воды с образованием силоксановой связи. Также в рамках работы использовались методы осаждения гидрофобного агента из 1% растворов в декане в течение 2 часов, однако, учитывая, что осаждение из паров требует меньше времени и гидрофобизатора, а значит и более технологично, в качестве основного способа гидрофобизации использовалось именно осаждение из паров.

При правильно подобранных режимах лазерного текстурирования (см. Таблицу 2.2), полученные по описанному протоколу образцы демонстрируют гетерогенный режим смачивания водой, с углами смачивания порядка 171–173° и углами скатывания порядка 2°. Такие высокие водоотталкивающие характеристики указывают на чрезвычайно малую долю смоченной площади.

Для исследования морфологии и состава поверхности, а также поперечного сечения образцов 50×50×10 использовался сканирующий электронный микроскоп Supra 40 VP с детектором для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Снимки СЭМ (рисунок 2.1) были получены при ускоряющих напряжениях 2–5 кВ, а для обнаружения вторичных электронов использовался детектор Эверхарта-Торнли. Все спектры ЭДС были получены при ускоряющем напряжении 5 кВ.

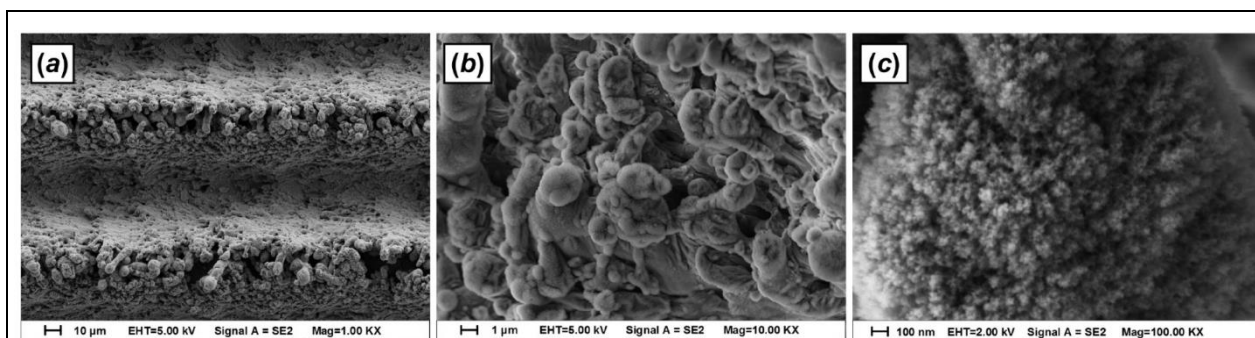


Рисунок 2.1. СЭМ-изображения поверхности алюминия, обработанного режимом 50×50×10, при различных увеличениях.

Рельеф поверхности представляет собой регулярное чередование гребней и борозд с периодом ~100 мкм; вершины и стенки рельефа декорированы агрегатами, образованными из наночастиц (рисунок 2.1). Наряду с регулярной микротекстурой отчетливо проявляются два дополнительных характерных масштаба: сами агрегаты с радиусами кривизны порядка 100–300 нм и составляющие их отдельные наночастицы размером от нескольких до десятков нанометров. В совокупности это формирует многоуровневую (иерархическую) шероховатость поверхности на микро-, субмикронном и наноуровнях.

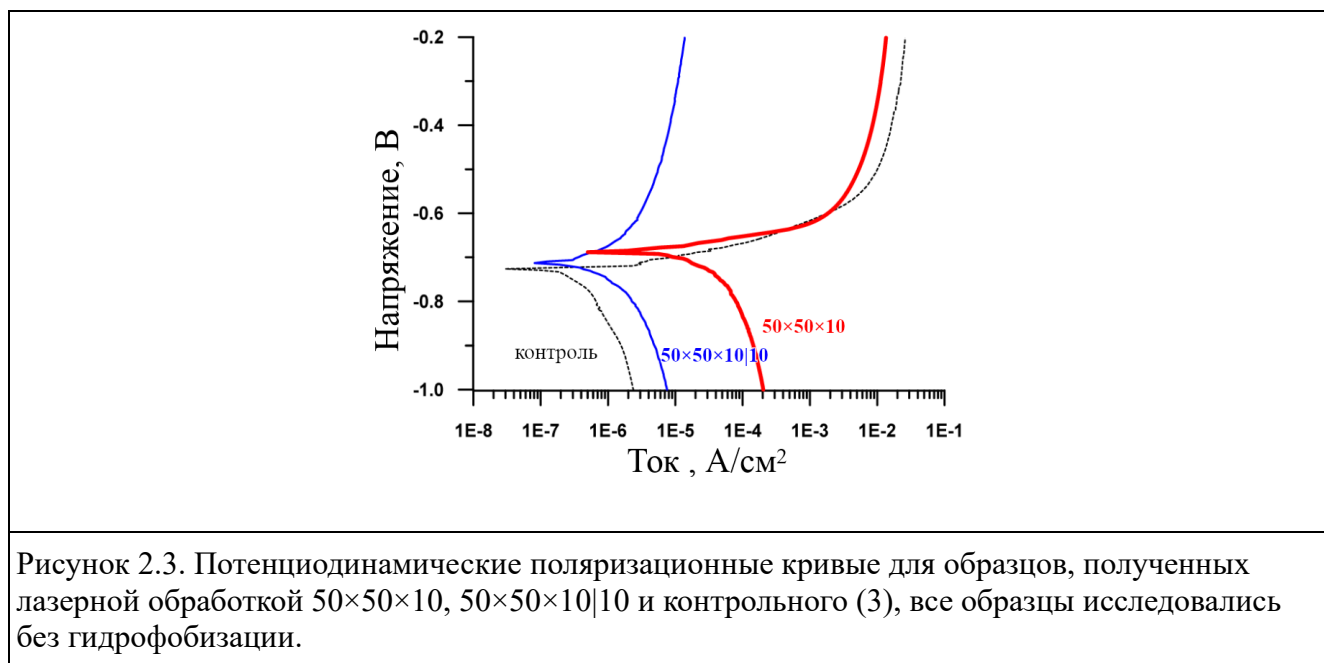
Химический анализ наночастиц на поверхности показал полное окисление алюминия до Al_2O_3 . Этот результат вполне ожидаем, учитывая, что наночастицы образуются в газовой фазе во время лазерной абляции в присутствии кислорода воздуха и затем осаждаются на поверхность. Спектр ЭДС для верхних слоев покрытия до их гидрофобизации указывает на очень высокое содержание кислорода (см. рисунок 2.2). Отклонение соотношения содержания O/Al от значения, характерного для стехиометрического Al_2O_3 , по-видимому, связано с тем, что спектры ЭДС собирают информацию с поверхностного слоя, включающего нанесенные наночастицы и элементы текстуры, состоящие из алюминиевого сплава и поверхностного оксида.



Электрохимические свойства полученных покрытий изучались с помощью потенциостата/гальваностата PARSTAT 2273. Измерения проводились при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали серебряный/хлорид серебра (Ag/AgCl), заполненный насыщенным раствором KCl , а в качестве противоэлектрода — сетку из платины. Коррозионной средой служил 0.5 М раствор NaCl при температуре 23 °C. Для приготовления растворов электролитов использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм·см и химически чистые реактивы. Перед электрохимическими измерениями образцы погружали в раствор на определенное время (как

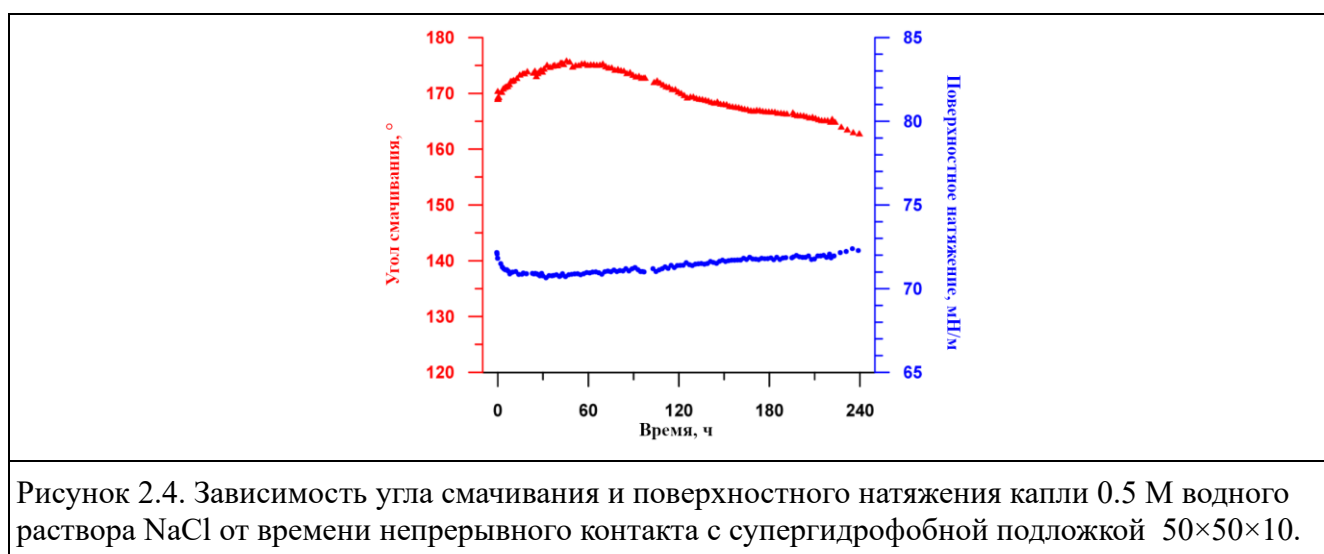
правило, 2 часа) до установления стационарного потенциала разомкнутой цепи. Потенциодинамические поляризационные кривые регистрировали со скоростью сканирования 1 мВ/с в диапазоне приложенного потенциала от -1.2 В до +0.6 В. Для измерений методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) использовали синусоидальный сигнал возмущения с амплитудой 20 мВ (относительно потенциала разомкнутой цепи, ОСР). Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот от 0.05 Гц до 100 кГц с логарифмической разверткой (20 точек на декаду). Коррозионный потенциал, E_{corr} , и ток, I_{corr} , определяли на основе потенциодинамических поляризационных кривых методом экстраполяции Тафеля. После нахождения тафельских констант из анодных и катодных наклонов рассчитывали поляризационное сопротивление R_p по методу Штерна-Гири.

Чтобы охарактеризовать изолированное (от эффекта слоя гидрофобизатора) влияние на барьерные свойства покрытия толстого и морфологически развитого слоя оксидов, создаваемого в ходе лазерной обработки, были измерены потенциодинамические поляризационные кривые в водном растворе хлорида натрия для образцов до гидрофобизации. Данные, представленные на рисунке 2.3, показывают, что в солевом растворе естественная оксидная пленка на контрольном нетекстурированном образце обладает низкой растворимостью, и потенциалу коррозии соответствует небольшой ток. Лазерное текстурирование приводит к активации катодных реакций, связанных, главным образом, с увеличением фактической площади контакта текстурированный образец/раствор. Таким образом, несмотря на наличие дополнительного оксидного слоя, образцы, полученные режимом $50 \times 50 \times 10$, без гидрофобизации демонстрируют большие токи коррозии, чем контрольный образец.



Как было показано выше, гидрофобизация поверхности, обработанной лазером с режимами $50 \times 50 \times 10$, $50 \times 50 \times 10|10$, приводит к гетерогенному режиму смачивания с углами смачивания и скатывания $173.1 \pm 1.2^\circ$ и $2.1 \pm 0.6^\circ$, соответственно. Представлялось важным понять, насколько углы, измеренные в первые минуты существования капли воды и/или солевого раствора, оказываются устойчивыми при длительном контакте жидкости с подложкой. Поэтому была изучена эволюция угла смачивания и поверхностного натяжения капли 0.5 М водного раствора NaCl при непрерывном контакте капли с покрытиями в течение 240 часов. Чтобы исключить испарение капель, все время эксперимента супергидрофобные образцы с каплями находились в герметичном прозрачном контейнере в условиях насыщенных водяных паров [186]. Из литературы известно [186], что если супергидрофобное покрытие при контакте с водной средой химически нестойко, то это проявляется в уменьшении угла смачивания с одновременным резким снижением поверхностного натяжения за счет десорбции и диффузии молекул гидрофобного агента с границы раздела подложка/жидкость на границу жидкость/воздух. Напротив, стойкое покрытие должно демонстрировать постоянные значения как угла смачивания, так и поверхностного натяжения.

Полученные для супергидрофобного образца $50 \times 50 \times 10$ данные показывают, что в течение 10 суток непрерывного контакта как статический угол смачивания, так и поверхностное натяжение изменяются лишь незначительно (рисунок 2.4), что указывает на достаточно высокую химическую стойкость покрытия, при этом динамика обоих параметров немонотонна. Совместный анализ эволюции угла и поверхностного натяжения капли позволяет однозначно реконструировать механизм наблюдаемого поведения.

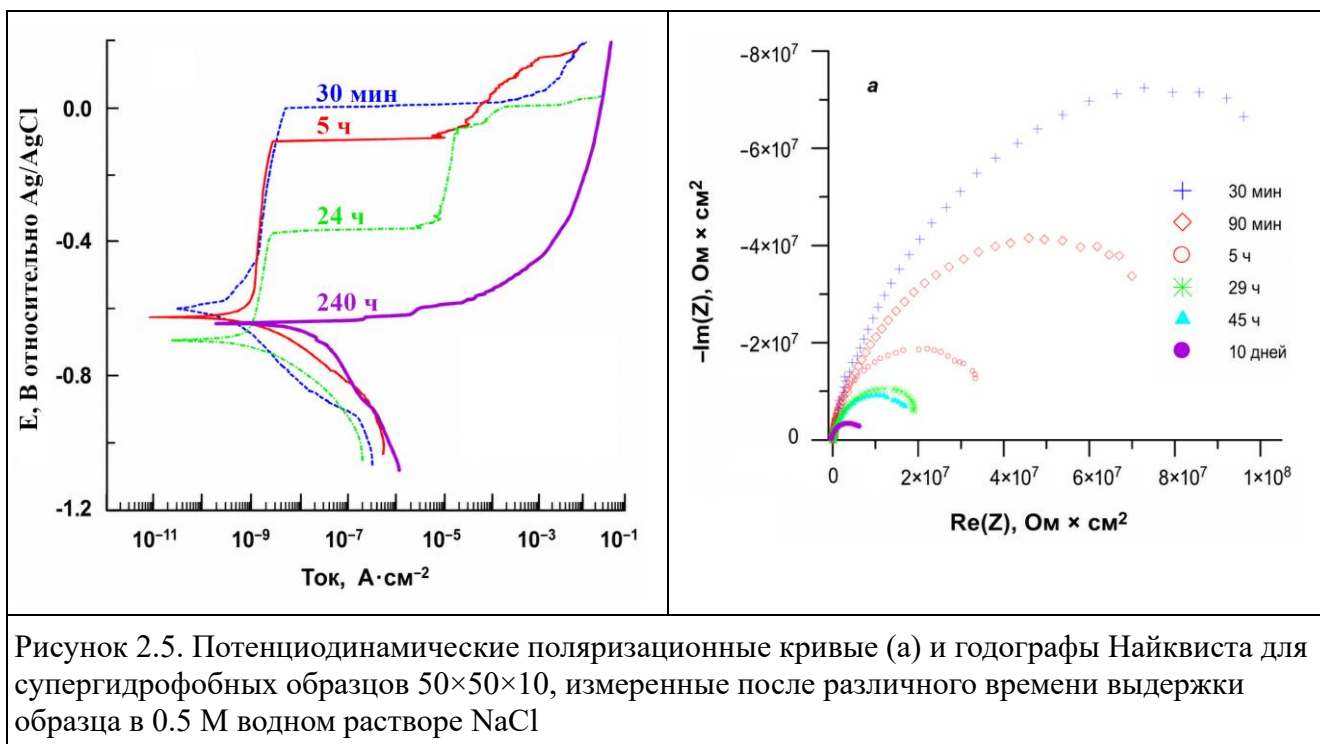


На начальном этапе (первые 20–60 ч) фиксируется слабая десорбция молекул гидрофобного агента на внешнюю поверхность водной капли, что приводит к небольшому снижению ее поверхностного натяжения σ_{lv} . Поскольку числитель в уравнении Юнга, $(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})$, для этого временного промежутка меняется незначительно, уменьшение σ_{lv} увеличивает $|\cos\theta_Y|$ и, следовательно, повышает Юнговский угол θ_Y (см. уравнение Юнга). В соответствии с уравнением Касси–Бакстера, рост θ_Y при неизменной геометрии текстуры и доле смоченной площади ведет к увеличению измеряемого угла смачивания, что и наблюдается на графике.

Однако та же десорбция формирует на подложке дефекты смачивания; в присутствии коррозионно-активных хлорид-ионов именно в этих местах инициируется питтинговая коррозия, что приводит к увеличению действительной площади границы раздела Al_2O_3 -подложка/раствор с высокой поверхностной энергией. В среде, содержащей ПАВ (роль которого здесь начинает играть гидрофобизатор, десорбировавшийся с поверхности на первом этапе), свежесформированные при питтинговой коррозии участки границы раздела оказываются термодинамически неравновесными, и стремление системы минимизировать энергию Гиббса запускает обратную миграцию молекул гидрофобного агента с границы капля/воздух на границу твердое тело/жидкость. Этот процесс протекает существенно медленнее начальной десорбции и проявляется в постепенном увеличении σ_{lv} и сопутствующем умеренном снижении угла смачивания в последующие несколько суток.

К десятому дню поверхностное натяжение капли на границе «капля/воздух» возвращается к исходным значениям, что свидетельствует о практически полной реадсорбции гидрофобных молекул на границе раздела твердое тело/жидкость. Тем не менее измеренный угол смачивания остается ниже первоначального и продолжает медленно снижаться, что указывает на развивающиеся коррозионные процессы на поверхности, сопровождаемые ростом площади дефектов смачивания.

Более подробный анализ коррозионных процессов при длительном контакте супергидрофобного покрытия с коррозионно-активными средами проводился на основе данных об эволюции потенциодинамических поляризационных кривых и данных импедансной спектроскопии (рисунок 2.5).



Величины потенциала коррозии, тока коррозии и поляризационного сопротивления, определенного по формуле Штерна-Гири, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3: Потенциал и ток коррозии, а также поляризационное сопротивление супергидрофобных образцов с режимом 50×50×10, при различной выдержке в 0.5 М водном растворе NaCl. Для сравнения также указаны данные для образца без гидрофобного слоя и гладкого исходного алюминия.

Время выдержки в 0.5 М водном растворе NaCl	E_{corr} , В	I_{corr} , А/см ²	R_p , Ом см ²
30 минут	−0.601	2.3×10^{-10}	4.2×10^8
5 часов	−0.610	1.0×10^{-9}	2.2×10^7
24 часа	−0.700	1.0×10^{-9}	1.9×10^7
240 часов	−0.651	2.0×10^{-8}	1.4×10^5
Контрольный образец (необработанный алюминий), 30 минут	−0.730	1.0×10^{-6}	6.8×10^4
Текстурированный образец до гидрофобизации, 30 минут	−0.720	1.8×10^{-6}	3.7×10^4

Как видно из полученных данных, начальное поляризационное сопротивление супергидрофобного образца на 4 порядка выше, чем у гладкого алюминия, однако за 10 дней

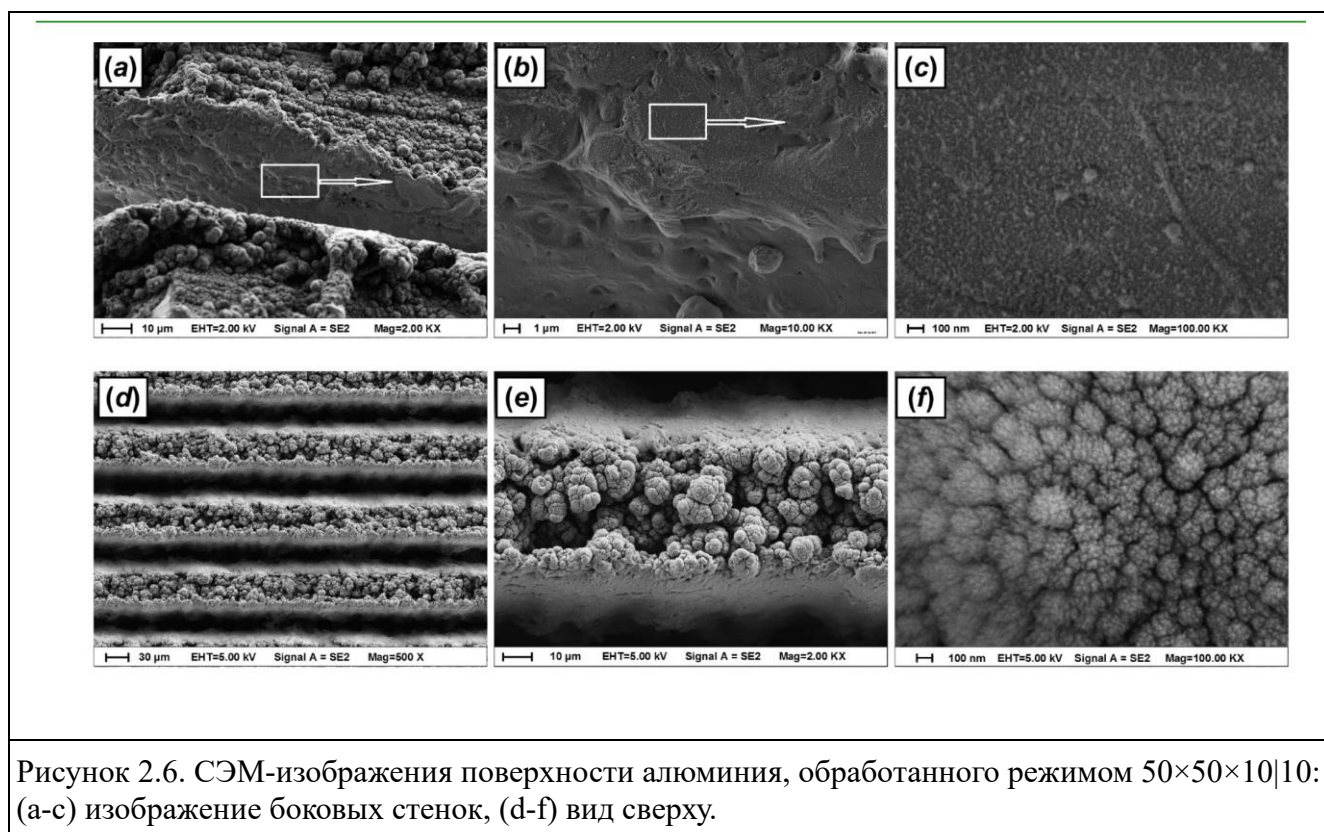
непрерывного контакта с солевым раствором оно деградирует на 3-3.5 порядка до величины $1.4 \times 10^5 \text{ Ом см}^2$. Анализ поляризационных кривых показывает существенную пассивацию анодной реакции при малых временах контакта с коррозионной средой, т. к. потенциал питтингообразования E_{pit} значительно смещен в сторону положительных значений для первых часов экспозиции. Как обсуждалось в литературе [187] и отмечалось выше, механизмами, которые предотвращают точечную коррозию в данном случае, выступают хемосорбция органических молекул, препятствующая адсорбции агрессивных анионов, а также образование более стойкой оксидной пленки на поверхности металла. Соответственно, эффективность этих механизмов для ингибирования точечной коррозии количественно может быть охарактеризована разницей потенциалов питтингообразования и коррозии $E_{pit} - E_{corr}$. Значительное уменьшение катодного тока (как видно из сравнения кривой 3 на рисунке 2.3 и кривых на рисунке 2.5) по сравнению с контрольным образцом показывает, что реакции восстановления также подавлены вблизи супергидрофобной поверхности.

Однако с увеличением времени контакта с коррозионно-активной средой ухудшение защитных свойств покрытия приводит к тому, что потенциал питтингообразования приближается к потенциалу коррозии, и через 10 дней область пассивности (диапазон потенциалов, в котором на металле формируется стабильная защитная пленка, препятствующая активной коррозии до момента ее разрушения при достижении потенциала питтинговой коррозии) больше не обнаруживается, в то время как катодная ветвь поляризационной кривой приближается к таковой для образца гладкого алюминия. О частичной деградации супергидрофобного покрытия после нескольких дней контакта с раствором хлорида натрия также говорит эволюция диаграмм Найквиста во времени (рисунок 2.5б), из которых следует, что за 10 дней сопротивление переносу заряда падает на порядок.

Полученные данные однозначно подтверждают, что высокие начальные водоотталкивающие свойства покрытия, т.е. снижение эффективной площади контакта с электролитом, сами по себе недостаточны для долговременной защиты металлической поверхности при непрерывном контакте с коррозионной средой. При этом наличие оксидного слоя значительно улучшает барьерные свойства покрытия, что также способствует торможению коррозионных процессов.

Целесообразность дальнейшей оптимизации режима обработки с целью повышения именно водоотталкивающих характеристик в контексте коррозионной стойкости представляется сомнительной: при угле смачивания 173° площадь контакта с водными средами уже очень мала, поэтому дальнейшее ухудшение смачивания (увеличение угла смачивания) вряд ли существенно изменит защитные свойства покрытия.

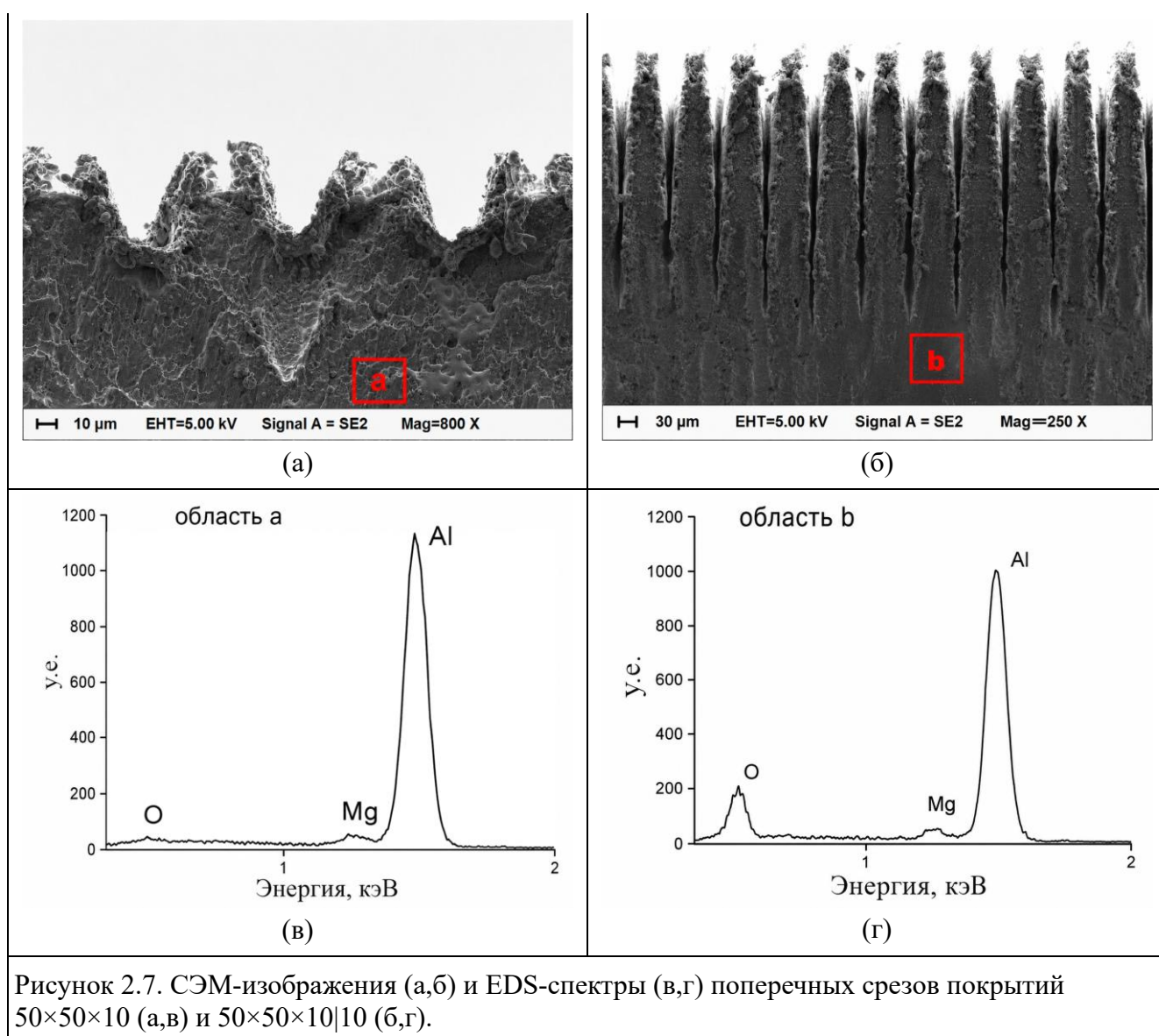
Таким образом, наиболее естественным способом повышения устойчивости покрытий к длительному воздействию коррозионной среды является утолщение оксидного слоя. В этой связи нами были исследованы образцы, подвергнутые многократной лазерной обработке в режиме $50 \times 50 \times 10$. Морфология покрытий, полученных режимом $50 \times 50 \times 10|10$, т.е. 10-кратным повторением режима $50 \times 50 \times 10$, показана на рисунке 2.6.



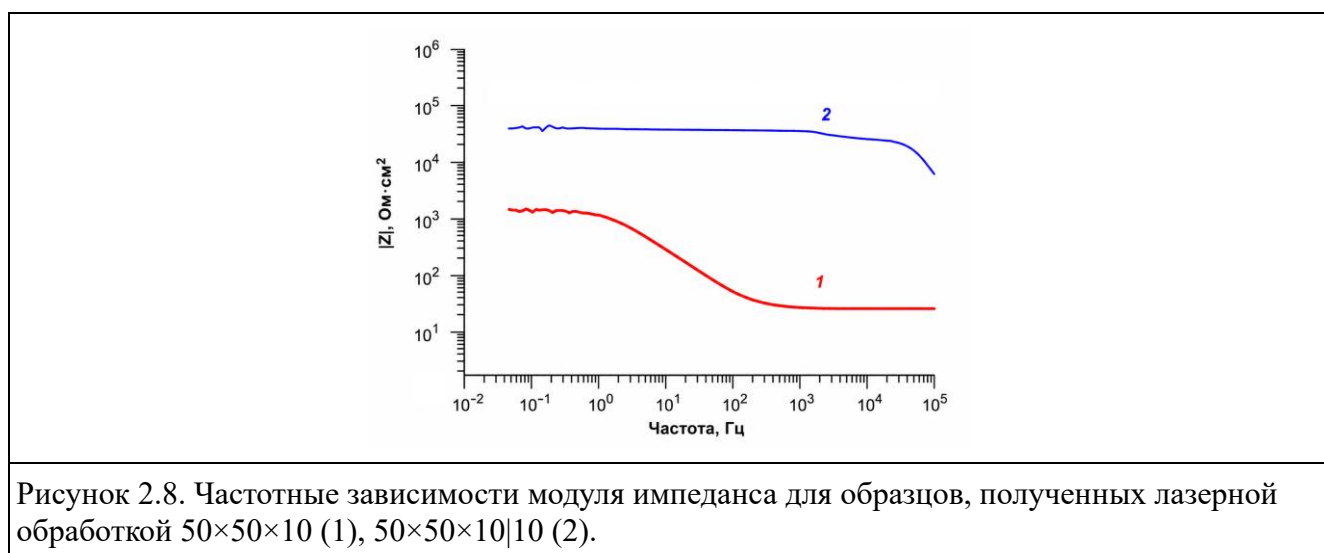
Как видно из изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, покрытие характеризуется значительно более глубокими микро-траншеями при более развитой наношероховатости. Многократная интенсивная лазерная обработка позволяет поддерживать расплавленное состояние поверхностных слоев в присутствии кислорода воздуха гораздо дольше, чем для образцов, полученных при однократной обработке, что приводит к образованию более толстого оксидного слоя. В то же время высокая скорость перемещения лазерного луча приводит к быстрому охлаждению поверхностного слоя, включая поверхностный слой оксида. При следующем проходе лазера во время плавления защитная оксидная оболочка плавится и перемешивается с более глубокими слоями за счет конвекции, в то время как на поверхности идет окисление поднявшегося из глубины расплава неокисленного металла. Многократные стадии плавления и кристаллизации приводят к полному окислению и образованию толстого поверхностного слоя оксида. Отдельно стоит отметить, что при режиме обработки с плотностью 10 линий/мм и при характерном диаметре лазерного пучка порядка 40

микрон, между дорожками, оставленными лазерным лучом, остается поверхность, на которую излучение не воздействует непосредственно и на которую оседают и, за счет высокой температуры, сплавляются в агрегаты, частицы металла, сконденсированные в факеле лазерной абляции. Более того, на последующих проходах лазерного луча эти агрегаты служат зародышами десублимации металла из паров.

Сравнение морфологии и элементного состава поперечных срезов покрытий, полученных режимами $50 \times 50 \times 10$ и $50 \times 50 \times 10|10$ (рисунок 2.7), показывает, что состав глубоких слоев существенно отличается [99]. Так, если для образца с однократным проходом уже на глубине 40-50 мкм состав соответствует начальному составу сплава (т.е. перемешивание и окисление на этой глубине уже не происходило), то при десятикратной обработке область с повышенным содержанием оксидов составляет сотни микрометров и простирается даже глубже границ “траншей”, оставленных лазером. Последнее прямо указывает на плавление и конвекцию материала во время обработки.



Значительно более глубокий слой оксида также влияет на барьерные свойства текстуры. Как показано на рисунке 2.3, токи коррозии на образце, полученном режимом лазерной обработки $50 \times 50 \times 10|10$ без гидрофобизации, существенно меньше, чем на образце $50 \times 50 \times 10$ и приближаются к таковым для необработанного алюминия, несмотря на значительно большую площадь поверхности. Из анализа частотных зависимостей модуля импеданса для обоих образцов видно (рисунок 2.8), что в то время, как для образца с режимом $50 \times 50 \times 10$ характерно снижение импеданса в низкочастотной области, что указывает на доминирование процессов переноса заряда, т.е. активную коррозию, для образца $50 \times 50 \times 10|10$ спад импеданса наблюдается на высоких частотах, что указывает на индуктивные процессы в двойном электрическом слое. Кроме того, во всем интервале исследованных частот импеданс покрытия после многократной лазерной обработки превосходит покрытие с однократной обработкой почти на 2 порядка.



Соответственно, более высокие барьерные свойства приводят и к более устойчивому поведению покрытия при контакте с солевыми растворами уже после гидрофобизации. Так, при непрерывном контакте гидрофобизированного образца $50 \times 50 \times 10|10$ в течение 10 суток с каплей 0.5М водного раствора NaCl не наблюдается снижения поверхностного натяжения (рисунок 2.9), что указывает на лучшую химическую стойкость поверхностного слоя, чем у образца $50 \times 50 \times 10$ (рисунок 2.4). В свою очередь, угол смачивания также демонстрирует постоянство. Слабая тенденция к уменьшению угла смачивания по мере длительного контакта с коррозионно-агрессивной средой, по-видимому, указывает на медленное снижение шероховатости смоченной площади за счет растворения наноэлементов текстуры.

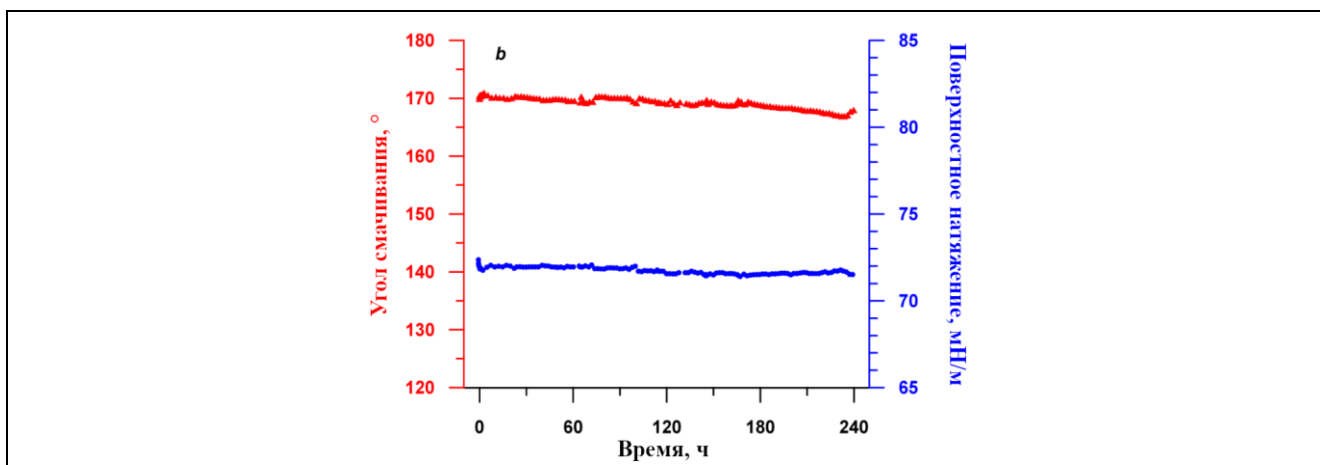


Рисунок 2.9. Зависимость угла смачивания и поверхностного натяжения капли 0.5 М водного раствора NaCl от времени непрерывного контакта с супергидрофобной подложкой 50×50×10|10.

Так, если для покрытия 50×50×10 характерно частичное удаление слоя нанотекстуры в процессе контакта с коррозионной средой, то в случае 50×50×10|10 наблюдается слабо заметное глазу “подтравливание” (см. рисунок 2.10 и рисунок 2.6f).

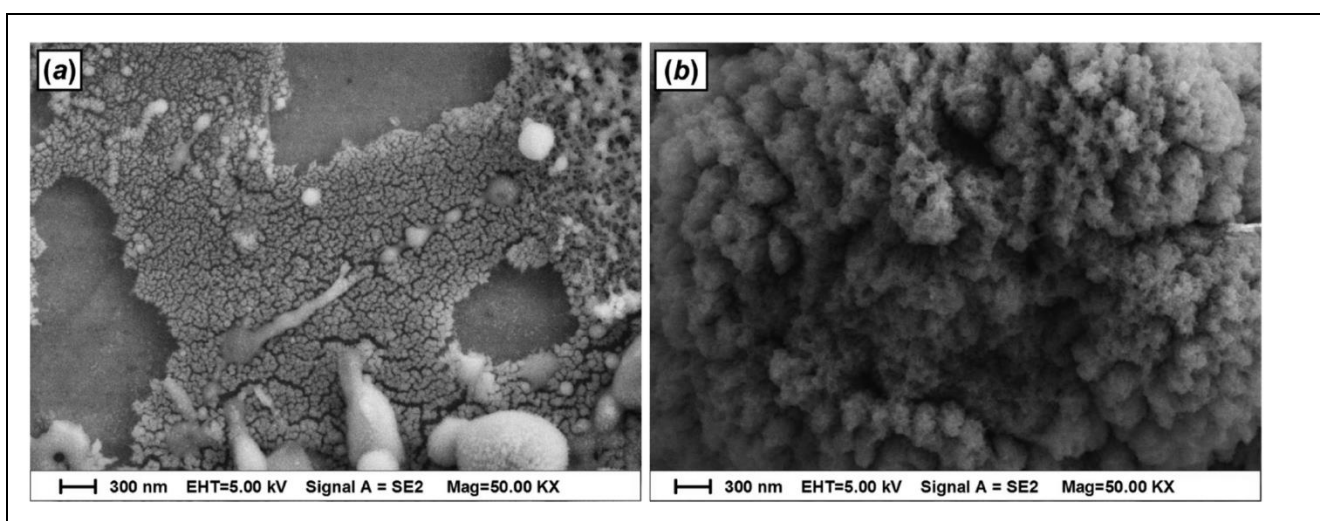
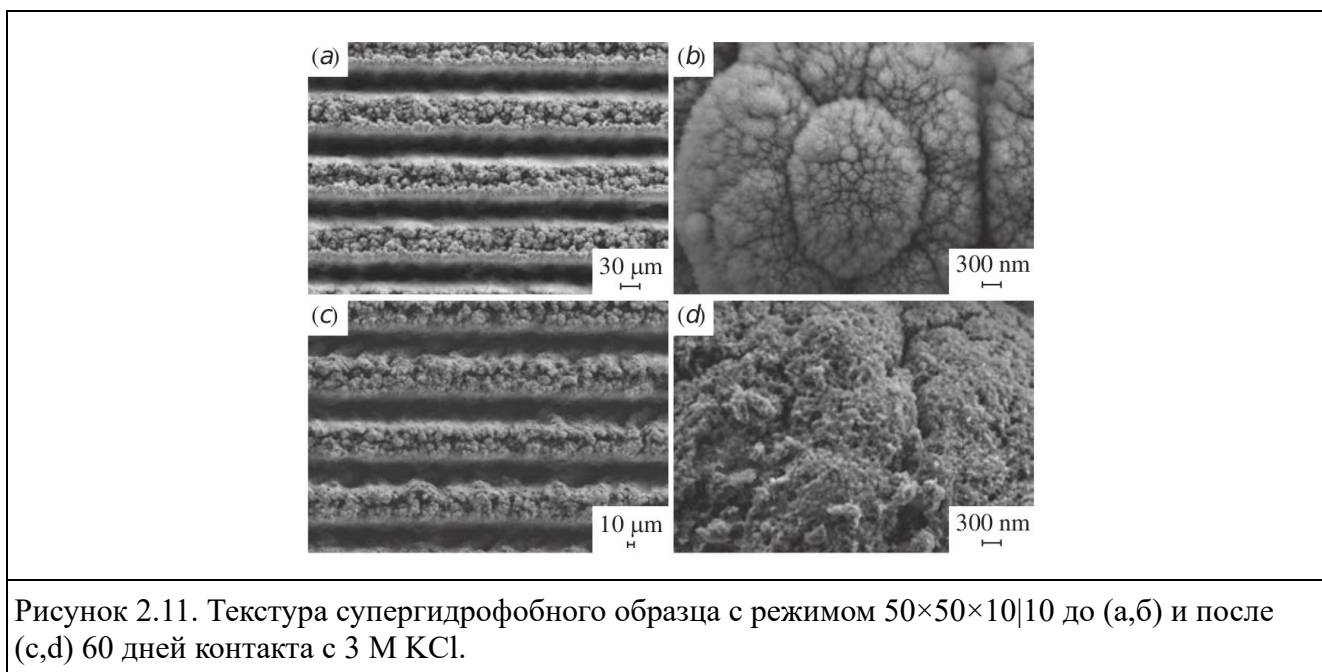


Рисунок 2.10. Текстура супергидрофобных образцов, полученных режимами 50×50×10 (a) и 50×50×10|10 (b), после 10 дней контакта с 0.5 М NaCl.

Такая слабая деградация образцов, полученных интенсивной лазерной обработкой, побудила нас провести более длительные исследования с более суровой коррозионной нагрузкой. А именно, была исследована эволюция электрохимических характеристик супергидрофобных покрытий, полученных режимом 50×50×10|10, в течение 60 дней контакта с 3 М KCl.

На микрофотографиях образцов после 60-дневного контакта (рисунок 2.11) можно выявить значительные изменения нанотекстуры поверхностного слоя. Однако в отличие от деградации покрытия образцов 50×50×10, характеризующейся полным удалением фрагментов покрытия по

всей его толщине и обнажением необработанной подложки, в образцах $50 \times 50 \times 10 | 10$ наблюдается растворение только наиболее мелких элементов поверхностной текстуры (рисунок 2.11). Этот процесс проявляется в виде снижения “пушистости” структуры, при этом на поверхности сохраняется пористый слой с развитой морфологией.

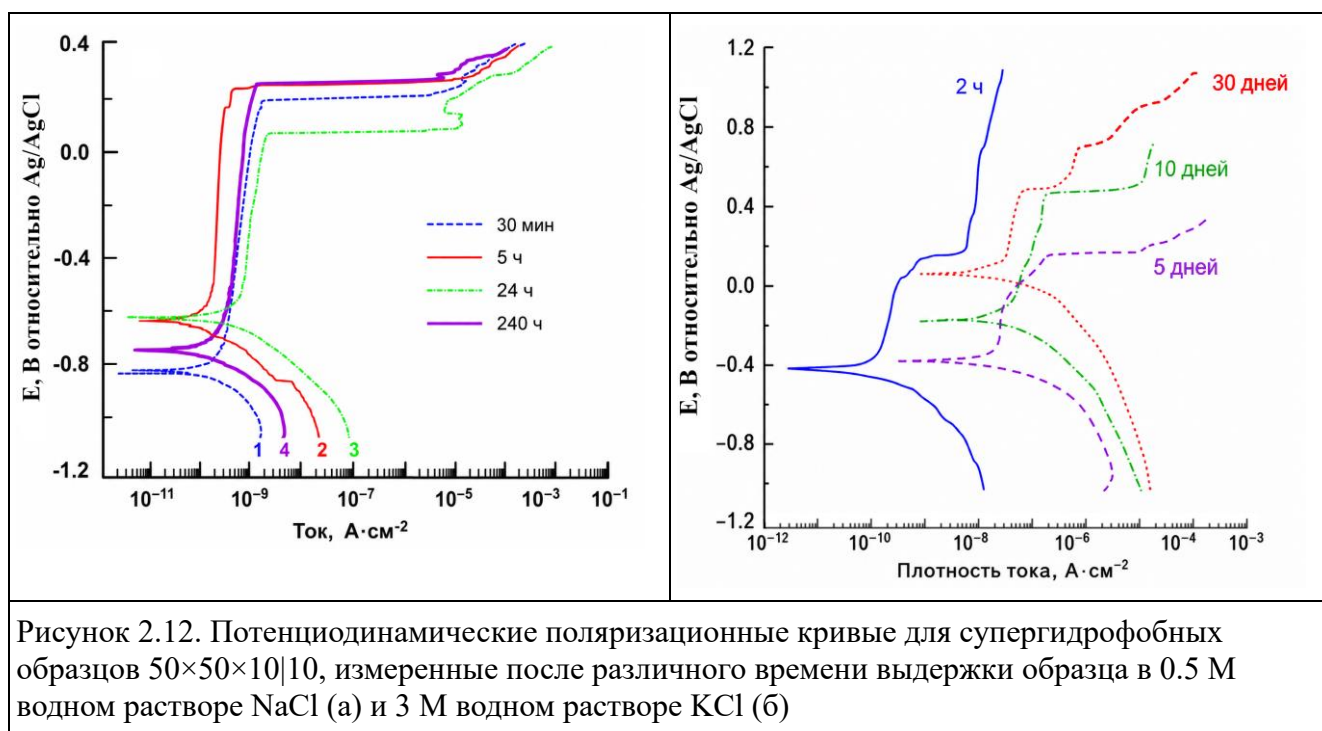


Визуальные наблюдения и динамика изменения смачивания покрытий $50 \times 50 \times 10 | 10$, свидетельствующие об их высокой коррозионной стойкости, находят подтверждение в данных электрохимических исследований. В частности, на всех этапах контакта с солевыми растворами плотность тока коррозии остается на несколько порядков ниже, чем у необработанных образцов (см. таблицу 2.4 и рисунок 2.12). Более того, длительная экспозиция не приводит к катастрофическому ухудшению защитных свойств покрытия, что указывает на сохранение его структурной целостности и эффективность барьерной функции, а также на отсутствие процессов подпленочной коррозии.

Помимо увеличенной толщины оксидного слоя, его барьерные свойства определяются объемной структурой и фазовым составом. Исследование методом электронной микроскопии поперечного среза вершины выступа (см. рисунок 2.13), полученного фокусированным ионным пучком, выявило, что поверхностная область значительной толщины характеризуется чередованием плотных и пористых слоев [88]. Пористые слои обладают высокой сорбционной способностью и аккумулируют молекулы гидрофобного агента, формируя дополнительный изолирующий барьер, который снижает вероятность переноса заряда при контакте с коррозионно-активными средами.

Таблица 2.4: Потенциал и ток коррозии, а также поляризационное сопротивление супергидрофобных образцов с режимом 50×50×10|10, при различной выдержке в водных солевых растворах [4; 99; 144].

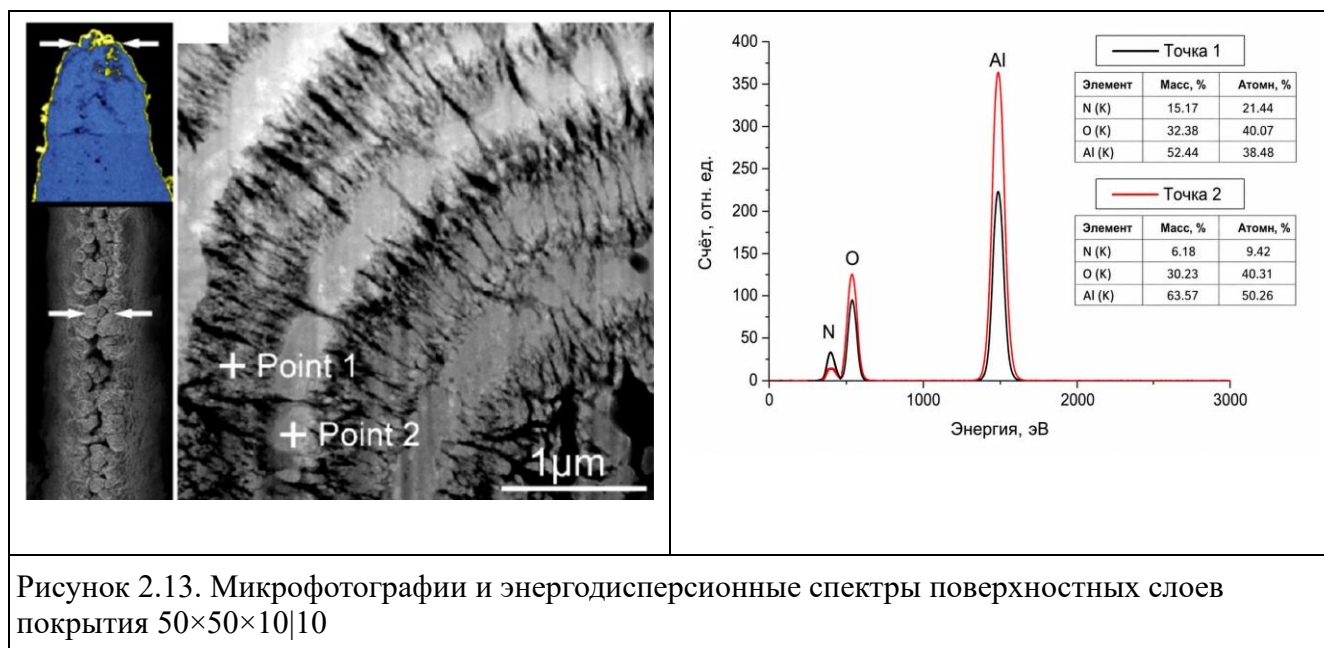
	Время выдержки в солевом растворе	E_{corr} , В	I_{corr} , А/см ²	R_p , Ом см ²
0.5 М NaCl	30 минут	−0.830	1.8×10^{-10}	2.5×10^8
	5 часов	−0.637	1.3×10^{-9}	2.9×10^8
	24 часа	−0.623	5.0×10^{-10}	1.3×10^8
	120 часов	−0.559	4.2×10^{-10}	1.0×10^8
	240 часов	−0.750	3.0×10^{-10}	2.4×10^8
3 М KCl	2 часа	−0.560	4.0×10^{-11}	1.6×10^8
	240 часов	−0.280	5.0×10^{-9}	2.7×10^6
Контрольный образец (необработанный алюминий), 30 минут		−0.730	1.0×10^{-6}	6.8×10^4



Дополнительно установлено, что как пористые, так и плотные слои обогащены нановключениями алюмооксинитридов. Эти включения, обладая высокой твердостью и химической инертностью, способствуют повышению механической прочности покрытия.

Кроме того, такая периодичность плотных и пористых слоев обеспечивает демпфирующий эффект, приводя к рассеиванию энергии механических воздействий. Таким образом, получаемая

в нашей работе периодическая структура снижает риск повреждений при механическом воздействии и увеличивает устойчивость к деградации в агрессивных химических средах, а комбинация наличия гидрофобного агента в пористых слоях и распределения алюмооксинитридных включений играет дополнительную важную роль в формировании защитных свойств покрытия.



Несмотря на высокие противокоррозионные свойства покрытия, сформированного в режиме 50×50×10|10, данный режим лазерной обработки обладает рядом существенных недостатков. В частности, скорость обработки поверхности составляет лишь 0.5 мм²/с, что значительно ограничивает его практическую применимость.

Кроме того, у 50×50×10|10 есть ярко выраженная анизотропия микрорельефа поверхности, проявляющаяся в четко выраженном направлении дорожек. Хотя это не приводит к анизотропии смачивания, анизотропия поверхности может оказывать влияние на другие эксплуатационные характеристики, такие как коэффициент трения, адгезия льда и механическое сцепление, что в ряде технических применений является нежелательным фактором.

Еще одной важной задачей являлось выявление влияния многократного воздействия лазерного излучения на морфологию и функциональные свойства покрытия. В частности, необходимо было исследовать эффекты увеличения глубины модифицированного слоя и изменения его микроструктуры, обусловленные повторными циклами лазерного воздействия.

Для детального анализа указанных аспектов было проведено исследование покрытия, сформированного в режиме 50×50×50 (см. таблицу 2.2), а также покрытий, полученных при

различном числе повторений данного режима [188]. Выбор именно этого режима обработки обусловлен его сходством с режимом $50 \times 50 \times 10 | 10$ по механической стойкости и характеристикам смачивания, что, как будет продемонстрировано ниже, коррелирует со схожестью морфологического и химического состава сформированной поверхности.

Важно отметить, что при размере пятна лазера порядка 40 микрон, движение лазера по дорожкам с плотностью 50 линий на миллиметр приводит к многократному перекрытию траекторий движения луча. В результате каждая последующая линия лазерного прохода частично испаряет частицы, осажденные в ходе предыдущего воздействия, и одновременно изменяет рельеф ранее сформированных дорожек, заполняя их углубления вновь осаждаемыми частицами. Кроме того, многократное воздействие на один и тот же участок приводит к повышенному локальному нагреву, что может усиливать протекание высокотемпературных реакций и влияет на размер зерна в формирующихся на поверхности фазах.

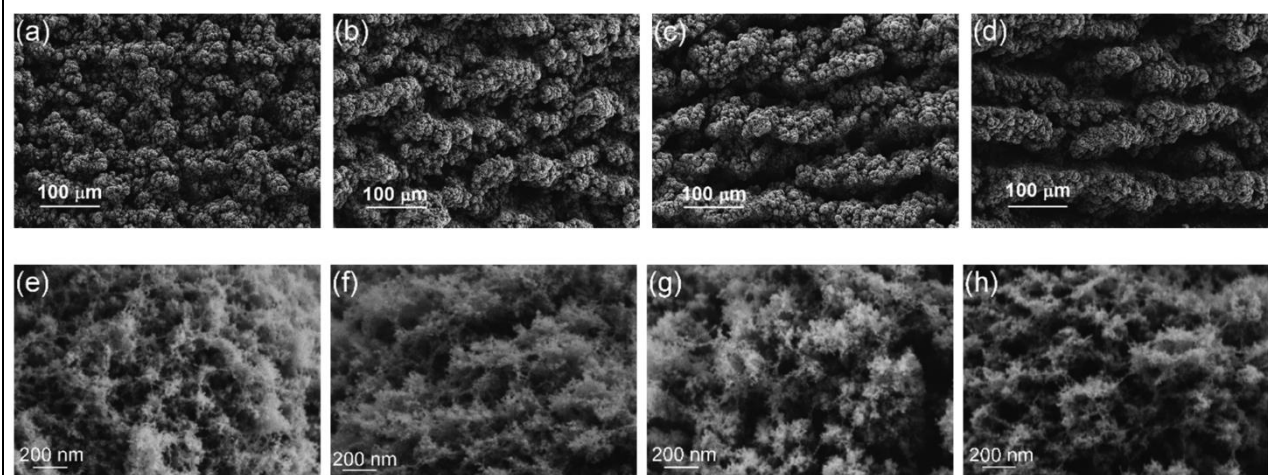
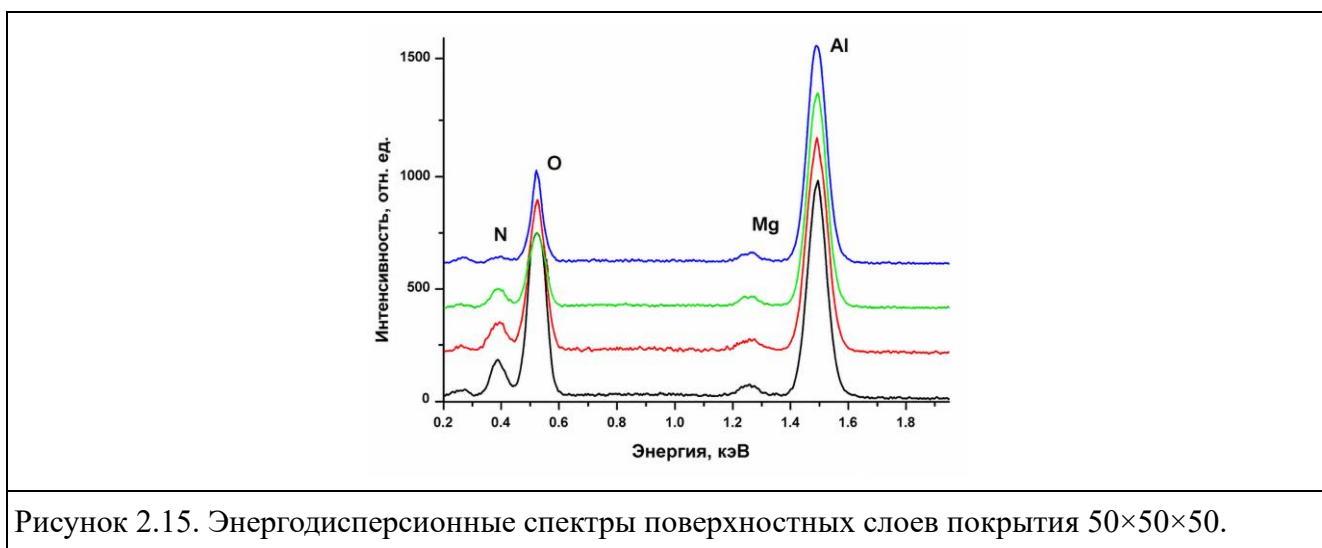


Рисунок 2.14. Текстура поверхностей, полученных разным количеством повторов режима $50 \times 50 \times 50$: 1 (a, e), 4 (b, f), 7 (c, g), 10 (d, h).

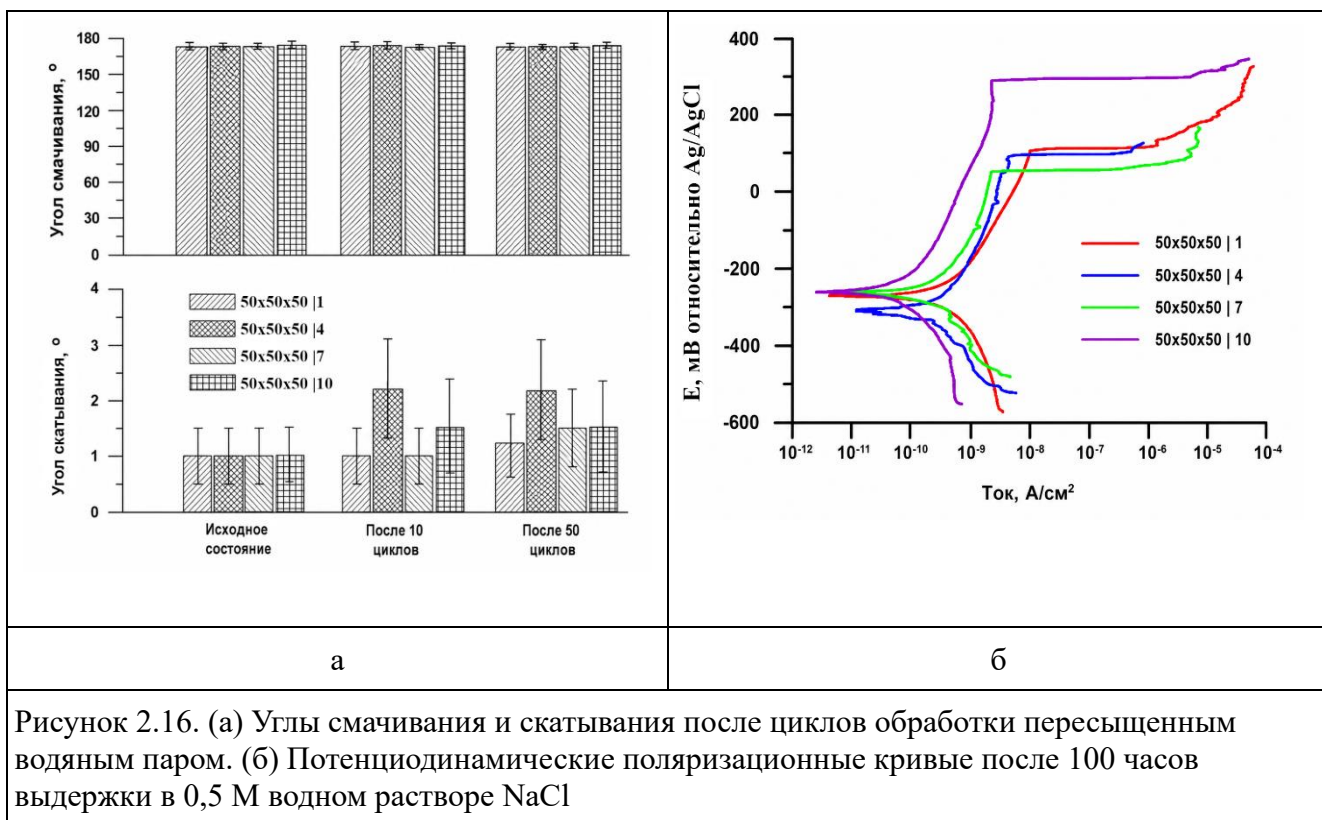
Как и в случае текстуры $50 \times 50 \times 10$, изменение числа проходов не влияет на свойства смачивания после гидрофобизации. Для всех образцов наблюдались углы смачивания $172 \pm 2^\circ$ и углы скатывания менее 1.5° . Анализ текстуры образцов, обработанных при 1, 4, 7 и 10 повторениях режима $50 \times 50 \times 50$, показывает, что поверхностный слой нанотекстуры, сформированный за счет осаждения наночастиц из факела лазерной абляции, остается неизменным для всех случаев (рисунок 2.14). В то же время текстура поверхности демонстрирует увеличение характерного размера микроэлементов с ростом числа проходов. Энергодисперсионный анализ (см. рисунок 2.15) свидетельствует о присутствии наночастиц алюмооксинитридов уже после однократного лазерного воздействия, что отличает данный режим от $50 \times 50 \times 10$ и связано с большей энергией, передаваемой поверхности лазерным пучком при большем перекрытии линий сканирования. При

увеличении числа проходов наблюдается рост как толщины слоя, обогащенного соединениями азота: от ~1 мкм при одном проходе до ~5 мкм при десяти проходах, так и слоя, обогащенного оксидами: от 35 до 150 микронетров.



Для анализа влияния числа лазерных проходов на функциональные свойства образцов, исследовалась их стойкость к электрохимической коррозии и к воздействию пересыщенного водяного пара. В последнем случае образцы помещали в автоклав BTD17L-A (P&T Medical) и подвергали циклическому воздействию: 5 минут в пересыщенном паре при температуре 134 °C и давлении 2.1 атм, затем 40 минут в насыщенной парами водяной атмосфере при 80 °C и атмосферном давлении.

Деграцию супергидрофобного состояния поверхности оценивали путем измерения углов смачивания и скатывания. Как показано на рисунке 2.16а, углы смачивания не изменяются после описанного выше воздействия пересыщенного пара, тогда как углы скатывания демонстрируют незначительное увеличение (до 1.5–2°). Это может свидетельствовать о частичном повреждении либо выступающих наноразмерных элементов текстуры, либо гидрофобного слоя, покрывающего их. Образующиеся наноскопические дефекты слегка повышают угол скатывания, однако не приводят к существенному зацеплению контактной линии. Анализ измеренных данных указывает на то, что при воздействии пересыщенного пара определяющую роль играет структура и свойства самого верхнего слоя, то есть нанотекстуры, который одинаков при различном числе повторов лазерной обработки. Для оценки стойкости к электрохимической коррозии, как и в случае предыдущих покрытий, исследовалась эволюция токов коррозии и потенциалов коррозии при непрерывном контакте с 0.5М водным раствором NaCl.



Полученные электрохимические данные (рисунок 2.16б, таблица 2.5) хорошо согласуются с результатами вышеописанных измерений. Поскольку все четыре типа рассматриваемых образцов (обработанных 1, 4, 7 и 10 раз) имеют схожий химический состав в поверхностном слое, различия в измеренных значениях коррозионного тока обусловлены вариацией барьерных свойств лазерно-модифицированного слоя. Как обсуждалось ранее, основные различия между образцами связаны с толщиной слоя, содержащего AlO_xN_y , и глубиной окисленного слоя Al_2O_3 (преимущественно γ -оксида). Кроме того, как отмечалось применительно к режиму $50 \times 50 \times 10$, пористый текстурированный слой, в котором инкапсулируется гидрофобный агент, способствует повышению барьерных и самовосстанавливающих свойств. Соответственно, с увеличением числа лазерных проходов (что сопровождается монотонным ростом толщины как оксидного слоя, так и слоя, обогащенного азотсодержащими соединениями) измеренные значения тока коррозии падают (таблица 2.5).

Этот результат согласуется с литературными данными, согласно которым оксиды и алюмооксинитриды обладают высокой химической стабильностью и устойчивостью к коррозии [189; 190]. При этом характеристики, зависящие от свойств самого верхнего слоя текстуры, такие как потенциал коррозии или углы смачивания и скатывания (в том числе после обработки паром), остаются неизменными независимо от числа лазерных проходов.

Таблица 2.5: Потенциал и ток коррозии образцов, обработанных режимом 50×50×50 с различной кратностью повтора лазерной обработки, после 100 часов контакта с 0.5M NaCl.

Кратность повтора лазерной обработки	E_{corr} , мВ	I_{corr} , А/см ²
1	-271	4.5×10^{-10}
4	-318	1.7×10^{-9}
7	-259	1.0×10^{-10}
10	-260	9.3×10^{-11}

Несмотря на то, что режим лазерной обработки 50×50×50 в два раза быстрее по сравнению с режимом 50×50×10|10, испытания на коррозионную стойкость, механическую прочность и свойства смачивания показали, что покрытия, полученные с использованием данных режимов, обладают сопоставимыми свойствами. Однако производительность режима 50×50×50 при скорости обработки порядка 1 мм²/с остается недостаточной для практического применения в промышленных условиях. Успешные результаты, полученные при использовании режима 50×50×50, продемонстрировали принципиальную возможность подбора параметров обработки, позволяющих ускорить процесс нанесения покрытий без ухудшения их функциональных свойств. В этой связи представлялось важным определить оптимальные режимы или семейства режимов лазерной обработки, сочетающих высокую скорость и желаемые функциональные характеристики.

Развитие данного направления может осуществляться в двух концептуально различных плоскостях. Первая связана с оптимизацией режимов лазерной обработки, которая достигается за счет варьирования плотности проходов, шага сканирования, длительности и энергии импульсов, а также числа последовательных циклов облучения. При таком подходе ключевая задача заключается в обеспечении требуемого уровня механических и барьерных характеристик покрытия при одновременном увеличении скорости его формирования. Второе направление основано на «внешней» интенсификации протекающих в процессе обработки физико-химических превращений. К числу таких факторов относятся изменение газовой среды (например, регулирование парциального давления кислорода), предварительное нанесение поглощающих слоев, состав которых изменяет эффективность поглощения лазерного излучения [112], дополнительный подогрев либо охлаждение подложки, которые могут ускорять процессы окисления, изменять эффективную область абляции, а также оказывать влияние на перемешивание материала в зоне расплава и конечные функциональные свойства. Этот подход представляет интерес не только в контексте повышения скорости обработки при фиксированной

мощности лазера, но и в связи с возможностью снижения требуемой мощности излучения. Последнее обстоятельство открывает перспективы применения более экономичных лазерных систем и, следовательно, повышения технологической и экономической привлекательности метода в промышленных условиях. В нашей работе мы исследовали перспективность обоих подходов.

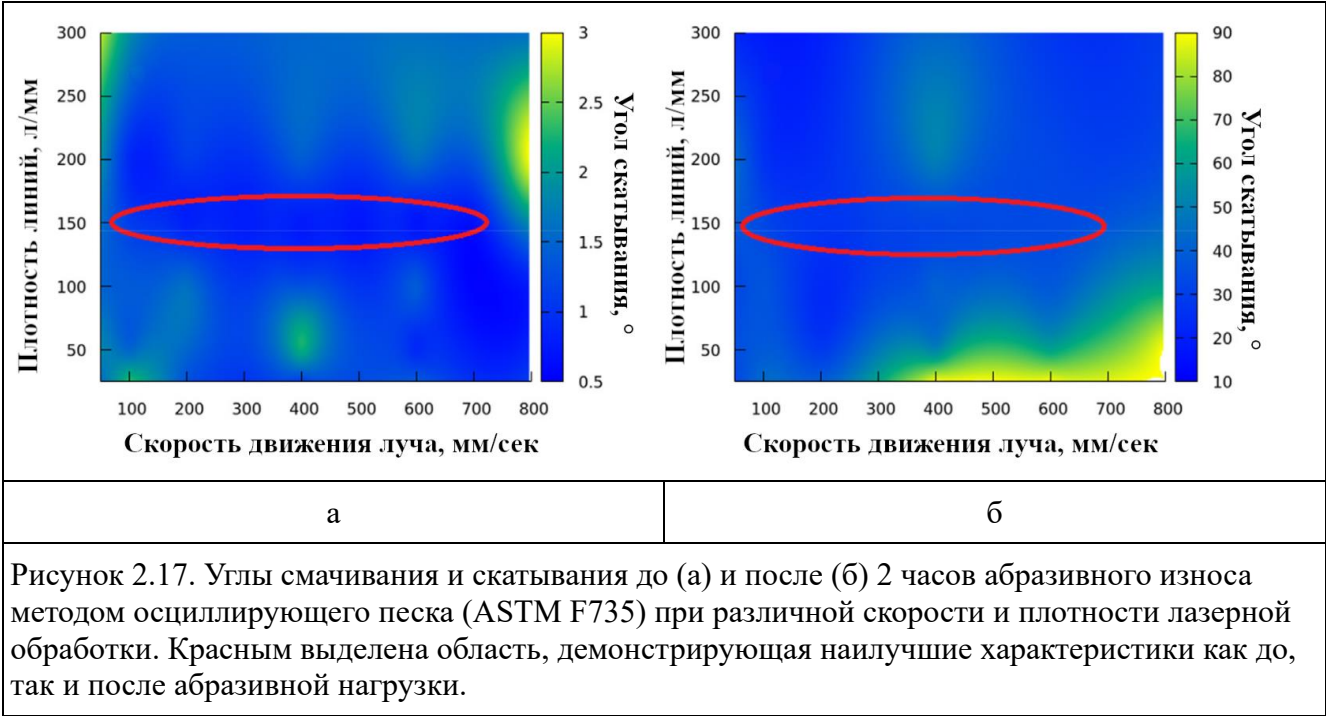
Как обсуждалось ранее, длительная оценка коррозионной стойкости покрытий при непосредственном контакте с агрессивными средами требует значительного времени, что делает неэффективной прямую оптимизацию параметров лазерной обработки по данному показателю. В связи с этим для предварительной оценки и оптимизации режимов целесообразно использовать другие критерии, которые коррелируют с барьерными и механическими свойствами покрытий и при этом могут быть измерены относительно быстро. Использованный ранее подход, основанный на оценке свойств смачивания, позволил найти режим $50 \times 50 \times 10$ и исключить заведомо непригодные режимы обработки. Однако данный подход не обеспечивает возможности однозначно различать покрытия с высокими противокоррозионными свойствами и покрытия со средними характеристиками (см. таблицу 2.2, сравнение углов смачивания для режимов $50 \times 50 \times 10$, $50 \times 50 \times 10|10$ и $50 \times 50 \times 50$). Это связано с тем, что текстура приповерхностного слоя, определяющая угол смачивания, не является индикатором толщины оксидного слоя, склонности к десорбции гидрофобного агента и, следовательно, защитных свойств сформированного покрытия.

Обсуждаемые выше исследования установили существенную корреляцию между противокоррозионными свойствами покрытий на алюминии, их механической и химической стойкостью и характеристиками поверхностной текстуры, включая толщину и фазовый состав (наличие оксидной фазы и алюмооксинитридных включений). Исходя из этого, для быстрого сравнительного анализа и оптимизации режимов лазерной обработки в качестве критерия был выбран угол скатывания капель воды до и после двухчасового испытания в абразивном тесте методом осциллирующего песка по стандарту ASTM F735. В ходе данного испытания образцы покрывались слоем кварцевого песка толщиной 12.5 мм с размером частиц от 500 до 800 мкм и подвергались воздействию вибрации с амплитудой 3 мм и частотой 1000 об/мин, что соответствует скорости движения песка около 30 см/с.

С целью максимизации скорости обработки было решено отказаться от варьирования мощности и длительности импульса и использовать их максимальные значения, доступные в лазерной установке, поскольку предварительные испытания показали, что с увеличением длительности импульса возрастает и глубина области, подвергающейся взрывной абляции. Соответственно,

исследованные режимы обработки отличались скоростью движения лазерного луча и плотностью лазерных дорожек.

Исследование образцов, полученных при линейных скоростях перемещения лазерного луча в диапазоне от 50 до 800 мм/с и плотностях сканирования от 25 до 300 линий/мм, позволило определить оптимальные технологические режимы обработки. Несмотря на то, что измеренные значения углов скатывания для свежеприготовленных покрытий не превышали 3° для всех изученных режимов (рисунок 2.17 а), следует подчеркнуть, что даже незначительные вариации этого параметра могут свидетельствовать о различиях в степени развития наноразмерной поверхностной шероховатости. Это, в свою очередь, часто имеет критическое значение для устойчивости воздушной прослойки, формирующейся между коррозионно-активными водными средами и подложкой, и может напрямую влиять на долговременную коррозионную стойкость и эксплуатационные характеристики покрытия.

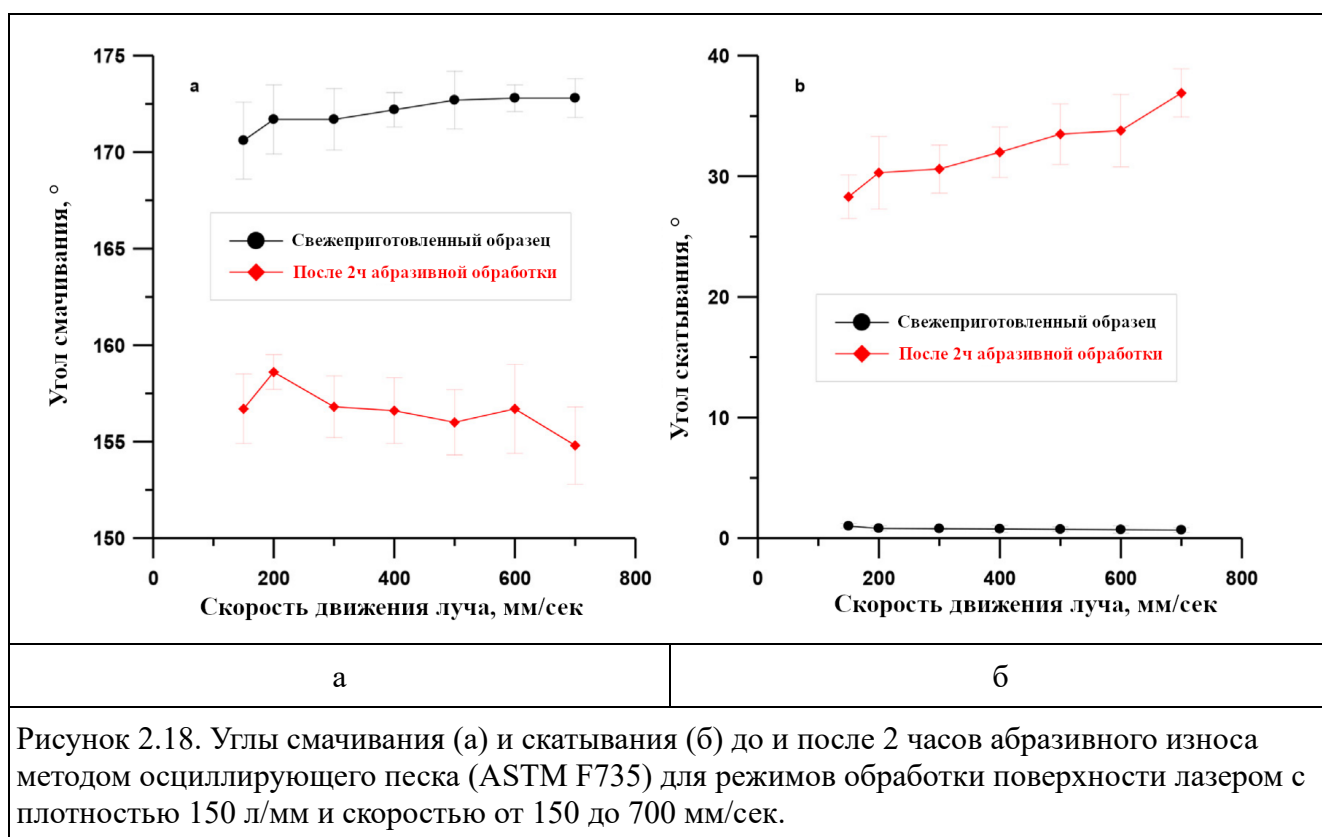


После абразивного воздействия углы скатывания существенно возросли. При этом режимы, обеспечивающие наименьшие углы скатывания до абразивной обработки, не совпадают с режимами, оптимальными по этому показателю после испытаний. Подобный результат подчеркивает, что морфологическая развитость приповерхностного слоя не обязательно находится в прямой корреляции с общей толщиной и механической прочностью текстурированного слоя и что первоначальные свойства смачивания покрытий не позволяют в

полной мере прогнозировать их последующую стойкость и долговечность, особенно в условиях интенсивного износа.

Покрытия с более высокой плотностью сканирования демонстрировали худшие начальные характеристики смачивания и пониженную скорость обработки, в то время как покрытия с меньшей плотностью сканирования не обладали достаточной стойкостью к длительному абразивному воздействию. Наименьшие углы скатывания после абразивного воздействия были характерны для образцов, полученных при плотности сканирования свыше 100 линий/мм. Напротив, значительное увеличение углов скатывания (более 40°) для образцов, обработанных на высокой скорости при низкой плотности сканирования, указывает на недостаточную адгезионную прочность текстуры с подложкой и ее легкое разрушение. Образцы, полученные при низких скоростях линейного перемещения лазерного луча, после абразивных испытаний характеризовались меньшими углами скатывания и большими углами смачивания. Это указывает на то, что большее термическое воздействие способствует улучшенному спеканию и фиксации частиц в приповерхностной зоне, а также формированию более плотной и механически стойкой текстуры.

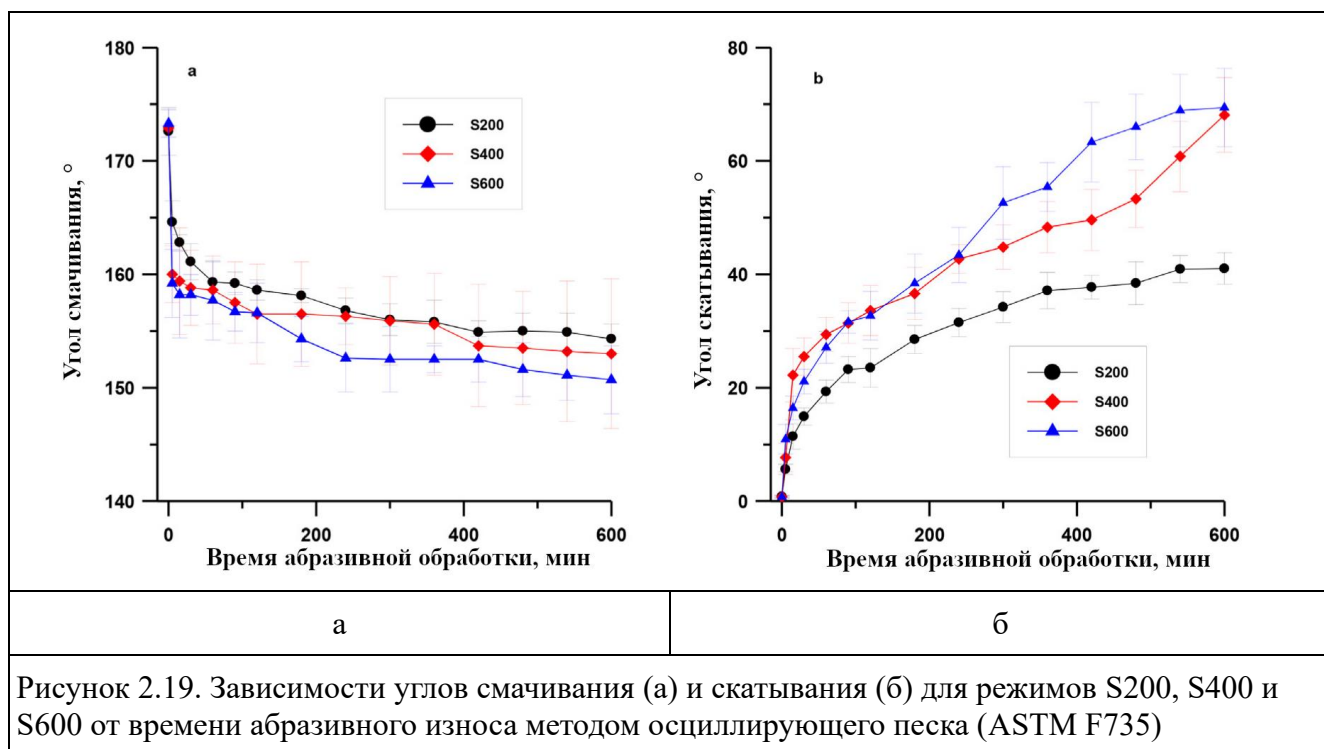
Учитывая практическую значимость повышения производительности процесса нанесения покрытий, дальнейшие исследования были сфокусированы на режимах лазерной обработки с плотностью сканирования 150 линий/мм и скоростями линейного перемещения лазерного луча в диапазоне от 150 до 700 мм/с (выделенная красным область на рисунке 2.17). Именно в указанном диапазоне были выявлены наиболее благоприятные характеристики смачивания поверхностей как в исходном состоянии, так и после абразивного воздействия. Более подробные результаты оценки свойств смачивания до и после абразивного износа приведены на рисунке 2.18. Из представленных данных следует, что исходные значения углов смачивания и скатывания для образцов, обработанных со скоростями от 150 до 700 мм/с, практически совпадают в пределах погрешности измерений. Однако после абразивного воздействия наблюдается статистически значимое ухудшение характеристик смачивания с ростом скорости обработки, несмотря на сравнительно небольшую величину данного эффекта относительно общего разброса данных. Таким образом, можно заключить, что повышение скорости лазерной обработки, хотя и обеспечивает, с одной стороны, рост производительности, с другой, может негативно влиять на долгосрочную стойкость покрытий, если они в процессе эксплуатации могут подвергаться интенсивному механическому износу.



Поскольку для различных промышленных приложений характерны свои специфические требования как к механической прочности и долговечности покрытий, так и к технологической скорости их нанесения (что непосредственно влияет на себестоимость), дальнейшие исследования были сфокусированы сразу на нескольких режимах обработки с плотностью сканирования 150 линий/мм, а именно на режимах со скоростями 200, 400 и 600 мм/с (далее обозначаемые как S200, S400 и S600). Выбор данных режимов позволяет охватить максимально широкий спектр эксплуатационных условий, обеспечивая баланс между производительностью процесса и требуемыми прочностными характеристиками покрытий.

На первом этапе были проведены расширенные исследования механической прочности выбранных режимов, а именно эволюция углов смачивания в процессе абразивного износа методом осциллирующего песка. Из представленных на рисунке 2.19 данных следует, что значительное падение угла смачивания происходит в первые 5 минут абразивной нагрузки, что, по-видимому, связано с удалением элементов текстуры с наихудшей адгезией к поверхности. При этом наименьшее ухудшение свойств в первые минуты абразивного теста характерно для режима S200, т.е. при меньшей скорости лазерной обработки (а значит и при большем нагреве поверхности в процессе) формируется более стабильный поверхностный слой, в котором остается меньше слабо связанных и легко удаляемых элементов. По мере увеличения длительности абразивного воздействия вплоть до 10 часов наблюдается медленная деградация

смачивающих свойств, что указывает на постепенное истирание элементов на поверхности. Хотя все исследуемые режимы сохранили гетерогенный режим смачивания с углами смачивания выше 150° , углы скатывания на образцах, полученных при режимах S400 и S600, после 10 часов абразивной нагрузки значительно выше, чем у образца S200: около 70° против 40° , соответственно.



Подобное поведение, по-видимому, обусловлено не только повышенным содержанием алюмооксинитридных включений в приповерхностном слое образца S200 (рисунок 2.20), но также и геометрическими характеристиками текстуры: большей высотой и размером микроагрегатов, которые принимают на себя основную абразивную нагрузку, эффективно защищая наноструктуру и слой гидрофобных молекул, локализованных в углублениях микрорельефа (рисунок 2.21). Такая архитектура поверхности работает как многоуровневая система защиты, где более крупные структуры выполняют функцию физического экрана, а наноструктура внутри - функцию стабилизации воздушного слоя, разделяющего подложку и водные среды.

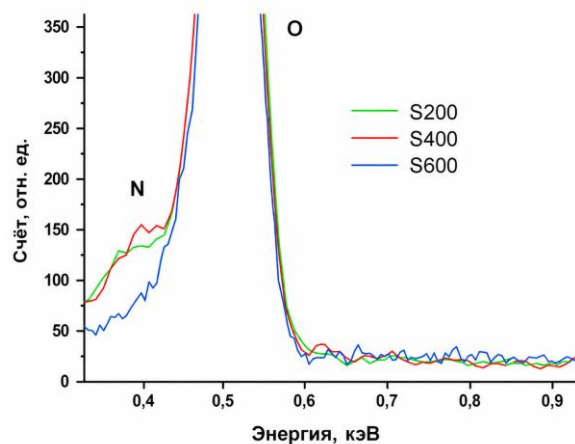


Рисунок 2.20. Энергодисперсионные спектры поверхности образцов S200, S400, S600

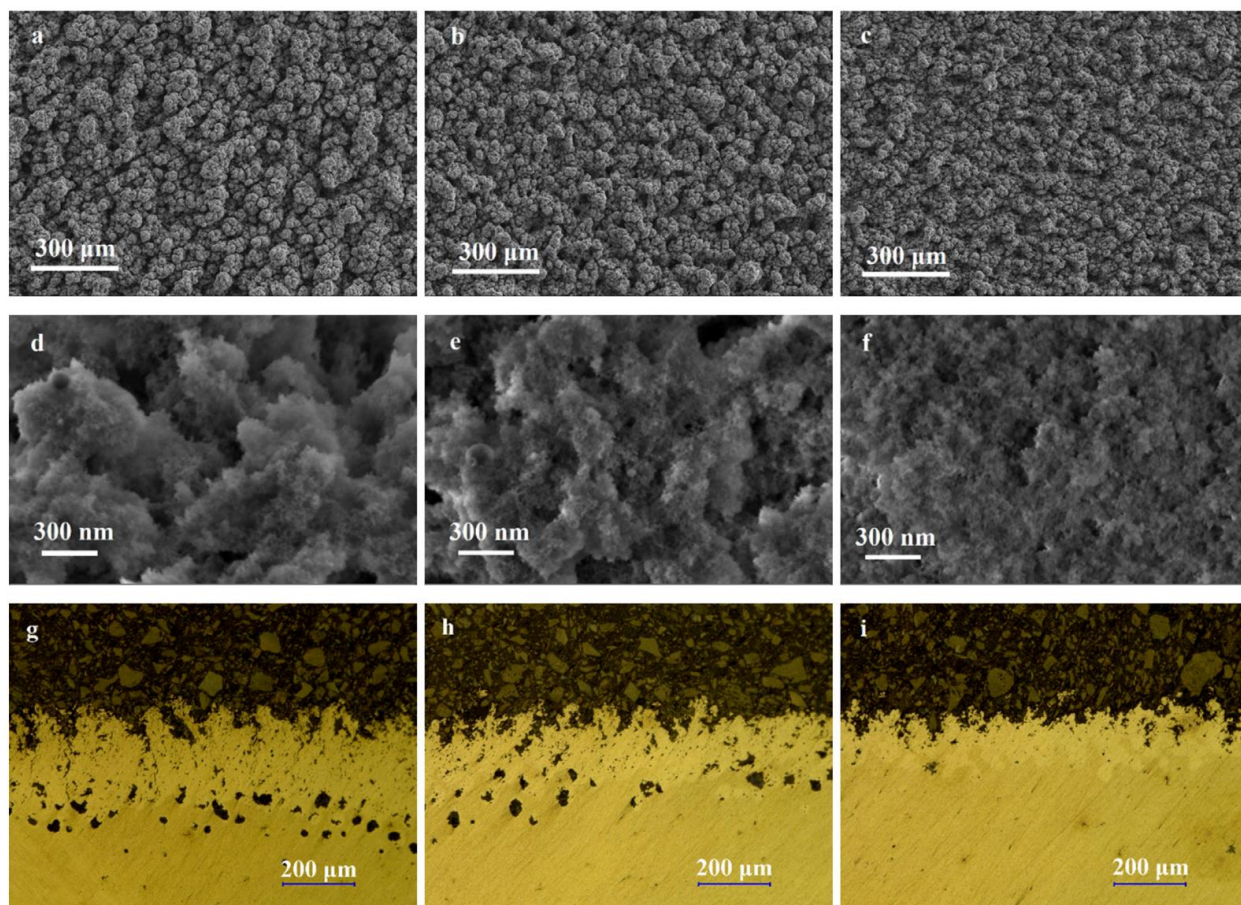


Рисунок 2.21. Изображения сканирующей электронной микроскопии сверху (верхняя и средняя строки) и поперечного сечения (нижняя строка), для образцов S200, S400 и S600 (первая, вторая и третья колонки, соответственно).

Кроме того, увеличение высоты отдельных выступов и, в целом, толщины текстурированного слоя формирует выраженный барьер для протекания коррозионных реакций. При этом, как показано на рисунке 2.21, наличие пор в структуре, в том числе и расположенных на значительной

глубине (в случае режима S200), не приводит к ухудшению барьерных свойств. Это позволяет сделать два вывода: во-первых, значительная часть слоя представляет собой оксидную матрицу, обладающую высокой химической стойкостью; во-вторых, система пор, формирующихся в процессе обработки, оказывается взаимосвязанной и способной к эффективной гидрофобизации: при осаждении из паров молекулы с низкой поверхностной энергией проникают по системе капилляров и адсорбируются не только на внешней поверхности, но и на поверхности стенок глубоких пор. Таким образом, наличие пор не облегчает доступ коррозионной среды к неокисленному металлу, а напротив – способствует формированию дополнительного изолирующего и водоотталкивающего барьера, т. е. может выступать в качестве еще одного механизма самоусиления противокоррозионных свойств за счет капиллярной герметизации микропористой структуры.

Данные электрохимических исследований [86], представленные на рисунке 2.22, были получены на основе обработки потенциодинамических поляризационных кривых, после усреднения токов для 2–5 образцов каждого типа. Через час выдержки в 0.5 М водном растворе NaCl плотности тока коррозии для всех типов покрытий (S200, S400 и S600) имеют очень низкие значения, порядка 10^{-10} – 10^{-11} А/см². Сравнение токов коррозии, определенных после кратковременного и длительного контакта, показывает, что для образцов S200 и S400 ток коррозии несколько уменьшается со временем воздействия раствора.

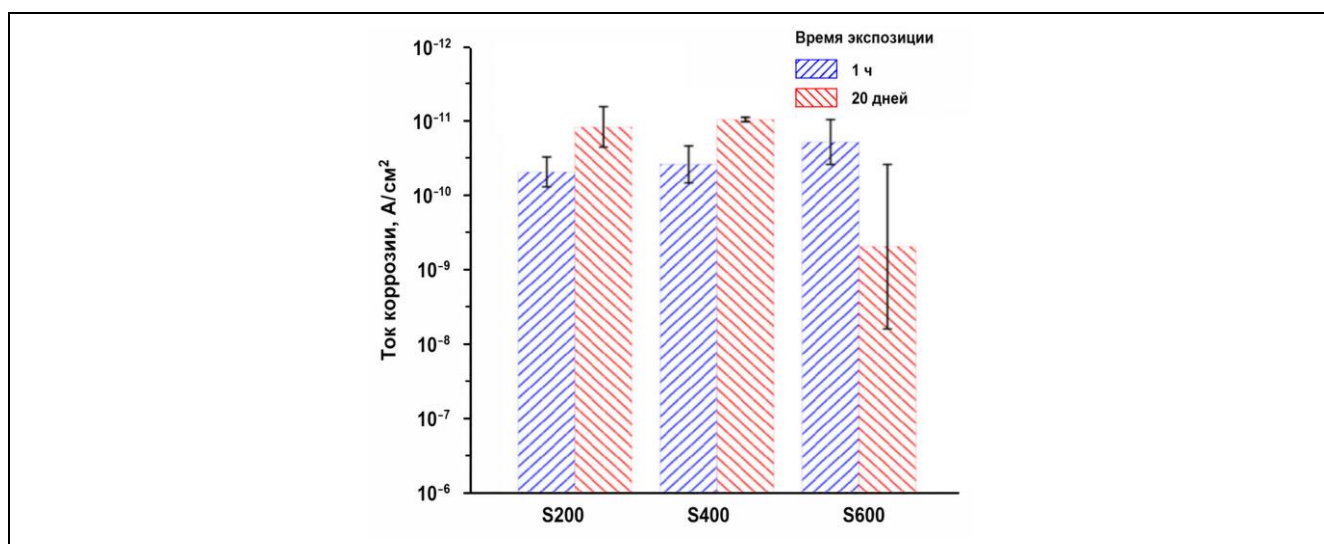


Рисунок 2.22. Плотность тока коррозии для образцов S200, S400 и S600 при времени контакта с 0.5 М NaCl в 1 час и 20 дней.

Такое поведение позволяет сделать вывод, что, с одной стороны, в приповерхностных слоях покрытия могут оставаться включения неокисленного металла, который окисляется в первые часы погружения в раствор солей, а с другой, что при длительном контакте с агрессивной средой скорость окисления алюминия с покрытием снижается, а образующиеся продукты коррозии

залечивают редкие дефекты покрытия. Для образца S600 коррозионные токи медленно увеличиваются со временем выдержки и через 20 дней составляют порядка 10^{-9} – 10^{-10} А/см².

На основе представленного здесь анализа микроструктурных особенностей и данных о механической и химической стойкости покрытий, полученных посредством целого спектра режимов лазерной обработки, следует еще раз подчеркнуть, что достижение исключительно высокой гидрофобности само по себе не гарантирует долгосрочную защиту алюминиевых сплавов от коррозии. В процессе формирования покрытий необходимо учитывать не только величину угла смачивания, отражающего водоотталкивающие свойства, но и степень развитости текстуры, толщину образованного оксидного слоя, а также его фазовый состав. В комбинации с водоотталкивающими свойствами эти параметры определяют противокоррозионные свойства покрытия, его механическую прочность и устойчивость к агрессивным средам, что было подтверждено сравнительным анализом образцов, обработанных различными режимами лазерной абляции.

Полученные данные убедительно демонстрируют, что для первичного отбора режимов лазерной обработки целесообразно использовать параметры смачивания. Высокие значения углов смачивания свидетельствуют о малой площади контакта водных сред с поверхностью, что косвенно указывает на потенциально высокие защитные свойства покрытия и низкие токи коррозии. Однако длительные испытания в агрессивных средах показали, что даже при сохранении начальных высоких гидрофобных характеристик наблюдается деградация барьерных свойств. Здесь ключевую роль играет стойкость оксидного слоя и слоя гидрофобного агента, которые формируются в результате лазерной абляции и последующего процесса гидрофобизации, соответственно. Именно толщина слоя оксида, структурная целостность, тип оксида и (для алюминиевых сплавов) наличие алюмооксинитридных включений определяют долговечность покрытия. Следовательно, направленный поиск оптимальных режимов обработки требует перебора параметров, поскольку даже небольшие изменения в условиях лазерной обработки могут приводить к существенным различиям в морфологии и составе поверхностного слоя и, как следствие, в эксплуатационных свойствах покрытий.

Варьирование параметров лазерной обработки может рассматриваться не только как способ управления функциональными свойствами поверхности, но и как один из путей повышения производительности процесса и, следовательно, его промышленной привлекательности. Однако приведенные выше результаты показывают, что такое ускорение имеет естественные ограничения. Так, покрытия, полученные однократной обработкой, уступают по стойкости покрытиям, сформированным при многократном воздействии лазерного луча, что видно при сопоставлении режимов $50 \times 50 \times 10$ и $50 \times 50 \times 10|10$. Аналогично, при прочих равных параметрах

увеличение скорости движения луча приводит к ухудшению стойкости покрытия, как это следует из сравнения режимов S600 и S200. Таким образом, ускорение лазерной модификации за счет простого повышения линейной скорости сканирования или уменьшения числа проходов неизбежно ограничено риском снижения целевых свойств покрытия.

Как отмечалось выше, развитие альтернативного подхода к увеличению производительности обработки поверхностей с целью придания им супергидрофобных и защитных функциональных свойств может быть связано с управлением условиями внешней среды. Возможными направлениями здесь являются модификация состава атмосферы или среды (включая обработку в жидкости), изменение температуры образца, создание контролируемых потоков газа для управления осаждением частиц. Однако в рассматриваемом случае, принимая во внимание, что устойчивость формируемых покрытий в значительной мере определяется образованием алюмооксинитридов (требующим присутствия в атмосфере как кислорода, так и азота), а также прочным закреплением новообразованных элементов текстуры на поверхности, наибольший интерес представляло варьирование температуры подложки. Повышение температуры образца снижает пороговую энергию импульса, необходимую для обеспечения расплавления и абляции, а также достижения условий прочного приваривания формируемых структур; тем самым открывается возможность уменьшить требуемую мощность лазерного излучения при достижении заданных характеристик покрытия. Это, в свою очередь, потенциально позволяет как перейти на более распространенное и дешевое лазерное оборудование, так и увеличить скорость обработки при сохранении целевых функциональных свойств. Иными словами, температурный контроль может выступать не «внешним» усложнением процесса, а технологичным способом перенести обеспечение части процессов, необходимых для формирования рельефа поверхности, на более дешевое лазерное оборудование.

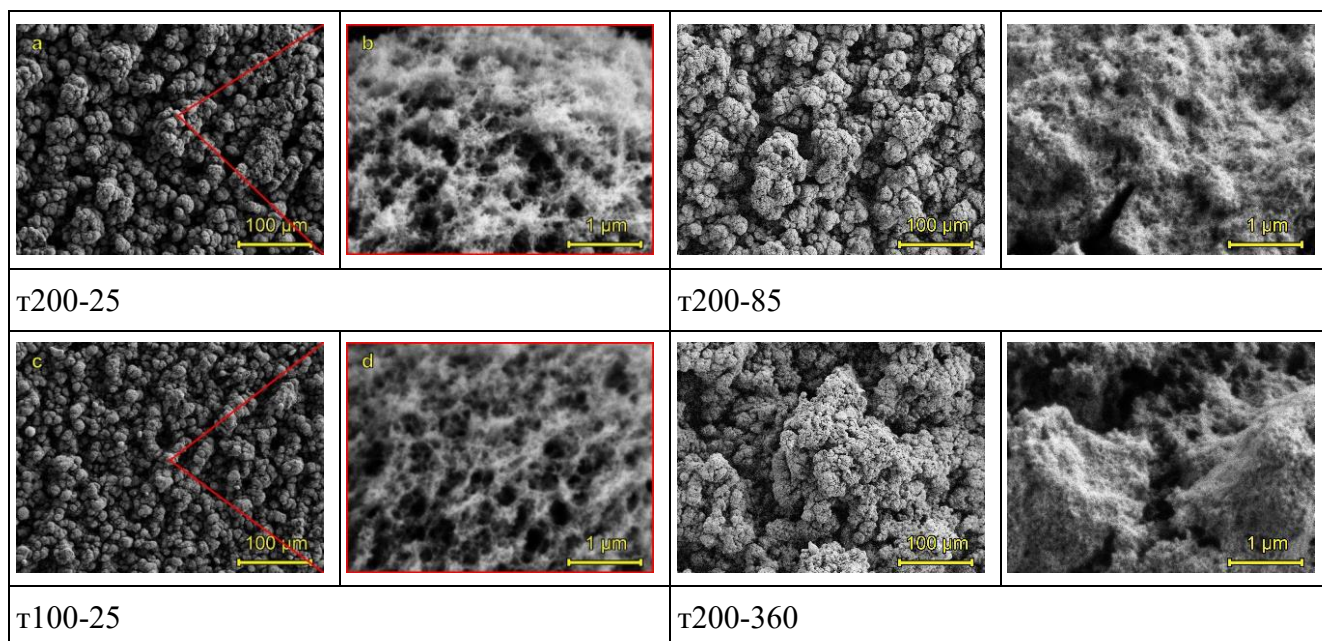
С целью проверки данного подхода [191; 192] были изготовлены образцы с одинаковыми частотой импульсов и параметрами движения луча, т. е. скоростью и плотностью проходов, но с отличающимися длительностями импульса и температурами обрабатываемого образца, причем в качестве базового был выбран режим S200 (далее, режим t200-25 соответствует описанному выше режиму S200), для которого были получены высокие значения коррозионной стойкости и абразивной износостойкости. Число после дефиса в обозначении режима лазерной обработки соответствует начальной температуре в градусах Цельсия обработки образца. В таблице 2.6 показаны параметры выбранных режимов, а также их энергетические характеристики: флюенс, рассчитываемый как энергия импульса, деленная на площадь лазерного пятна (этот параметр имеет ключевое значение для процесса абляции) и энергия, приходящаяся на единицу площади готового покрытия.

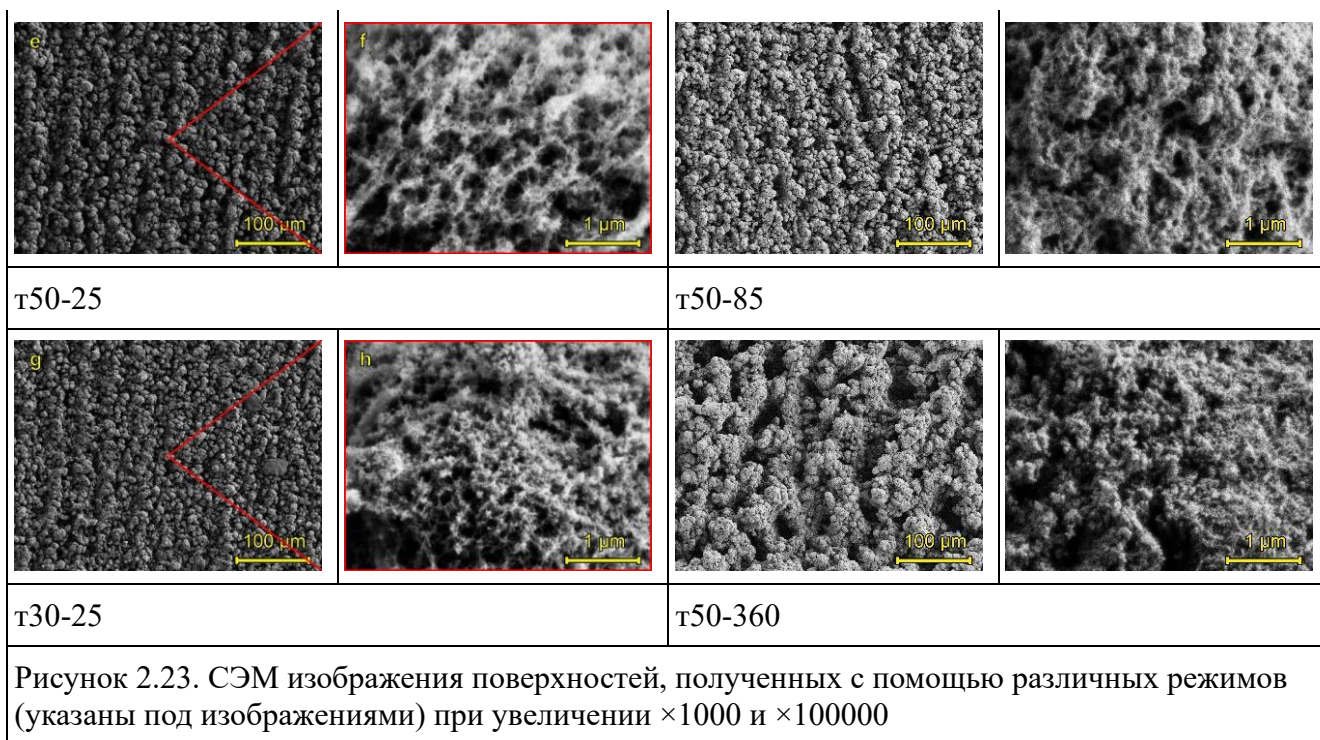
Таблица 2.6: Параметры режимов лазерной обработки алюминиевого сплава при варьировании длительности импульса и температуры подложки

Режим	Температура подложки, °C	Длительность импульса, нс	Флюенс Дж/см ²	Энергия, приходящая на единицу площади, Дж/см ²	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
т200-25	25	200	33.8	1270	172.34±0.6	<1
т100-25	25	100	16.7	630	174.02±1.17	<1
т50-25	25	50	11.1	420	173.93±1.22	<1
т30-25	25	30	7.5	280	172.50±1.08	<1
т200-85	85	200	33.8	1270	174.43±1.02	<1
т200-240	240	200	33.8	1270	173.05±0.93	<1
т200-360	360	200	33.8	1270	170.82±1.94	<1
т50-85	85	50	11.1	420	174.58±0.42	<1
т50-240	240	50	11.1	420	175.33±1.88	<1
т50-360	360	50	11.1	420	172.70±1.86	<1

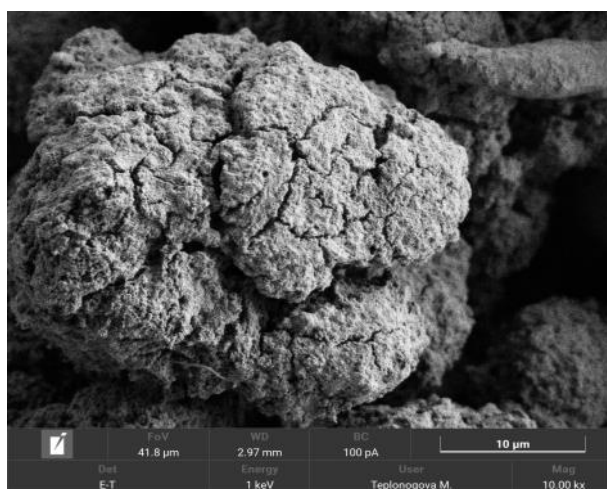
Из полученных данных следует, что для всех режимов характерны высокие водоотталкивающие свойства, даже несмотря на заметные отличия в морфологии.

Так, как видно на рисунке 2.23, при более коротких импульсах (при прочих равных условиях) формируются более компактные агрегаты наночастиц и мелкие микропоры; повышение температуры подложки частично компенсирует это «утонышение» текстуры, и, таким образом, на микроуровне морфология режима т50-360 визуально близка к режиму т200-25.

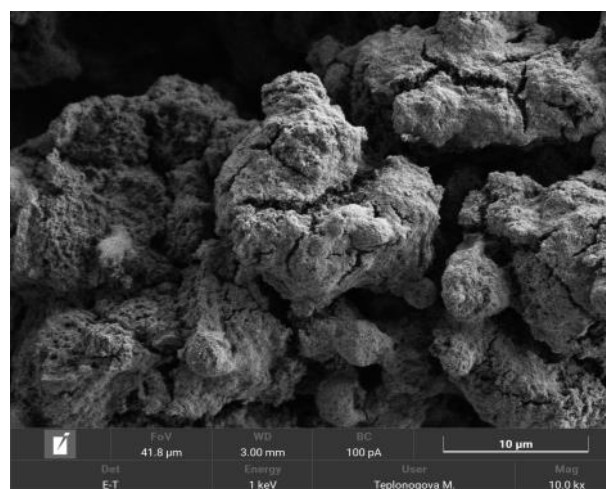




На наноуровне такой «морфологической эквивалентности» не наблюдается. Для образцов с длительностью импульса 50 нс нанотекстура меняется достаточно слабо, тогда как при 200 нс с повышением температуры фиксируется появление и рост трещин. Более детальный анализ показывает, что характерные размеры трещин возрастают с увеличением нагрева подложки, что согласуется с индуцированным температурой утолщением поверхностного оксидного слоя и сопутствующими внутренними напряжениями, возникающими из-за разности коэффициентов термического расширения элементов текстуры при длительном прогреве; именно эти напряжения и приводят к растрескиванию пористого оксидного слоя (см. рисунок 2.24).



Режим т200-85



Режим т200-360

Рисунок 2.24. СЭМ изображения микротрещин на агрегатах наночастиц, появляющихся при лазерной обработке в условиях нагрева.

Полученные методом конфокальной микроскопии данные по шероховатости (таблица 2.7) согласуются с морфологическими наблюдениями: по мере повышения температуры подложки во время обработки возрастает характерный размер микроагрегатов и амплитуда микрошероховатости, тогда как сокращение длительности импульса приводит к их уменьшению и «уплощению» микрорельефа.

Таблица 2.7: Параметры шероховатости образцов, полученных при разных режимах лазерного текстурирования

Режим	S_a , мкм	S_q , мкм	S_z , мкм	S_{ratio}
т200-25	7.96±0.20	10.0±0.3	68±4	2.79±0.06
т100-25	4.94±0.09	6.22±0.10	48±4	2.41±0.023
т50-25	3.90±0.14	4.86±0.16	33.3±1.5	1.97±0.017
т30-25	2.17±0.05	2.70±0.08	19.4±0.9	1.77±0.008
т200-85	9.0±0.6	11.0±0.7	70 ±3	3.00±0.08
т200-240	14.0±0.6	17.0±0.5	108±5	3.11±0.08
т200-360	17.6±1.7	21.7±1.6	145±8	3.58±0.26
т50-85	5.2±0.3	6.5±0.4	50±6	2.40±0.06
т50-240	6.4±0.3	8±0.3	54±2.6	2.61±0.06
т50-360	11.1±0.7	13.9±0.8	102±5	3.42±0.09

Здесь следует отметить, что данные подчеркивают ограниченность метода конфокальной профилометрии в контексте смачивания и противокоррозионной защиты. Конфокальная микроскопия надежно фиксирует топографию от нескольких сотен нанометров и выше, но не «захватывает» тонкую нанотекстуру, критичную для удержания воздушных пузырьков на поверхности при контакте с водными средами. Так, отношение «реальной» площади (слово «реальной» взято в кавычки потому, что как раз не учитывает наноособенности рельефа) к проекционной для разных режимов может отличаться в 2 раза (например, т30-25 против т200-360), тогда как углы смачивания для всех этих образцов остаются одинаково высокими в пределах статистической погрешности. Кроме того, как было показано в работе [43], угол смачивания на шероховатой поверхности определяется не шероховатостью поверхности в целом, а шероховатостью смоченной поверхности. Иными словами, решающее значение имеет многомасштабность рельефа и шероховатость только той его части, которая контактирует с жидкостью: уменьшение микрошероховатости само по себе не ведет к ухудшению водоотталкивания, если субмикронно-наноразмерная текстура на смоченных участках остается достаточной для поддержания состояния Касси-Бакстера и минимизации доли смачиваемой фазы.

При изучении механических свойств подложек были обнаружены значимые различия для образцов, обработанных с и без нагрева. Так, для образцов, текстурированных при комнатной температуре, зафиксировано универсальное поведение деградации: в первые ~15 минут происходит резкое падение угла смачивания и рост угла скатывания с последующим плавным выходом на плато. Тем не менее, даже после 3 часов непрерывной абразивной нагрузки осциллирующим песком по стандарту ASTM F735 сохраняется гетерогенный режим смачивания с зеркальным отражением света на границе капля/подложка и свободным скатыванием капли с поверхности. Для образцов т200-25, т100-25 и т50-25 углы смачивания существенно превышают 150° (см. рисунок 2.25 а,г), для образца т30-25 3-часовая нагрузка приводит к деградации водоотталкивающих свойств и снижению угла смачивания до $148.5 \pm 3.3^\circ$. Несмотря на это, по всей поверхности подложки наблюдалось скатывание капель воды (углы скатывания $<90^\circ$).

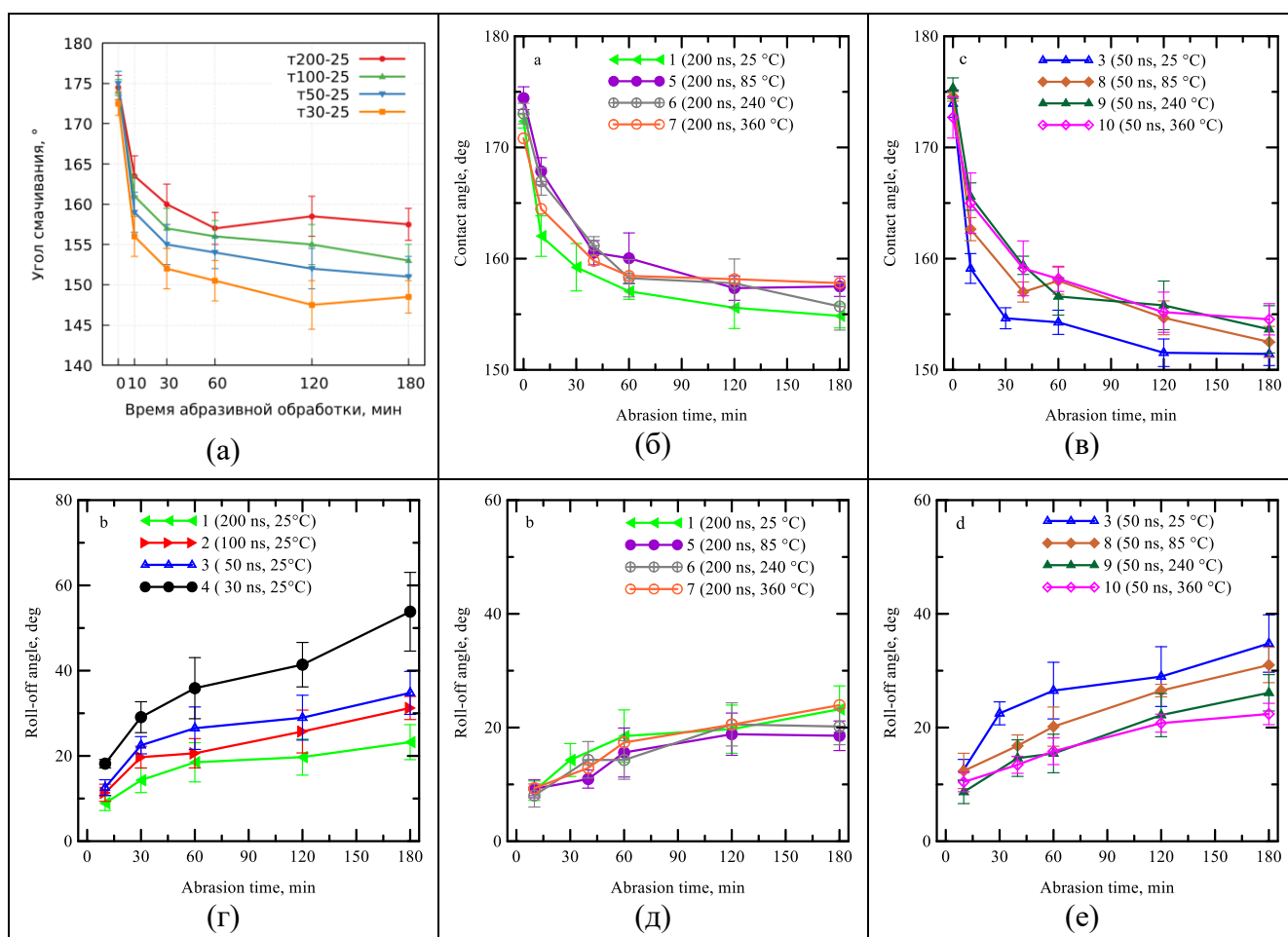
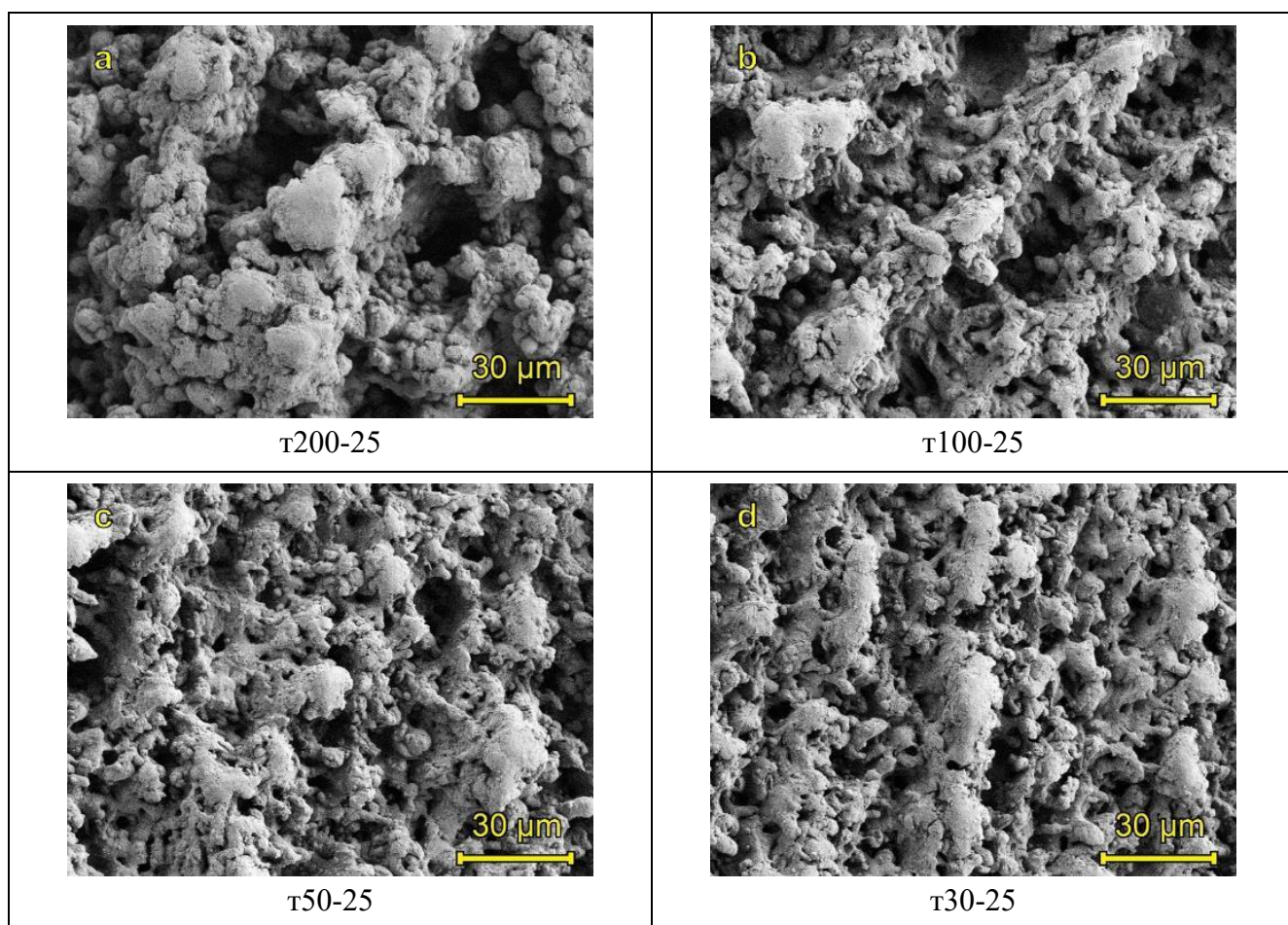
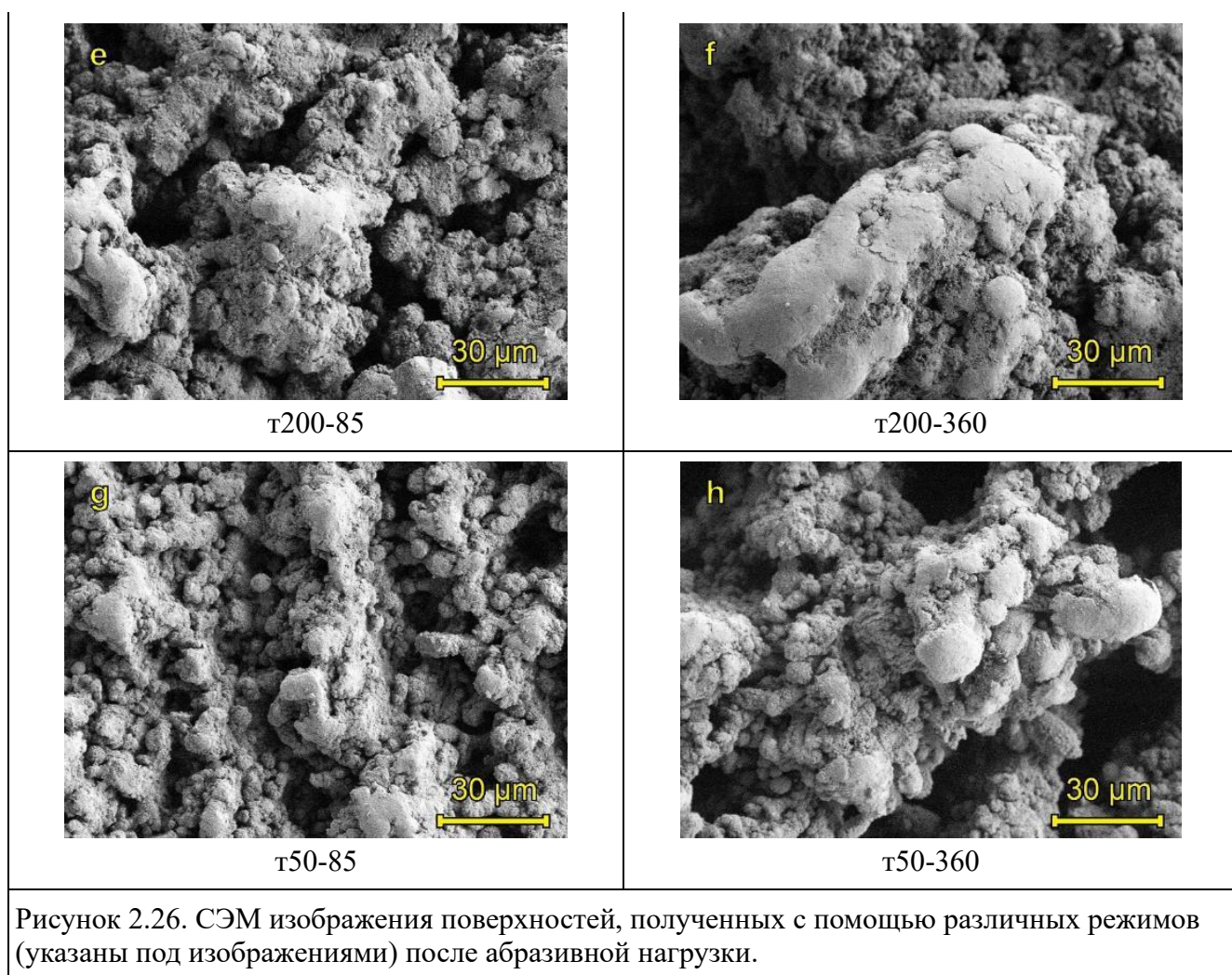


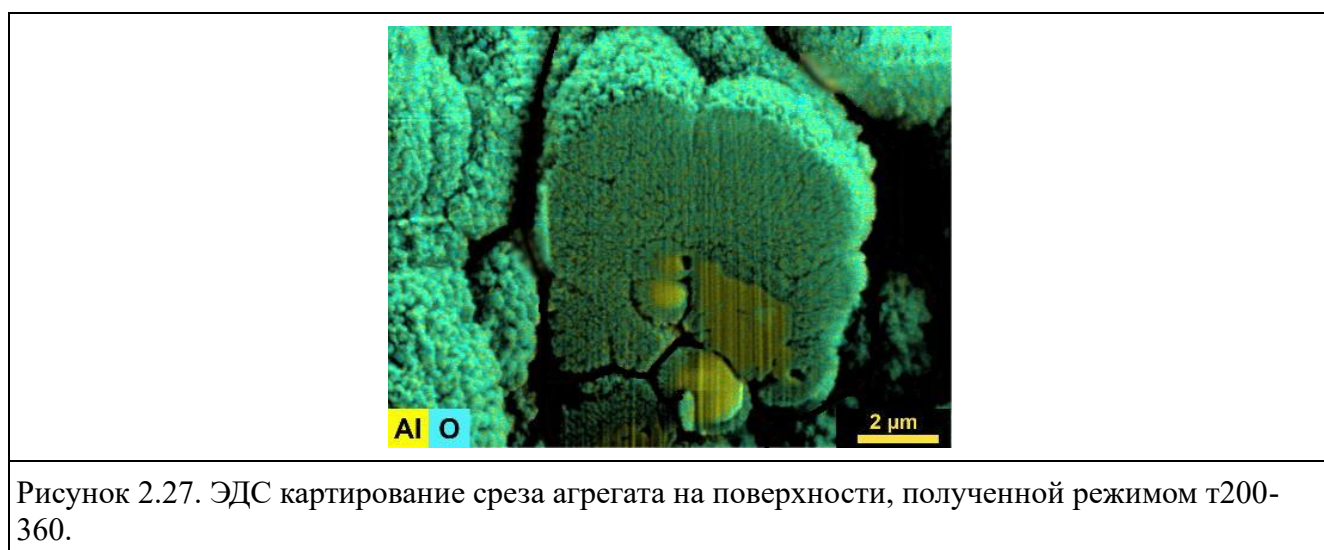
Рисунок 2.25. Зависимости углов смачивания и скатывания от времени абразивной обработки для различных серий образцов: (а,г) для различных длительностей импульса при комнатной температуре, (б,д) для различных температур при длительности импульса 200 нс, (в,е) для различных температур при длительности импульса 50 нс

У покрытий, сформированных при нагреве подложки, абразивная стойкость заметно выше: даже спустя 3 ч воздействия осциллирующим песком капли воды свободно скатываются со всех образцов; наибольшие углы смачивания соответствуют максимальной испытанной температуре подложки (360 °C) как при длительности импульса 50 нс, так и при 200 нс (см. рисунок 2.25 б, в, д, е). При этом микрофотографии (см. рисунок 2.26) после теста четко фиксируют следы износа, что указывает на два фактора. С одной стороны, повышенная пористость и большая суммарная площадь стенок пор, покрытых наночастицами, поддерживают супергидрофобное состояние, тогда как с другой, возросшая высота (высокие значения S_z) приводит к защите стенок текстуры между выступами от прямого абразивного износа. Здесь сами вершины работают как «жертвенные» элементы текстуры.





Исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показывают, что помимо морфологии, механическая прочность определяется элементарным составом поверхностных слоев. Так, в поперечном сечении отдельных агрегатов наблюдается плотное алюминиевое «ядро», которое окружено пористой (слоистой) оксидной оболочкой (рисунок 2.27).



Помимо оксидов, в пористой структуре также присутствуют соединения азота, при этом максимальное содержание азота приходится на границу «ядро/оболочка» и убывает к периферии.

Для количественной оценки распределений были измерены линейные профили сигналов ЭДС детектора по кислороду, алюминию и азоту вдоль нормалей от металлического ядра к поверхности агрегата. По данным, показанным на рисунке 2.28, увеличение длительности импульса и пикового потока приводит к росту концентрации азота и расширению оксинитрид-обогащенной зоны, что хорошо коррелирует с повышенной износостойкостью режима t200-25 среди образцов, обработанных при комнатной температуре.

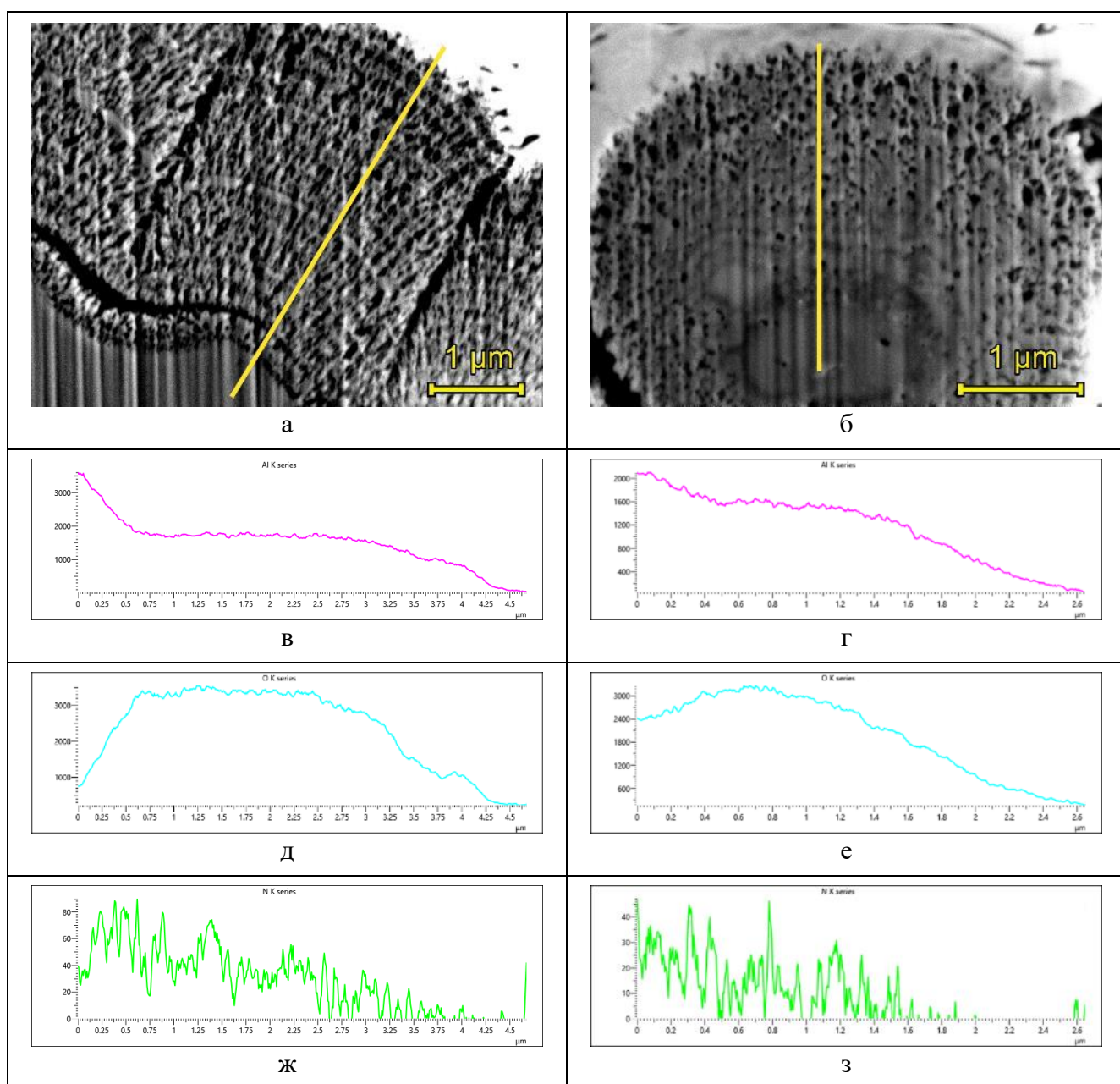
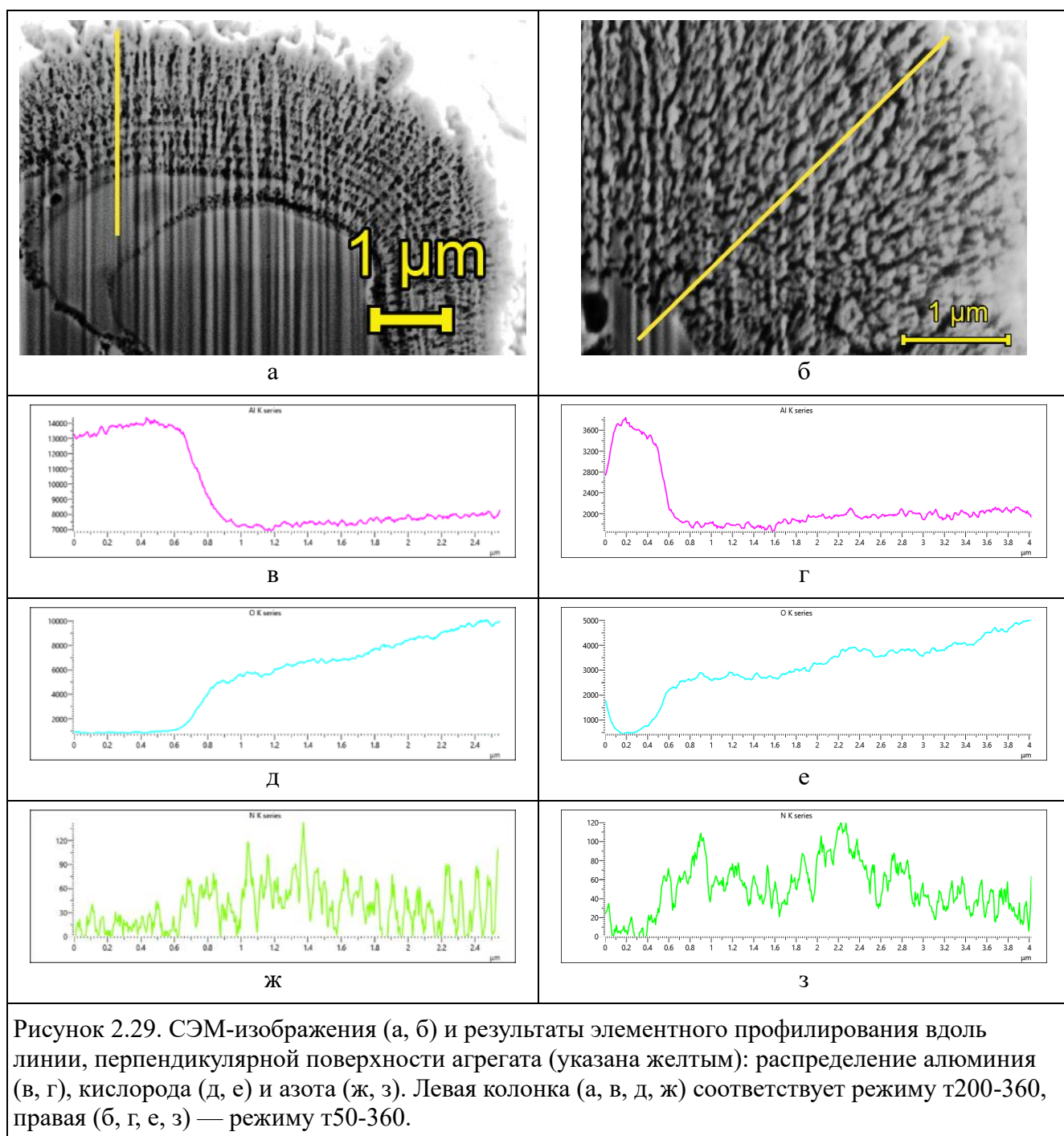


Рисунок 2.28. СЭМ-изображения (а, б) и результаты элементного профилирования вдоль линии, перпендикулярной поверхности агрегата (указана желтым): распределение алюминия (в, г), кислорода (д, е) и азота (ж, з). Левая колонка (а, в, д, ж) соответствует режиму t200-25, правая (б, г, е, з) – режиму t50-25.

Предварительный подогрев подложки до 360 °С при фиксированной длительности импульса 50 нс (рисунок 2.29) делает распределение кислорода в оксидной оболочке более равномерным и повышает содержание азота на границе «ядро/оболочка», что, по-видимому, выражается в более длительном удержании низких углов скатывания.



Еще одним фактором, который может увеличивать механическую прочность покрытия, является усиление адгезии к подложке переносимого из плазменного шлейфа материала: при высоком

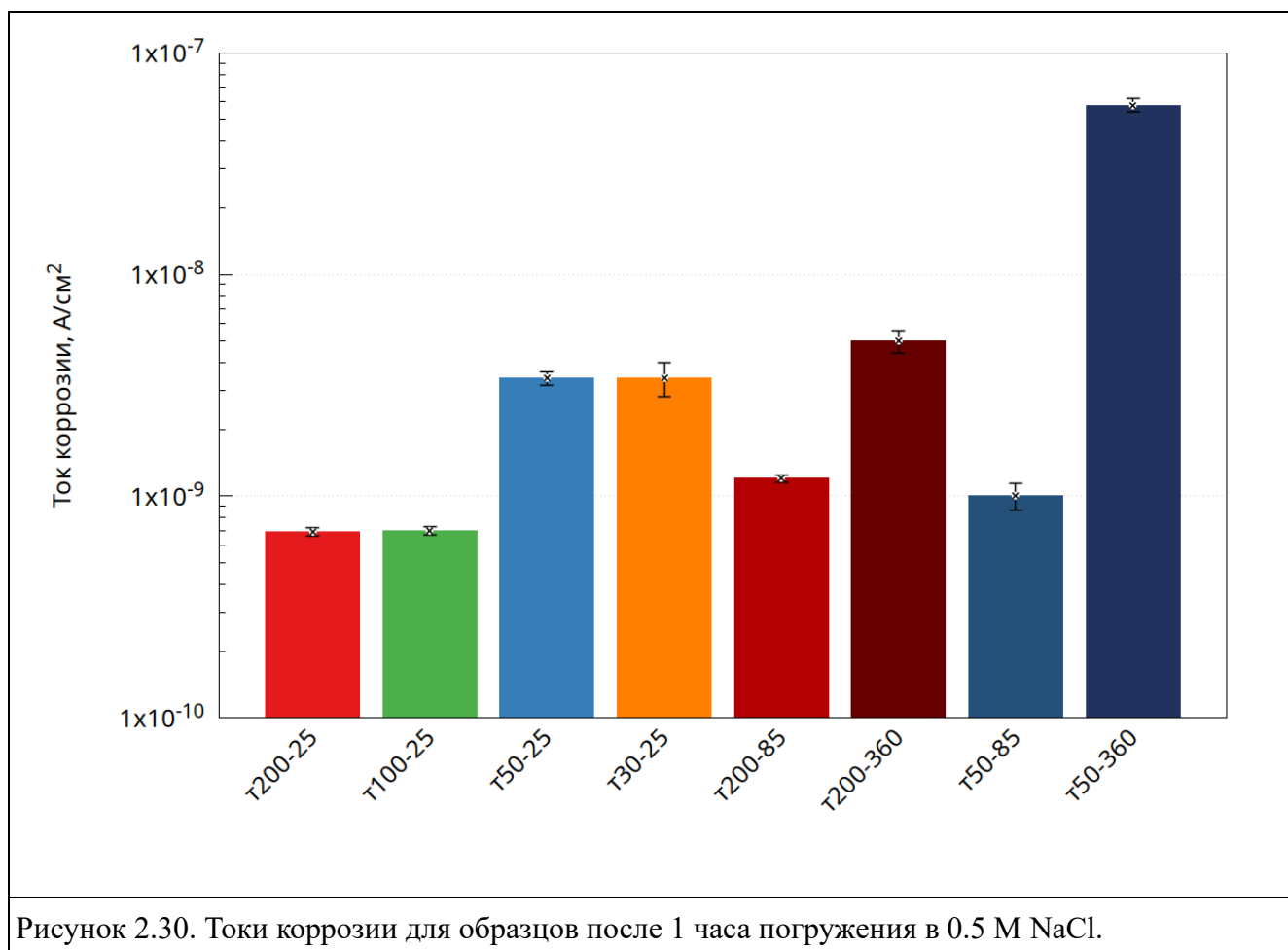
тепловом фоне подложки (как за счет внешнего нагрева, так и в процессе лазерного текстурирования) происходит диффузионная сварка наночастиц и их агрегатов. Сформированная таким образом слоистая пористо-плотная оксидная оболочка вокруг металлического ядра способствует рассеянию механической энергии и функционирует как демпфер при ударно-абразивных нагрузках, затормаживая развитие локальных повреждений.

В совокупности результаты показывают, что дополнительный подогрев подложки формирует более механически прочное строение покрытия за счет согласованного действия морфологии и химии слоя. Во-первых, при нагреве возрастает высота и количество микроэлементов рельефа (большие S_z), которые работают как жертвенные вершины: они принимают на себя абразивный удар, экранируя функциональные «долины» с нанотекстурой; одновременно повышенная пористость и большая суммарная площадь стенок пор, покрытых наночастицами, стабилизируют супергидрофобное состояние даже после длительного износа. Во-вторых, подогрев способствует формированию слоистой оксидной оболочки вокруг плотного алюминиевого «ядра» с обогащенной азотом границей раздела «ядро/оболочка» и более равномерным распределением кислорода; наличие таких твердых оксинитридно-допированных слоев коррелирует с ростом абразивной стойкости. В-третьих, повышенный тепловой фон усиливает адгезию переносимого материала к поверхности (диффузионная сварка агрегатов), уменьшая выкрашивание элементов. В результате покрытие лучше рассеивает механическую энергию и дольше сохраняет низкие углы скатывания, что и обуславливает превосходство механической прочности образцов, изготовленных при подогреве.

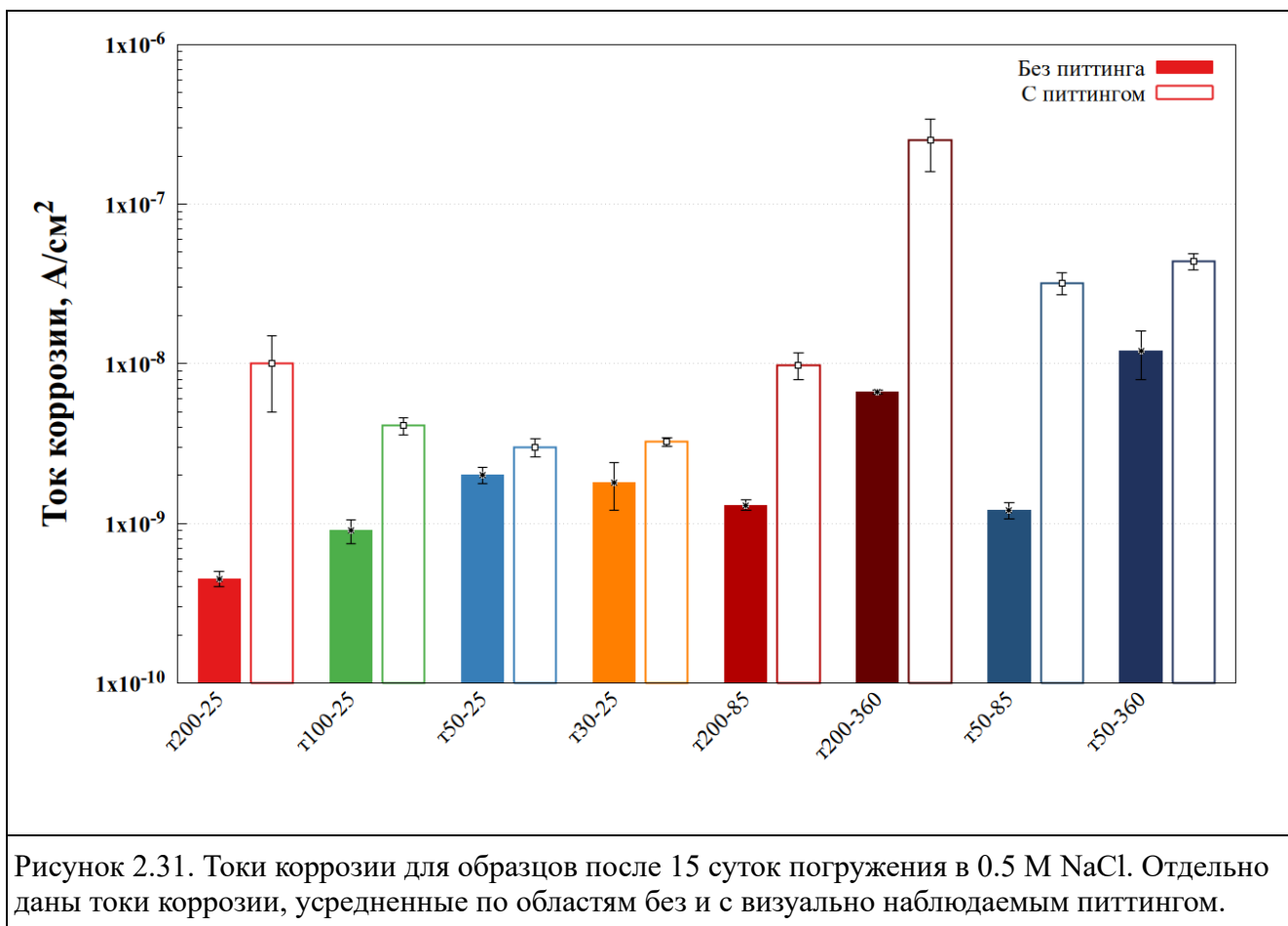
Однако исследование электрохимических свойств показывает, что в отличие от режимов, исследованных ранее и получаемых только с помощью лазерного воздействия, для образцов с нагревом механическая прочность не всегда соответствует коррозионной стойкости. Сходное рассогласование между упрочнением и коррозионной стойкостью наблюдалось в литературе для аустенитных хромоникелевых сталей: результат обработки определялся не только достигнутой микротвердостью, но также фазовым состоянием и качеством сформированной поверхности [193].

Для режимов t200-25, t100-25, t50-25 и t30-25, как и в образцах, исследованных ранее, большей длительности импульсов соответствовала лучшая механическая прочность и одновременно лучшая коррозионная стойкость. Так, для образца t50-25 токи коррозии после часа контакта с 0.5 М NaCl примерно в 5 раз выше токов коррозии для режимов t200-25: $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ вместо $(6.9 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ А/см² (рисунок 2.30). В то же время, для образцов с нагревом, коррозионная стойкость, в значительной степени, определяется температурой. Так, при нагреве до 85 °С, образцы с длительностью импульса 200 и 50 нс уже имеют близкие токи коррозии: $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-9}$

и $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-9}$ А/см², соответственно. Т.е., нагрев привел к существенному улучшению образца с длительностью импульса 50 нс и к заметному, но не драматическому ухудшению образца с длительностью импульса 200 нс. Напротив, при 360 °С коррозионная стойкость резко падает: токи для t200-360 возрастают примерно в 7 раз, а для t50-360 – в 17 раз относительно исходных значений при комнатной температуре, делая разницу между 200 нс и 50 нс еще значительнее.



Длительные испытания выявили разную эволюцию токов в зависимости от наличия на исследуемой поверхности микропиттингов. Повторные поляризационные циклы на протяжении 15 суток контакта с электролитом приводили к тому, что средние токи либо сохранялись, либо снижались (эффект «залечивания»), если усреднение велось по областям без коррозионных дефектов; напротив, в зонах с визуально обнаруженным микропиттингом токи возрастали (см. рисунок 2.31). Исключение составил образец с подогревом до 360 °С при $\tau = 200$ нс, для которого деградация барьерных свойств проявлялась уже на ранних стадиях контакта.



Наблюдаемое поведение можно объяснить конкуренцией нескольких защитных механизмов. Во-первых, барьерный эффект верхнего оксидного слоя, обогащенного оксинитридами, ограничивает перенос зарядов, воды и ионов, обеспечивая устойчивость в интервале pH ~3–9 [194]; во-вторых, хемосорбированный гидрофобный агент блокирует адсорбцию коррозионно-активных ионов. Роль этих механизмов ослабевает в присутствии протяженных трещин и крупных пор: хотя капиллярное давление в микротрещинах препятствует спонтанному проникновению раствора, электрическая поляризация способствует электросмачиванию и затягиванию электролита в поры [195], инициируя дальнейшее развитие питтинга. Далее возможны два сценария: (а) для нанопор – образование продуктов коррозии, герметизирующих канал (сопровождается снижением тока по мере длительного контакта с агрессивной средой); (б) для микропор/трещин – ускоренный массоперенос и рост дефекта коррозии с соответствующим увеличением тока. Эти сценарии наблюдаются в областях без/с микропиттингом и связаны с выявленными на СЭМ изображениях трещинами в образцах при нагреве до 360 °С (для длительностей импульса 50 и 200 нс).

На примере серий т200-Х и т50-Х показано, что корреляция между механической и коррозионной стойкостью, ранее наблюдавшаяся нами и использовавшаяся для экспресс-отбора перспективных

режимов, не является универсальной и при определенных внешних условиях нарушается. Так, растрескивание текстурированного оксидного слоя при высоком тепловом фоне из-за термических напряжений, несмотря на большую толщину оксидной оболочки и более высокое содержание алюмооксинитридов, приводит к росту токов коррозии и ускоренной деградации поверхности. Важно, однако, что проявление этого эффекта требует существенного нагрева поверхности, свыше ~ 300 °C; при умеренном подогреве наблюдается улучшение ряда характеристик без заметной потери барьерных свойств.

В рамках настоящей работы был предложен трехстадийный маршрут оптимизации режима, позволяющий при разумных трудо- и временных затратах сузить пространство параметров обработки. (I) На первом этапе выполняется отбор по метрикам смачивания для быстрой фильтрации явно непригодных режимов (отсутствие устойчивого состояния Касси–Бакстера). (II) На втором этапе исследуется эволюция прочностных характеристик под абразивной нагрузкой с целью выделения покрытия со структурно устойчивой морфологией и требуемым фазовым составом. (III) На завершающем этапе проводится детальное электрохимическое исследование с применением импедансной спектроскопии, измерением потенциодинамических поляризационных кривых и эволюции токов коррозии во времени. Такой поэтапный подход сокращает объем длительных коррозионных испытаний и позволил нам предложить целый ряд режимов с высокими противокоррозионными свойствами, демонстрирующих токи на 5 и более порядков ниже, чем у необработанного алюминия.

Одним из основных выводов, сделанных нами, является то, что повышение углов смачивания до значений, превышающих 170° , очень важно с точки зрения минимизации площади контакта с коррозионно-активными средами и включения защитных механизмов самого супергидрофобного состояния (электростатическое отталкивание анионов и барьерные свойства слоя гидрофобизатора). Дальнейшее улучшение стойкости покрытий с такими большими углами должно опираться на особенности структуры поверхностного слоя. Например, на оптимальный химический состав поверхностного слоя и сочетание плотных и пористых слоев с повышенными прочностными характеристиками, на возможность инкапсуляции гидрофобного агента, что обеспечивает дополнительный барьер за счет самозалечивания покрытий при эксплуатации, на повышение энергии взаимодействия гидрофобного агента с элементами текстуры для предотвращения его десорбции при контакте с водой. Иными словами, при достигнутых очень высоких углах смачивания дальнейшие исследования должны быть ориентированы на оптимизацию структуры текстурированного слоя.

Наконец, как было показано выше, ряд подходов к улучшению одних функциональных свойств, например, абразивной стойкости, не всегда способствует улучшению других функциональных

характеристик (в рассмотренном случае – коррозионной стойкости), и выбор оптимальных режимов обработки должен опираться на разумный компромисс в выборе режимов лазерной обработки, учитывающий дальнейшие условия эксплуатации покрытий.

2.5 Противокоррозионные покрытия на меди

Медь является одним из материалов, имеющих широкое применение в различных сферах промышленности благодаря сочетанию таких функциональных свойств, как высокая теплопроводность, электрическая проводимость, хорошая пластичность и устойчивость к механическим воздействиям. Именно благодаря этим характеристикам медь очень активно используется в электронике и электротехнике в качестве материала для токопроводящих элементов, в теплообменном оборудовании, строительстве (например, кровельные материалы и системы водоснабжения), а также в машиностроении и химической промышленности. Особую ценность медь представляет в электронике, где используется для создания электрических контактов, печатных плат и других компонентов, от которых требуются стабильные электрические и теплопроводящие характеристики на протяжении длительного времени эксплуатации.

Несмотря на значительную устойчивость меди к атмосферной коррозии, ее эксплуатация в агрессивных средах приводит к заметной деградации поверхности и ухудшению исходных функциональных характеристик. В частности, медь подвержена электрохимической коррозии в условиях повышенной влажности, присутствия агрессивных анионов (особенно хлорид- и сульфат-ионов), а также в кислых или щелочных растворах. Так, например, в условиях морского климата, городских промышленных районов или химических производств скорость коррозионных процессов значительно возрастает, что обусловлено присутствием в атмосфере и окружающей среде продуктов сгорания топлива, промышленных выбросов и морских аэрозолей.

Особенно критичной является проблема коррозии меди в составе электротехнического и теплообменного оборудования. Образование на поверхности меди продуктов коррозии, таких как оксиды и соли (например, хлориды меди и основные карбонаты меди — патина), приводит к значительному ухудшению ее теплопроводности и электрических характеристик. Патина, хоть и играет частичную защитную роль, не всегда способна обеспечить достаточную долговременную защиту в агрессивных промышленных условиях. Более того, при контакте меди с агрессивными средами возможно развитие локальных форм коррозии, таких как питтинговая и щелевая коррозия, что ведет к быстрому разрушению и выходу из строя отдельных элементов оборудования.

Другой важной областью применения меди, где коррозионные процессы оказывают крайне негативное влияние, является трубопроводный транспорт питьевой воды и теплоносителей. Коррозия меди в водопроводных системах является не только источником экономических потерь, связанных с необходимостью замены труб и оборудования, но также представляет угрозу для качества воды, поскольку продукты коррозии меди токсичны и могут приводить к негативным последствиям для здоровья человека [196–198]. Помимо этого, коррозия меди может инициировать вторичное загрязнение воды продуктами взаимодействия с другими материалами трубопроводной системы.

Таким образом, поиск эффективных и долговечных методов защиты меди от коррозии, которые не ухудшают исходные механические и функциональные характеристики материала, остается актуальной научно-технической задачей. Как и в случае с алюминием и нержавеющей сталью, придание медной поверхности супергидрофобных свойств, позволяющих резко уменьшить площадь контакта металла с агрессивными средами, является одним из самых перспективных способов борьбы с коррозией. Подобные покрытия не только препятствуют проникновению агрессивных веществ к поверхности металла, но и существенно замедляют протекание электрохимических реакций, лежащих в основе коррозионных процессов. Более того, создание супергидрофобного покрытия за счет малой толщины позволяет избежать негативного влияния на такие важные характеристики меди, как объемная теплопроводность и электрическая проводимость.

Таким образом, разработка и исследование новых супергидрофобных покрытий для меди, обеспечивающих одновременную защиту от коррозии и сохранение ее исходных функциональных свойств, является важной задачей современной науки о материалах, решение которой будет способствовать увеличению срока службы медных изделий и оборудования, повышению их надежности и безопасности эксплуатации, а также снижению экономических и экологических издержек, связанных с коррозионными процессами.

При подборе режимов лазерной обработки, обеспечивающих высокие противокоррозионные свойства для оптимизации времени такой исследовательской работы было необходимо предложить подход по быстрой оценке противокоррозионных свойств покрытия. Однако, в отличие от алюминия, протекание коррозионных реакций при помещении меди в раствор соли можно наблюдать визуально: ионы Cu^{2+} в водной среде образуют комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющий голубой цвет. Таким образом, помещая гидрофобизированные образцы меди в растворы NaCl (за счет образования растворимых комплексов, например, CuCl_2 , предотвращается образование пассивирующей пленки, а также увеличивается электропроводность) и сравнивая

скорость изменения цвета, можно быстро отбраковать режимы, приводящие к низким защитным свойствам.

Используя эту методику, для дальнейшей работы были выбраны режимы обработки поверхности меди, представленные в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Режимы лазерной обработки меди для придания ее поверхности противокоррозионных и супергидрофобных свойств.

Режим	Длительность импульса, нс	Скорость движения лазера, мм/с	Плотность линий, л/мм	Частота, кГц	Количество повторов	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
8	50	50	50	20	1	171.1 ± 0.4	1.5 ± 0.7
13	100	50	200	20	1	171.3 ± 0.5	1.5 ± 0.8
14	200	50	200	20	1	171.4 ± 0.7	1.6 ± 0.6
20	200	100	400	20	1	171.7 ± 0.4	1.1 ± 0.5

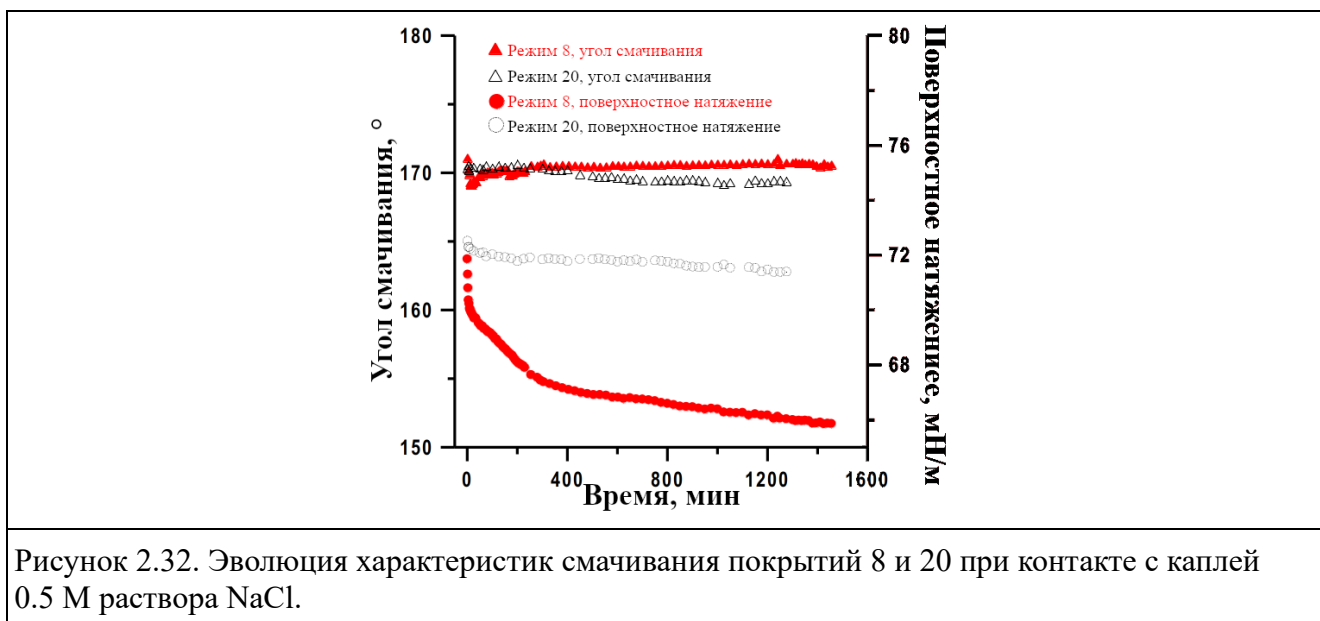
С образцами, обработанными этими режимами, был проведен более подробный комплекс исследований. На первой стадии исследовалась эволюция свойств смачивания при контакте с раствором NaCl, поскольку именно устойчивость водоотталкивающих свойств может дать предпосылки к долгосрочным противокоррозионным свойствам. В частности, после непрерывной выдержки в течение 7 дней в 0.5 М растворе NaCl, характеристики смачивания изменились следующим образом (таблица 2.9).

Таблица 2.9: Углы смачивания супергидрофобных покрытий на меди после выдержки в агрессивной среде, а также хранения на воздухе.

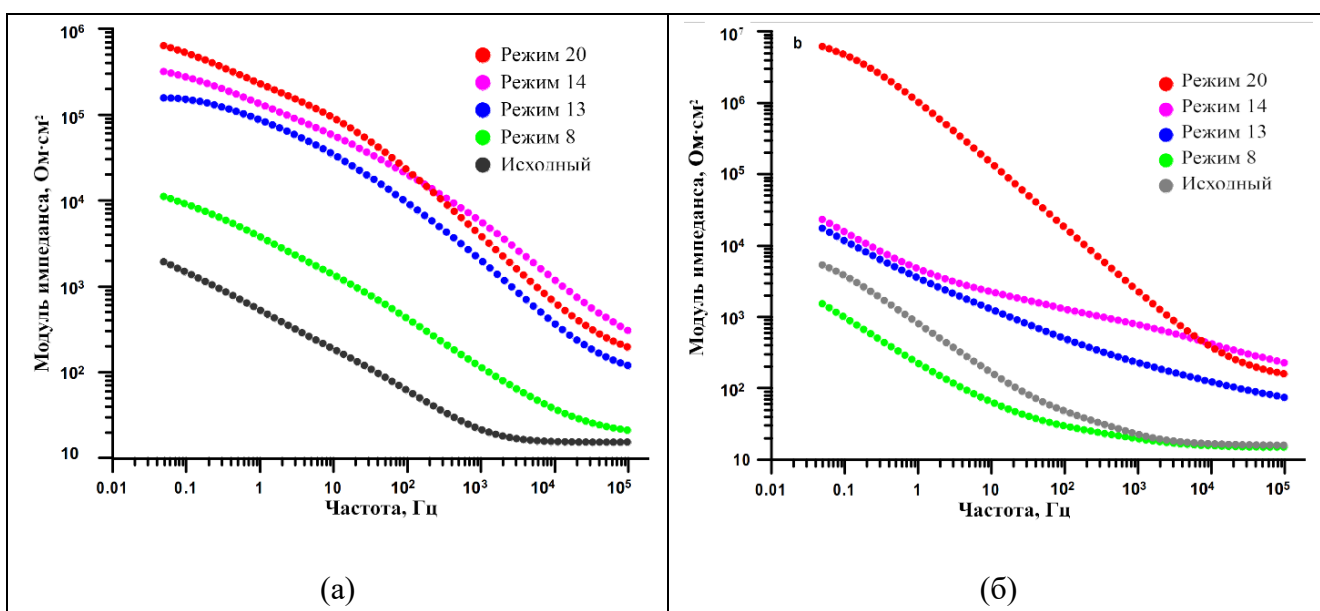
Режим	После 7 дней в 0.5 М растворе NaCl и 1 ч сушки в печи при 150 °С		Хранение в лаборатории в течение полугода	
	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
8	166.0 ± 1.6	9.9 ± 2.4	171.4 ± 0.6	1.5 ± 0.7
13	167.7 ± 0.6	6.6 ± 1.6	171.3 ± 0.5	1.5 ± 0.8
14	168.3 ± 0.4	5.9 ± 1.6	171.4 ± 0.7	1.6 ± 0.6
20	168.2 ± 0.7	5.8 ± 1.1	171.7 ± 0.4	1.1 ± 0.5

Для всех режимов наблюдалась слабая деградация водоотталкивающих свойств, наиболее заметная по углам скатывания, т. е. длительный контакт с коррозионно-активной средой приводил к появлению дефектов смачивания. Здесь следует подчеркнуть, что контакт с солевым раствором может приводить к гидролизу силоксановой связи между соседними адсорбированными молекулами гидрофобного агента и образованию концевых силанольных групп [186]. Этот процесс проявляется в снижении угла смачивания, поскольку силанольные группы гидратируются водой. Кроме того, возможна десорбция гидрофобного агента с поверхности и изменение текстуры за счет растворения наноэлементов покрытия при коррозионном процессе. Измерение углов смачивания после сушки позволяет понять, какой из механизмов деградации покрытия доминирует. Поскольку сушка образцов в печи после погружения в солевой раствор позволяет частично залечить супергидрофобное покрытие за счет повторного образования силоксановых связей, сохранение высоких углов смачивания должно указывать на то, что основным процессом, происходящим в течение 7 дней, является именно гидролиз силоксановой связи, в то время как десорбция гидрофобного агента и разрушение элементов текстуры происходят незначительно. Данные, представленные в таблице 2.9 для образцов, экспонированных в растворе в течение 7 дней, указывают, что для исследованных образцов основным механизмом деградации являлось образование силанольных групп при контакте покрытия с раствором. Однако для образцов 8 и 13 остальные упомянутые факторы также играют важную роль. Для подтверждения этого была исследована эволюция параметров смачивания поверхности различных медных образцов при контакте с отдельными каплями.

Для образцов, полученных по режиму 8, для капель солевого раствора характерно быстрое снижение поверхностного натяжения (рисунок 2.32), связанное с десорбцией молекул гидрофобизатора с поверхности и их диффузией на границу вода–воздух. В отсутствие процесса сушки непрерывный контакт солевого раствора с подложкой в течение пяти суток приводит к полной утрате супергидрофобности таким покрытием. В случае образца, полученного по режиму 13, переход от гетерогенного к гомогенному режиму смачивания происходит спустя 14 дней погружения. Напротив, образцы, соответствующие режимам 14 и 20, сохраняют супергидрофобные свойства даже после 60 суток взаимодействия с раствором NaCl. Для этих образцов также не наблюдается заметного снижения поверхностного натяжения капель в течение первых 24 часов, что свидетельствует об устойчивой и, по-видимому, практически необратимой адсорбции молекул гидрофобного агента на поверхности [199].



Поляризационные кривые и импедансные спектры (рисунок 2.33) для образцов с режимами 8–20 также демонстрируют существенно различающиеся электрохимические характеристики. Более того, сравнение величин токов коррозии (таблица 2.10) через 2 часа и через 7 дней выдержки в 0.5 М NaCl показывает, что длительный контакт с коррозионной средой привел к снижению противокоррозионных свойств покрытий с режимами 8, 13 и 14, но к улучшению (т. е. залечиванию дефектов) у покрытия с режимом 20.



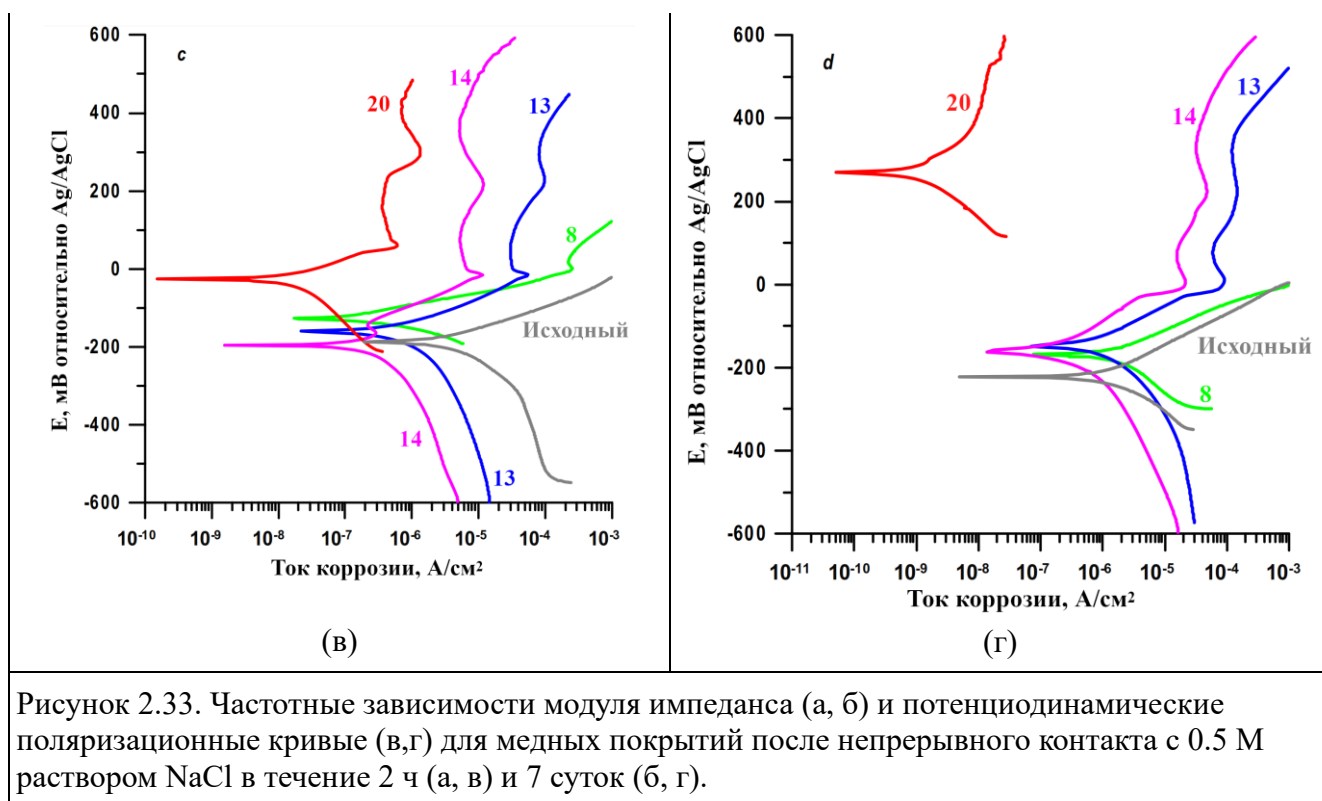
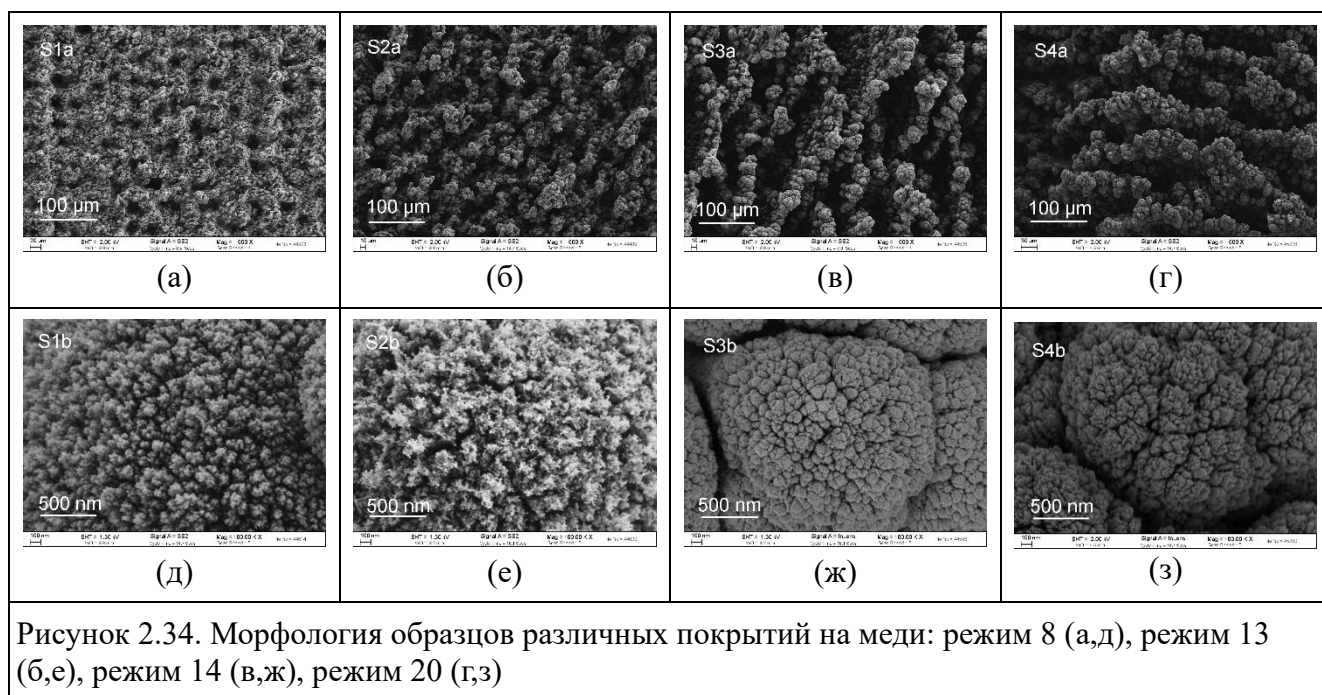


Таблица 2.10: Потенциал и ток коррозии образцов с режимами 8–20 после 2 часов и 7 дней непрерывного контакта с 0.5 М NaCl.

Режим	После 2 часов		После 7 дней	
	Ток коррозии, А/см ²	Потенциал коррозии, мВ	Ток коррозии, А/см ²	Потенциал коррозии, мВ
8	5.3×10^{-7}	-127	3.5×10^{-6}	-201
13	2.3×10^{-7}	-160	5×10^{-7}	-149
14	6×10^{-8}	-196	1.6×10^{-7}	-162
20	1.5×10^{-8}	-26	1×10^{-9}	+270
необработанная медь	3.9×10^{-6}	-187	9.5×10^{-7}	-222

Отметим, что режимы 14 и 20 на первый взгляд отличаются незначительно. В частности, при прочих равных параметрах, в режиме 20 вдвое выше скорость, но и вдвое выше плотность линий. Учитывая, что размеры лазерного пятна составляют порядка 40 микрон, плотность линий выше 25 л/мм, по сути, регулирует не ширины отдельных дорожек (которые при таких частых проходах не выделяются), а число раз, которые каждая точка поверхности нагревалась и охлаждалась. Т.е. из представленных выше результатов следует, что значимое влияние на барьерные свойства оказывает то, что в режиме 20 при той же общей энергии, переданной лазером на единицу поверхности, происходит большее количество циклов плавления/испарения/десублимации. Отметим, что в литературе также отмечалась существенная роль кратности перекрытия зон

лазерного воздействия: для меди было показано, что степень перекрытия лазерных пятен может оказывать более значимое влияние на последующую эволюцию смачивания поверхности, чем величина флюенса [200]. В результате, хотя морфология поверхностного слоя режимов 14 и 20 достаточно близка (см. рисунок 2.34), покрытия оказываются достаточно сильно отличающимися по коррозионным свойствам.

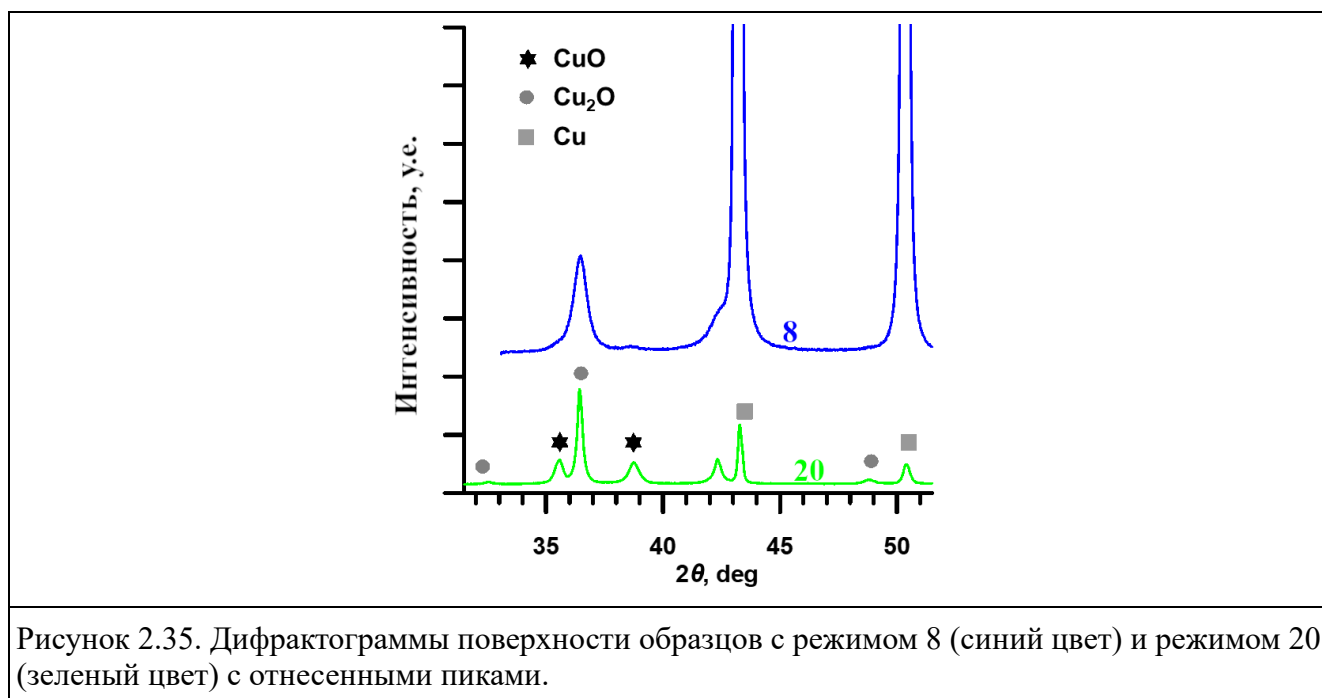


Изображения сканирующей электронной микроскопии на рисунке 2.34 демонстрируют, что более коррозионностойким покрытиям соответствуют морфологии с лучшим упорядочением: в режиме 8 наночастицы образуют разрозненные агрегаты с большими межкластерными зазорами и минимальной связностью на микроуровне; режим 13 характеризуется более плотным, но еще хаотичным расположением нано-агрегатов и только зарождающейся упорядоченностью на микроуровне; при режимах 14 и 20 формируются удлиненные цепочки микроагрегатов из плотно упакованных наночастиц. При этом упорядоченная и пространственно-развитая микроструктура обеспечивает лучшую защиту нанотекстуры от истирания и способствует сохранению необходимой для устойчивого гетерогенного режима смачивания многомодальной шероховатости при механической нагрузке. Так, после 2 часов абразивного теста методом осциллирующего песка (см. таблицу 2.11), образцы режимов 8 и 13 демонстрируют существенно большее падение углов смачивания и рост углов скатывания по сравнению с режимами 14 и 20.

Таблица 2.11. Углы смачивания и скатывания образцов супергидрофобных покрытий на меди после 2 часов абразивной нагрузки

Образец	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
Режим 8	154.7±3.1	30±6
Режим 13	155.7±2.7	19.9±3.5
Режим 14	161.4±2.0	14.3±0.7
Режим 20	159.9±1.8	16.0±1.3

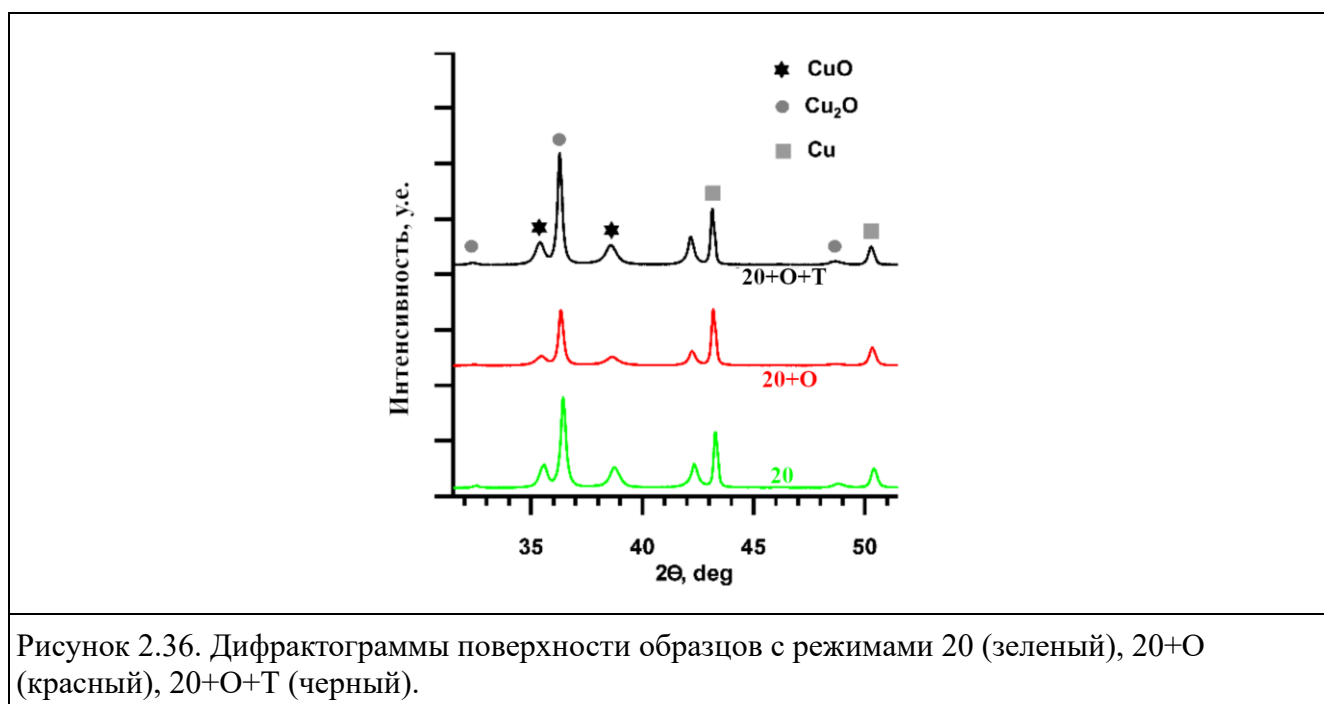
Помимо микроструктурных особенностей, более коррозионно-стойкие режимы демонстрируют и отличия в химическом составе, в частности наличие оксидов CuO (см. рисунок 2.35).



Ранее в литературе подчеркивалось [201–203], что оксидный поверхностный слой, состоящий как из CuO, так и из Cu₂O, может улучшать коррозионную стойкость медных поверхностей в растворах NaCl. Кроме того, наличие плотного слоя CuO может предотвращать анодную коррозию [204].

Учитывая выявленную корреляцию между увеличением доли CuO в оксидном слое и улучшением противокоррозионных свойств покрытий [199], было принято решение изменить условия обработки с целью повышения степени окисления меди. Для этого режим 20 был модифицирован, и были получены два новых варианта покрытия. Поскольку ранее было показано, что варьирование давления кислорода при наносекундной лазерной абляции влияет на протекание

окислительных процессов [205], первый из них, обозначенный как режим 20+O, отличался от исходного только атмосферой обработки: вместо воздуха использовалась обогащенная кислородом среда. Для ее создания образец помещали в глубокий стакан, на дно которого подавался кислород через шланг, подключенный к баллону, обеспечивая постоянный приток газа в зону обработки. Вторым режимом, названным 20+O+T, включал дополнительную стадию термического воздействия: после лазерной обработки в кислородной атмосфере образец подвергался нагреву до 375 °С в течение одного часа. Таким образом, все три режима, 20, 20+O и 20+O+T, использовали идентичные параметры лазерной обработки и последующей гидрофобизации, различаясь лишь условиями окисления. Начальные характеристики смачивания у всех трех покрытий оказались одинаковыми, с углами смачивания порядка 172° и углами скатывания порядка 1°.



Как следует из дифрактограмм поверхностей (см. рисунок 2.36), для всех полученных покрытий характерно значительное содержание CuO. Соотношение оксидов, рассчитанное методом отношения интенсивностей эталонных линий (после вычитания вклада чистой меди), дает 80% Cu₂O и 20% CuO для режима 20 [199], 71% Cu₂O и 29% CuO для режима 20+O, и 57.5% Cu₂O и 42.5% CuO для образца 20+O+T [89].

Исследование отличий морфологии образцов показало, что переход от воздушной атмосферы с примерно 21% кислорода к кислородной слабо влияет на микро- и нанотекстуру покрытий (морфология образца 20+O совпадает с морфологией образца 20 и соответствует изображениям

(г) и (з) на рисунке 2.34). В то же время тепловая обработка в рамках режима 20+O+T приводит к появлению на поверхности новых элементов текстуры и структуры поверхности. Первый тип новых элементов поверхности связан с появлением «ежей»: сферических частиц микрометрового размера, декорированных иглоподобными наночастицами (рисунок 2.37 а), которые образуются на поверхности при термообработке. Иголоподобные частицы имеют длину до нескольких микрометров и диаметр порядка 10 нм (рисунок 2.37 б). Другой особенностью структуры поверхности, появляющейся при тепловой обработке, является образование промежуточного плотного слоя, который отделяет пористые поверхностные слои и сплошные нижележащие слои оксидов (рисунок 2.37 в, г). Было показано, что толщина такого промежуточного слоя оксида меди определяется продолжительностью термообработки. В частности, для режима 20+O+T его толщина была порядка 300 нм после 1 часа термообработки, однако если увеличить время термообработки до 3 ч, толщина достигала 1 мкм.

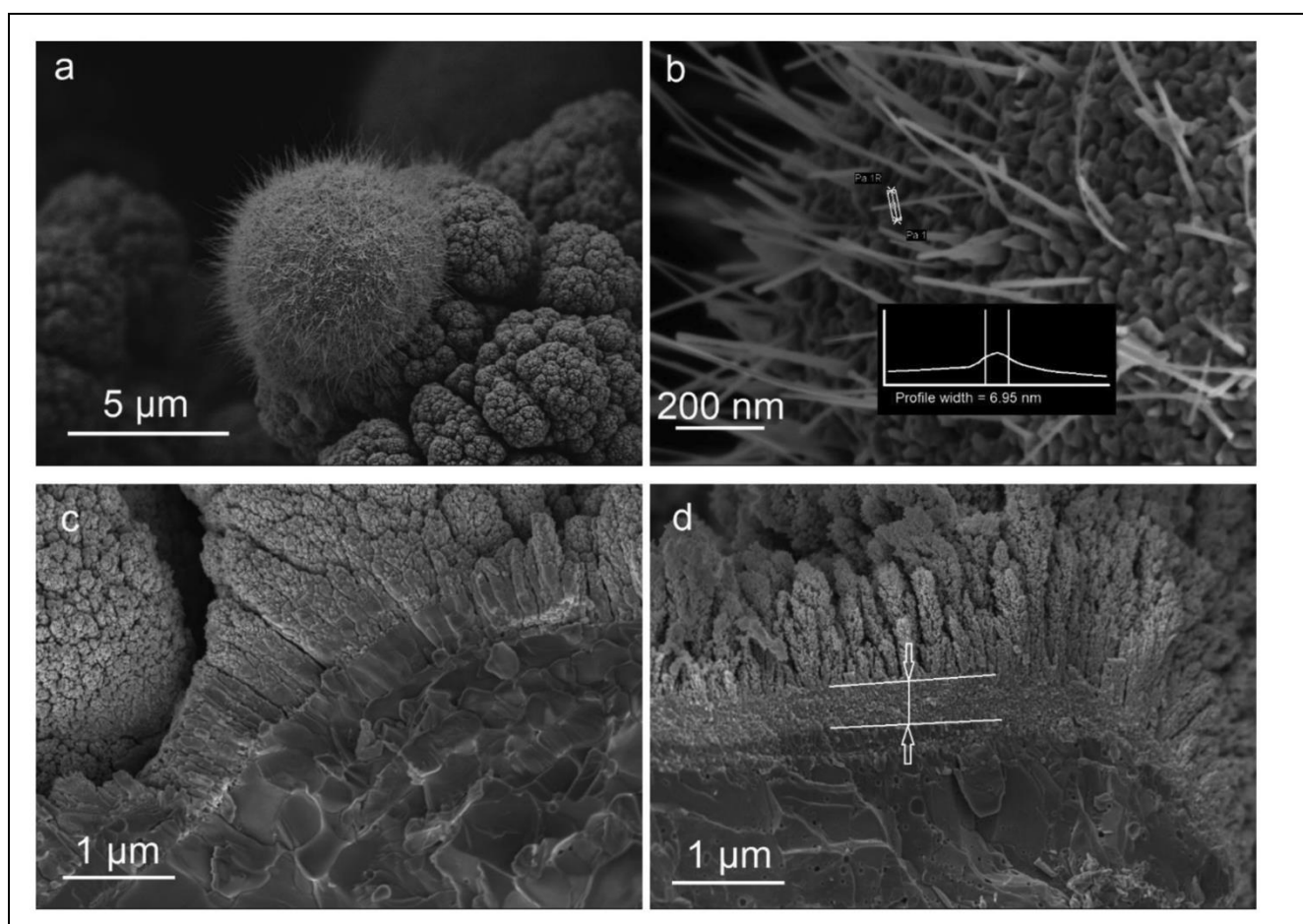
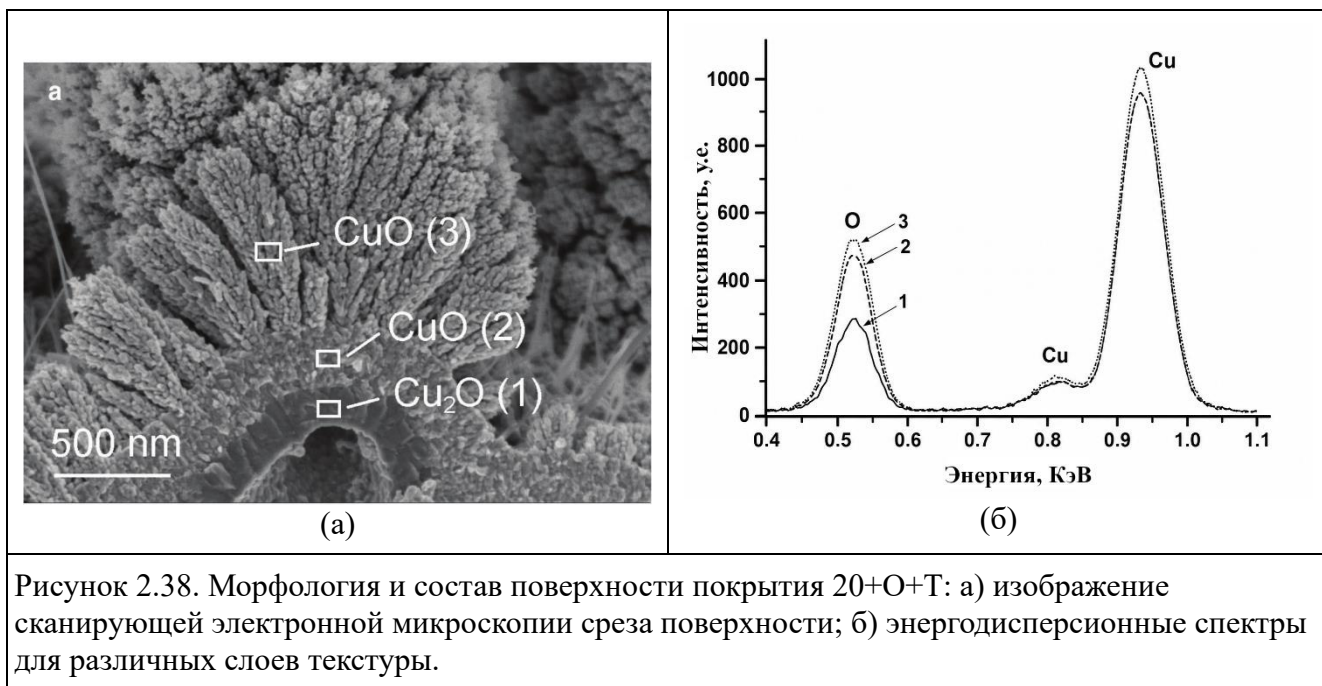


Рисунок 2.37. СЭМ-изображения 20+O (с) и 20+O+T (а, б, д). (а,б): Сферическая частица Cu_2O с тонким внешним слоем CuO и иглоподобными частицами. Вставка на панели (б) иллюстрирует оценку диаметра «иглы». Панели (с) и (д) иллюстрируют разницу в строении границы между плотным слоем Cu_2O и пористым слоем CuO для 20+O (с) и 20+O+T (д). Стрелками на рисунке (д) показан плотный подслой оксида меди (II), сформированный в ходе термической обработки при 375 °C.

Исследование состава поверхности методом энергодисперсионной спектроскопии (см. рисунок 2.38) показало, что плотный переходный слой совпадает по составу с пористым и содержит в себе преимущественно оксид меди (II), в то время как нижележащие слои в основном содержат оксид меди (I). Такое распределение оксидов в целом согласуется с литературными данными [206; 207] об окислении меди при термообработке.



Для образцов с повышенным содержанием оксида меди (II) были проведены испытания на химическую стойкость при длительном контакте с солевыми растворами. В частности, анализ эволюции углов смачивания и поверхностного натяжения 0.5 М водного раствора NaCl в течение 24 часов показал значительно более высокую стойкость поверхностных свойств у покрытия, полученного в режиме 20+O+T (см. рисунок 2.39 а). Высокая химическая стойкость текстуры сохраняется и при длительном воздействии агрессивной среды, несмотря на гидролиз силоксановых связей слоя гидрофобизатора: после кратковременной сушки на воздухе даже после десятков дней погружения в солевой раствор покрытие сохраняет очень высокие водоотталкивающие свойства. Основное снижение угла смачивания со 173° до 168° и повышение угла скатывания с 1° до 7° происходит в первые 5 дней погружения, а в дальнейшем параметры стабилизируются (см. рисунок 2.39 б). По мере дальнейшего контакта деградация поверхности фактически прекращается, и водоотталкивающие свойства сохраняются без значительных изменений вплоть до 50 суток непрерывного погружения в раствор NaCl [89].

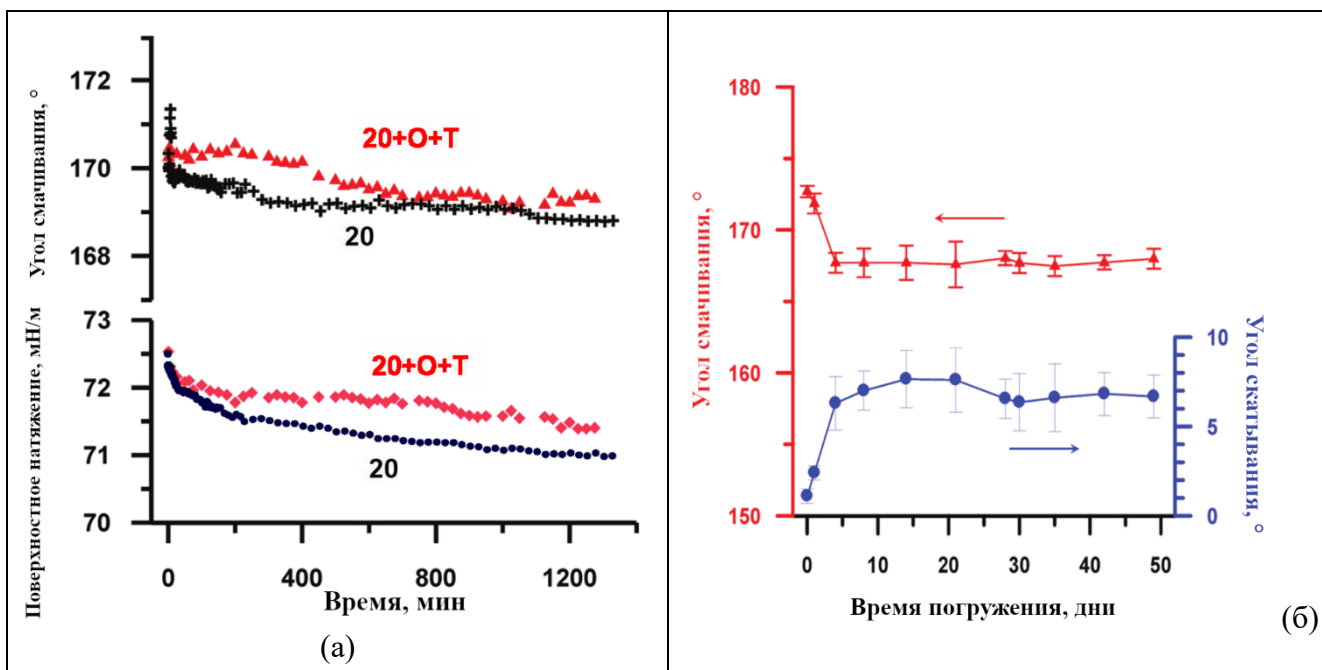


Рисунок 2.39. Эволюция характеристик смачивания покрытия 20+O+T при контакте с 0.5 М водным раствором NaCl; а) углы смачивания и поверхностное натяжение сидящих капель раствора (для сравнения приведена динамика для режима 20); б) углы смачивания и скатывания при продолжительном погружении.

Повышенная стойкость покрытий с более высоким содержанием CuO подтверждается также результатами электрохимических исследований. Так, более чем шестикратное увеличение модуля импеданса в низкочастотной области (см. рисунок 2.40 а), отражающей протекание процессов активной коррозии, указывает на значительное улучшение барьерных свойств покрытия в режиме 20+O+T. Анализ потенциодинамических поляризационных кривых (см. рисунок 2.40 б) после 24 часов контакта с 0.5 М раствором NaCl показывает резкое снижение плотности коррозионного тока: от 15 нА/см² для режима 20 до 10 нА/см² в режиме 20+O и всего 0.7 нА/см² для режима 20+O+T. Таким образом, переход к более окисленным формам меди в составе оксидного слоя сопровождается почти 20-кратным снижением интенсивности электрохимической коррозии.

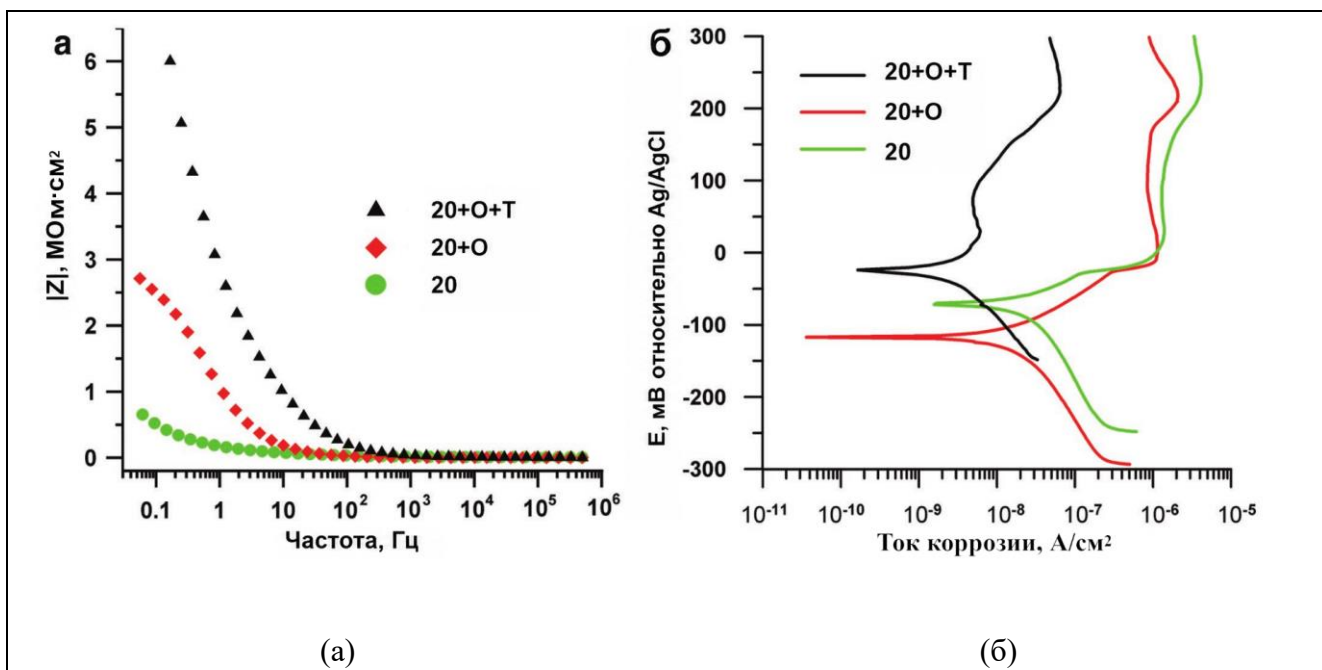


Рисунок 2.40. Частотные зависимости модуля импеданса (а) и поляризационные кривые (б) для медных образцов, полученных при различных режимах обработки поверхности, после выдержки в 0.5 М растворе NaCl в течение 24 ч.

Чтобы лучше понять противокоррозионные свойства покрытия 20+O+T, была дополнительно исследована эволюция электрохимических свойств в течение 20 дней непрерывного контакта с 0.5 М водным раствором NaCl. На рисунке 2.41 приведены спектры импедансов, зависимость сдвига фазы от частоты и потенциодинамические поляризационные кривые для образцов, находящихся в контакте с агрессивной средой в течение 2, 48, 72, 144, 192, 360 и 480 часов.

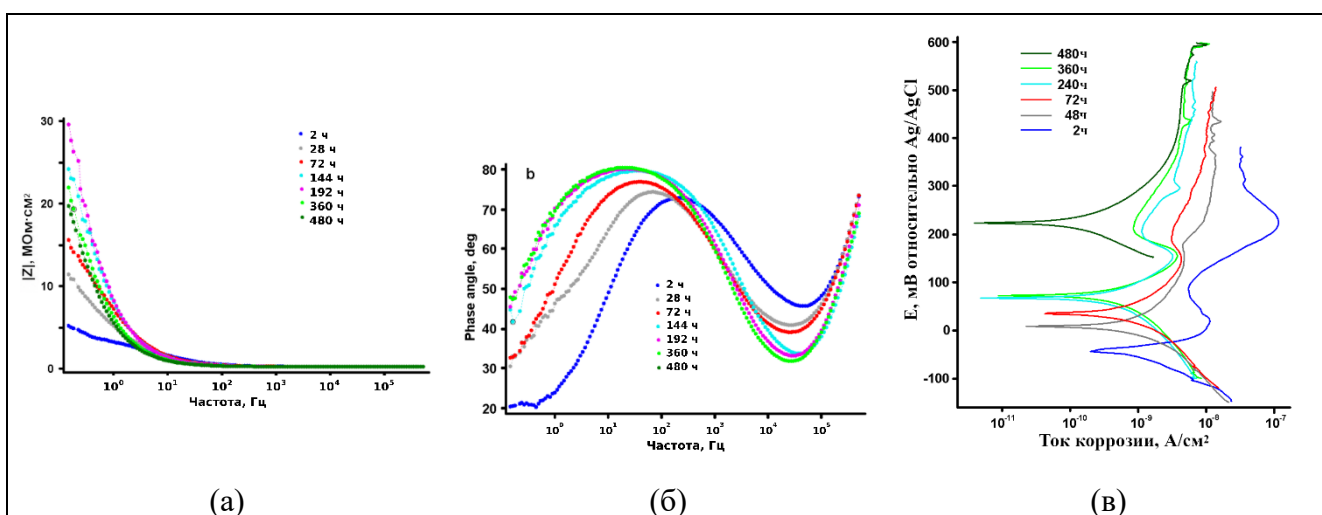


Рисунок 2.41. Электрохимические свойства покрытия 20+O+T в зависимости от времени контакта с 0.5 М раствором NaCl: (а) спектр модуля импеданса, (б) зависимость сдвига фазы от частоты, (в) потенциодинамические поляризационные кривые.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы о механизме коррозионной стойкости медных покрытий. Для покрытий, которые в основном состоят из пористого слоя Cu_2O , длительный контакт с коррозионной средой приводит к формированию дефектов смачивания. Эти дефекты становятся зародышами питтинговой коррозии, поскольку у супергидрофобных покрытий с преобладанием в поверхностном слое оксида меди (I) барьерных свойств слоя оказывается недостаточно, чтобы подавить коррозионные процессы. В этом случае стойкость покрытия определяется свойствами микро- и нанотекстуры, в частности, того, насколько высоко пики микротекстуры отстоят от среднего уровня поверхности, т. е. насколько разрушение пиков микротекстуры увеличивает площадь контакта покрытие/среда и уменьшает толщину слоя оксидов, разделяющую неокисленную медь и коррозионно-активную среду. Кроме того, доокисление и/или растворение наноэлементов текстуры способствует, с одной стороны, десорбции гидрофобных молекул с поверхности, что наблюдается по снижению поверхностного натяжения капель воды, находящихся в длительном контакте с такими покрытиями, а с другой, увеличению во времени размеров и площади дефектов. По мере увеличения доли CuO в пористом слое текстуры и появления плотных слоев оксидов в покрытии дефекты смачивания формируются реже, а их наличие меньше сказывается на противокоррозионных свойствах. Так, единственные дефекты, которые удалось обнаружить на покрытии 20+O+T с помощью сканирующей электронной микроскопии, наблюдались на «ежах» (рисунок 2.42), которые образовались во время отжига.

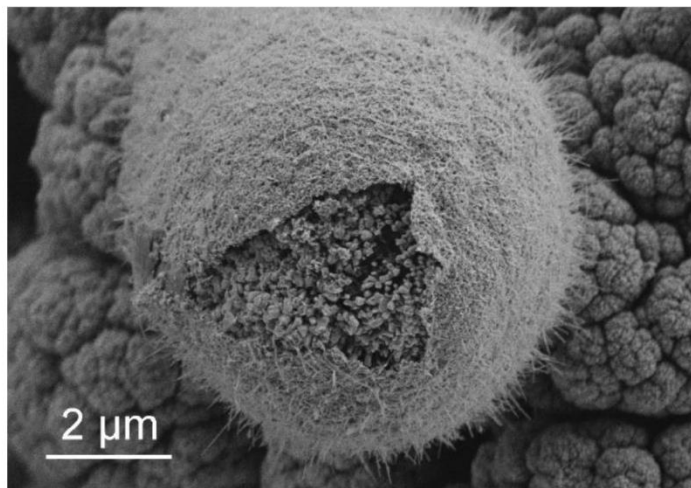


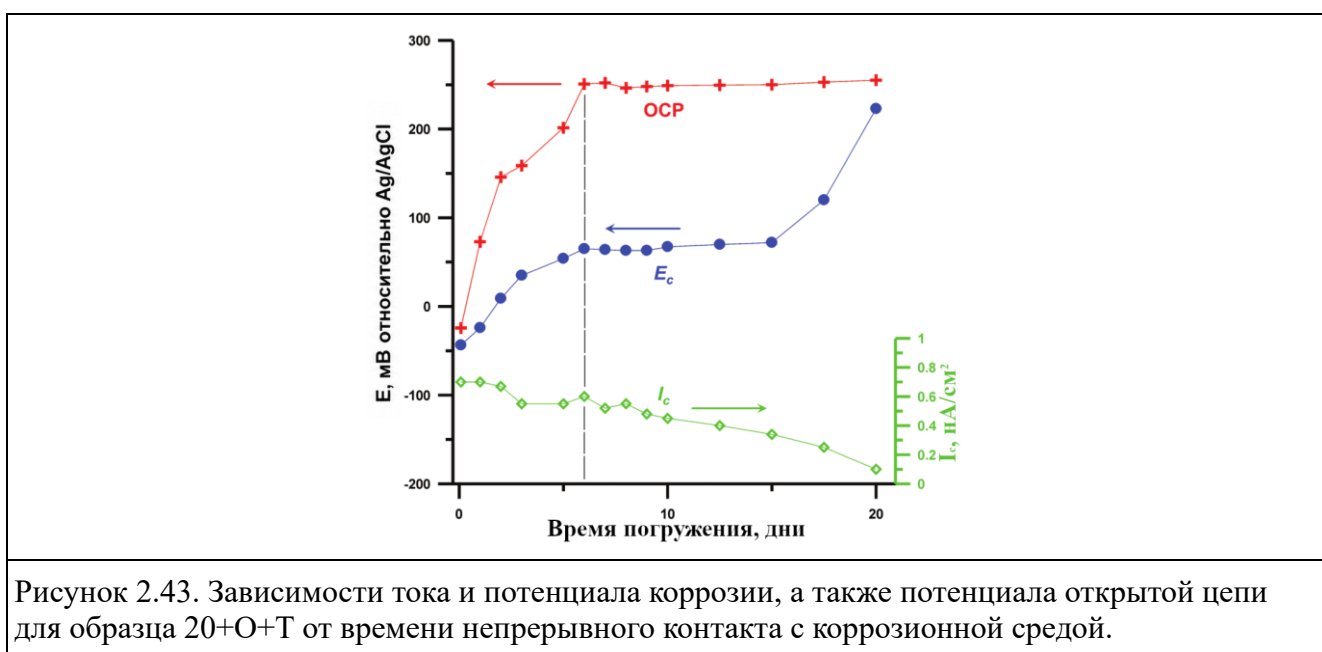
Рисунок 2.42. СЭМ-изображение дефекта на «ежеобразном» элементе текстуры покрытия 20+O+T после контакта с раствором NaCl .

По-видимому, это связано с тем, что, с одной стороны, у «иголок» существенно большее отношение площади к объему, что упрощает их растворение, а с другой – для этих элементов

характерны заметно худшие механические характеристики и адгезия к поверхности, поскольку в отличие от текстуры, полученной методом лазерной абляции, эти элементы не спекались с поверхностью.

При наличии плотного оксидного слоя меняется характер эволюции противокоррозионных свойств покрытия при длительном контакте с агрессивной средой. Для режимов 8, 13 и 14 характерно быстрое формирование дефектов в покрытии, по которым электролит достигает металлической меди, что проявляется в постоянном росте коррозионного тока. Хотя соотношения Пиллинга–Бедвордса для CuO (1.77) и Cu_2O (1.67) находятся в диапазоне, обеспечивающем защитные свойства, высокая пористость покрытия препятствует самозалечиванию питтинговых каналов продуктами окисления.

Напротив, в режимах 20, 20+O и 20+O+T плотный оксидный слой способен «залечивать» дефекты при контакте с соевым раствором: оксиды и гидроксиды меди, занимая больший объем, чем исходный металл, перекрывают доступ электролита к неокисленным участкам. На совмещенном графике изменения коррозионного тока, коррозионного потенциала (E_c) и потенциала открытой цепи (ОСР) в зависимости от времени (режим 20+O+T, рисунок 2.43) четко различимы три этапа.



Первый этап, от начала контакта и до шестого дня, связан, по-видимому, с доокислением включений чистой меди, оставшихся в покрытии после лазерной обработки. Это сопровождается смещением ОСР в более положительную область и начальным снижением коррозионного тока. Во второй период, с шестого по пятнадцатый день, основная коррозия протекает по оставшимся каналам и пористым дефектам. Однако одновременно с этим происходит их частичное

залечивание, что проявляется в постепенном снижении тока и сохранении разницы между E_c и ОСР на уровне около 200 мВ. Начиная с пятнадцатого дня, наблюдается быстрое сближение значений E_c и ОСР. Одновременно с этим происходит почти трехкратное снижение коррозионного тока.

В этом контексте важно отметить два аспекта. Во-первых, помимо окисления меди до Cu_2O и CuO , также может происходить доокисление Cu_2O в CuO . Соотношение Пиллинга–Бедвордса для этого перехода составляет около 1.1, что также способствует формированию защитного слоя.

Во-вторых, несмотря на то что залечивание точек активной коррозии зачастую оказывается достаточно устойчивым, в большинстве случаев оно носит временный характер. Это связано с тем, что продукты коррозии обладают низкой адгезией к подложке и могут со временем вымываться или растворяться. В связи с этим, в долгосрочной перспективе наилучшую коррозионную стойкость демонстрируют режимы, характеризующиеся изначально низкими значениями коррозионного тока, то есть обладающие более выраженными барьерными свойствами и меньшим количеством дефектных каналов, как, например, режим $20+O+T$ по сравнению с режимом 20.

Таким образом, изучение созданных с помощью лазерной обработки супергидрофобных покрытий на меди показывает, что для покрытий, достигших высоких водоотталкивающих характеристик, т. е. углов смачивания $>170^\circ$, как и в случае алюминия, первостепенную роль начинают играть состав и строение оксидного слоя, а не дальнейшее увеличение краевого угла. При изучении состава и строения была выявлена роль «скрытого» параметра при лазерном сканировании: числа циклов плавление–кристаллизация на единицу площади: при одинаковой подведенной энергии именно рост количества таких циклов (отличающий режим 20 от режима 14) приводит к появлению плотного слоя и снижению количества сквозных крупных каналов, достигающих поверхности металлической меди.

Электрохимическая картина согласуется с морфологией, но подчеркивает важность состава: переход от поверхности с преобладающей долей Cu_2O к увеличенной доле CuO и формирование плотного промежуточного оксидного слоя переводит систему в режим самопроизвольного «залечивания» дефектов за счет избыточного объема продуктов окисления (соотношения Пиллинга–Бедвордса для переходов $Cu \rightarrow$ оксиды и $Cu_2O \rightarrow CuO$ достаточны для закупоривания пор). Эволюция импедансных и поляризационных кривых демонстрирует сближение потенциала открытой цепи и потенциала коррозии, сопровождаемое падением плотности тока коррозии, что свидетельствует об исчерпании активных путей проникновения электролита к металлу и закреплении пассивного состояния. Характерно, что в наиболее окисленном варианте (кислородная атмосфера + термообработка) рост низкочастотного импеданса и снижение тока

коррозии почти на порядок достигаются без снижения углов смачивания и повышения угла скатывания. С учетом данных сканирующей электронной микроскопии, такое изменение свойств указывает на то, что превращение текстуры не сопряжено со значимым снижением развитости как на микро-, так и нано- уровне и переход происходит от одной развитой текстуры к другой не менее развитой.

Введение контролируемого окисления, как в виде кислородной атмосферы во время лазерной обработки, так и в виде последующего термоотжига, выступает независимым способом управления фазовым составом и структурой оксидной пленки без разрушения критичной иерархии шероховатости. Появление плотного переходного слоя толщиной сотни нанометров и увеличение доли CuO радикально уменьшают проницаемость покрытия для ионов.

Таким образом, долговечность супергидрофобного противокоррозионного покрытия на меди определяется согласованным действием двух структурных уровней. Верхний иерархический рельеф обеспечивает сохранение режима Касси–Бакстера, в том числе при частичном механическом повреждении, тогда как расположенный под пористым слоем плотный оксидный барьер ограничивает непосредственный доступ электролита к металлической меди. Длительные испытания показывают, что эволюция защитных свойств может идти по двум различным сценариям: в покрытиях с развитой сетью дефектных каналов контакт с раствором приводит к их расширению и росту коррозионного тока, тогда как в покрытиях с более выраженным оксидным барьером продукты окисления способны частично закупоривать такие каналы. Поэтому корректная оценка противокоррозионной эффективности должна учитывать как начальные электрохимические характеристики, так и их изменение при непрерывном длительном контакте покрытия с агрессивной средой.

2.6 Покрытия на магнии

Магний представляет собой чрезвычайно важный металл, широко применяемый в современной промышленности благодаря сочетанию уникальных физико-механических свойств. Среди наиболее выдающихся характеристик магния можно отметить низкую плотность (примерно на 30% ниже, чем у алюминия) и высокую удельную прочность, которые делают его незаменимым материалом для таких отраслей, как авиастроение, автомобилестроение, производство портативной электроники и медицинских имплантатов. Например, в автомобильной промышленности использование магния позволяет существенно снизить массу конструкций и, следовательно, уменьшить расход топлива и выбросы загрязняющих веществ. В авиастроении детали и компоненты на основе магния применяются там, где критически важна минимизация массы при сохранении достаточной механической прочности.

Несмотря на столь значимые преимущества магния, одной из наиболее серьезных и пока не решенных проблем, существенно ограничивающих сферу его применения, является низкая коррозионная стойкость, особенно в условиях повышенной влажности и контакта с агрессивными средами. В отличие от алюминия и меди, коэффициент Пиллинга-Бедвордса для магния ниже единицы, поэтому оксидные пленки на поверхности магния характеризуются низкой плотностью, пористостью и плохими барьерными свойствами. Вследствие этого магниевый и его сплавы проявляют высокую восприимчивость к электрохимической коррозии, особенно в условиях присутствия хлорид-ионов, например, в морской среде или при эксплуатации в дорожных условиях с применением противообледенительных реагентов на основе хлоридов натрия и кальция.

Коррозионная деградация магния приводит не только к значительному снижению прочностных характеристик конструкций, но и существенно уменьшает срок службы изделий, создавая дополнительные экономические затраты на замену и ремонт поврежденных элементов. Особенно важным становится вопрос обеспечения коррозионной стойкости в тех областях, где повреждение магниевых изделий представляет непосредственную угрозу безопасности, например, в конструкциях транспортных средств или авиационных агрегатов. Помимо этого, продукты коррозии магния могут оказывать негативное влияние на окружающую среду, особенно в случаях длительного контакта с водной средой или почвой, вызывая нежелательные изменения химического состава и свойств этих сред.

Важной спецификой магниевых сплавов является наличие активных электрохимических пар, возникающих из-за гетерогенной структуры с включением интерметаллидных фаз и легирующих элементов, таких как алюминий, цинк и редкоземельные металлы. Это дополнительно ускоряет коррозионные процессы, приводя к неравномерной локализованной (питтинговой) коррозии, которая значительно усложняет прогнозирование и контроль состояния конструкций на основе магния. Более того, данная форма локализованной коррозии может стать источником трещинообразования и последующего разрушения изделий, создавая угрозу для надежности и безопасности эксплуатации.

В медицинской отрасли коррозионная активность магния играет двойственную роль. С одной стороны, контролируемая биоразлагаемость магния является желательной для производства временных биодеградируемых имплантатов (например, сосудистых стентов и костных фиксаторов). С другой стороны, неконтролируемая скорость коррозии может привести к быстрому разрушению изделия, не позволяя ему выполнять свою функцию на необходимый период времени, что негативно влияет на процесс лечения и восстановления пациента. Таким

образом, разработка защитных покрытий, способных регулировать скорость коррозии магния, является крайне важной задачей, в том числе и для биомедицинских приложений.

Как и в случае других металлов, придание поверхности магния супергидрофобных свойств способно существенно уменьшить скорость электрохимической коррозии, сохраняя при этом основные преимущества магния – малую плотность и высокую удельную прочность. Создание таких покрытий требует отдельного подхода и специальных технологий обработки поверхности, учитывающих специфику химического состава и структуры магниевых сплавов.

Одной из ключевых особенностей магния при лазерной обработке является его низкая температура испарения ($1090\text{ }^{\circ}\text{C}$), сочетающаяся с невысокой удельной теплотой испарения (5440 кДж/кг) и относительно низкой теплопроводностью ($151\text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$). Кроме того, для магния характерны очень высокие давления паров, даже при температуре ниже температуры плавления [208]: на несколько порядков выше, чем у алюминия и меди при тех же температурах.

Такое сочетание физических свойств приводит к значительно более интенсивному испарению магния при лазерной обработке. В результате возможности варьирования режима модификации поверхности за счет увеличения мощности лазерного воздействия (например, путем снижения скорости сканирования, повышения плотности линий или увеличения числа проходов) оказываются сильно ограничены. В отличие от алюминиевых или медных покрытий, где усиление обработки способствует утолщению оксидного слоя, в случае магния повышение мощности приводит прежде всего к увеличению объема испарившегося металла. При этом толщина оксидного слоя практически не возрастает, а происходит лишь удаление и унос в виде крупнодисперсной пыли более толстого слоя магния.

Высокая скорость коррозии магния позволяет, как и в случае меди, проводить быструю первичную оценку коррозионной стойкости покрытий визуально в течение первых часов/дней погружения в растворы соли. Прокорродировавшие области характеризуются наличием на поверхности белого налета, в основном состоящего из гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Учитывая описанную выше особенность лазерной обработки магния, было решено сосредоточиться на исследовании таких режимов лазерной обработки, которые совпадают по количеству энергии, переданной на поверхность, но различаются по остальным характеристикам. В частности, для найденного в процессе предварительной оценки химически стойкого режима, одновременно с ним были исследованы режимы с большей длительностью, но меньшей частотой, так, чтобы полная энергия на единицу площади таких режимов сохранялась постоянной (см. таблицу 2.12).

Таблица 2.12: Режимы лазерной обработки магния для придания его поверхности противокоррозионных и супергидрофобных свойств.

Режим	Длительность импульса, нс	Скорость движения лазера, мм/с	Плотность линий, л/мм	Частота, кГц	Количество повторов	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
S1	200	100	400	20	1	170.7 ± 0.7	3.1 ± 0.6
S2	14	100	400	286	1	171.2 ± 0.7	4.3 ± 1.1
S3	8	100	400	500	1	171.5 ± 1.0	3.8 ± 0.5
S4	4	100	400	1000	1	170.9 ± 0.3	2.5 ± 0.5

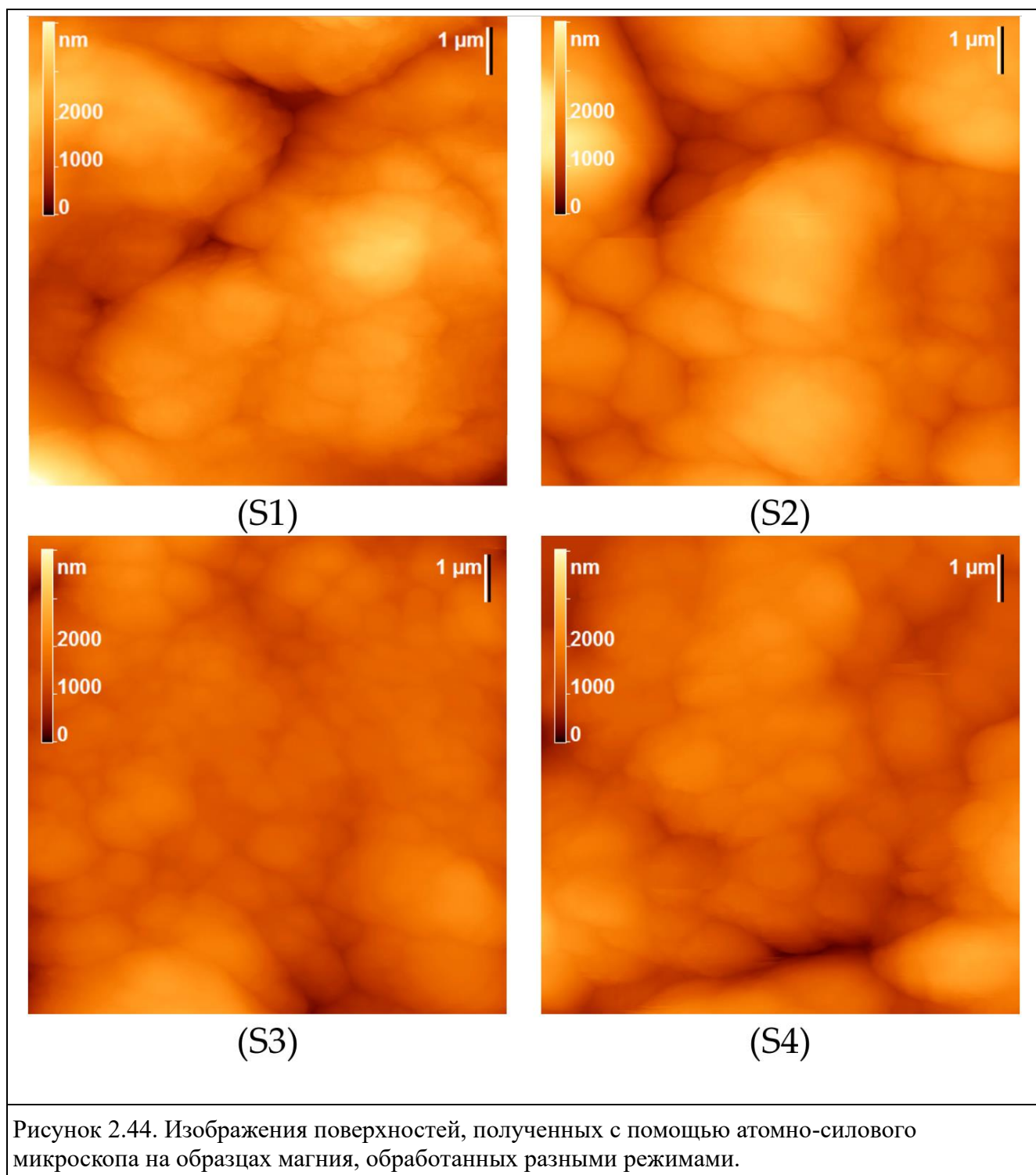
Еще одним следствием указанных выше физических характеристик магния оказалась сильная зависимость параметров получаемого покрытия от размеров образца, текстурируемой области и теплопроводности подложки под образцом во время лазерной обработки: для хорошей воспроизводимости покрытий требовалось в точности воспроизводить температурный режим обрабатываемого изделия.

Покрывания изготавливались на образцах размером 80×20 мм, причем область текстурирования была 20×20 мм (такой размер объясняется удобством для проведения последующих электрохимических измерений). Образцы во время обработки лазером располагались на керамической плитке.

Внешний вид обработанных образцов сразу после изготовления существенно различался: от почти черного для режима S1 до светло-серого для режима S4. Такое отличие цвета может быть связано как с различием в составе, так и с размером текстурных элементов.

Конфокальная профилометрия показывает, что хотя параметры, связанные с глубиной шероховатости, а именно S_a , S_q и S_z (соответственно среднее арифметическое, среднеквадратичное и максимальное отклонения высоты) у всех режимов примерно одинаковы (характерные величины $S_a = 6.2 \pm 0.2$, $S_q = 7.5 \pm 0.3$, $S_z = 58 \pm 5$), при переходе от коротких импульсов к длинным возрастает отношение реальной площади поверхности к площади проекции S_{ratio} , что указывает на большую развитость поверхности. При этом, если сравнивать глубину слоя испаренного вещества, то она также существенно возрастает: от 53 ± 1 мкм для 4 нс до 325 ± 5 мкм для 200 нс импульсов. Отметим, что поскольку мощность лазерного излучения и энергия, переданная на единицу площади, во всех режимах одинаковы, отличие глубины слоя объясняется не энергетическими соображениями (количество тепла, поглощенного во время испарения), а характером взаимодействия излучения с веществом.

В отличие от микро-масштаба, на наномасштабе, по данным атомно-силовой микроскопии (рисунок 2.44), наблюдаются значительные отличия в шероховатости: так, значения R_a для режимов S1-S4 составляют 346 ± 36 , 352 ± 36 , 214 ± 42 , и 190 ± 28 нм, соответственно.



Несмотря на эти отличия, текстура режимов S1-S4 оказывается достаточно развитой, чтобы демонстрировать высокие водоотталкивающие свойства (таблица 2.12): для всех режимов характерны углы смачивания порядка 171° и углы скатывания в районе $2-4^\circ$.

Поскольку продукты, образующиеся в факеле лазерной абляции, а именно оксид магния и/или гидроксид магния, имеют белый цвет, различную окраску поверхностей можно связать с типом формирующегося соединения. Так, более светлый тон образца, полученного с применением выбранного режима, может указывать на присутствие значительного количества оксида магния и/или гидроксида магния в самом верхнем поверхностном слое. На значительные отличия в составе поверхностного слоя указывают и существенно различные противокоррозионные характеристики [182] (см. таблицу 2.13).

Таблица 2.13. Потенциал и ток коррозии супергидрофобных покрытий на магнии после 1 часа контакта с 0,5 М раствором NaCl.

Режим	После 1 часа контакта с 0.5M NaCl	
	Ток коррозии, А/см ²	Потенциал коррозии, В
S1	2.5×10^{-6}	-1.70
S2	2.0×10^{-9}	-1.56
S3	3.0×10^{-10}	-1.59
S4	8.0×10^{-12}	-1.28
Необработанный магний	2.8×10^{-5}	-1.49

В то время как все супергидрофобные покрытия демонстрируют существенно меньшие токи коррозии по сравнению с необработанным образцом, они также демонстрируют значительно различающиеся между собой величины токов (см. рисунок 2.45). Более того, наилучшие противокоррозионные свойства проявляет режим S4 с наименьшим значением шероховатости и с наименьшим разбросом угла смачивания при его очень высоком значении. Это позволяет сделать вывод, что для супергидрофобных покрытий ключевую роль в противокоррозионной защите магния играют барьерные свойства текстурированного слоя.

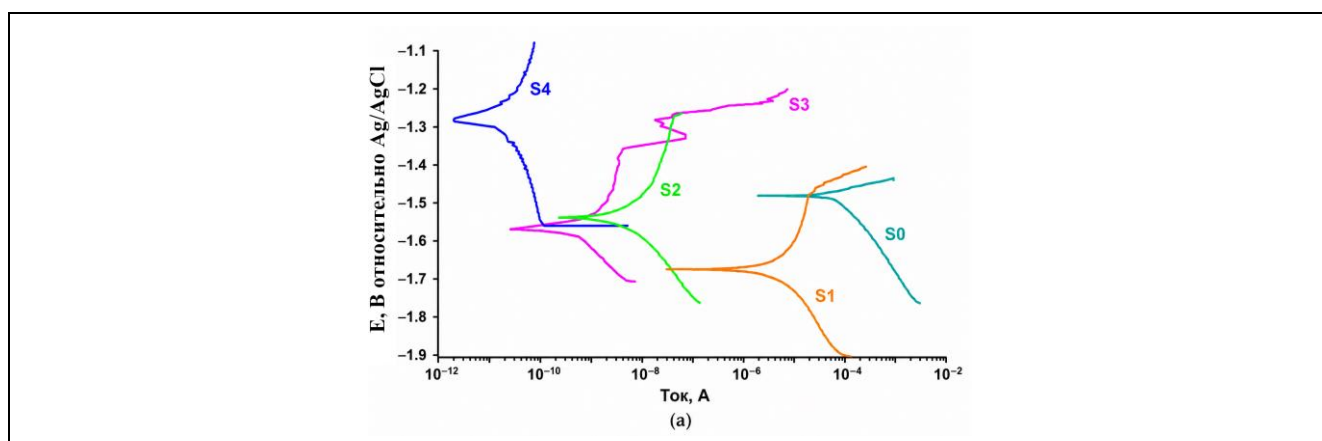


Рисунок 2.45. Потенциодинамические поляризационные кривые для супергидрофобных покрытий на магнии. S0 соответствует необработанному магнию.

Такое влияние параметров лазерного сканирования, очевидно, связано с тем, как протекают процессы плавления, испарения и затвердевания при различных длительностях импульсов лазерной обработки. Как было показано в литературе [209; 210], удаление материала с поверхности может происходить по трем различным механизмам, а именно: вытеснение расплава, испарение и взрывная абляция, когда в процессе материал уходит с поверхности вместе с брызгами расплава в ходе взрывного испарения. Интенсивность каждого из этих процессов зависит как от температуры поверхности до импульса, так и от мощности пикового потока, и области, которая успевает расплавиться в течение импульса. Коэффициент температуропроводности эффективно увеличивает площадь поверхности, подвергаемой лазерной абляции; изменение длительности импульса также приводит к изменению размеров зоны термического воздействия. Это расширение зоны пропорционально квадратному корню из произведения коэффициента температуропроводности на длительность импульса [211]. Кроме того, температура обрабатываемой лазером поверхности определяет скорости испарения и выброса (разлета) расплава, а следовательно, и количество микро- и наночастиц, повторно осаждающихся и частично привариваемых к подложке из факела абляции. Судя по толщине удаляемого в ходе обработки слоя, в режиме S1 ($\tau = 200$ нс, $f = 20$ кГц) межимпульсный интервал оказывается достаточным для существенного охлаждения поверхности. В результате, образующиеся при абляции в воздушной атмосфере окисленные частицы не успевают в достаточном количестве осесть на подложку и подвергнуться диффузионному спеканию, пока температура зоны осаждения еще достаточно высока. Таким образом, осаждающиеся на подложку из факела абляции частицы оказываются с ней связанными слабо и либо уносятся конвективными потоками в процессе лазерной обработки, либо удаляются с текстурированной поверхности при ультразвуковой обработке в воде. Дополнительно, при большей длительности импульса испаренный материал дольше пребывает во взвешенном состоянии и рассеивается на большем расстоянии до начала обратного осаждения. Наконец, хотя для всех режимов имеет место перекрытие импульсов (попадание последующего импульса на область, ранее облученную предыдущим), его степень уменьшается с понижением частоты: так, для режима S1 реализуется ~8-кратное перекрытие, тогда как для S4 – 400-кратное. Указанные различия определяют как формирование конечной наноморфологии, так и толщину слоя продуктов окисления, прочно связанного с поверхностью и формирующего оксидный барьер.

Полученные данные о противокоррозионной активности покрытий на основе режима S4 могли бы свидетельствовать о высокой перспективности таких покрытий для защиты магниевых сплавов, однако сильная зависимость свойств получаемых покрытий от термоизоляции во время

обработки, конвекции, размеров и формы обрабатываемой области ставит под сомнение возможность масштабирования и индустриального применения именно этого режима. Поэтому, с целью изучения, как длительный нагрев во время обработки больших по размеру областей влияет на свойства покрытия, на следующем этапе мы исследовали образцы размером 80×20 мм, при этом зона текстурирования охватывала весь образец, а направление сканирования (штриховки) было ориентировано вдоль его короткой стороны (следовательно, последовательное заполнение проходами осуществлялось поперек длинной оси). В результате наблюдался выраженный градиент цвета поверхности: от темно-серого в начальной области сканирования до светло-серого в конечной. Для образца меньшего формата 20×20 мм подобный градиент не проявлялся; поверхность оставалась оптически однородной.

Во время лазерной обработки образца нагрев происходит за счет поглощения лазерного излучения и энергии, выделяющейся при экзотермическом окислении магниевового сплава, в то время как отвод тепла от образца осуществляется за счет излучения, теплопроводности, фазовых переходов (плавления и испарения) и конвекции. Принимая во внимание заметное подавление отвода тепла за счет теплопроводности (за счет теплоизолирующей керамической подложки под образцом и низкой теплопроводности воздуха над образцом), можно ожидать, что при длительной обработке может наблюдаться существенное повышение температуры образца. Такой нагрев провоцирует рост и утолщение слоя оксида магния, что может вызывать развитие внутренних напряжений и образование трещин и пор в оксидном слое [208; 212]. Однако, в отличие от ранее изученных режимов обработки алюминия, где температурный фактор был критичен лишь во время воздействия и последующего шокового охлаждения (трещины инициировались при охлаждении), для магния длительный нагрев может сопровождаться испарением металла под оксидной пленкой, что приводит к раскрытию и росту трещин, а также к формированию пор. Плотность и размеры таких трещин и пор будут тем выше, чем более длительный период поверхностный оксидный слой подвергается воздействию повышенных температур. На длинных образцах, изготавливаемых в этом исследовании, толстый слой поверхностного оксида, образовавшийся на начальном этапе лазерной обработки (участки с координатами, близкими к нулю), сохраняется в сильно нагретом состоянии гораздо дольше (полное время обработки образца превышает 100 минут), чем на участках с координатами, близкими к 80 мм, текстурированных в конце процесса.

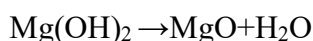
Таким образом, можно ожидать, что растрескивание и пористость образцов будут постепенно уменьшаться от участков, соответствующих начальному этапу лазерного текстурирования, к противоположной стороне образца. Структура окисленных слоев в различных местах расположения образца, показанная на рисунке 2.46 при трех различных увеличениях, позволяет

понять детали текстуры поверхности как на микро-, так и на наноуровнях. Действительно, по изображениям можно заключить, что морфология плавно изменяется от одного конца образца к другому, а именно целостность и плотность покрытия тем выше, чем позже соответствующая точка поверхности обрабатывалась и, соответственно, подвергалась меньшему по времени термическому воздействию.

В характеристиках смачивания при практически неизменном угле смачивания порядка $\sim 170^\circ$ по всей поверхности, обусловленном развитой микро- и наношероховатостью, градиент морфологии вдоль образца наиболее отчетливо проявляется в угле скатывания (рисунок 2.47). Так, в начальных (темных) зонах, обработанных первыми, угол скатывания достигает $\sim 13^\circ$, тогда как в конечных, более светлых зонах – сопоставим с образцами малого формата и составляет $\sim 3^\circ$. Это связано с тем, что возникающие трещины и микропоры, не разрушая в целом гетерогенный режим смачивания, локально формируют дефекты смачивания, которые задерживают движение капли по поверхности, что при росте плотности таких дефектов приводит к заметному увеличению угла скатывания.

Кроме того, повышение пористости и количества трещин приводит и к более слабому сцеплению текстурированного слоя с подложкой из магниевого сплава и, следовательно, к удалению большего количества элементов текстуры из оксида магния с поверхности при ультразвуковой промывке образца после его лазерной обработки.

Одновременно с этим, длительный нагрев может приводить к разложению гидроксида магния, который сам имеет светлую окраску и начинает разлагаться при 300 градусах:



Сами по себе оксиды и гидроксиды, формирующиеся на поверхности магниевого сплава, обладают ограниченной защитной способностью и из-за пористости не препятствуют в достаточной степени переносу ионов и заряда, а также доступу агрессивной среды к неокисленному магнию.

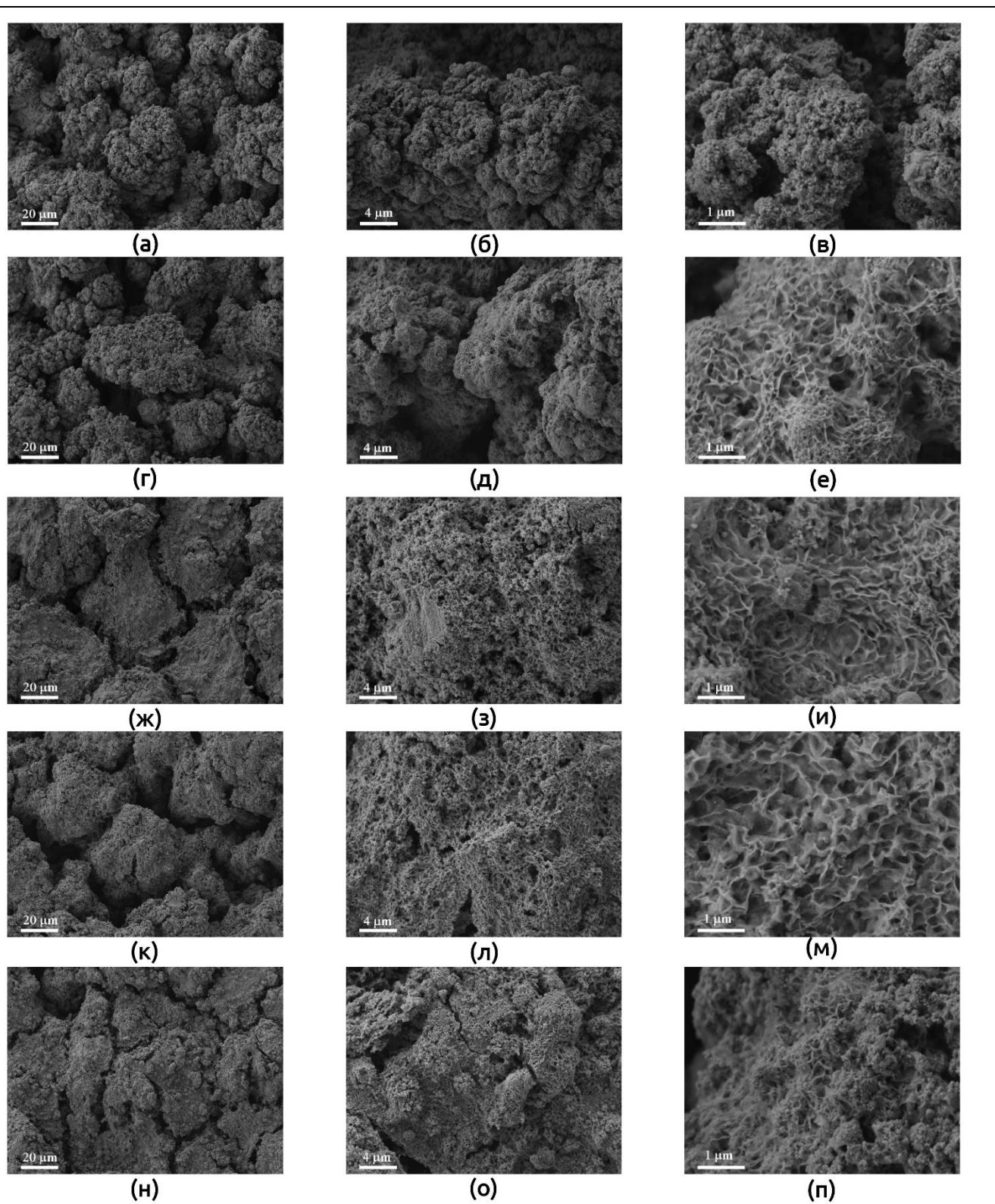
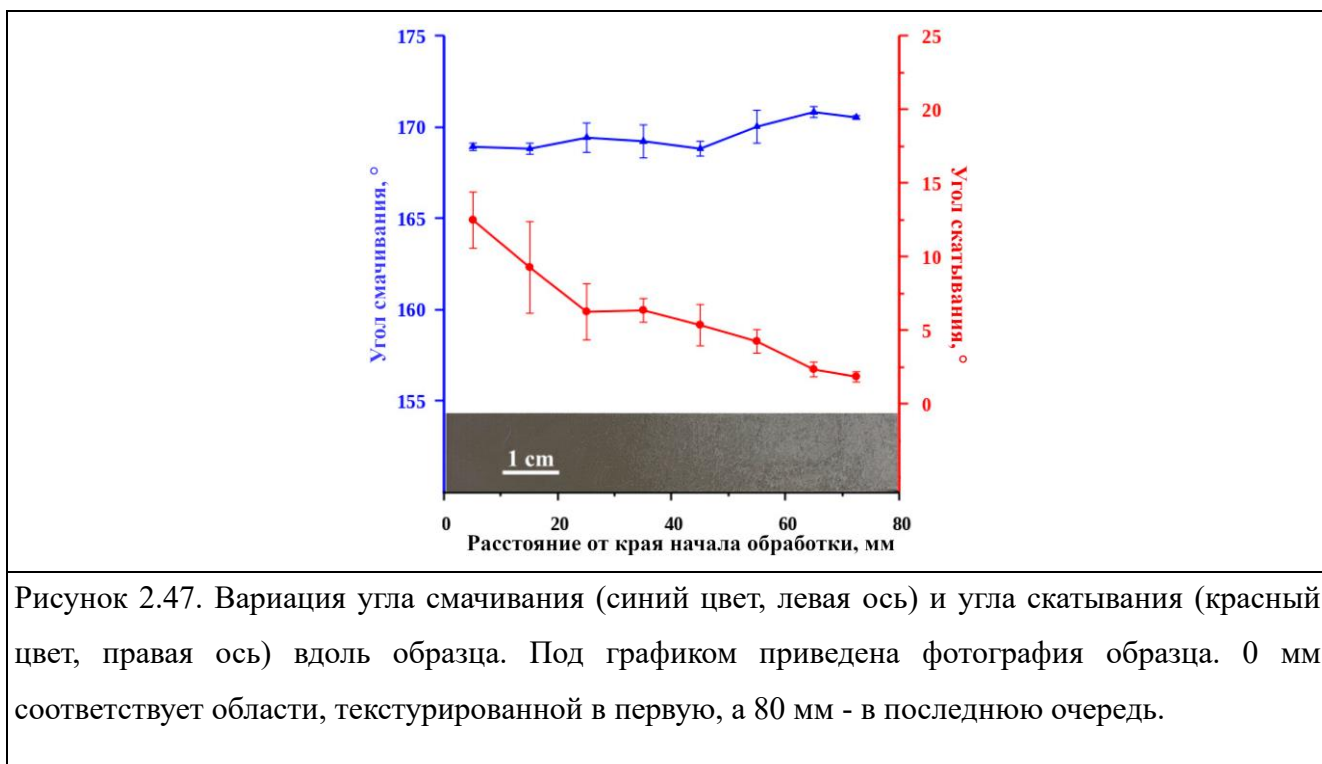


Рисунок 2.46. СЭМ-изображения покрытия S4 в различных областях поверхности:
 (а-в), (г-е), (ж-и), (к-м), (н-п) — изображения при различных увеличениях на расстоянии 15, 30, 45, 60, 75 мм соответственно от точки «начала заливки»



Однако после гидрофобизации для рассмотренных выше образцов S1–S4 именно свойства слоя продуктов окисления исходного магниевого сплава, в первую очередь его толщина и морфология, определяли различия в коррозионной стойкости на несколько порядков. Это напрямую связано с величиной капиллярного давления, которое выталкивает мениск жидкости из поры/трещины с гидрофобизированными стенками. Чем меньше размер такой поры, тем выше капиллярное выталкивающее давление и больше времени понадобится для проникновения коррозионно-активной жидкости в пору и интенсификации коррозионных процессов. В этой связи было важно установить, какие изменения состава поверхностного слоя обуславливают наблюдаемый по длине образца S4 градиент свойств. Для ответа на этот вопрос были выполнены энергодисперсионные и спектроскопические исследования в серии точек на поверхности (см. рисунок 2.48).

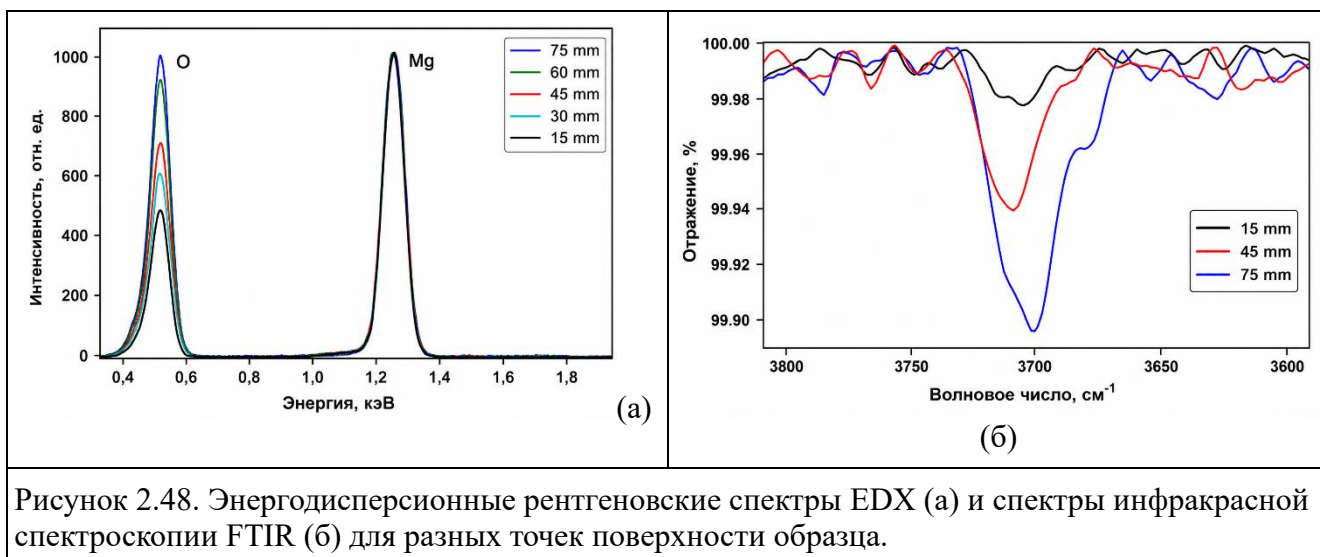
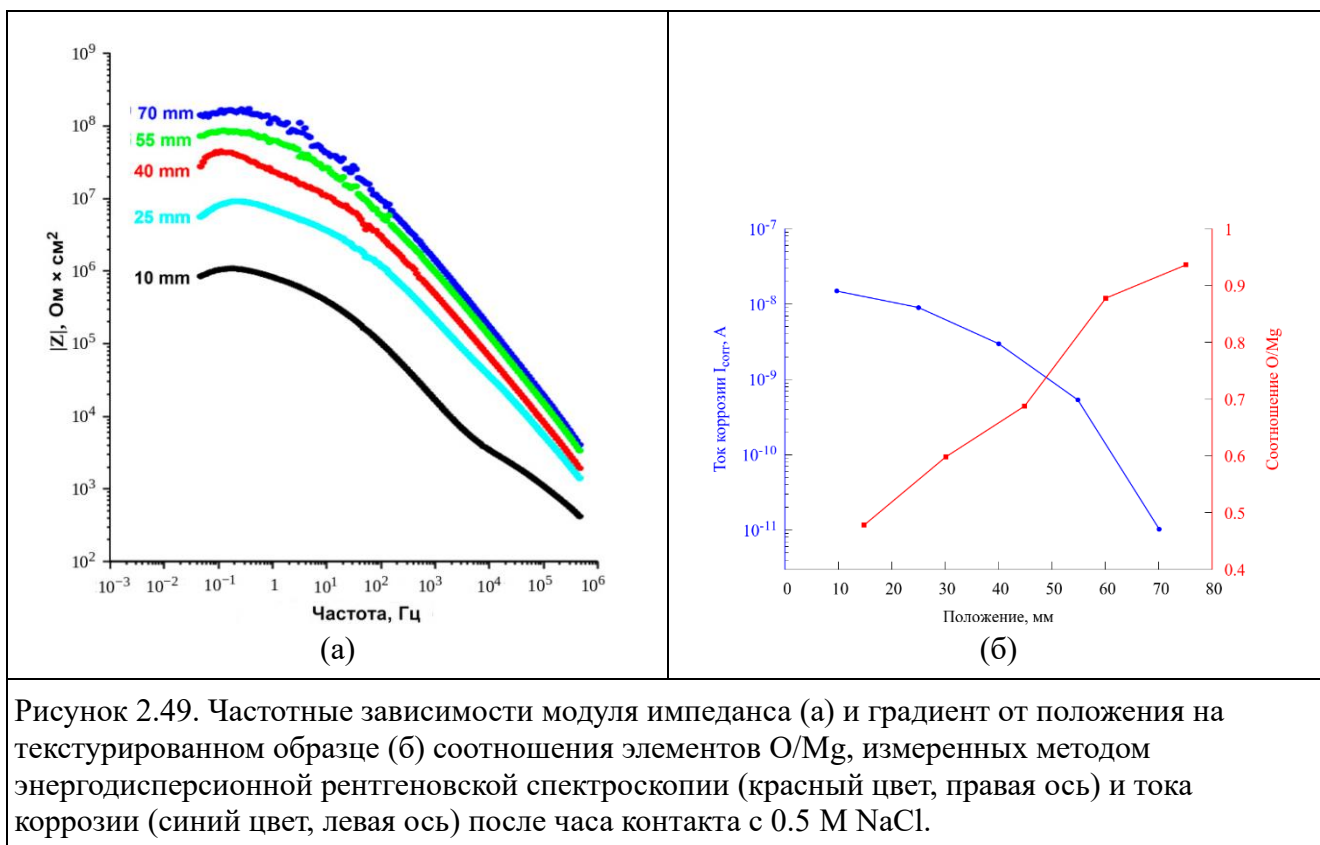


Рисунок 2.48. Энергодисперсионные рентгеновские спектры EDX (а) и спектры инфракрасной спектроскопии FTIR (б) для разных точек поверхности образца.

Анализ энергодисперсионных рентгеновских спектров показывает значительный градиент содержания кислорода на поверхности образца. Для светлых областей, обрабатываемых в последнюю очередь, содержание кислорода примерно в два раза выше, чем для темных, обрабатываемых сначала. Однако содержание кислорода не позволяет разделить вклад уменьшения эффективной толщины слоя оксидов и разложения гидроксидов. Чтобы различить влияние этих двух факторов, дополнительно были проведены исследования поверхности образца методом ИК-спектроскопии. Данные спектров отражения при скользящем падении излучения позволяют проанализировать самый верхний поверхностный слой. Резкая активная полоса в ИК-диапазоне около 3700 см^{-1} , представленная на рисунке 2.48 б, связана с колебаниями при валентном растяжении гидроксила из гидроксида магния [213; 214]. Однако полученные спектры показывают лишь следовое присутствие гидроксидов, количество которых незначительно увеличивается от темных областей к светлым. Из этих данных можно сделать вывод, что содержание кислорода в основном связано с присутствием поверхностного оксида магния.

Изменения морфологии и состава приводят к появлению градиента барьерных свойств покрытия вдоль образца. При переходе от темных областей к светлым токи коррозии уменьшаются примерно на три порядка, тогда как модули импеданса на низких частотах возрастают примерно на два порядка (см. рисунок 2.49). Тем самым показано, что при формировании на магниевых сплавах противокоррозионных покрытий с высокими барьерными свойствами методом лазерной обработки ключевым является тепловой режим: для сохранения высоких барьерных свойств необходимо предотвращать перегрев и отжиг уже обработанных участков при последующей обработке соседних зон.



Для того чтобы лучше понять долгосрочную стойкость функциональных свойств покрытия на основе режима S4, дополнительно исследовалась эволюция характеристик смачивания и электрохимических свойств при длительном контакте с коррозионными средами. Так, величина тока коррозии при контакте с 0.5 М водным раствором NaCl монотонно растет (см. рисунок 2.50 а), но достигает за 30 дней величины лишь $8 \times 10^{-8} \text{ А/см}^2$, что в 350 раз меньше, чем величина тока на необработанном магниевом сплаве. При этом, как видно из рисунка 2.50 б, потенциал коррозии ведет себя немонотонно, снижаясь первые 6 дней контакта, затем, наоборот, повышаясь примерно до 15 дней контакта с дальнейшим выходом на плато. Такое поведение, по-видимому, отражает поэтапное формирование и реорганизацию гидроксидов магния на поверхности. В начальный период происходит интенсивное растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, неустойчивого при $\text{pH} < 10.5$; это смещает потенциал коррозии в отрицательную сторону. Параллельно такое растворение подщелачивает раствор NaCl, что со временем замедляет разрушение гидроксида и способствует повторному осаждению продуктов коррозии.

При этом продукты коррозии частично закрывают поры поверхности, снижая проницаемость слоя текстуры для ионообмена. Наконец, после 15 дней устанавливается квазиравновесное состояние, когда состав поверхностного слоя изменяется незначительно, а коррозионный ток медленно возрастает, поскольку коэффициент Пиллинга–Бедвордса для продуктов коррозии магния < 1 и образующиеся осадки не обеспечивают полного закупоривания пор.

Соответственно, эффективная площадь активной коррозии, как и суммарный объем пор, постепенно увеличиваются. На это же указывают данные о непрерывном снижении модуля импеданса во всем диапазоне исследуемых частот (см. рисунок 2.50 в). Хотя значение модуля импеданса для низких частот снизилось в течение 30 дней с 5×10^9 до 6×10^5 Ом см², т.е. барьерные свойства заметно ухудшились, он по-прежнему значительно превосходит значения модуля импеданса для необработанного сплава.

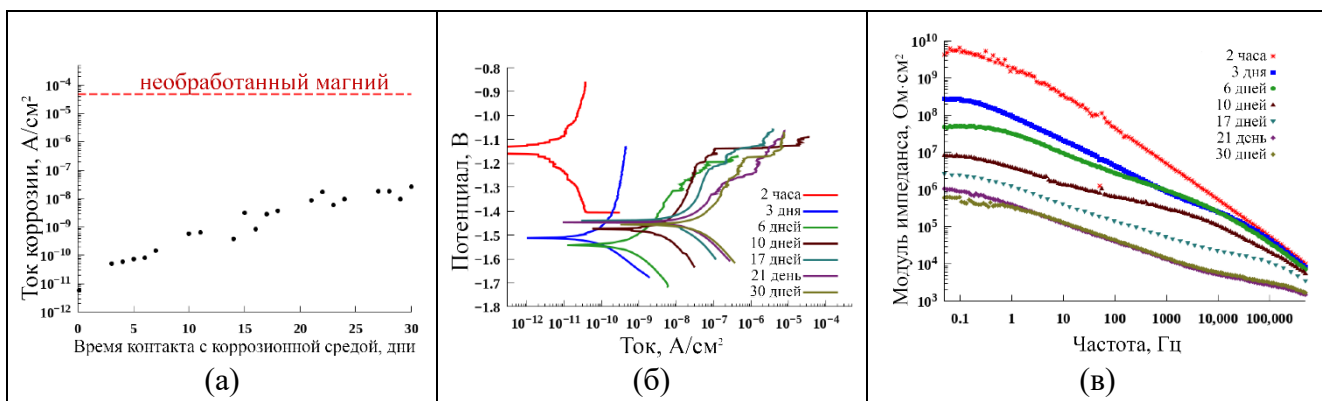


Рисунок 2.50. Эволюция тока коррозии (а), потенциодинамических поляризационных кривых (б) и частотных зависимостей модуля импеданса (в) для супергидрофобного покрытия S4 при длительном контакте с 0.5 М раствором NaCl

Чтобы подтвердить обсуждаемые выше предположения об изменениях состава поверхностных слоев, на образцах после непрерывного контакта с солевым раствором в течение 30 дней были проведены рентгеновские энергодисперсионные исследования, а также исследования методами инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Исследование состава поверхности показало увеличение количества кислорода на поверхности, а инфракрасная спектроскопия позволила отнести эти изменения к обогащению поверхности гидроксидами магния (рисунок 2.51).

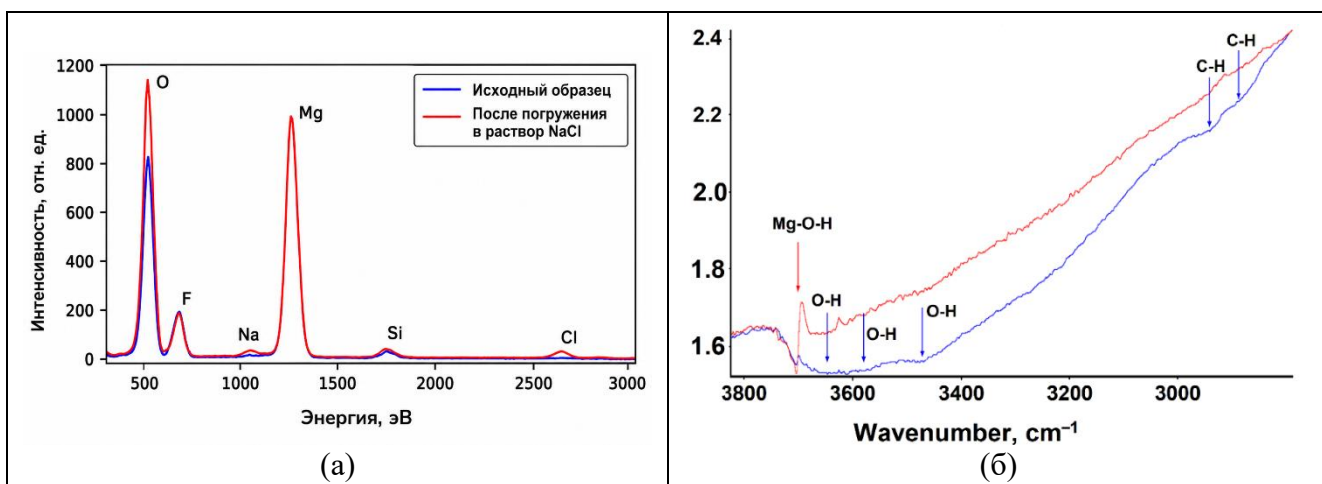


Рисунок 2.51. ЭДС (а) и ИК (б) спектры поверхности супергидрофобного магниевого образца. Голубым цветом показаны свежеприготовленные образцы, красным образцы после 30 дней контакта с 0.5 М NaCl.

Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, указывают на формирование новой фазы, по-видимому, растворившейся в солевом растворе, а затем переосажденной на поверхность в виде пластинчато-ламеллярных кристаллитов (“лепестков”) длиной 0.2–1 мкм и толщиной в десятки нанометров. Такая пластинчатая, розеточная морфология характерна именно для осадков $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусита) из водных растворов [215].



Дополнительные исследования образца S4 после электрохимических испытаний в камере солевого тумана показали значительную задержку появления визуальных следов коррозии (см. рисунок 2.53). Для сравнения мы использовали образец полированного сплава МА8, который подвергли гидрофобизации по той же процедуре, что и образец покрытия S4.

Перед испытаниями в камере солевого тумана на образце S4 исследовали эволюцию электрохимических параметров. Таким образом, различия в поведении можно отнести именно к тому, как текстурирование поверхности и наличие развитых слоев оксидов меняют устойчивость слоя гидрофобизатора и противокоррозионные свойства поверхностного слоя.

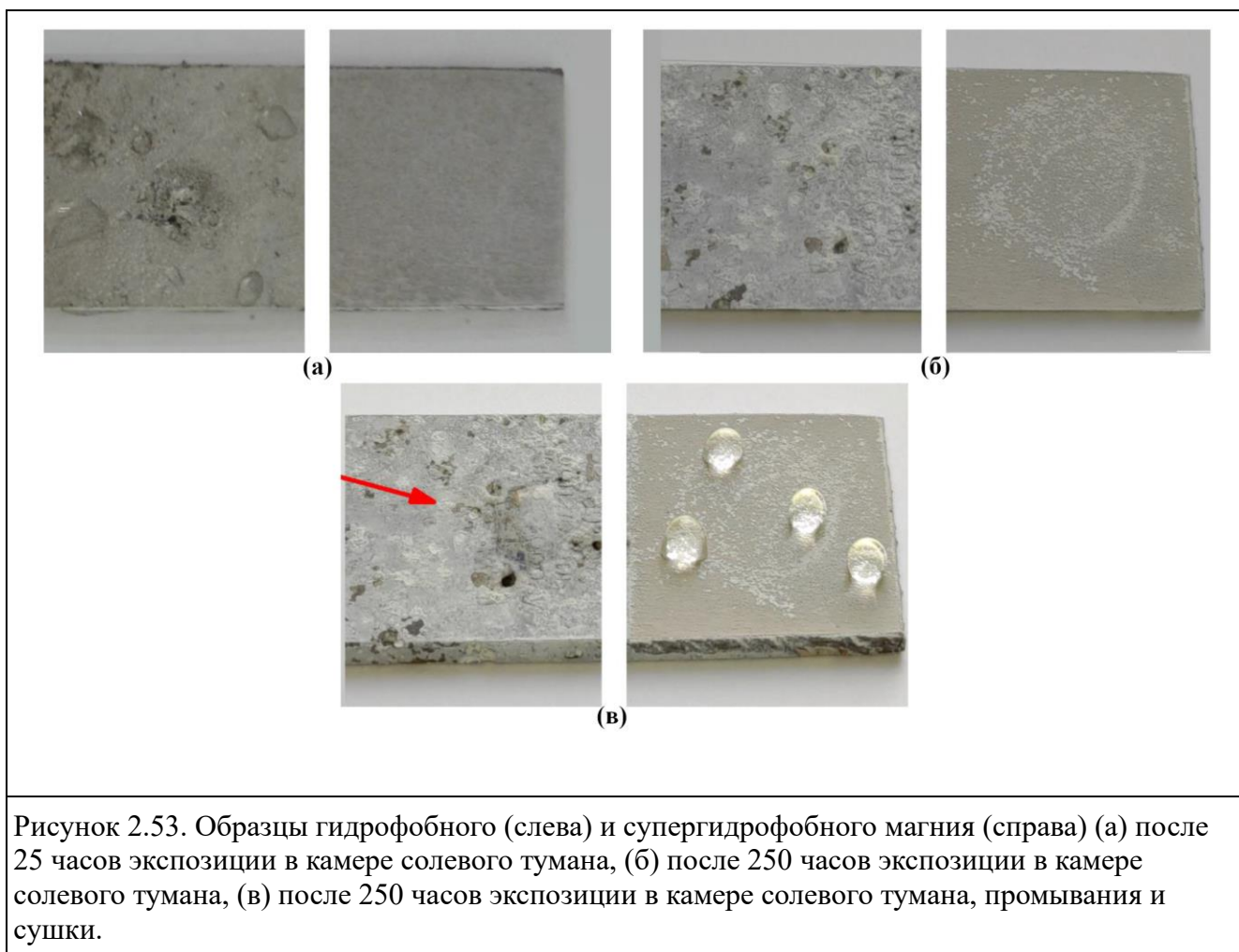
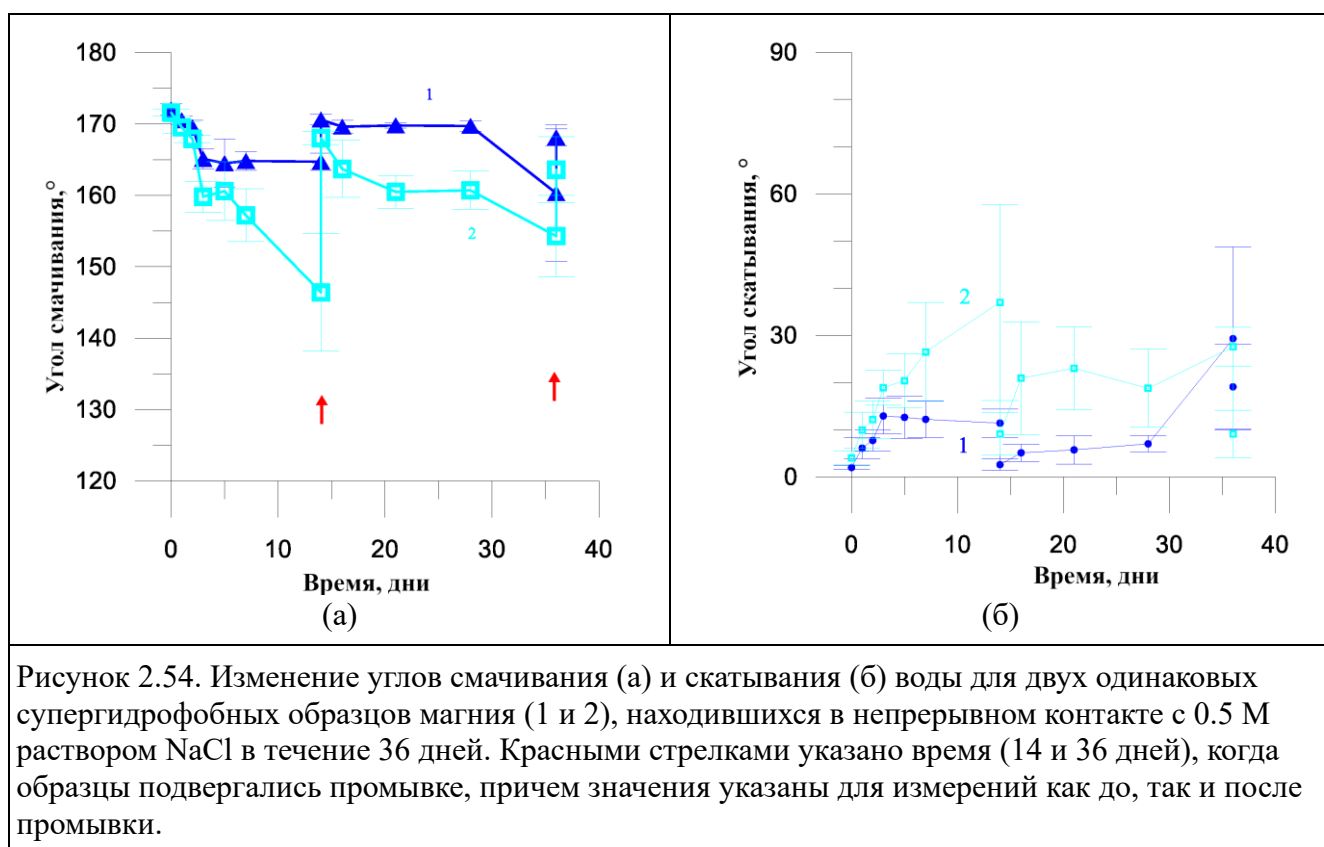


Рисунок 2.53. Образцы гидрофобного (слева) и супергидрофобного магния (справа) (а) после 25 часов экспозиции в камере солевого тумана, (б) после 250 часов экспозиции в камере солевого тумана, (в) после 250 часов экспозиции в камере солевого тумана, промывания и сушки.

Первые признаки коррозионного поражения на полированном образце МА8 появились уже через 15 мин воздействия солевого аэрозоля, тогда как на образце с покрытием S4 темные пятна возникли лишь спустя 107 мин. По завершении 250-часовых испытаний в камере соляного тумана поверхность контрольного образца была полностью покрыта продуктами коррозии; гидрофобные свойства утрачены, зафиксировано несколько глубоких локальных каверн. Для супергидрофобного покрытия заметная часть поверхности сохраняла визуальную целостность. Наблюдались белые пятна продуктов коррозии, идентифицируемые как $\text{Mg}(\text{OH})_2$, преимущественно в зоне, использованной для электрохимических измерений (что объясняет «белое кольцо») и контактировавшей длительное время с раствором NaCl . При этом, несмотря на высокую гидрофобность, гетерогенный режим смачивания деградировал до гомогенного, особенно в упомянутой зоне. Наблюдаемые углы смачивания указывают, что, хотя сами электрохимические испытания не вызвали значительных макроскопических повреждений, продукты коррозии, прежде всего гидроксиды, создали многочисленные дефекты смачивания и снизили водоотталкивающие свойства.

Поскольку выше было показано, что в процессе контакта с водными средами возможна деградация супергидрофобного состояния, при этом супергидрофобность поверхности играет ключевую роль в эффективности противокоррозионной защиты, нами была исследована эволюция углов смачивания и скатывания при непрерывном контакте с 0.5 М водным раствором NaCl на двух одинаково приготовленных образцах, погруженных в раствор на 36 суток (рисунок 2.54). Сравнение поведения образцов в одинаковых условиях погружения позволяет понять универсальность наблюдаемого поведения.



Длительный контакт с солевым раствором может приводить к формированию кристаллов соли и выпадению продуктов химического взаимодействия покрытия с раствором на поверхности. Этот процесс, даже не инициируя коррозию, приводит к частичному экранированию участков подложки и искажению результатов измерения (в этом случае регистрируется смачивание соли и осадков, а не покрытия). Для изучения характеристик смачивания именно подложки использовалась процедура мягкой водной промывки. Процедура включала извлечение образцов из раствора, промывку дистиллированной водой и сушку в печи при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч; ее выполняли на 14-е и 36-е сутки. Необходимость термообработки после промывки обусловлена слабым гидролизом силоксановых связей фтороксисилана при длительном контакте с раствором соли [76] с образованием концевых силанольных групп. Поскольку гидролиз обратим, нагрев способствует обратной поликонденсации с восстановлением силоксановых связей и частичным

сшиванием соседних хемосорбированных молекул. Режим 150 °С, 1 ч выбран для унификации, поскольку те же параметры использовались при исходной гидрофобизации покрытия.

Как видно из эволюции характеристик смачивания (рисунок 2.54), снижение водоотталкивающих свойств невелико и, кроме того, обратимо: после процедуры мягкой промывки параметры восстанавливаются. Это подтверждает гипотезу о сохранении целостности гидрофобизированного текстурированного слоя на большей части площади, который препятствует проникновению водной среды к магниевой подложке и тем самым предотвращает существенное коррозионное поражение.

Таким образом, в случае магния общая для рассмотренных металлов закономерность проявляется особенно резко: устойчивый гетерогенный режим смачивания, реализуемый при широком спектре микро- и нанотопографий, не является достаточным условием долговременной коррозионной стойкости. При близких водоотталкивающих характеристиках решающим становится прежде всего отсутствие в покрытии сквозной связной сети дефектов. В отличие от меди, продукты коррозии магния способны лишь временно блокировать часть пор и не создают полноценного барьера, препятствующего транспорту электролита. Именно поэтому при создании магниевых покрытий особое значение приобретает локальный пространственно-временной режим нагрева и охлаждения в ходе лазерной обработки: длительность импульса, частота, степень перекрытия импульсов и порядок сканирования определяют формирование, рост и связность дефектов, тогда как простое увеличение энергии, подведенной к единице площади, не обеспечивает однозначного улучшения барьерных свойств.

2.7 Заряжение межфазной границы покрытие/электролит и его роль в ингибировании адсорбции коррозионно-активных анионов.

При погружении нейтрального металла с покрытием в раствор электролита образуется двойной электрический слой, который приводит к зарядению межфазной границы. Существует ряд механизмов такого заряжения, многократно обсуждавшихся в монографиях по коллоидной химии [31; 216]. Однако для супергидрофобных покрытий наиболее часто встречающиеся механизмы заряжения связаны как с адсорбцией потенциалобразующих ионов, так и с комплексообразованием с участием молекул гидрофобного агента [83]. В зависимости от положения изоэлектрической точки и рН водной фазы, при контакте с электролитом металл может быть заряжен как положительно, так и отрицательно.

Большинство гидрофильных металлов/оксидов в нейтральных и слабокислых электролитах имеют положительно заряженные поверхности [217]. Следствием этого является притяжение анионов к межфазной поверхности с электролитом и, в соответствии с уравнением Больцмана,

локальное превышение концентрации анионов по отношению к объемной концентрации электролита. В условиях повышенных концентраций коррозионно-активных компонентов электролита коррозия металлов ускоряется. Согласно данным литературы, нанесение гидрофобных материалов, например, полимеров, на поверхность металлов приводит к сдвигу изоэлектрической точки в область $\text{pH } 2\div 4$, а поверхности этих материалов в нейтральных растворах имеют отрицательный заряд [83; 218–224]. Теоретический анализ [225], измерения поверхностных сил [226], титрование [221] и электрокинетические [219; 220] исследования показали, что такой отрицательный заряд является результатом преимущественной адсорбции гидроксид-ионов при нейтральном и щелочном значении pH .

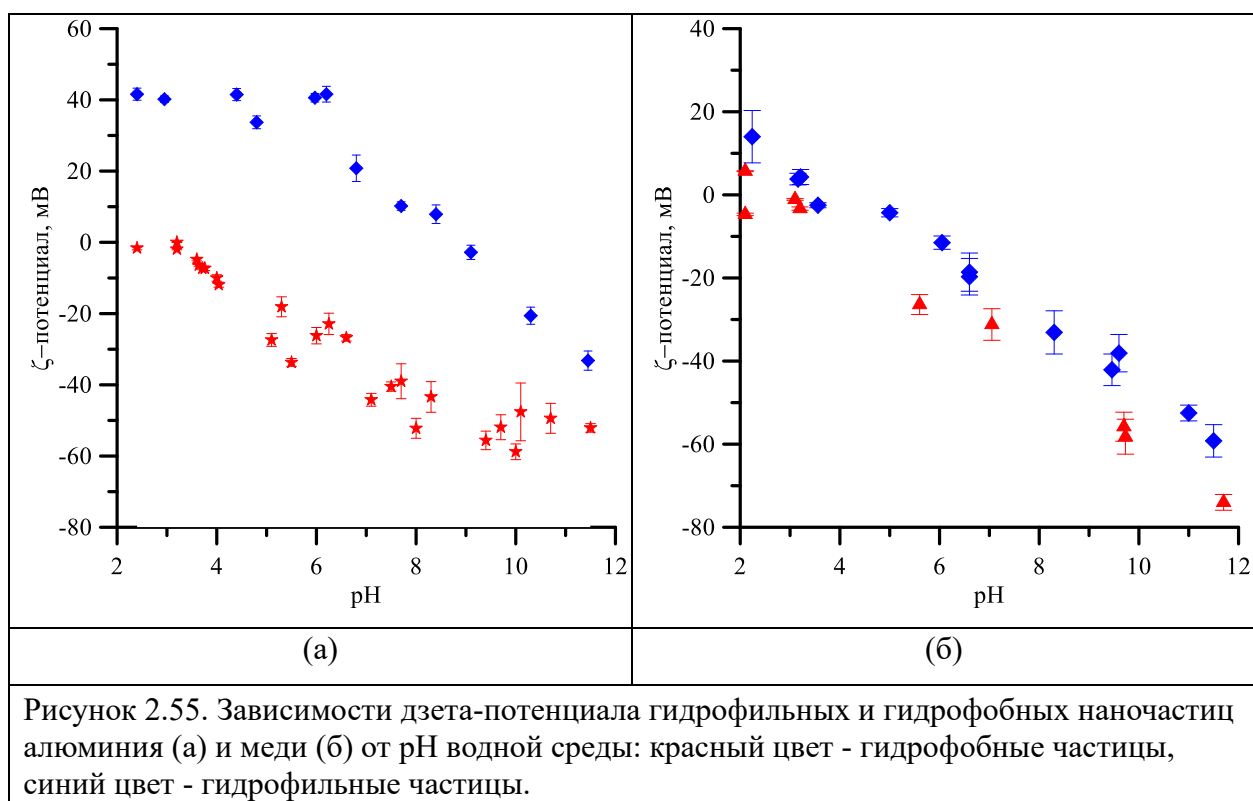
И хотя информация о зарядении гидрофобных гладких и плоских поверхностей в электролитах достаточно многообразна, в литературе практически отсутствуют систематические данные по зарядению супергидрофобных поверхностей, т.е. поверхностей с иерархической шероховатостью, на которые хемосорбируется гидрофобный агент. Выше уже отмечалась важная роль поверхностного заряда при создании противокоррозионных покрытий. Поэтому, чтобы заполнить пробел в знаниях о зарядах и потенциалах супергидрофобных покрытий на металлах, был разработан метод, позволяющий оценивать дзета-потенциал таких поверхностей [227].

Принцип метода заключается в том, что заряд поверхности с иерархической шероховатостью, декорированной наночастицами, совпадает с зарядом частиц, составляющих текстуру поверхности. При этом дзета-потенциалы шероховатой поверхности и частицы могут количественно несколько отличаться в силу особенностей электрокинетических явлений у протяженной шероховатой поверхности и у поверхности наночастицы. Поскольку для оценки вклада заряда супергидрофобной поверхности в противокоррозионные механизмы важен, главным образом, знак заряда или дзета-потенциала, для систематического исследования влияния значений pH на заряд можно изучать изменение дзета-потенциала наночастиц, составляющих поверхность $\xi(\text{pH})$, с изменением pH . Если пластинку с супергидрофобным покрытием погрузить в воду и подвергнуть мощному ультразвуковому воздействию, кавитация в жидкости приведет к удалению наночастиц с поверхности и диспергированию их в воде. Для супергидрофобных поверхностей вокруг поверхностной текстуры погруженного в воду покрытия формируется воздушная прослойка, частично защищающая наночастицы от ударных волн, возникающих при кавитации и отрывающих частицы от поверхности. Однако при высокой мощности ультразвука некоторые наименее прочно связанные с поверхностью частицы отрываются от поверхности и переходят в водную фазу. Диспергированная частица оказывается частицей Януса, поскольку при создании покрытия и нанесении на текстуру гидрофобного агента, гидрофобизуется только та часть поверхности частицы, которая не примыкает к подложке. Для придания поверхности частиц

однородных по смачиванию свойств, полученных в результате ультразвукового диспергирования, обработка в ультразвуковой ванне происходит в присутствии эмульгированного гидрофобного агента, который хемосорбируется на гидрофильных частях отрывающихся частиц. Так как гидрофобные наночастицы обладают поверхностной активностью, после прекращения воздействия ультразвука они медленно диффундируют к границам раздела вода/воздух и к твердой поверхности.

Применяя стандартный метод определения дзета-потенциала наночастиц по их подвижности, через доплеровский сдвиг в спектре рассеяния движущейся частицы, можно определить дзета-потенциал гидрофобных наночастиц, оторванных от поверхности покрытия. Тем самым, мы получаем оценку дзета-потенциала исходной супергидрофобной поверхности. Используя разработанный метод, были оценены дзета-потенциалы гидрофильных и гидрофобизированных наночастиц, формирующих текстурированную лазером поверхность алюминиевого сплава Д16 и медного сплава М1. Что касается наночастиц магниевого сплава МА8, то его наночастицы быстро растворялись в водных средах, как в гидрофильном, так и в гидрофобном состоянии. Это не позволило надежно и воспроизводимо промерить зависимость дзета-потенциала от pH среды для сплавов магния.

Результаты измерений зависимости ξ (pH) для гидрофобных частиц обоих металлов показаны на рисунке 2.55 красным цветом, а для гидрофильных – синим. Сравнение полученных данных для гидрофильных и гидрофобных частиц показывает, что в хорошем согласии с приведенным выше анализом, гидрофобизация сдвигает дзета-потенциал, как для меди, так и для алюминия, в область более отрицательных значений. Здесь следует отметить, что интервал значений pH водной среды, при которых поверхность оказывается отрицательно заряженной, т.е. отталкивает анионы, для гидрофобных частиц металлов значительно шире, указывая на то, что соответствующий механизм противокоррозионной защиты для супергидрофобных частиц будет работать для широкого набора природных и технологических систем. Особо следует обсудить полученную нами зависимость дзета- потенциала от pH водной среды для гидрофильных частиц меди (рисунок 2.55 б).



Заряжение медной поверхности с наночастицами оксидов меди, по данным обзора [217], указывает на то, что изоэлектрическая точка поверхности меди и ее оксидов соответствует значениям рН порядка 9.5–10, что обеспечивает положительный заряд медной поверхности с наночастицами Cu, CuO и Cu₂O в кислой, нейтральной и слабощелочных областях. Данные по изоэлектрической точке, полученные для гидрофильных наночастиц в нашей работе (рисунок 2.55), дают существенно более низкое значение ИЭТ. В то же время необходимо учитывать, что заряд и дзета-потенциал поверхности наночастиц будут значительно меняться при адсорбции органических примесей из атмосферы. Учитывая повышенную адсорбционную активность наночастиц меди и ее оксидов, а также тот факт, что после лазерного текстурирования образец с покрытием выдерживается некоторое время в лабораторной атмосфере до диспергирования наночастиц в жидкой среде, логично предположить, что при сохранении общей гидрофильности подложки при такой выдержке имеет место осаждение незначительного количества органических загрязнений из атмосферы. В литературе ранее обсуждалось, что адсорбция поверхностно-активных органических примесей на поверхности частиц оксида меди приводит к сдвигу изоэлектрической точки в кислую область [228]. Таким образом, полученная нами зависимость дзета-потенциала от рН для частиц, диспергированных с изначально гидрофильной подложки, некоторое время контактировавшей с атмосферой, указывает на спонтанную адсорбцию органики на частицы из атмосферы.

Для частиц, подвергнутых целенаправленной гидрофобизации фтороксисиланом и характеризующихся плотным монослоем ПАВ на поверхности, сдвиг ИЭТ в кислую область оказывается еще больше. Таким образом, представленные данные однозначно указывают на то, что контролируемая или спонтанная гидрофобизация наночастиц, а значит, и иерархических покрытий, ультразвуковая обработка которых приводит к диспергированию частиц, способствует отрицательному зарядению наночастиц меди и алюминия и их оксидов в нейтральных и слабощелочных водных растворах, обеспечивая механизм противокоррозионной защиты, связанный с формированием поверхностного заряда на межфазной границе металл/электролит.

2.8 Выводы

В данной главе обсуждена разработанная нами стратегия создания супергидрофобных противокоррозионных покрытий на различных металлах, основанная на лазерной обработке поверхности с последующей хемосорбцией низкоэнергетических соединений/гидрофобных агентов на текстурированную поверхность. Впервые показано, что при правильном подборе режимов лазерной обработки, состава окружающей среды и температуры подложки появляется уникальная возможность сочетания наносекундного лазерного текстурирования с лазерной химической модификацией поверхностного слоя металла, реализуемого в едином технологическом процессе. Эта стратегия была нами эффективно использована для создания супергидрофобных покрытий с улучшенными водоотталкивающими и противокоррозионными свойствами на ряде цветных металлов. Ее применение к металлам как с удовлетворительной (сплавы алюминия и меди), так и низкой коррозионной стойкостью (магний), позволяет получать супергидрофобные покрытия с уникальной микро- и нанотекстурой, предпочтительным химическим и фазовым составом элементов текстуры и очень высокой стойкостью к воздействиям атмосферных разрушающих факторов, таких, как атмосферная и электролитная коррозия и абразивный износ пылевыми частицами.

Нами было показано, что многообразие функциональных свойств покрытий, приобретаемых при взаимодействии импульсного лазерного излучения с веществом, связано с различными процессами, протекающими параллельно при таком взаимодействии. Это и инициируемые высокой температурой химические реакции между компонентами атмосферы и веществом разогретой/расплавленной лазерным пучком поверхности или веществом, диспергированным излучением. В зависимости от режима обработки такие реакции позволяют управлять составом текстурированного слоя за счет получения требуемого типа оксида, гидроксида, соединений с азотом. Быстрый и многократный режим локального нагрева и охлаждения поверхности импульсным лазерным пучком сопровождается измельчением зерна и накоплением напряжений, что, в свою очередь, приводит как к механическому поверхностному упрочнению/закалке

поверхностного слоя, так и к повышению коррозионной стойкости [229; 230]. Возможность варьировать температуру подложки и лазерного факела за счет подбора режима лазерной обработки создает уникальную возможность создания прочной иерархической текстуры, состоящей из рельефа самой металлической поверхности и осевших из лазерного факела на эту поверхность наночастиц и их агрегатов, обеспечивая диффузионную сварку последних с поверхностью. Все упомянутые процессы, сопровождающие лазерную обработку, как и ряд других, создают уникальную возможность получения противокоррозионных покрытий, которые одновременно обладают твердостью и повышенной стойкостью к механическим воздействиям, обычно сопровождающим эксплуатацию противокоррозионных покрытий в жидких средах или открытой атмосфере.

Особенностью противокоррозионных покрытий, обсуждаемых в этой главе, является супергидрофобное состояние их поверхности. Нами впервые было показано, что сама супергидрофобность поверхности индуцирует ряд механизмов защиты от коррозии.

Выполненный здесь анализ результатов наших исследований и литературных данных показал, что к основным противокоррозионным механизмам относятся следующие. Это снижение площади эффективного контакта между коррозионно-активной средой и поверхностью покрытия на металле, связанное с гетерогенным режимом смачивания такой поверхности и высоким углом смачивания. При этом проникновению коррозионно-активной среды в поры поверхностного слоя противодействуют термодинамические факторы, такие как капиллярное давление, выталкивающее жидкий мениск из гидрофобной поры, и повышение свободной энергии Гиббса системы в целом при проникновении жидкости в текстуру. Это низкий угол скатывания, способствующий самопроизвольному удалению капель водных сред с супергидрофобной поверхности, а значит, минимизирующий время для развития коррозионных процессов при контакте с каплями коррозионной среды. Возможность управлять химическим составом элементов поверхностной текстуры позволяет влиять на термодинамическую склонность поверхности металлических материалов к коррозии за счет изменения потенциала коррозии [194].

Еще одним преимуществом супергидрофобных противокоррозионных покрытий, используемых в данной работе, была возможность влиять на кинетику коррозии. Эта возможность связана с тем, что коррозионный процесс является многостадийным и снижение скорости самых медленных стадий способствует ингибированию реакции в целом. И здесь структура супергидрофобных покрытий способствует появлению сразу двух механизмов противокоррозионного действия. Это, во-первых, подавление адсорбции коррозионно-активных анионов, газов и молекул воды на адсорбционно-активные группы поверхности, что является необходимой стадией коррозионного

процесса. Такое подавление связано с предварительным заполнением, в процессе приготовления покрытия, адсорбционно-активных центров молекулами гидрофобного агента. Напомним здесь, что гидрофобный агент, основное назначение которого состоит в снижении поверхностной энергии, одновременно является и веществом с низкой адгезией к полярным веществам. Во-вторых, гетерогенный режим смачивания супергидрофобного покрытия электролитами приводит к расширению области рН водных сред, при которых межфазная граница покрытие/электролит оказывается отрицательно заряженной. Это, в свою очередь, сопровождается отталкиванием отрицательно заряженных ионов от границы и, следовательно, эффективным снижением концентрации коррозионно-активных анионов, например, хлорид-анионов, вблизи межфазной границы.

Таким образом, противокоррозионные свойства супергидрофобных покрытий, получаемых методом лазерной обработки с последующим нанесением гидрофобного агента, определяются рядом физико-химических механизмов, вытекающих из особенностей структуры и свойств самих покрытий. Именно целенаправленное понимание и использование этих механизмов позволило нам в этой работе получить противокоррозионные покрытия с очень низкими токами коррозии и высокими сопротивлениями переносу заряда и агрессивных компонентов среды к поверхности металла. По существу, например, для алюминиевых, медных и магниевых сплавов, плотности токов коррозии, измеряемые на наших покрытиях, оказываются на уровне 10^{-11} – 10^{-12} А/см². Такие значения являются одними из самых низких среди представленных до настоящего времени в литературе.

Глава 3. Противообледенительные покрытия

3.1 Введение

Атмосферное обледенение остается серьезной проблемой для авиации, флота и прибрежной энергетики, транспорта, линий электропередач, метеорологического и телекоммуникационного оборудования. Оно ведет к росту эксплуатационных рисков и затрат, а применяемые на текущий момент активные методы борьбы энергозатратны, вредны для экологии и не всегда эффективны в реальных погодных условиях. Поэтому в последние годы стремительно развивается направление по созданию пассивной защиты на основе так называемых льдофобных поверхностей [231–233] – материалов и покрытий, уменьшающих накопление воды, снега и льда или облегчающих их спонтанное самоудаление под действием гравитации, ветровых или вибрационных нагрузок. Важнейшее место среди таких решений занимают супергидрофобные покрытия и скользкие покрытия с пропиткой [233].

Следует отметить, что те же ограничения, которые препятствуют широкому внедрению противокоррозионных решений на основе супергидрофобных покрытий, а именно хрупкость многомодальной текстуры, износ и абразивное повреждение, вымывание низкоэнергетического слоя осадками, а также собственно низкая коррозионная стойкость основы, мешают и внедрению противообледенительных покрытий [234–236].

Противообледенительные свойства, характерные для супергидрофобных и скользких покрытий, определяются несколькими принципиальными механизмами [5; 233; 237].

Так, для переохлажденных капель на поверхности основным путем кристаллизации в диапазоне от 0 до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ является гетерогенное зародышеобразование на границе твердое/жидкость; его барьер чувствителен к смачиванию и особенностям рельефа, что определяет статистику задержки кристаллизации: от секунд до часов [238; 239]. Соответственно, гетерогенное смачивание подложки, т.е. уменьшенная по сравнению с гомогенным смачиванием площадь границы раздела твердое тело/жидкость, существенно снижает вероятность гетерогенного зародышеобразования и, следовательно, способствует более длительному существованию капель в жидком состоянии.

На величину задержки кристаллизации также могут влиять размер капли, относительная влажность и наличие потока воздуха вокруг капли: испарительное охлаждение поверхности капли в ненасыщенных парах может вызвать существенное понижение температуры поверхности капли относительно окружающей среды, что сокращает время задержки кристаллизации [238–240].

С другой стороны, присутствие в воде как поверхностно-активных веществ, так и, например, поверхностно инактивных солей, также может приводить к увеличению времени задержки

кристаллизации: в первом случае за счет снижения испарения, во втором – за счет понижения температуры кристаллизации. Однако даже для слабых растворов солей наблюдается очень существенный рост времени задержки кристаллизации по сравнению с деионизированной водой (при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – на 6 ч и более) [241], который нельзя объяснить только понижением температуры кристаллизации. Важно подчеркнуть, что загрязнение воды ПАВами и наличие растворенных солей – это не абстрактная теоретическая ситуация, а типичные условия эксплуатации морских платформ добычи нефти, судов, объектов арктической инфраструктуры и других сооружений, для которых задача противообледенительной и одновременно коррозионной защиты стоит особенно остро.

Вторым важным для противообледенительных свойств механизмом, характерным для супергидрофобных и скользких покрытий, является низкая адгезия льда, снега и воды к таким поверхностям. Сцепление льда с твердыми телами определяется поверхностными силами и диссипативными потерями при разрыве контакта. Величина адгезионной прочности зависит от температуры и влажности, пути формирования льда, размера образца и методики измерения [242–244]. Существенную роль при этом играет структура льда и межфазного слоя на границе с твердым телом. Несмотря на большое число исследований, выполненных с использованием самых разных экспериментальных и вычислительных подходов, остается нерешенной задача согласованной интерпретации этих данных, поскольку результаты, полученные различными методами, нередко противоречат друг другу и с трудом сводятся к единой физической картине.

На фоне дискуссии в литературе о том, какими должны быть противообледенительные покрытия, а именно гладкими, текстурированными (имеются в виду супергидрофобные) или скользкими [232] (имеются в виду скользкие покрытия с пропиткой, SLIPS), лазерное текстурирование выступает как один из перспективных масштабируемых способов формирования контролируемой иерархической топографии на конструкционных материалах (в частности, алюминиевых сплавах), которую затем можно использовать в качестве основы как для текстурированных, так и для скользких покрытий. Как обсуждалось в прошлых главах, одним из преимуществ покрытий, полученных лазерным текстурированием, является возможность одновременно придать высокую коррозионную стойкость и механическую стойкость в условиях разрушающих воздействий окружающей среды, в том числе при многочисленных циклах намерзания/отрыва льда.

При необходимости, полученные лазерной обработкой супергидрофобные покрытия могут дополняться слоями смазок, гидрогелей, упругих полимерных матриц [245–248], однако долговечность этих дополнительных слоев в условиях открытой эксплуатации часто вызывает вопросы.

Таким образом, хотя в общих чертах в литературе описаны базовые механизмы льдофобности и накоплен значительный массив экспериментальных данных, ряд принципиально важных вопросов оставался открытым.

Во-первых, недостаточно ясна микроскопическая физическая картина на границе лед/подложка, в частности, как связаны микроскопические поверхностные силы и структура квазжидкого водного слоя на границе раздела с макроскопической прочностью адгезии льда и воды к различным типам твердых поверхностей: гидрофильным, гидрофобным, супергидрофобным, поверхностей с пропиткой. Кроме того, неясно, какие особенности процесса отрыва характерны для границ раздела со сложной морфологией.

Во-вторых, для прогноза поведения льдофобных покрытий в условиях индустриального применения необходимо установить, какие параметры внешней среды определяют закономерности кристаллизации и отрыва льда. Прежде всего, количественно оставалось неясным, как влажность окружающего воздуха влияет на эти процессы: с одной стороны, через испарительное охлаждение сидящих капель, а с другой – через сублимацию и десублимацию льда. Оставался открытым вопрос о том, как адсорбция органических молекул и паров поверхностно-активных веществ на границах «капля–газ» и «капля–супергидрофобная поверхность» модифицирует указанные механизмы, в частности, изменяет ли она времена задержки кристаллизации ансамблей переохлажденных капель. Дополнительно требовалось выяснить, как состав самой жидкости влияет на кристаллизацию в условиях гетерогенного контакта с подложкой: каким образом ионный состав раствора, степень гидратации катионов и структура двойного электрического слоя вблизи гидрофобных и супергидрофобных поверхностей определяют возможность глубокого переохлаждения и специфику кинетики кристаллизации капель слабых солевых растворов. Наконец, практически не было исследовано, меняются ли механизмы при переходе от растворов к дисперсиям: как заряд и химия поверхности наночастиц в водных дисперсиях влияют на структуру воды в их окрестности и на границе с твердой поверхностью и как это отражается на кристаллизации и работе адгезии льда.

В-третьих, оставалось неясным, как временные характеристики процесса обледенения, а также тип формирующегося льда, влияют на величину его адгезии к поверхности. Кроме того, хотя в литературе имеется некоторое количество данных, было не до конца ясно, каким образом способ отрыва и режим нарастания внешней нагрузки влияют на измеряемую прочность адгезионного контакта и какова температурная зависимость этой прочности.

В-четвертых, было недостаточно изучено, как многократные циклы намораживания и отрыва льда влияют на эволюцию величины адгезии и какими физическими механизмами обусловлена деградация противообледенительных свойств как супергидрофобных, так и скользких покрытий.

В частности, необходимо было понять, как соотношение капиллярных давлений в пористой/текстурированной структуре и характеристики смачивания определяют глубину проникновения воды/льда в рельеф, разрушение механической текстуры (включая вклад эффекта Ребиндера) и, как следствие, рост адгезии льда. Для покрытий с пропиткой открытым оставался вопрос о том, как толщина пленки лубриканта влияет на скользкость покрытия и по каким термодинамическим критериям следует выбирать комбинации «субстрат–лубрикант–среда» для получения скользких покрытий, пленки которых устойчивы как в воздухе, так и в воде.

Понимание ответов на перечисленные вопросы важно не только для уточнения физической природы льдофобности, но и для перехода от качественного описания противообледенительных свойств к их направленному формированию при создании покрытий. В настоящей главе эти вопросы будут прояснены на примере супергидрофобных и скользких покрытий, полученных с использованием лазерной обработки.

3.2 Механизмы противообледенительного действия

В контексте пассивной защиты от атмосферного обледенения можно выделить по меньшей мере пять принципиально различных, хотя и взаимосвязанных, механизмов противообледенительного действия различных покрытий, обеспечивающих снижение накопления снега, инея и льда, называемых в литературе льдофобными.

Во-первых, это водоотталкивающие свойства, которые обеспечивают ускоренное удаление капель воды, соприкасающихся с переохлажденной поверхностью, до момента их кристаллизации.

Во-вторых, снижение теплообмена между каплей и подложкой, что понижает вероятность ее кристаллизации до удаления с поверхности. Снижение теплопроводности на межфазной границе может обеспечиваться за счет особенностей микро- и нанотекстуры, а также наличия межфазных прослоек (воздух, лубрикант).

В-третьих, увеличение времени существования переохлажденных капель воды, находящихся в контакте с супергидрофобной поверхностью: для ряда поверхностей повышение энергетического барьера зародышеобразования, снижение площади границы вода/твердое тело и перестройка приповерхностных слоев воды могут существенно подавлять гетерогенную нуклеацию.

В-четвертых, смещение тройной точки в тонких водных пленках, контактирующих с супергидрофобной поверхностью, в область более низких температур, что связано с влиянием поверхностных сил и структуры квазижидкого слоя. В результате в тонких приповерхностных

слоях воды даже при отрицательных температурах может поддерживаться стабильное квазижидкое состояние.

И в-пятых, это снижение адгезии водных осадков, как в жидком, так и в кристаллическом состоянии, к льдофобной поверхности. Такое снижение связано с уменьшением реальной площади границы раздела в случае супергидрофобных покрытий, а также со снижением адгезии на единицу реальной площади контакта как для скользких, так и для супергидрофобных покрытий.

Роль перечисленных механизмов определяется сложным сочетанием термодинамических и кинетических условий образования и эволюции льда на поверхности, характеристик подложки и параметров водных осадков, причем существенное значение имеют не только условия в момент отрыва, но и вся предшествующая история контакта. В связи с этим целесообразно последовательно рассмотреть каждый из выделенных механизмов по отдельности, и только затем переходить к анализу их совместного проявления в реальных условиях атмосферного обледенения.

3.2.1 Тепловое равновесие капли на льдофобной подложке

Поскольку водоотталкивающие свойства супергидрофобных покрытий уже были подробно рассмотрены в предыдущих главах, здесь следует сделать ряд уточнений в контексте противообледенительных свойств. Исследования показали, что угол смачивания чувствителен к температуре [239], и большие значения углов смачивания при комнатной температуре не гарантируют сохранение водоотталкивания при отрицательных температурах. Поэтому для льдофобных покрытий устойчивость водоотталкивающих свойств в рабочем диапазоне температур следует подтверждать отдельно.

Теперь перейдем к анализу теплового режима существования капли на супергидрофобной поверхности [249].

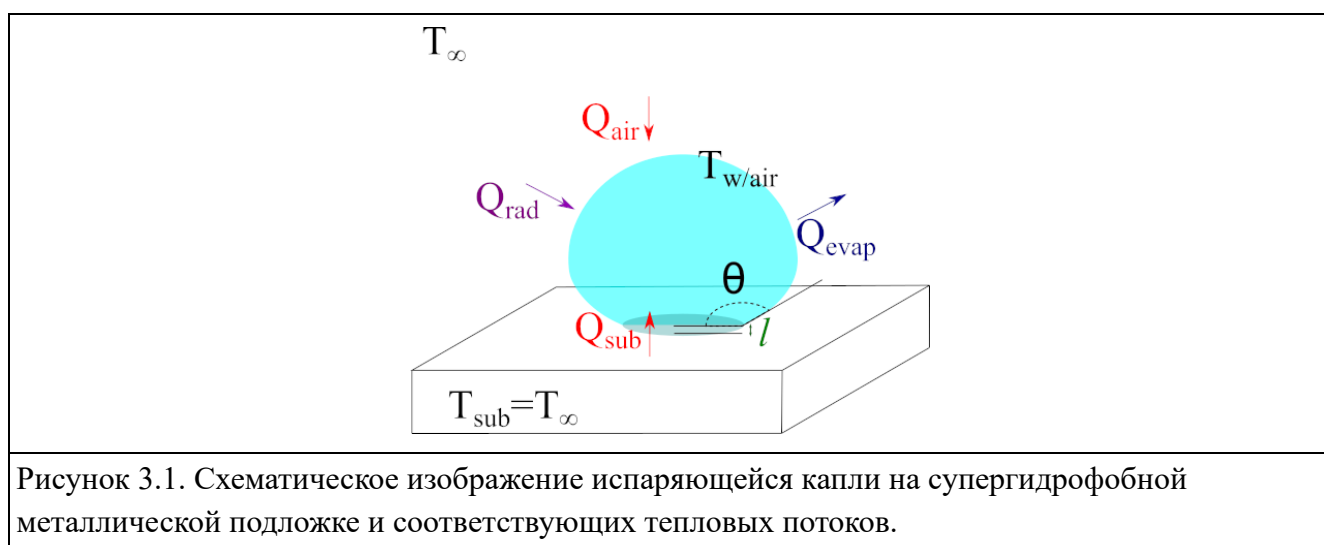
Теоретический анализ температуры испаряющейся капли, сидящей на подложке, затруднен наличием множества одновременно протекающих процессов и их взаимным влиянием. В общем случае, как отмечалось в литературе, для корректного прогноза испарения вплоть до полного высыхания капли необходимо совместно учитывать поля концентрации пара и температуры в окружающем воздухе [250; 251], распределение температуры в подложке [252] и в самой капле [253].

Существенна также зависимость локальной концентрации пара от температуры поверхности капли и ее формы [254]. Важную роль играет геометрия капли [255]: угол смачивания [254; 256–259] и отклонения от сферической формы [260], которые напрямую влияют на плотность потока

испарения. Для плотных ансамблей капель взаимное экранирование меняет локальные градиенты концентрации и тем самым модифицирует суммарный поток испарения [258; 261].

Наконец, неравномерное охлаждение поверхности сидящей капли порождает градиенты поверхностного натяжения, что приводит к возникновению неустойчивости Марангони и термокапиллярным течениям [262–265], а также к формированию конвективных потоков в объеме капли и в окружающем паровом слое [266].

Однако для льдофобных покрытий на супергидрофобной металлической основе, как обсуждалось в нашей работе [249], эта сложная взаимосвязь между параметрами системы может быть существенно упрощена. Покажем это на примере капли, представленной на рисунке 3.1.



Поскольку металлы обладают высокой теплопроводностью, разумно считать температуру объемной части металлической подложки практически однородной и близкой к температуре окружающей среды. Текстурированный поверхностный слой с супергидрофобным покрытием при контакте с каплей воды, имеющей иную температуру, частично подавляет теплопередачу за счет воздушной прослойки, существующей между каплей и подложкой. Поскольку эффективная теплопроводность такой прослойки, определяемая с одной стороны теплопроводностью воздуха во впадинах рельефа, а с другой теплопроводностью редких и, как правило, пористых элементов текстуры, существенно ниже теплопроводности воды, при медленном внешнем охлаждении через атмосферу капля оказывается термически изолирована как по внешней границе, так и на границе капля/подложка. В этих условиях температурные градиенты внутри капли малы, и, при фиксированной температуре окружающей среды, ее состояние можно рассматривать как квазистационарное. Это согласуется с экспериментами: при длительной выдержке испаряющейся капли при постоянной температуре не наблюдается заметного изменения поверхностного натяжения (что было бы индикатором изменения температуры во времени), а форма капли

хорошо аппроксимируется равновесной лапласовой кривой (что говорит об однородном поверхностном натяжении и, следовательно, температуре по всей поверхности) [249]. При этом температуры капли и окружающей среды могут отличаться.

В квазистационарном режиме испарения суммарный тепловой приток к капле за счет теплопроводности воздуха, излучения и теплопередачи через контакт с подложкой в каждый момент времени уравнивается тепловыми потерями на испарение. Подложка нарушает осевую симметрию задачи, поэтому плотность парового потока по поверхности капли становится неодинаковой.

В работе [256] для интегрального массового потока испарения J от всей поверхности сферической капли было получено следующее соотношение:

$$J = \pi R_c D (c_{sat}(T_{w/air}) - c_\infty) \frac{g(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^2} \quad (3.1)$$

где R_c и D – радиус контакта капли с подложкой и коэффициент диффузии воды в воздухе соответственно; c_∞ и c_{sat} – фактическая концентрация водяного пара в атмосфере и концентрация, соответствующая насыщенному пару при заданной температуре на границе раздела вода/воздух $T_{w/air}$, θ – угол смачивания подложки каплей, а функция $g(\theta)$ определяется соотношением:

$$g(\theta) = (1 + \cos(\theta))^2 \left\{ \tan \frac{\theta}{2} + 8 \int_0^\infty \frac{\cosh^2 \theta \tau}{\sinh 2\pi \tau} \tanh(\tau(\pi - \theta)) d\tau \right\}. \quad (3.2)$$

Учитывая, что радиус капли (радиус кривизны межфазной границы вода–воздух) $R = R_c / \sin(\theta)$ и подставляя уравнение (3.2) в (3.1), получим для полного потока пара от капли, имеющей произвольный угол смачивания θ :

$$J = \pi R \sin(\theta) D (c_{sat}(T_{w/air}) - c_\infty) \cdot \left\{ \tan \frac{\theta}{2} + 8 \int_0^\infty \frac{\cosh^2 \theta \tau}{\sinh 2\pi \tau} \tanh(\tau(\pi - \theta)) d\tau \right\}. \quad (3.3)$$

Когда угол смачивания стремится к π (случай супергидрофобных подложек), $g(\theta) \sim (\pi - \theta)^3 \ln(2)$ (см соотношение (11) в [256]); $\sin(\theta) \sim \pi - \theta$ и уравнение (3.1) можно записать в виде:

$$J \sim \pi R (\pi - \theta) D (c_{sat}(T_{w/air}) - c_\infty) \frac{(\pi - \theta)^3 \ln 2}{\left(1 + \left(-1 + \frac{1}{2}(\pi - \theta)^2\right)\right)^2} \quad (3.4)$$

или

$$J \sim 4 \ln 2 \cdot \pi R D (c_{sat}(T_{w/air}) - c_\infty). \quad (3.5)$$

Как следует из уравнения (3.5), выражение для суммарного потока пара со всей поверхности капли воды на супергидрофобной поверхности при полном несмачивании ($\theta = 180^\circ$) отличается от классической формулы Максвелла для изолированной аэрозольной капли в однородном бесконечном пространстве [267] на множитель $f = \ln 2 \approx 0.69$. Этот фактор связан с искажением парового потока за счет подложки, и зависит от угла смачивания θ . Для произвольных углов его можно рассчитать численно. Например, для $\theta = 90^\circ$, 120° и 150° получаются значения $f = 0.50$, 0.60 и 0.67 соответственно. Достаточно слабая зависимость f от угла смачивания ожидаема, поскольку, как показано в [256], для высокогидрофобных подложек основной вклад в испарение дает область вершины капли, тогда как вклад от поверхности вблизи зоны трехфазного контакта, площадь которой меняется с θ , значительно меньше.

В квазистационарном состоянии, когда температура капли остается постоянной в процессе испарения, тепловые потери на испарение Q_{evap} компенсируются притоком тепла через теплопроводность пара Q_{air} , теплопередачу от подложки Q_{sub} и радиационный вклад Q_{rad} :

$$Q_{\text{evap}} = Q_{\text{air}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{sub}}. \quad (3.6)$$

Первые два слагаемых в правой части уравнения (3.6) можно оценить по соотношениям, предложенным Фуксом [267]:

$$Q_{\text{air}}(T_\infty, T_{w/\text{air}}) = 4\pi\kappa R(T_\infty - T_{w/\text{air}}) \cdot \frac{1 - \cos\theta}{2}, \quad (3.7)$$

$$Q_{\text{rad}}(T_\infty, T_{w/\text{air}}) = 4\pi R^2 \sigma_{SB} (T_\infty^4 - T_{w/\text{air}}^4), \quad (3.8)$$

где κ и σ_{SB} – коэффициенты теплопроводности воздуха и константа Стефана–Больцмана, T_∞ и $T_{w/\text{air}}$ – как и ранее, температуры окружающей среды и поверхности капли, соответственно. Отметим, что присутствие подложки нарушает равномерность температурного поля в газовой фазе вокруг капли, из-за чего значение Q_{air} , рассчитанное по уравнению (3.7), несколько занижено. И наоборот, в уравнении (3.8) используется выражение для абсолютно черного тела, что должно приводить к некоторому завышению величины Q_{rad} . Однако, поскольку интегральный коэффициент излучательной способности воды близок к единице, такое приближение оправдано: завышение соответствующего радиационного потока находится в пределах $\sim 2\%$.

При расчете Q_{sub} необходимо учитывать, что благодаря высокой теплопроводности металлической подложки на квазистационарной фазе испарения капли температуру подложки можно принять равной T_∞ . С учетом термоизолирующих свойств поверхностного супергидрофобного слоя, отделяющего каплю от объемной части подложки, тепловой поток через этот слой в условиях квазистационарного состояния, когда температура капли однородна, можно представить в следующем виде:

$$Q_{\text{sub}} = S \cdot \kappa \frac{T_{\infty} - T_{w/\text{air}}}{l}, \quad (3.9)$$

где S – полная площадь контакта капли с подложкой, а l – эффективная толщина воздушного слоя между каплей и супергидрофобной подложкой.

Полагая, что $Q_{\text{evap}} = J \cdot \lambda$, где λ – теплота испарения, и используя (3.3) и (3.7)–(3.9), уравнение (3.6) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \pi R \sin(\theta) D(c_{\text{sat}}(T_{w/\text{air}}) - c_{\infty}) \cdot \left\{ \tan \frac{\theta}{2} + 8 \int_0^{\infty} \frac{\cosh^2 \theta \tau}{\sinh 2\pi \tau} \tanh(\tau(\pi - \theta)) d\tau \right\} \cdot \lambda \\ 4\pi \kappa R (T_{\infty} - T_{w/\text{air}}) \cdot \frac{1 - \cos \theta}{2} + 4\pi R^2 \sigma_{SB} (T_{\infty}^4 - T_{w/\text{air}}^4) + S \cdot \kappa \frac{T_{\infty} - T_{w/\text{air}}}{l} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Используя это соотношение, можно численно оценить испарительное переохлаждение капли, подставляя характерные параметры системы: поверхностное натяжение и объем капли, с одной стороны, а также температуру окружающей среды и толщину воздушной прослойки l , с другой. При этом важно подчеркнуть, что все выводы получены в предположении сферичности формы капли. Критерием применимости такого приближения служит число Бонда Bo : безразмерный параметр, выражающий соотношение вкладов гравитации и поверхностного натяжения в формирование геометрии капли. Как показано в [268], при выполнении условия $\frac{\Delta \rho g R^2}{2\sigma} = \frac{Bo}{2} \leq 0.25$ (где $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкости и воздуха, σ – поверхностное натяжение жидкости) гравитационный вклад уже можно считать малым. Таким образом, полученное здесь соотношение (3.10) корректно использовать для оценки испарительного переохлаждения сидящих капель воды с радиусом $R \leq 1.8$ мм.

Однако на практике при экспериментальном определении испарительного переохлаждения часто приходится работать с сидящими каплями большего объема. Это необходимо, поскольку, с одной стороны, длительность эксперимента должна быть достаточной для установления квазистационарного состояния и выхода капли на изучаемую температуру, а с другой, капля за это время не должна полностью испариться. В этом случае, хотя точность оценки отдельных тепловых потоков в выражении (3.10) снижается, само соотношение остается качественно верным.

Экспериментальная проверка переохлаждения, рассчитанного по формуле (3.10), затруднена тем, что точное измерение температуры испаряющейся капли без внесения возмущений самим измерительным инструментом (например, за счет теплоемкости датчика) является нетривиальной задачей. Дополнительную сложность создает и то, что многие современные методы дистанционного температурного контроля обеспечивают высокую точность относительных изменений температуры, но дают низкую точность ее абсолютного значения. В нашей работе

одним из подходов к решению этой проблемы стало использование метода оценки температуры капли по ее поверхностному натяжению, вычисляемому на основе аппроксимации профиля капли лапласовой кривой.

Для этого исследовалось поверхностное натяжение переохлажденной капли на супергидрофобной подложке в широком интервале температур. В качестве подложки использовалось супергидрофобное покрытие, полученное с помощью режима 200/150 и описанное в предыдущей главе. Применяемая оптимизационная процедура подгонки кривой Лапласа, подробно изложенная в [269], позволяет одновременно определить четыре параметра исследуемой капли: две координаты ее вершины, радиус кривизны в апексе и отношение $\sigma/\Delta\rho$, то есть поверхностное натяжение жидкости σ , нормированное на разность плотностей жидкости и воздуха $\Delta\rho$.

По имеющимся литературным данным [270] изменения поверхностного натяжения воды с температурой $\sigma_w(T)$ и литературным данным о температурной зависимости плотности воды и воздуха ($\rho_w(T)$, $\rho_{air}(T)$) [271; 272] можно рассчитать отношение поверхностной энергии к разности плотностей воды и воздуха. Дальнейшее сравнение экспериментально измеренного отношения, полученного для испаряющейся капли, с литературными данными $\sigma/\Delta\rho$ позволяет оценить фактическую температуру поверхности капли. Достоинством такого подхода по измерению температуры капли является то, что это невозмущающий метод. Точность оценки температуры определяется тангенсом наклона зависимости поверхностного натяжения капли от температуры. Имея в виду, что стандартное отклонение для измеренного значения поверхностного натяжения сидящей на супергидрофобной поверхности капли менее 0.1 мН/м, и основываясь на наших данных для $\sigma_w(T)/\Delta\rho(T)$, полученных для диапазона температур от +25 до -20°C в условиях насыщенных паров, мы можем оценить точность измерения температуры капли по ее поверхностному натяжению в $\pm 0.7^\circ\text{C}$.

Для исследования изменения состояния капли во время длительного эксперимента с постоянной влажностью использовалась двухстенная экспериментальная ячейка. Конструкция ячейки позволяет в течение всего эксперимента либо поддерживать 100% влажность, либо удерживать заданную влажность атмосферы. Для точного контроля температуры ячейку помещали в климатическую камеру Binder MK53, где пространственная неоднородность температуры не превышает 1.0°C. Температура внутри ячейки регистрировалась датчиком iButton DS1922L-F5 (Maxim Integrated, США) с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Для подавления вибраций, возникающих из-за работы компрессора климатической камеры, использовалась антивибрационная платформа, что обеспечивало устойчивость формы капли и высокую точность ее параметров.

В условиях недосыщения атмосферы парами воды было проведено два типа экспериментов.

Эксперимент первого типа был направлен на изучение испарения капли при температуре ячейки немного выше 0°C и относительной влажности около 35–40%. Для снижения влажности применялся высокочистый силикагель (Merck), помещенный в цилиндрическую открытую кювету рядом с каплей на супергидрофобной подложке (рисунок 3.2в). Эксперимент начинался с помещения капли воды на подложку при комнатной температуре и установки кюветы с силикагелем внутрь ячейки. Затем ячейку плотно закрывали и быстро охлаждали климатическую камеру до $T = +1.4^{\circ}\text{C}$. После этого температура поддерживалась постоянной до достижения сидящей каплей стационарного значения отношения $\sigma/\Delta\rho$. Все параметры капли фиксировались на протяжении эксперимента.

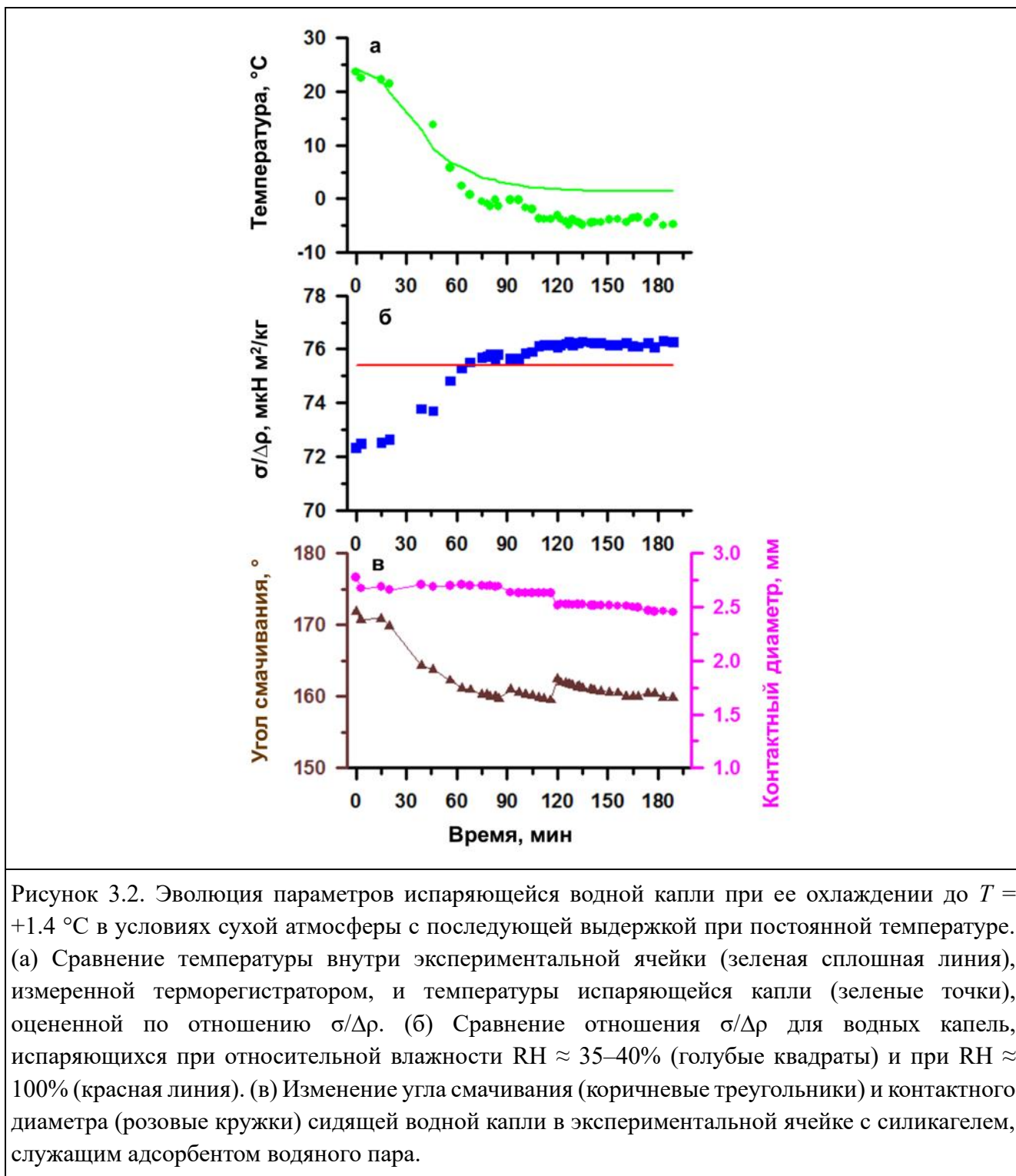
Эксперимент второго типа, также проводимый при отрицательных температурах, начинался с измерения параметров капли воды в условиях насыщения при $T = 20^{\circ}\text{C}$. Эти измерения позволяли убедиться в чистоте капли и отсутствии ПАВ на ее поверхности. Затем из ячейки удаляли увлажненные фильтры, обеспечивавшие 100% влажность, ячейку закрывали и медленно охлаждали вместе с каплей, помещенной на супергидрофобную подложку. Целевая температура варьировала в диапазоне от -11 до -17°C при скорости охлаждения $2^{\circ}/\text{ч}$. После достижения целевой температуры каплю выдерживали до выхода на квазистационарное состояние и установления стационарного значения $\sigma/\Delta\rho$. Эволюция формы и параметров капли отслеживалась как в процессе охлаждения, так и при последующей выдержке.

Следует отметить, что по мере охлаждения в ячейке происходило снижение влажности из-за конденсации пара на стенках, которые оказывались холоднее капли. Замерзание этого конденсата приводило к тому, что при фиксированной температуре давление пара внутри ячейки определялось давлением насыщенных паров надо льдом.

В завершение серии экспериментов камера вновь нагревалась до $T = +20^{\circ}\text{C}$, в ячейку помещались увлажненные фильтры, и измерялось поверхностное натяжение капли. Совпадение его значений до и после охлаждения позволяло убедиться в неизменности состава капли и отсутствии адсорбции загрязнений на ее поверхности на протяжении всего эксперимента.

Эволюция параметров капли в эксперименте первого типа при $T = +1.4^{\circ}\text{C}$ показывает (рисунок 3.2а), что при охлаждении климатической камеры температура капли с некоторым запаздыванием следует за температурой воздуха внутри ячейки, а по мере выхода в стационарное состояние тоже выходит на плато, которое, однако, не соответствует температуре воздуха в ячейке. Сопоставление значений отношения $\sigma/\Delta\rho$ в установившемся режиме при $T = +1.4^{\circ}\text{C}$ для капли в сухой атмосфере (синие квадраты на рисунок 3.2б) с данными для капли при той же температуре и относительной влажности $RH = 100\%$ (красная сплошная линия) показывает, что в сухой атмосфере испаряющаяся капля заметно охлаждается; в этих условиях максимальное снижение

температуры капли относительно газовой фазы составляет около 5 °С, что говорит о том, что температура капли опускается ниже нуля и вода переходит в переохлажденное состояние.



Что касается изменения угла смачивания и контактного диаметра капли, эксперименты показали, что по мере уменьшения объема капли ее контакт с подложкой характеризуется чередованием режимов прилипания/проскальзывания контактной линии. Это соответствует известным в

литературе переходам между режимами испарения при фиксированном диаметре контакта и при фиксированном угле смачивания (рисунок 3.2в).

Для количественного сопоставления теоретических оценок испарительного переохлаждения по формуле (3.10) с экспериментальными данными необходимо задать эффективную толщину воздушной прослойки между каплей и подложкой. По микрофотографиям поперечного сечения супергидрофобного покрытия, представленным в предыдущей главе на снимках растровой электронной микроскопии (см. рисунки 2.7, 2.21), эффективную толщину воздушного слоя можно грубо оценить как величину порядка нескольких сотен микрометров. Расчеты по формуле (3.10), выполненные с использованием экспериментально определенных параметров капли (рисунок 3.3) и при варьировании эффективной толщины воздушного слоя в диапазоне 100–500 мкм, показывают, что ожидаемое испарительное переохлаждение лежит в интервале от 3.5 до 4.1 °С. Эти значения несколько ниже экспериментально измеренного переохлаждения $\Delta T \approx 4.9$ °С (рисунок 3.2а).

Чтобы понять причину некоторого небольшого расхождения в значениях рассчитанного и измеренного по поверхностному натяжению переохлаждения водной капли, необходимо отметить следующее. В экспериментах при отрицательной температуре окружающей среды снижение влажности в процессе охлаждения достигалось за счет конденсации водяного пара на более холодных стенках экспериментальной ячейки. Поскольку такие эксперименты длятся десятки часов, использовались сидящие капли сравнительно большого объема, 50–70 мкл. При таком начальном объеме на всем протяжении опыта объем капли оставался не менее 45 мкл, что позволяло сохранять требуемую точность при определении отношения $\sigma/\Delta\rho$.

Целью этой серии экспериментов было измерение фактической температуры метастабильных переохлажденных капель воды, находящихся на супергидрофобной подложке в атмосфере с ненасыщенным водяным паром. Возможность длительного существования переохлажденных капель на супергидрофобных поверхностях при низких температурах подробно обсуждалась в литературе [231; 233; 273]. Один из физических механизмов поддержания метастабильного жидкого состояния капель при температурах ниже тройной точки воды связан с повышением барьера гетерогенной нуклеации льда в воде на несмачиваемых льдом подложках [239].

Кроме того, при высокой влажности слабое испарение капли приводит лишь к небольшому дополнительному переохлаждению, что способствует сохранению капли в метастабильном жидком состоянии и увеличивает время задержки кристаллизации. Это делает возможным длительное исследование квазистационарного испарения переохлажденных капель воды при $T = -11.4$ и -17.4 °С.

Результаты сравнения параметров капель в квазистационарных условиях при $T = -11.4$ и -17.4 °C в насыщенной и ненасыщенной атмосфере представлены на рисунке 3.3.

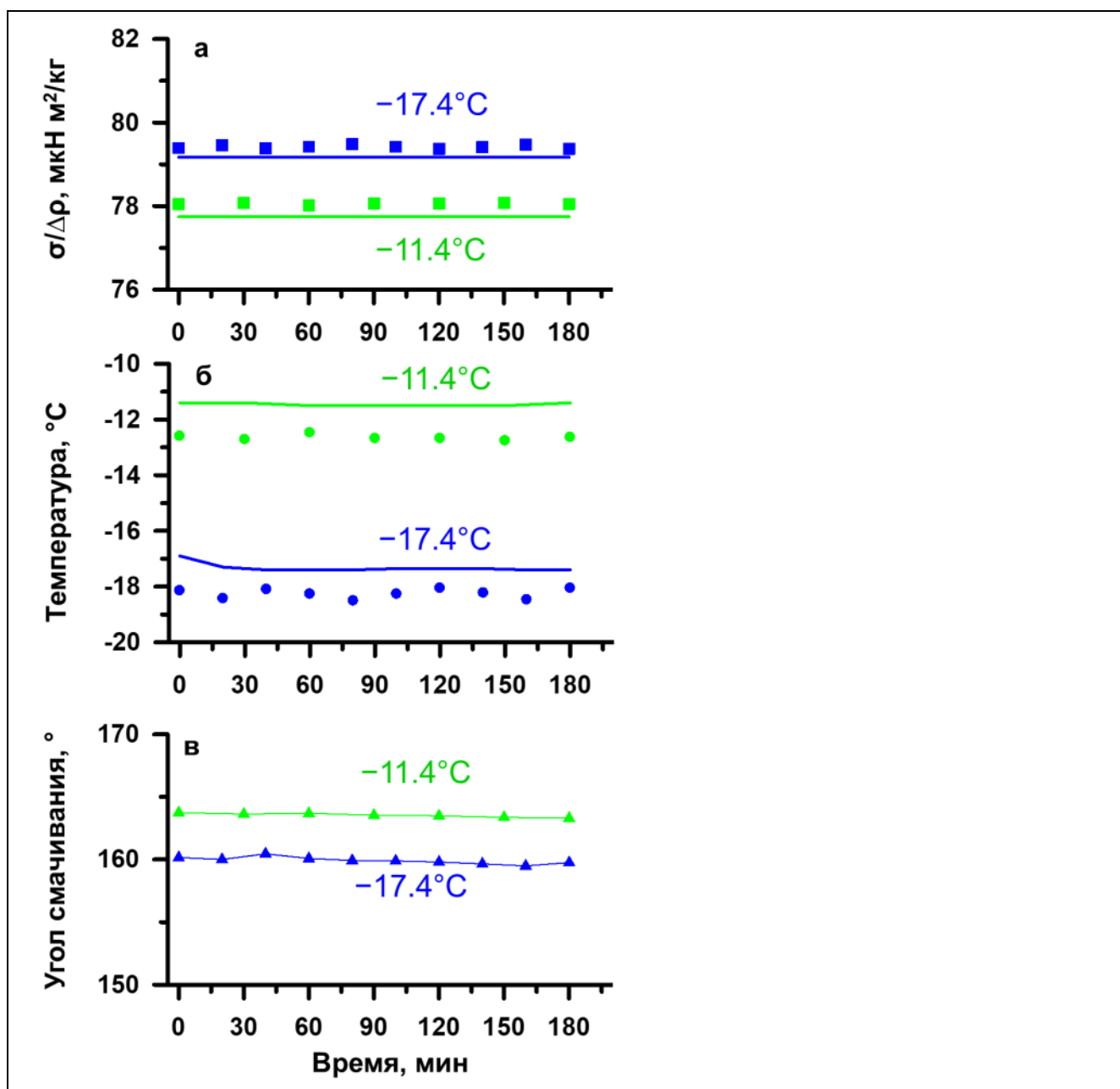


Рисунок 3.3. Временная зависимость параметров испаряющейся капли после достижения квазистационарного состояния при температурах -11.4°C (зеленые символы) и -17.4°C (голубые символы). (а) Отношение поверхностного натяжения капли к разности плотностей жидкости и воздуха. Точки показывают данные для испаряющейся капли, линии – данные для капель в насыщенных парах. (б) Рассчитанная температура испаряющейся капли (точки) и измеренная терморегистратором температура газовой фазы в экспериментальной ячейке (линии). (в) Углы смачивания капель, находящихся в квазистационарном состоянии. Линии соединяют экспериментальные точки.

Они показывают, что хотя дополнительное переохлаждение, связанное с испарением при низких температурах, невелико, его можно надежно зарегистрировать. Так, при $T = -17.4$ °C

среднеквадратичное отклонение экспериментально определенного $\sigma/\Delta\rho$ составляет 0.04 мкН·м²/кг, а при $T = -11.4$ °С около 0.03 мкН·м²/кг, в то время как разность между значениями $\sigma/\Delta\rho$ для капель в насыщенном и ненасыщенном паре превышает эти величины на несколько порядков.

Анализ поведения краевого угла для испаряющихся капель, находящихся в квазистационарном состоянии при исследуемых отрицательных температурах, показывает, что в процессе испарения капли на супергидрофобной подложке устанавливается режим с практически постоянным углом смачивания.

Следует отметить, что предсказанная по соотношению (3.10) тенденция уменьшения дополнительного испарительного переохлаждения при понижении температуры хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунок 3.4). Вместе с тем абсолютные значения теоретически рассчитанного переохлаждения заметно ниже измеренных. При $T = -11.4$ и -17.4 °С расхождение между расчетными и экспериментальными величинами значительно больше, чем при $T = +1.4$ °С.

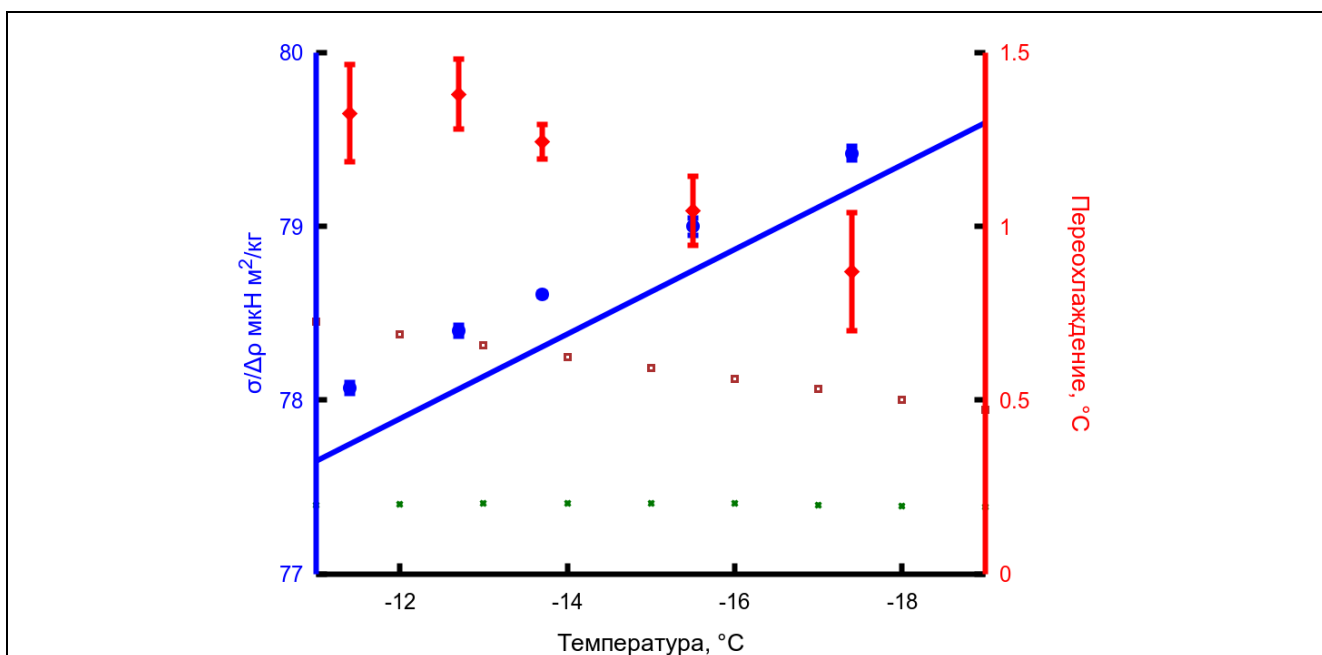


Рисунок 3.4. Изменение отношения $\sigma/\Delta\rho$ по мере снижения температуры при пониженной влажности (голубые точки) и при $RH = 100\%$ (голубая линия). Красные ромбы показывают разность температур между каплями, испаряющейся в ненасыщенной атмосфере, и каплей, выдерживаемой в насыщенных парах. Зеленые точки соответствуют величине переохлаждения, рассчитанной по соотношению (3.10) для сферических капель при влажности, равной давлению насыщенного пара надо льдом при данной температуре. Коричневые точки показывают расчетное переохлаждение для влажности, составляющей 70% от давления насыщенного пара надо льдом.

В этом контексте представляется важным оценить влияние отдельных тепловых потоков на величину переохлаждения капли, предсказываемую выражением (3.10). Каждый из потоков зависит от равновесной температуры поверхности капли, причем характер зависимости различен: для Q_{air} и Q_{sub} он линейен, для Q_{rad} пропорционален четвертой степени температуры, а для Q_{evap} определяется температурной зависимостью равновесной концентрации насыщенного пара $c_{sat}(T_{w/air})$. В свою очередь, сама температура поверхности капли определяется совместным действием всех тепловых потоков. Поэтому при добавлении или исключении того или иного механизма требуется полный пересчет баланса, учитывающий их взаимное влияние. В результате нельзя приписать каждому отдельному каналу теплопередачи некий «количественный вклад» или «процент от общего действия». Тем не менее сопоставление предсказаний модели при различных наборах учтенных тепловых потоков позволяет оценить, насколько принципиален тот или иной вклад для адекватного описания наблюдаемых явлений. Особый интерес это имеет в связи с тем, что обычно в литературе радиационный вклад при описании испарения капель просто игнорируется [274; 275]. Некоторые модели также игнорируют теплопроводность воздуха [275], однако, это обоснованно для подложек с низкими углами смачивания, высокой теплопроводностью и хорошим контактом с каплей.

На рисунке 3.5 показан пример расчета испарительного переохлаждения капли в зависимости от температуры окружающей среды на большом удалении от капли. В этих расчетах использовались следующие параметры: угол смачивания 163° и толщина воздушной прослойки под каплей 150 мкм. В зависимости от содержания водяного пара в атмосфере поведение кривой переохлаждения оказывается различным. Если на бесконечности пар находится в равновесии со льдом, то в зависимости переохлаждения от температуры появляется минимум в окрестности -14°C . При более низких температурах испарение капли подавляется из-за низкого равновесного давления паров, при более высоких температурах давления насыщенного пара над водой и над льдом сближаются, и градиент концентрации водяного пара также уменьшается.

В случае сухого воздуха на бесконечности (нулевая влажность) разность между равновесными давлениями водяного пара над льдом и жидкой водой уже не играет роли, и с ростом температуры окружающей среды переохлаждение капли монотонно увеличивается. Анализ полученных нами данных показывает, что вклад теплового потока за счет излучения сопоставим с вкладом теплопередачи через подложку. Исключение радиационного слагаемого из расчета, как это часто делается в литературных моделях, приводит к существенной переоценке величины испарительного переохлаждения.

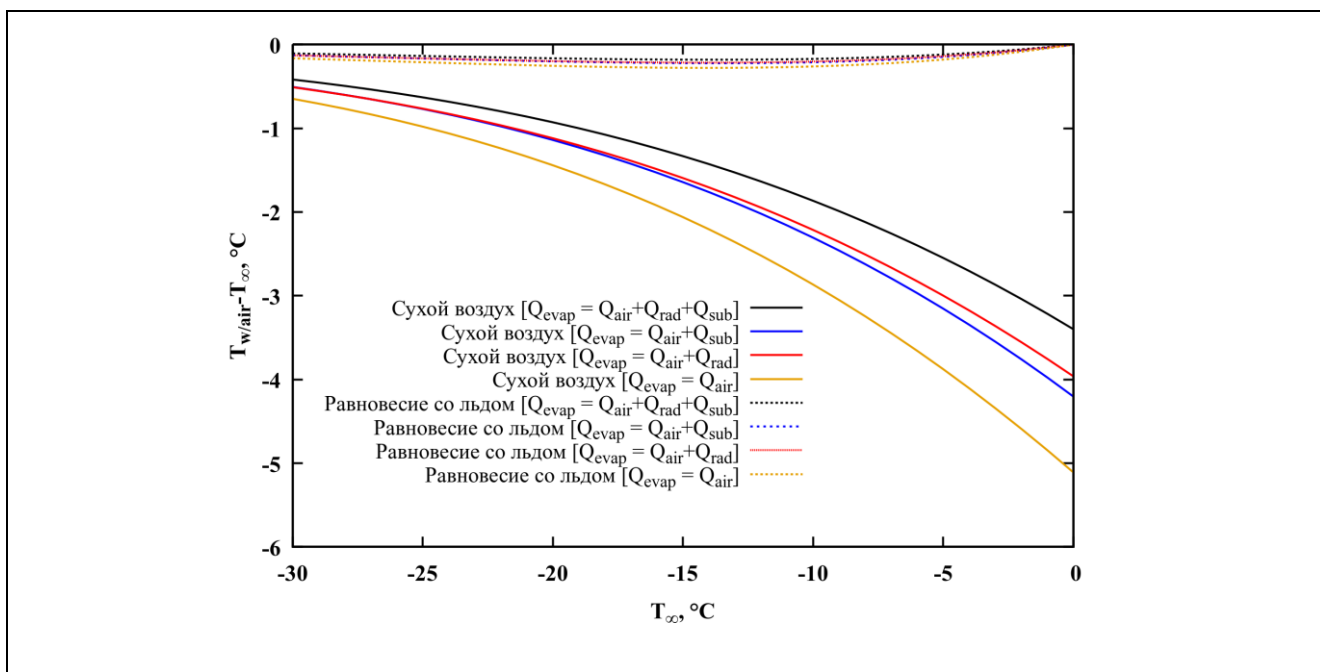


Рисунок 3.5. Зависимость переохлаждения капли, то есть $T_{w/air} - T_{\infty}$, от температуры на бесконечности T_{∞} для двух предельных случаев: сухого воздуха (сплошные линии, влажность на бесконечности равна нулю) и воздуха, находящегося на бесконечности в равновесии со льдом (влажность 100% по отношению ко льду при соответствующей температуре).

Нужно отметить, что даже при учете всех основных тепловых потоков предложенная модель систематически недооценивает величину испарительного переохлаждения по сравнению с экспериментом. По-видимому, ключевым фактором здесь является геометрия капли: в низкотемпературных опытах использовались капли большего объема с числом бонда $Bo \geq 1$, и реальное распределение парового потока сильнее отклоняется от сферической формы, заложенной в модель. Увеличение объема лапласовской капли приводит к заметному росту площади ее верхней части, где локальная скорость испарения максимальна, и к относительному уменьшению доли нижней области с более слабым испарением. В результате крупные капли демонстрируют более высокое дополнительное переохлаждение, чем малые сферические капли, что качественно согласуется с приведенным выше теоретическим анализом и объясняет наблюдаемое расхождение между расчетами и экспериментом.

3.2.2 Задержка кристаллизации на супергидрофобных подложках

Сохранение метастабильного жидкого состояния водной капли, попадающей на супергидрофобную поверхность при отрицательных температурах, дает очень важный вклад в снижение накопления снега и льда на таких поверхностях. Время, в течение которого капля остается жидкой при некотором фиксированном переохлаждении, называется задержкой кристаллизации при этой температуре. Это время отсчитывается от момента пересечения температуры тройной точки воды (около 0°C) до момента кристаллизации капли, выдерживаемой

при некоторой отрицательной температуре. Задержка кристаллизации переохлажденных водных капель определяется рядом факторов, которые мы рассмотрим далее.

Термоизолирующие свойства воздушного слоя на границе капли/супергидрофобная подложка влияют на температуру капли и задержку кристаллизации неоднозначно и зависят от сценария ее попадания и времени существования на поверхности. В случае длительной выдержки капли, когда успевает установиться квазистационарный режим испарения, воздушная прослойка уменьшает теплопередачу от подложки к жидкости и тем самым способствует более значительному испарительному охлаждению. Напротив, если на холодную ($T < 0^{\circ}\text{C}$) супергидрофобную поверхность попадает теплая капля воды, воздушный слой уже ограничивает отток тепла от капли к подложке и, по сути, «выигрывает время» для спонтанного удаления жидкости до начала кристаллизации. К таким ситуациям относятся, например, обледенение при «ледяном дожде» или попадание самолета из холодных верхних слоев атмосферы в область кучевых облаков.

Однако еще более важным в контексте противообледенительных свойств супергидрофобных покрытий, связанных с задержкой кристаллизации, является повышение барьера кристаллизации. Для количественного описания зарождения кристаллов льда в жидкой воде в условиях переохлаждения обычно используется классическая теория зародышеобразования [276; 277]. Предполагается, что образование одного критического зародыша либо по гомогенному, либо по гетерогенному механизму инициирует кристаллизацию всей капли. Такой критический зародыш может быть связан либо с кластером льдоподобных структур в объеме жидкости (гомогенное зародышеобразование), либо с внешним центром кристаллизации (гетерогенное зародышеобразование), взвешенным в жидкости или расположенным на границе раздела жидкость/газ или жидкость/подложка.

При этом полная скорость замерзания жидких капель в ансамбле монодисперсных капель, каждая из которых содержит внешние центры кристаллизации различной природы, равна сумме скоростей гомогенного и гетерогенного зародышеобразования [276; 277]:

$J^{total}(T, t) = J^{homo}(T, t) \cdot v + \sum_i^{interfaces} J_i^{hetero}(T, t) \cdot S_i.$	(3.11)
--	--------

Здесь J^{homo} – частота самопроизвольного (спонтанного) зародышеобразования по гомогенному механизму в расчете на единицу объема капли объемом v , J_i^{hetero} – частота кристаллизации по гетерогенному механизму в расчете на единицу площади границы раздела i , T – температура, t – время.

Для ансамбля из N_0 одинаковых капель, в котором события замерзания независимы и происходят либо по гомогенному, либо по одному из типов гетерогенного механизма, число капель dN_f , замерзших за время dt , можно записать в виде [239]:

$dN_f = N(t) \times (J^{homo}(T, t) \cdot v + \sum_i^{interfaces} J_i^{hetero}(T, t) \cdot S_i) dt,$	(3.12)
--	--------

где $N(t)$ - число незамерзших капель к моменту времени t , а сумма по i – это сумма по всем границам раздела.

Постоянная (не зависящая от времени) скорость зародышеобразования льда устанавливается не сразу после перехода капли воды в квазистационарное состояние, а лишь по истечении некоторого интервала времени, необходимого для формирования стационарного распределения зародышей льда по размеру [276; 278; 279]. Поэтому нестационарная скорость зародышеобразования (как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму) выражается через соответствующие стационарные скорости J_α^{st} и времена задержки τ_α [276; 279–281]:

$J^{nst} = \sum_\alpha J_\alpha^{st} \left[1 + 2 \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 t}{\tau_\alpha}\right) \right) \right] A_\alpha$	(3.13)
---	--------

где сумма по α – сумма по всем каналам кристаллизации, включая кристаллизацию по гомогенному и всем гетерогенным механизмам; $A_{homo} = v$, а $A_{hetero_i} = S_i$ (площадь, доступная для гетерогенного зародышеобразования типа i). Ряд в квадратных скобках представляет собой табулированную функцию распределения Колмогорова [282]. Свойства этой функции таковы, что $J(t)$ меняется от 0 при $t/\tau_\alpha \rightarrow 0$ до J_α^{st} при $t/\tau_\alpha \rightarrow \infty$.

Интегрирование уравнения (3.12) с начальным условием $N(t = 0) = N_0$ дает связь между долей незамерзших капель в ансамбле и временем при фиксированной температуре:

$\log \frac{N(t)}{N_0} = - \sum_\alpha \{ J_\alpha^{st} \cdot A_\alpha \cdot t + 2 J_\alpha^{st} \cdot A_\alpha \cdot \tau_\alpha \times \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(n+1)}}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 t}{\tau_\alpha}\right) - \frac{\pi^2}{12} \right] \}$	(3.14)
---	--------

Выражение (3.14) позволяет, имея статистику кристаллизации большого ансамбля капель, оценить вклад различных механизмов зародышеобразования и соответствующие времена задержки кристаллизации.

И теория, и эксперимент показывают, что стационарные скорости гомогенного и гетерогенного зародышеобразования сильно зависят от температуры. Это приводит к существенному росту вероятности замерзания при понижении температуры [276–278; 283–286]:

$J_{homo}^{st} = B \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B \cdot T}\right) \exp\left(\frac{-W_{homo}}{k_B \cdot T}\right)$	(3.15)
--	--------

и

$J_{heteroi}^{st} = C_i \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-W_{heteroi}}{k_B \cdot T}\right)$	(3.16)
--	--------

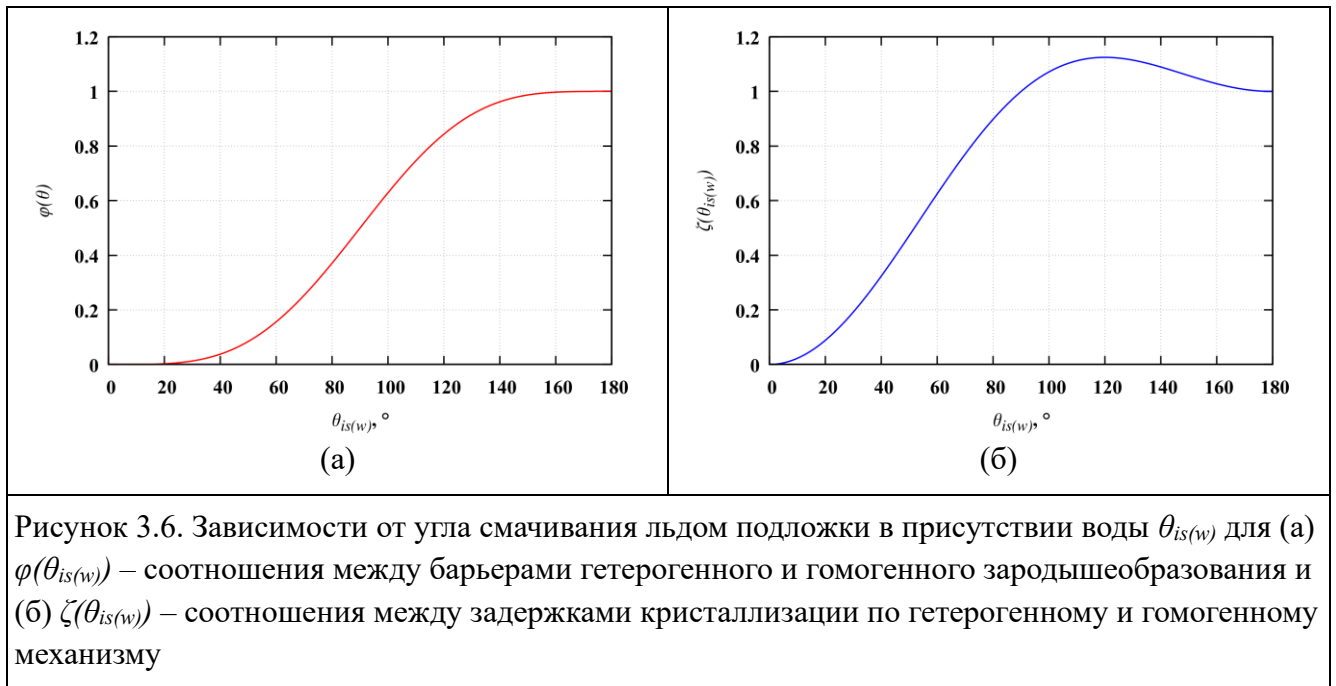
где W_{homo}^* и $W_{heteroi}^*$ – максимальная работа, необходимая для формирования зародыша кристаллической фазы соответственно в объеме жидкости (гомогенное зародышеобразование) и на границе раздела между объемной жидкой фазой и внешней фазой (гетерогенное зародышеобразование), E и E_i – величина энергетического барьера для перехода молекулы воды через границу раздела жидкость/зародыш и энергия активации для сдвига линии трехфазного контакта, соответственно, а B и C_i – константы, зависящие от характеристик зародыша льда на соответствующей границе раздела и жидкости.

В общем случае энергетический барьер гетерогенного зародышеобразования W_{hetero}^* может быть значительно ниже барьера гомогенного зародышеобразования W_{homo}^* [276]. Для фазового перехода вода/лед соотношение между барьерами можно записать в виде:

$W_{hetero} = W_{homo} \varphi(\theta) = W_{homo} \frac{(1 - \cos\theta_{is(w)})^2 (2 + \cos\theta_{is(w)})}{4}$	(3.17)
--	--------

где $\varphi(\theta)$ определяется углом смачивания в трехфазной системе лед/вода/подложка, где $\theta_{is(w)}$ угол соревновательного смачивания подложки льдом в окружении воды и показывает, насколько энергетический барьер зародышеобразования на границе ниже по сравнению с зародышеобразованием в объеме воды.

Из зависимости коэффициента $\varphi(\theta)$ от соответствующего угла $\theta_{is(w)}$, показанной на рисунке 3.6(а), следует, что $\varphi(\theta) \rightarrow 0$ при $\theta_{is(w)} \rightarrow 0$. Другими словами, улучшая сравнительное смачивание подложки льдом, можно практически полностью снять энергетический барьер образования ледяных зародышей на поверхности и тем самым добиться практически нулевого времени задержки кристаллизации капель воды на таких подложках. Напротив, при $\theta_{is(w)} \rightarrow 180^\circ$ энергетический барьер гетерогенного зародышеобразования приближается к барьеру гомогенного зародышеобразования и увеличивается вероятность длительного существования сильно переохлажденного жидкого состояния.



Таким образом, влияние смачивания подложки на энергетический барьер гетерогенного зародышеобразования сказывается на кинетике кристаллизации через стационарную скорость гетерогенного зародышеобразования. Другой важный фактор связан с влиянием угла смачивания подложки водой $\theta_{ws(air)}$ на диаметр пятна контакта капли на подложке и, следовательно, на величину площади границы раздела S_i (см. уравнение (3.14)).

Как показано в анализе Тошева и Гуцова [279], времена задержки формирования стационарного распределения зародышей по размеру τ_a для гомогенного и гетерогенного механизмов различны. Для гетерогенного зародышеобразования зависимость времени задержки τ_{hetero} от угла смачивания подложки льдом в присутствии воды описывается как [279]:

$\tau_{hetero} = \tau_{homo} \cdot \zeta(\theta_{is(w)}) = \tau_{homo} \cdot \left[1 - \frac{\cos \theta_{is(w)}}{2} - \frac{\cos^2 \theta_{is(w)}}{2} \right]$	(3.18)
--	--------

Анализ поведения функции $\zeta(\theta_{is(w)})$, представленной на рисунке 3.6(б), показывает, что при $\theta_{is(w)} > 90^\circ$ $\tau_{hetero} > \tau_{homo}$, что, согласно уравнению (3.14), приводит к заметному снижению скорости гетерогенного зародышеобразования на начальных стадиях кристаллизации.

Анализ уравнения (3.14) с учетом уравнений (3.15)–(3.18) позволяет заключить, что при больших временах существования капель на подложке влияние смачивания на кинетику зародышеобразования главным образом проявляется через его влияние на энергетический барьер. На малых временных масштабах для сильно гидрофобных поверхностей существенную роль в задержке замерзания капель играют нестационарные эффекты, связанные с временами задержки

для гомогенного и гетерогенного механизмов. Кроме того, увеличение угла смачивания сидящей капли на подложке и переход к гетерогенному режиму смачивания подавляют гетерогенное зародышеобразование на границе вода/подложка и снижают скорость кристаллизации капель.

Следует подчеркнуть, что приведенные выше соотношения описывают кинетику кристаллизации при достаточно идеализированных предположениях о составе системы и центрах зародышеобразования. В реальных условиях атмосферного обледенения распределения времен кристаллизации существенно зависят не только от смачивания подложки, но и от наличия растворенных солей, центров кристаллизации внутри капли (например наличия заряженных наночастиц) [237], а также от наличия поверхностно-активных веществ как в исходной воде, так и в окружающей атмосфере. При этом большинство экспериментальных работ по задержке кристаллизации на супергидрофобных и скользких поверхностях ограничиваются наблюдением единичных капель или сравнительно небольших ансамблей и не предоставляют статистически достоверной информации о форме распределений времен замерзания и относительном вкладе различных механизмов зародышеобразования. До недавнего времени практически отсутствовали систематические исследования, в которых кинетика кристаллизации больших ансамблей капель сопоставлялась бы для различных типов супергидрофобных покрытий при контролируемой влажности и в присутствии примесей различной природы, включая заряженные наночастицы и поверхностно-активные вещества. В результате влияние состава жидкости, загрязнения атмосферы и структуры поверхности на задержку кристаллизации оставалось количественно слабо изученным, хотя именно эти факторы определяют надежность противообледенительных покрытий в реальных условиях эксплуатации.

3.2.3 Смещение тройной точки и квазизжидкий слой в пространственно ограниченных системах

Первые сообщения в научной литературе о существовании и свойствах водного слоя на поверхности льда при температурах немного ниже тройной точки воды принадлежат Фарадею [287] и Томсону [288].

Структура жидкого слоя вблизи поверхности раздела и, тем более, в пространственно ограниченных системах существенно изменяется под действием поверхностных сил [289; 290]. Это приводит к изменению плотности и к анизотропии тензора давления в приповерхностных областях и, как следствие, к сдвигу тройной точки T_{tr} для материалов вблизи межфазных границ, в тонких прослойках и наночастицах. В зависимости от свойств жидкости, то есть от характера доминирующих поверхностных сил, температура T_{tr} может смещаться как в область более низких значений по отношению к объемной тройной точке (что приводит к появлению предплавленного

слоя, как в случае льда), так и в область более высоких температур, приводя к предотверждению поверхностного слоя, как это наблюдается для среднецепочечных углеводов [291; 292].

Анализ, выполненный в [289], показал, что величина сдвига тройной точки на границе лед/воздух определяется соотношением поверхностных энергий лед/воздух и вода/воздух, а также плотностью воды и льда в поверхностном слое. Теоретические оценки указывают, что увеличение радиуса действия поверхностных сил, ожидаемое для водных фаз вблизи гидрофобной поверхности [293], должно приводить к утолщению предплавленного слоя. Кроме того, температурная зависимость поверхностных сил различной природы должна приводить и к появлению температурной зависимости толщины квазижидкого слоя на поверхности [289; 290].

Альтернативный теоретический подход, развитый в [294], описывает появление предплавленного слоя через анализ избыточной энергии, связанной с дисперсионными взаимодействиями в системе лед/водный слой/подложка. Показано, что в присутствии водной прослойки свободная энергия системы может быть ниже, чем для границы раздела лед/подложка. Однако низкая точность данных о диэлектрических проницаемостях в широком диапазоне частот не позволяет получить однозначные количественные оценки: в зависимости от выбранных наборов исходных параметров расчеты предсказывают как стремление слоя воды к утолщению, так и наоборот, его термодинамическую неустойчивость [294–296]. Кроме того, в целом в литературе существует консенсус относительно того, что учета чисто вандерваальсовых взаимодействий недостаточно и необходимо учитывать ионно-электростатические взаимодействия на заряженных границах предплавленного слоя [294; 297].

Наконец, еще один подход к объяснению появления квазижидкого слоя на границе льда основан на рассмотрении резкого роста концентрации дефектов кристаллической решетки в приповерхностной области. Речь идет о вакансиях, межузельных дефектах, а также несвязанных гидроксильных группах, возникающих в результате депротонирования молекул воды [298]. Неоднородное распределение этих дефектов по нормали к границе раздела и скачкообразное увеличение их концентрации при повышении температуры от абсолютного нуля до тройной точки T_{tr} приводят к фазовому переходу первого рода от льда к квазижидкому состоянию задолго до достижения T_{tr} .

Хотя, начиная с работ Фарадея [287] и Томсона [288], многочисленные экспериментальные исследования и численные расчеты убедительно подтверждают существование квазижидкого слоя как на границе лед/воздух, так и на границах льда с твердыми телами различной химической природы, физические механизмы, ответственные за формирование этого слоя и определяющие его свойства, а также характер зависимости толщины квазижидкого слоя от температуры остаются предметом активного исследования.

Поскольку толщина квазижидкого слоя на границе лед/подложка, ее изменение с температурой и свойства непосредственно влияют на адгезию твердых водных сред к твердым поверхностям, и, как следствие, на функциональные характеристики противообледенительных покрытий, остановимся на этих вопросах подробнее. Наличие и параметры квазижидкого слоя исследовались широким спектром современных методов: рентгеноструктурным анализом [299–301], ЯМР [302], рамановской спектроскопией [302], нейтронной дифракцией [303], дифференциальной сканирующей калориметрией [304–306], термопорометрией [307], дилатометрией [308], нелинейной лазерной спектроскопией суммарных частот [302; 309; 310]. В качестве объектов изучения рассматривали как квазижидкие прослойки на плоских подложках с различной геометрией поверхности и на отдельных гранях кристаллов льда, так и квазижидкие слои в микро- и нанопорах.

Значительное число работ посвящено определению температур появления и исчезновения квазижидкого слоя на подложках с различным смачиванием. Особенно подробно изучена межфазная граница лед/оксид кремния: исследованы плоские аморфные пластины SiO_2 [301; 309; 310], тонкие кварцевые капилляры [308], пористые частицы [302], а также материалы SBA-15 и MCM-41 с цилиндрическими гексагонально упорядоченными порами [304–307; 311; 312]. Наиболее низкую температуру появления квазижидкого слоя на границе вода/кремнезем обнаружили методами ЯМР в нанопорах диаметром 2–4 нм при -80°C [311; 312]; для этой температуры оценочная толщина слоя находилась в пределах 0.35–0.54 нм. Следует, однако, отметить, что в указанных работах практически не рассматривалась температурная зависимость толщины жидкой пленки.

Калориметрические данные о фазовых переходах воды в гидрофильных порах материалов SBA-15 и MCM-41 (диаметр пор от 2 до 12 нм), полученные разными авторами [306; 313], хорошо согласуются между собой. В этих работах было показано, что при охлаждении воды в порах, в зависимости от степени их заполнения, можно наблюдать до четырех пиков выделения тепла. Наиболее высокотемпературный пик, расположенный ближе всего к тройной точке, появляется при избытке воды и соответствует кристаллизации объемной воды вне пористого пространства. Второй пик связан с замерзанием воды в центральной части пор при сохранении незамерзающей прослойки около стенок; он регистрируется для достаточно широких пор (более 5 нм) и при степенях заполнения пор выше 60%. Показательно, что температура кристаллизации центрального объема пор совпадает с рассчитанной по уравнению Кельвина, если считать эффективным радиусом кристаллизующейся области радиус поры за вычетом толщины незамерзающего слоя [314]. Также было обнаружено, что при избытке воды этот пик смещается в область более высоких температур, что, по-видимому, обусловлено тем, что лед,

образовавшийся снаружи от пор, может выступать в качестве зародыша кристаллизации воды внутри пор.

Третий и четвертый пики, по-видимому, связанные с кристаллизацией предплавленного слоя, наблюдаются при температурах порядка $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (236 K) и $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (233 K) соответственно. Последовательная кристаллизация пристеночной прослойки может быть интерпретирована в рамках двухступенчатого сценария. В соответствии с ним квазижидкий слой сначала претерпевает переход в метастабильное кристаллическое состояние, а затем переходит в более стабильную фазу. В качестве промежуточного или конечного состояния рассматривают, в частности, лед I_{sd} (stacking disordered ice). Для свободной границы лед/пар имеются данные [315], что для нанодисперсной воды кристаллическое состояние, соответствующее I_{sd} , может быть термодинамически более выгодным, чем гексагональный лед I_h ; однако для воды, заключенной в порах, достоверных сведений об устойчивости этой модификации льда в литературе пока не представлено. Отметим также, что расчет капиллярного давления, которое может наблюдаться в нанометровых порах, показывает, что переход к другим фазовым состояниям льда, таким как лед I_{III} , I_{IV} и I_V представляется маловероятным.

Второе возможное объяснение появления третьего и четвертого пиков связано с механизмом поверхностно-индуцированной послойной кристаллизации. В этом случае более широкий и высокий (при избытке воды) третий пик можно отнести к кристаллизации второго и последующих слоев воды у стенки, тогда как четвертый пик соответствует кристаллизации первого, ближайшего к стенке поры, слоя. Последовательная послойная кристаллизация пристеночной прослойки хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [289; 290] и обусловлена изменением плотности и структуры воды под действием поверхностных сил, затухающим по мере удаления от межфазной границы. Важно отметить, что при нагреве наблюдается единственный пик плавления, что указывает на практически одновременное плавление льда по всему объему пор.

Следует подчеркнуть, что результаты ЯМР и калориметрических измерений, касающиеся кристаллизации пристеночного квазижидкого слоя в порах, между собой совпадают лишь качественно, но не количественно. Хотя оба подхода фиксируют наличие нескольких фазовых переходов, температуры кристаллизации, определяемые методами ЯМР, оказываются на $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже калориметрических оценок. В то же время данные различных экспериментов по кристаллизации воды в центральной части пор хорошо согласуются между собой и с расчетами по уравнению Кельвина при учете поправки на толщину незамерзающего слоя.

Для пористых частиц SiO_2 температурная зависимость толщины квазижидкого слоя тяжелой воды была исследована методом ^2H ЯМР [302]. Показано, что для достаточно крупных пор

диаметром около 190 нм квазижидкий слой появляется при температуре $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеет толщину порядка одного монослоя. Повышение температуры до $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, что на $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления тяжелой воды, приводит, по данным ЯМР, к увеличению толщины слоя до примерно 1.5 нм. Температура появления квазижидкого слоя между единичным монокристаллом льда и плоской аморфной пластиной SiO_2 , измеренная методами рентгеноструктурного анализа, оказывается выше и составляет около $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ [301]. При приближении к температуре тройной точки тяжелой воды толщина слоя логарифмически (от разницы между температурой среды и температуры плавления) возрастает и при температуре на $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже тройной точки достигает порядка 5 нм.

В целом данные для пористого [302] и аморфного [301] оксида кремния хорошо согласуются между собой и указывают на существенно более высокие температуры появления квазижидкого слоя, чем в мезопористом SiO_2 [304–307; 311; 312]. При этом как большие толщины жидких пленок, так и значительно более низкие температуры их появления в нанометровых порах SBA-15 и MCM-41, очевидно, связаны с перекрытием полей поверхностных сил от близко расположенных стенок поры. Было показано, что подобное перекрытие существенно влияет на поведение даже неполярных жидкостей [316]. Тем более можно ожидать, что для сильно поляризуемых систем, таких как вода, именно перекрытие полей поверхностных сил будет в значительной степени определять свойства приповерхностных слоев.

Важно подчеркнуть, что обсуждавшиеся выше результаты относятся к нефункционализированному кремнезему, который, в отсутствие адсорбированных ПАВ, является гидрофильным и характеризуется почти нулевым углом смачивания. Для пористых кремниевых материалов с гидрофобизованной поверхностью [304], где поверхностные группы Si-OH заменены на $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$, температура кристаллизации пристеночного слоя оказывается ниже, чем в гидрофильных порах того же диаметра (при определении диаметра по изотермам адсорбции азота). Однако влияние гидрофобизации оказывается сравнительно слабым: смещение температуры появления квазижидкого слоя в сторону более низких значений составляет порядка $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ для пор диаметром 2.5 нм и быстро уменьшается при увеличении радиуса пор [304].

Формирование квазижидкого слоя на границе льда с гидрофильными материалами изучалось также на примере алюмосиликатных глин. В работе [299] исследовали два типа минералов: вермикулит – слоистый минерал, приобретающий заряд при контакте с водой, и каолинит – представитель группы гидратированных силикатов алюминия, практически не заряжающийся в водной среде. Значения углов смачивания этих минералов в исследовании не приводились, однако литературные данные указывают на их выраженную гидрофильность (угол смачивания порядка 30° [317]). Согласно данным рентгеновской дифракции, при умеренных переохлаждениях

квазижидкий слой на границе льда с вермикулитом и каолинитом несколько толще, чем на границе лед/кремнезем [301; 302].

Сводные результаты по температурной зависимости толщины квазижидкого водного слоя для различных подложек приведены на рисунке 3.7. Сопоставление данных, полученных независимыми группами для широкого набора материалов, демонстрирует их заметную корреляцию: во всех случаях наблюдается резкое утолщение квазижидкого слоя по мере приближения к температуре тройной точки. Характер роста соответствует логарифмической зависимости, что отражает быстрое усиление подвижности и разупорядочения воды в приповерхностной области при малом изменении температуры.

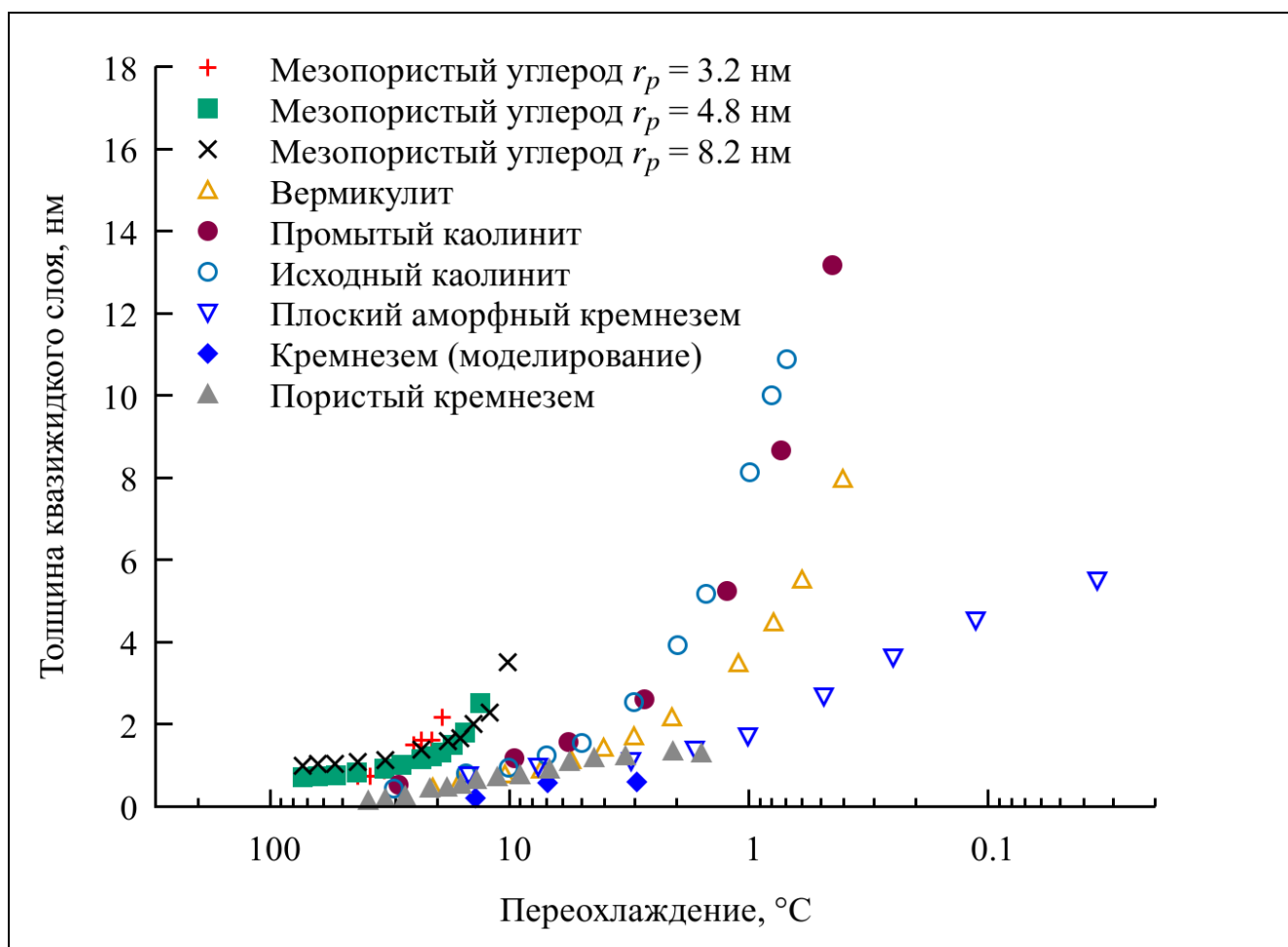


Рисунок 3.7. Зависимость толщины квазижидкого слоя на границе лед/подложка или лед/пора от переохладения относительно температуры объемной кристаллизации. Данные для мезопористого углерода с различным радиусом пор r_p [300] и для глин [299] (вермикулита и каолинита), были оценены по рентгеновской дифракции; для плоского кремнезема – экспериментально по рентгеновскому отражению [301] и моделированием методом молекулярной динамики [318]; для пористого кремнезема – из ЯМР исследований для тяжелой воды [302].

Температурная зависимость толщины квазижидкого слоя на более гидрофобных поверхностях была изучена на примере углеродных материалов: внутри цилиндрических пор упорядоченного

мезопористого углерода с различным радиусом пор [300] и на базальной плоскости отслоенного графита [303]. Аналогично гидрофильным системам, температура начала формирования квазизидкого слоя оказывается существенно ниже температуры кристаллизации объемной воды. Так, на границе лед/графит квазизидкий слой формируется при температурах выше $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как внутри пор мезопористого углерода его наличие фиксируется уже при $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом доля жидкой воды превышает 20%, что, по оценке работы [300], соответствует образованию пленок толщиной 0.68, 0.71 и 0.98 нм в порах с радиусами 3.2, 4.8 и 8.2 нм, соответственно. Эти значения несколько выше толщин квазизидкого слоя, полученных для более гидрофильных покрытий.

Таким образом, совокупность имеющихся на данный момент данных о квазизидком слое воды на границе твердое тело/лед позволяет заключить, что смачивание поверхности влияет как на толщину, так и на температуру появления слоя воды между льдом и подложкой. Для гидрофобных подложек толщина квазизидкого слоя оказывается больше, а температура предплавления ниже, чем для подложек с гидрофильными свойствами. Эти закономерности согласуются с результатами, полученными для предплавления на границе лед/воздух [300], если рассматривать воздух как предельно гидрофобную среду.

Из приведенных выше литературных данных следует, что при переохлаждениях, характерных для открытых атмосферных условий, квазизидкий слой воды присутствует как на границе лед/воздух, так и на границе лед/твердое тело. В связи с этим представляется целесообразным оценить влияние предплавления на величину адгезии льда. Наличие жидкой пленки позволяет предположить, что процесс разрушения адгезионного контакта может быть описан в рамках термодинамически обратимого процесса, протекающего через разрыв жидкого слоя. В этом случае работа адгезии может рассматриваться как важный источник информации о величине и характере поверхностных сил в рассматриваемой трехфазной системе. Поверхностную энергию квазизидкого слоя на границе лед/твердое тело можно записать как:

$$\sigma_{swi} = \sigma_{sw} + \sigma_{wi} + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh, \quad (3.19)$$

где индексы s, w, i при σ соответствуют твердому телу, воде и льду, соответственно; $\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh$ – избыточная энергия пленки, связанная с взаимодействием между льдом и подложкой через жидкую прослойку; $\Pi(h)$ – расклинивающее давление в жидкой прослойке.

В конечном состоянии, после разрушения адгезионного контакта, поверхностная энергия системы равна сумме поверхностных энергий твердое тело/воздух σ_{swv} и лед/воздух $\sigma_{i wv}$, где как лед, так и твердое тело, в свою очередь, могут быть покрыты тонкой квазизидкой пленкой воды.

Таким образом, для гладкой поверхности при наличии квазизидкого слоя воды, работа адгезии (при условии термодинамической обратимости процесса) может быть рассчитана как:

$$W_{swi} = \sigma_{sv} + \sigma_{iww} - \sigma_{sw} - \sigma_{wi} - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh. \quad (3.20)$$

Используя уравнение Юнга для описания равновесия на межфазных границах твердое тело-объемная вода-пар и лед-объемная вода-пар, и полагая, что при сосуществовании льда с объемной водой на поверхности льда существует квазижидкий слой воды, т.е. $\sigma_{iv} \equiv \sigma_{iww}$, можно записать:

$$\sigma_{lv} \cos \theta_{iw} = \sigma_{iww} - \sigma_{iw}, \quad (3.21)$$

$$\sigma_{lv} \cos \theta_{sw} = \sigma_{sv} - \sigma_{sw}. \quad (3.22)$$

Тогда, используя уравнения (3.21) и (3.22) для работы адгезии льда к поверхности твердого тела при наличии квазижидкого слоя воды, уравнение (3.20) можно преобразовать в:

$$W_{swi} = \sigma_{wv} (\cos \theta_{iw} + \cos \theta_{sw}) - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh. \quad (3.23)$$

Экспериментальные данные для углов смачивания льда переохлажденной водой θ_{iw} имеют широкий разброс значений от 0° до 12° [295; 319; 320]. Однако, для качественного анализа величины работы адгезии мы можем использовать аппроксимацию $\cos \theta_{iw} \approx 1$. Таким образом, мы можем записать, что:

$$W_{swi} = \sigma_{wv} (1 + \cos \theta_{sw}) - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh = W_{sw} - \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) показывает, что работа адгезии льда к гладкой поверхности при наличии квазижидкого слоя отличается от работы адгезии переохлажденной воды к той же подложке на величину $-\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh$. Для оценки этого интеграла, представляющего собой избыточную энергию пленки воды между льдом и подложкой, можно использовать следующие соображения. Как обсуждалось в литературе [31; 321], полное расклинивающее давление, а следовательно, и избыточная энергия в такой системе определяются совокупным вкладом сил различной природы. Помимо вандерваальсовых сил, существенный вклад вносят структурные и электростатические взаимодействия, что подтверждается резким, на несколько порядков, ростом вязкости такой пленки, наблюдаемым в эксперименте [322; 323]. Отсутствие надежных количественных данных для отдельных компонент расклинивающего давления не позволяет выполнить строгий расчет рассматриваемого интеграла. Тем не менее качественная оценка интеграла в (3.24) может быть получена на основе теории смачивания Дерягина–Фрумкина. В соответствии с этой теорией угол смачивания, образуемый каплей воды на твердой подложке в окружении льда, связан с избыточной поверхностной энергией квазижидкой прослойки между льдом и твердым телом следующим соотношением:

$$\cos \theta_{sw(i)} = 1 + \frac{1}{\sigma_{wv}} \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh. \quad (3.25)$$

В ряде работ [324] интуитивно предполагается, что $\theta_{sw(i)} \approx 90^\circ$ на основании сходства физико-химических характеристик льда и воды. Однако такое предположение некорректно, поскольку вандерваальсовы взаимодействия в системах воздух/лед/подложка и воздух/вода/подложка существенно различаются из-за различий в спектрах динамической диэлектрической проницаемости льда и воды [294; 296]. Кроме того, плотности заряда на границах раздела лед/подложка и вода/подложка могут заметно отличаться, а для льда дополнительную роль играют силы изображения, что приводит к изменению электростатического вклада при переходе от ледяных пленок к водным. Наконец, и структурный вклад в устойчивость водных пленок также может быть весьма значительным. Вместе с тем, независимо от точного значения угла $\theta_{sw(i)}$, сам факт того, что этот угол отличен от нуля, однозначно указывает на положительность члена $-\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh$.

Следовательно, энергия адгезии льда к твердому телу через квазижидкую водную прослойку превышает энергию адгезии воды к той же подложке и определяется избыточной энергией взаимодействия льда с подложкой через водную пленку.

Если толщина водной прослойки между твердым телом и льдом велика по сравнению с радиусом действия поверхностных сил, вклад этих сил в уравнение (3.20) можно считать пренебрежимо малым, так как $\int_{h_0}^{\infty} \Pi(h)dh = 0$. В этом пределе, для разрыва адгезионного контакта в рамках термодинамически обратимого процесса требуется лишь образование двух новых поверхностей вода-пар и подложка/пар. При этом, если после разрыва на подложке также остается толстый слой воды, то, с учетом того, что в этом случае $\sigma_{swv} = \sigma_{wv} + \sigma_{sw}$, работа адгезии переходит в работу, затрачиваемую на разрыв когезионного контакта $W_{swi} = 2\sigma_{wv}$.

Таким образом, исходя из приведенного выше анализа, можно ожидать, что по мере приближения к тройной точке за счет утолщения предплавленного слоя работа адгезии на границе лед/твердое тело будет уменьшаться. Кроме того, наличие квазижидкого слоя существенно снижает долю энергии, рассеиваемой на пластические деформации и нагрев при неравновесных процессах разрыва адгезионного контакта, поскольку разрыв по квазижидкой прослойке не требует больших энергозатрат. Напротив, исчезновение квазижидкого слоя приводит к скачкообразному росту адгезионной прочности. В литературе имеются свидетельства такого поведения: так, в работе [325] показано, что для шероховатого покрытия на основе частиц полиуретана с ковалентно пришитой диметилпропионовой кислотой в интервале температур от -15 до -53°C прочность адгезионного контакта льда с покрытием составляла порядка 27 кПа и слабо зависела от температуры. Однако дальнейшее понижение температуры от -53 до -60°C вызывало резкое увеличение прочности адгезионного контакта до 200 кПа. Исследование прочности адгезионного

контакта льда при нормальном отрыве от гидрофильных [302] и гидрофобных [326; 327] подложек также показало снижение адгезионной прочности в случаях, когда между льдом и подложкой формировался квазизжидкий слой, а также выявило выраженную зависимость измеряемой прочности контакта от температуры.

Что касается зависимости сдвиговой прочности адгезионного контакта от толщины квазизжидкого слоя, в литературе обсуждаются два возможных механизма снижения этой прочности на границе лед/твердое тело.

Когда толщина предплавленного слоя мала по сравнению с характерной высотой шероховатости поверхности, квазизжидкая пленка выполняет роль смазки, облегчая относительное перемещение вдоль поверхности [328]. Важным фактором в этом случае является локальный нагрев в области межфазного контакта при приложении сдвиговой нагрузки, приводящей к тангенциальному смещению. Этот нагрев вызывает плавление вершин выступов на поверхности льда и, соответственно, утолщение квазизжидкого слоя. В противоположном предельном случае, когда толщина жидкого слоя превышает характерный размер шероховатости, сдвиговые нагрузки на адгезионное соединение сопровождаются течением в квазизжидком слое, и определяющее значение для величины адгезионной прочности приобретают его вязкие характеристики [323].

Несмотря на значительный прогресс в теоретических представлениях о структуре и термодинамике квазизжидкого слоя, а также в понимании его вклада в работу адгезии, связь между микроскопическими характеристиками этого слоя и макроскопической прочностью адгезионного контакта для реальных льдофобных покрытий пока не носит количественный характер. Большинство экспериментальных данных по толщине и свойствам квазизжидкого слоя получено для относительно простых систем: гладких гидрофильных подложек или моделируемых пористых материалов с хорошо определенной геометрией. Для гидрофобных, тем более супергидрофобных и скользких поверхностей, где квазизжидкая прослойка взаимодействует с развитой текстурой и, возможно, с дополнительными слоями пропитки, достоверных измерений было существенно меньше. При этом измерения адгезионной прочности льда обычно выполнялись в ограниченном диапазоне температур и, как правило, при одном типе режима нагружения, тогда как влияние скорости приложения нагрузки и длительности выдержки под сдвиговым напряжением на эволюцию квазизжидкого слоя и на переход от «мгновенного» отрыва к отложенному сползанию практически не изучалось. В совокупности это делало необходимым как уточнение теоретических моделей устойчивости квазизжидкого слоя и тонких смазочных пленок, так и целенаправленные исследования влияния условий сдвигового нагружения на адгезионную прочность в областях температур, близких к тройной точке.

3.2.4 Адгезия льда к льдофобным покрытиям

Адгезионное взаимодействие льда с различными типами льдофобных покрытий существенно различается. Механизмы, определяющие разрыв контакта на супергидрофобных текстурированных поверхностях с развитой шероховатостью, пористой структурой и возможностью взаимного механического зацепления льда и подложки, отличаются от механизмов, реализующихся на скользких покрытиях, где границы раздела, как правило, гомогенны и более гладки. В то же время наличие квазижидкого слоя частично размывает это различие, и ряд процессов, характерных для скользких покрытий, может проявляться и для супергидрофобных поверхностей, в которых роль смазочного слоя выполняет квазижидкая водная прослойка.

Для количественной оценки адгезии льда к поверхности в гетерогенном режиме смачивания необходимо, с одной стороны, определить адгезионную прочность, приходящуюся на единицу истинной площади контакта, а с другой стороны, измерить саму истинную площадь адгезионного контакта. Последняя может быть представлена как произведение доли смоченной площади f на коэффициент шероховатости смоченной части поверхности r . Однако, как обсуждалось выше в контексте противокоррозионных покрытий, для супергидрофобных подложек прямое определение как площади, так и шероховатости смоченной поверхности, за исключением ряда специально спроектированных систем, представляет собой весьма трудную задачу, и эти параметры, как правило, остаются неизвестными.

Вследствие этого для характеристики адгезионных свойств супергидрофобных покрытий обычно используют экспериментально измеренную прочность адгезионного контакта, отнесенную к единице кажущейся площади контакта, то есть нормальной проекции реальной площади. При этом, как и в случае смачивания покрытий жидкой водой, истинная площадь адгезионного контакта может составлять лишь доли процента или единицы процентов от кажущейся площади ($f \sim 0.01-0.1$), тогда как для гладких гидрофобных покрытий, а также для шероховатых покрытий в гомогенном режиме смачивания $f = 1$. В связи с этим можно было бы ожидать, что прочность адгезионного контакта льда, отнесенная к единице площади нормальной проекции кажущейся области контакта, для супергидрофобных покрытий должна быть на один-два порядка ниже, чем для гладких покрытий с тем же химическим составом поверхностного слоя.

Однако анализ экспериментальных данных показывает, что, хотя адгезионная прочность контакта льда с поверхностью супергидрофобных покрытий действительно ниже, чем для гладких гидрофобных материалов, она нередко оказывается существенно выше значений, ожидаемых исходя из оценки реальной площади контакта, выполненной на основе эффективных углов смачивания водой. Более того, в ряде случаев прочность адгезии льда к покрытиям с высокими

статическими углами смачивания и низким гистерезисом оказывается выше, чем для гладких гидрофобных подложек с тем же химическим составом поверхностного слоя [329].

По-видимому, за такое поведение могут отвечать три механизма. Первый из них связан с неоднородным распределением гидрофобного агента по глубине шероховатого поверхностного слоя. Поскольку толщина шероховатого слоя у супергидрофобных покрытий, как правило, превышает 1 мкм, неудачный выбор метода гидрофобизации может приводить к тому, что внутренние поверхности микро- и нанопор остаются слабо покрытыми гидрофобным агентом. При этом измерения начальных углов натекания и оттекания часто не позволяют выявить такую неоднородность поверхностной энергии, поскольку характерное время эксперимента (несколько минут) может быть существенно меньше времени жизни метастабильного состояния, при котором дефектные области смачивания остаются сухими.

Однако подобные дефекты адсорбции гидрофобного агента достаточно легко выявляются при длительном погружении образца с супергидрофобным покрытием в водную среду или при продолжительном контакте со льдом [235]. В ходе взаимодействия с водной фазой происходит десорбция молекул гидрофобного агента, а также капиллярная конденсация воды и льда в поры с нарушенной целостностью гидрофобного слоя (рисунок 3.8а), что, в свою очередь, приводит к увеличению истинной площади контакта льда с поверхностью. В результате площадь контакта и прочность адгезионного соединения могут оказаться существенно выше, чем для гладкой гидрофобной поверхности. Таким образом, кажущееся противоречие, связанное с высокой адгезионной прочностью контакта льда с супергидрофобным покрытием, демонстрируемой покрытиями с лишь метастабильной супергидрофобностью, может быть устранено при условии проведения корректных предварительных испытаний на устойчивость таких покрытий.

Вторая возможная причина повышенной адгезионной прочности связана с особенностями процесса кристаллизации, а именно, с не зависящим от свойств подложки выделением скрытой теплоты кристаллизации. Поскольку продолжительность фазового перехода жидкости, контактирующей с поверхностью, существенно меньше характерного времени установления теплового равновесия в системе, а теплообмен через супергидрофобную подложку, как было показано выше, мал, кристаллизацию можно рассматривать как квазиadiaбатический процесс, при котором выделяющееся тепло приводит к локальному повышению температуры жидкости. Это явление было подтверждено в экспериментах [330–332] и сопровождается кратковременным ростом давления пара вблизи мениска. Для температуры шероховатой подложки такой пар оказывается пересыщенным, что вызывает неравновесную капиллярную конденсацию и десублимацию льда или инея как на подложку вокруг капли, образуя гало, так и внутри пор текстуры под границей раздела жидкость-покрытие (рисунок 3.8б). В результате увеличивается

адгезионная прочность как за счет роста истинной площади контакта между льдом и подложкой, так и за счет механического взаимозацепления льда с выступами текстуры.

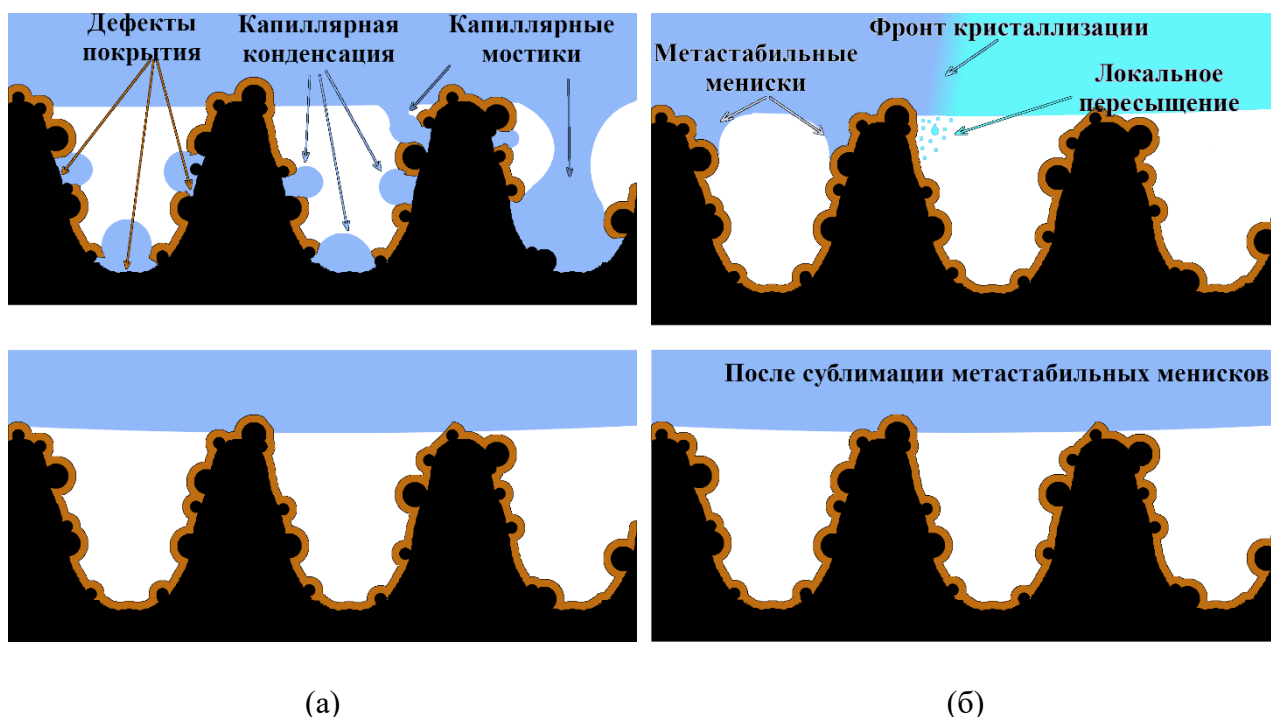


Рисунок 3.8. (а) Схематическое изображение смачивания супергидрофобного покрытия с дефектами (верхнее изображение) и без дефектов (нижнее изображение). (б) Формирование метастабильных менисков в процессе кристаллизации воды (верхнее изображение) и их последующая сублимация (нижнее изображение).

Чем более выражены супергидрофобные свойства покрытия и, соответственно, выше барьер нуклеации, тем при более глубоких переохлаждениях начинается кристаллизация воды на подложке и тем сильнее локальное пересыщение паров на квазиadiaбатической стадии. Так, если кристаллизация сидящей капли происходит при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, локальное пересыщение паров составляет порядка 140 %, тогда как при переохлаждении до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, возможном на подложках со значительной задержкой кристаллизации, оно возрастает до $\approx 460\text{ }%$.

Таким образом, даже супергидрофобные покрытия, устойчивые к переходу в гомогенный режим смачивания при контакте с переохлажденной водой, в момент кристаллизации могут под действием кратковременного пересыщения паров переходить в режим практически сплошного контакта лед/подложка, сопровождающийся многократным увеличением реальной площади сцепления. В то же время длительная выдержка системы способна привести к обратному эффекту: релаксация метастабильных состояний за счет сублимации неустойчивых менисков приводит к уменьшению реальной площади контакта и, соответственно, к снижению адгезионной прочности.

Это, в свою очередь, означает, что при оценке эффективности льдофобных покрытий необходимо учитывать характер целевого применения и корректно выбирать момент времени, в который измеряется адгезия. Для одних задач принципиально важно, что лед в итоге самопроизвольно удаляется с поверхности, даже если этот процесс занимает продолжительное время, тогда как для других критическим параметром является именно мгновенная или кратковременная прочность сцепления сразу после кристаллизации.

Наконец, третий механизм, способствующий завышенным значениям прочности адгезионного контакта на супергидрофобных покрытиях, связан с деградацией текстуры в ходе циклических процессов кристаллизации и отрыва льда. Кристаллизация воды сопровождается увеличением объема, и давление, создаваемое кристалликами льда на элементы текстуры в частично закрытых порах, может достигать сотен атмосфер [333]. Низкая механическая прочность многих супергидрофобных покрытий в этих условиях может приводить к отрыву отдельных элементов текстуры и обнажению областей поверхности, не покрытых гидрофобным агентом. Поскольку во многих случаях (за исключением главным образом полимерных материалов) исходный материал подложки является гидрофильным, вновь образовавшиеся дефекты также обладают гидрофильными свойствами, и адгезия льда к ним существенно выше, чем к соседним участкам, сохранившим супергидрофобное состояние. В результате для образца после появления дефектов текстуры наблюдается значительный рост прочности адгезионного контакта, превышающий ожидаемые значения для супергидрофобной поверхности.

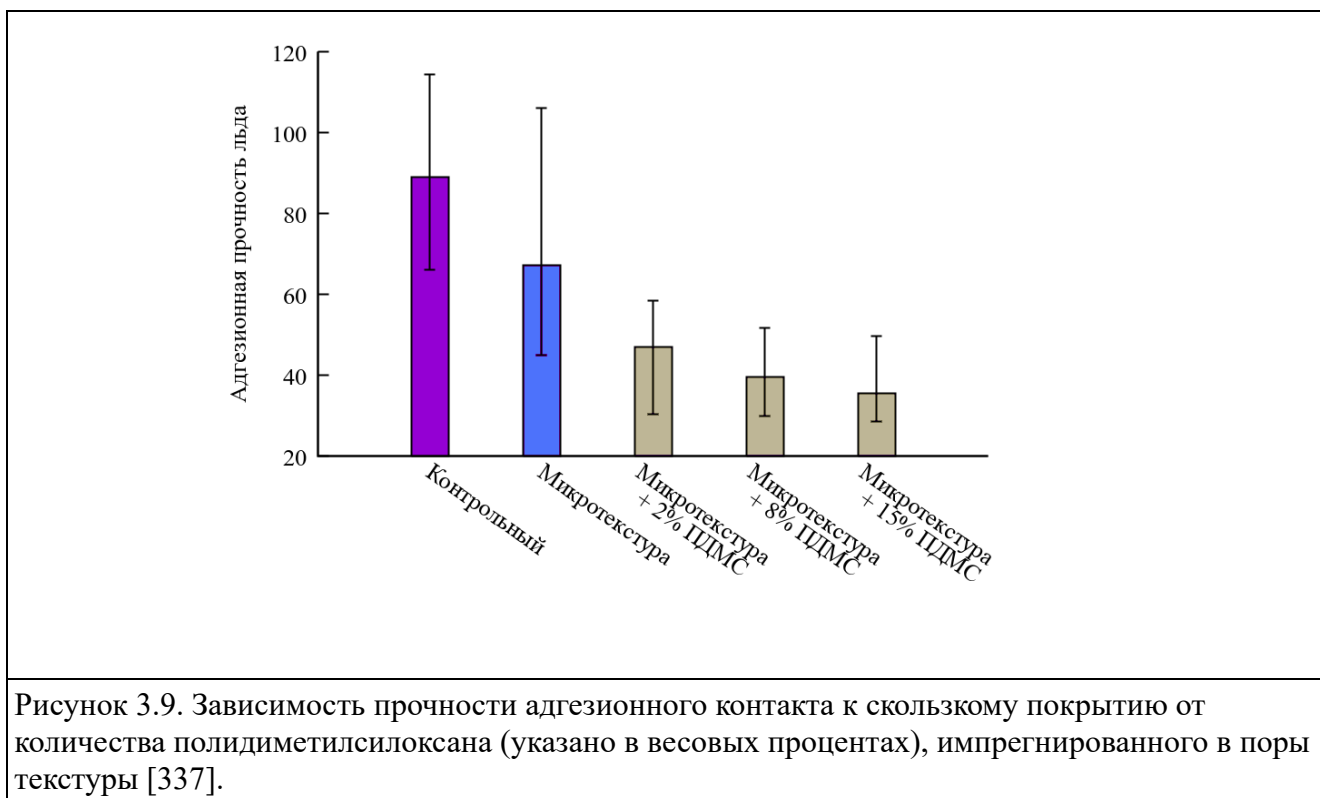
После плавления льда на обнаженную гидрофильную поверхность под действием градиента поверхностной энергии может происходить диффузия гидрофобного агента, что способствует частичному самозалечиванию дефектов и восстановлению гидрофобных свойств. В то же время этот процесс конкурирует с дальнейшим разрушением текстуры при последующих циклах кристаллизации и отрыва льда, так что устойчивость супергидрофобного состояния оказывается чувствительной к режиму и частоте эксплуатационных нагрузок. При этом, даже если химическая гидрофобизация в значительной степени восстанавливается, морфология поверхностного рельефа, как правило, деградирует необратимо, что ведет к перманентному ухудшению противообледенительных характеристик покрытия.

При этом количественная связь между эволюцией морфологии текстуры в ходе циклического обледенения и ростом прочности адгезионного контакта остается слабо изученной. В большинстве случаев морфологические изменения фиксируются на ограниченном числе образцов и не сопоставляются со статистически достоверными распределениями прочности сцепления льда. Кроме того, в литературе было представлено очень мало работ, в которых бы систематически исследовалось влияние числа циклов кристаллизации/плавления, длительности

выдержки в контакте со льдом и влажности окружающей среды на адгезию к супергидрофобным покрытиям. Это не позволяло на основе имеющихся данных надежно оценивать ресурс таких покрытий и прогнозировать их поведение в реальных условиях эксплуатации, где воздействие льда и снега носит многократный или циклический характер.

Еще один тип покрытий, на котором мы здесь остановимся, и получение которого требует иерархической шероховатости, создаваемой, например, лазерной обработкой поверхности, это скользкие покрытия. Такие покрытия можно условно разделить на три типа. К первому типу относятся системы, в которых на поверхности подложки формируется слой связанной воды [334] за счет использования гидрогелей или гидрофильных полимерных щеток [327; 335; 336], привитых к подложке. Температура кристаллизации связанной воды в таких слоях существенно ниже 0 °С, поэтому до тех пор, пока слой гидратной воды сохраняет жидкое состояние, он выполняет роль смазки, облегчающей удаление твердых водных осадков при внешних воздействиях.

Ко второму, наиболее широко представленному по составу и применению, типу относятся скользкие пористые покрытия с пропиткой [23; 232]. В этом случае рельеф поверхности заполняется незамерзающей в заданном температурном интервале и нерастворимой в воде жидкостью до формирования достаточно толстого слоя, который эффективно сглаживает исходную шероховатость. Во многих реализациях для повышения устойчивости жидкого слоя текстуру предварительно модифицируют гидрофобным агентом, а затем вводят пропитывающую жидкость. В качестве последней обычно используют масла, фторсодержащие органические жидкости и вакуумные смазки различного состава [23]. При этом величина адгезии льда к таким поверхностям очень чувствительна к толщине пропитывающего слоя. Так, на рисунке 3.9 показан пример зависимости прочности адгезионного контакта со скользким покрытием от количества полидиметилсилоксана, импрегнированного в поры текстуры.



Для поверхностей с эластомерной текстурой [338] были выявлены два ключевых фактора, а именно плотность поперечных связей и межфазное проскальзывание, которые позволяют целенаправленно управлять прочностью адгезионного контакта со льдом. Показано, что межфазное проскальзывание оказывает наибольшее влияние на адгезионную прочность льда к эластомерам с низкой плотностью поперечных связей. Для материалов, характеризующихся выраженным межфазным проскальзыванием, были получены крайне низкие значения сдвиговой прочности адгезионного контакта, порядка 6 кПа при $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вместе с тем вопрос о долговечности скользких пористых покрытий, пропитанных смазывающими жидкостями, в условиях реальной эксплуатации остается во многом открытым. Уже на качественном уровне можно выделить ряд механизмов, которые потенциально могут приводить к деградации таких систем и, соответственно, к ухудшению их противообледенительных характеристик. К ним относятся самопроизвольное стекание пропитки или ее удаление под действием внешних факторов, захват жидкой фазы льдом или стекающими каплями воды, что ведет к ухудшению смазывающих свойств, а также механическое разрушение пористой текстуры под действием эффекта Ребиндера при использовании жидкостей с низким поверхностным натяжением. В последнем случае возникающие в текстуре трещины и дефекты могут быстро распространяться по поверхности и внутри текстуры вследствие низкой поверхностной энергии пропитывающей жидкости, контактирующей с поверхностью излома и играющей роль поверхностно-активного вещества. Все это позволяет ожидать, что при циклических механических и климатических нагрузках скользкие пористые покрытия с

пропиткой могут значительно быстрее утрачивать свои антиобледенительные свойства и демонстрировать рост прочности адгезионного контакта.

Отдельной нерешенной задачей оставалось количественное описание устойчивости тонких смачивающих слоев пропитки с учетом реальной многослойной структуры системы подложка/смазка/вода (или лед, или воздух). В большинстве работ устойчивость пленок обсуждается на качественном уровне, без анализа вклада дисперсионных и электростатических сил для конкретных сочетаний твердой подложки и пропитывающей жидкости, а также без учета зависимости расклинивающего давления от толщины слоя и диэлектрических свойств компонентов системы. Между тем именно эти параметры определяют, будет ли слой пропитки сохраняться при контакте с водой и льдом или, напротив, истощаться, приводя к росту адгезии. Построение моделей, основанных на расчете расклинивающего давления и вандерваальсовых сил для типичных систем скользких покрытий, является важным шагом к рациональному выбору состава пропитки и архитектуры текстуры, обеспечивающих долговременное снижение адгезии льда.

Наконец, еще одним потенциальным фактором снижения смазывающих свойств покрытий является потеря устойчивости тонких смачивающих слоев пропитки при их утоньшении в результате частичного удаления с поверхности и из впадин рельефа. Для сохранения смазывающего слоя в условиях эксплуатации необходимо, чтобы поверхностные силы не способствовали утончению и разрыву пленки как при контакте с воздухом, так и при контакте с водой и льдом. В попытке обойти эти ограничения недавно был предложен новый тип скользких покрытий на основе твердой смазки [339], который потенциально может обладать и повышенной механической стойкостью, и устойчивостью к обледенению. Однако для надежной оценки перспектив такого подхода с точки зрения долговременного снижения адгезии льда требуются дополнительные детальные исследования.

Что касается температурной зависимости адгезионной прочности льда в системах, где верхний слой текстуры пропитан маслом или между льдом и поверхностью существует достаточно толстый слой гидратированной воды, то характер этой зависимости определяется уже свойствами промежуточной жидкой прослойки. В случае текстур, заполненных маслом, толщина слоя масла задается геометрическими параметрами рельефа, количеством введенной жидкости и изотермой расклинивающего давления масляной пленки на поверхности. В системах со слоем гидратной воды устойчивость и условия кристаллизации определяются химической природой функциональных групп гидрофильного полимера и прочностью водородных связей между ними и молекулами воды [247; 325; 335; 340; 341].

Для таких систем необходимо выделить по крайней мере два механизма, влияющих на сдвиговую прочность адгезионного контакта лед/жидкая прослойка/подложка. Первый связан с неравномерным распределением капиллярных сил по периметру ледяного образца, возникающим вследствие различия между углами натекания и оттекаания. Поскольку угол оттекаания ниже угла натекания, капиллярные силы дают дополнительный вклад в пороговое напряжение, необходимое для инициирования сдвига. Вклад капиллярных сил в сдвиговую адгезионную прочность может быть оценен как:

$\tau_{capillary} = \sigma_{li} \cdot (P_{rec} \cdot \cos(\theta_{rec}) - P_{adv} \cdot \cos(\theta_{adv}))/S,$	(3.26)
---	--------

где P_{rec} и θ_{rec} – периметр и угол оттекаания, P_{adv} и θ_{adv} – периметр и угол натекания, σ_{li} – поверхностное натяжение на границе лед/материал пропитки, S – кажущаяся площадь контакта, соответственно.

Для грубой верхней оценки вклада гистерезиса угла смачивания в сдвиговую адгезионную прочность рассмотрим квадратный столбик льда с площадью основания 1 см^2 на покрытии с масляной пропиткой на основе супергидрофобной поверхности. Будем исходить из следующих допущений: отношение реального периметра к кажущемуся составляет порядка 10; $\theta_{rec} = 0$; $\theta_{adv} = 120^\circ$; $\sigma_{li} = 30 \text{ мН/м}$. В этом случае для $\tau_{capillary}$ получается величина порядка 45 Па. Сопоставление данной оценки капиллярного вклада с экспериментальными данными показывает, что вклад капиллярных сил, как правило, на 2–3 порядка меньше экспериментально измеряемой прочности адгезионного контакта.

Второй механизм связан с переходом от внешнего трения в режиме граничной смазки к режиму смешанного трения, включающему гидродинамическую составляющую в жидкой пленке. В этом случае для интерпретации порогового значения сдвигового напряжения, измеряемого в экспериментах по сдвиговой адгезионной прочности, необходимо допустить вязкопластическое поведение пленки масла или слоя гидратированной воды. Подобная трактовка, впервые предложенная в работе [323] с учетом наличия порога течения жидкости, впоследствии была развита рядом авторов [342–345]. В частности, использование методик, оптимизирующих передачу касательных напряжений к образцу, позволило выявить твердоподобное поведение тонких пленок жидкой воды и вязких алканов.

Низкие значения порогового сдвигового напряжения для слоя гидратированной воды, зажато́го между льдом и полиуретаном [325], хорошо согласуются с гипотезой о наличии порога течения переохлажденной жидкости как механизма, определяющего сдвиговую адгезионную прочность льда при наличии толстой жидкой прослойки на границе раздела. Измеренные значения прочности адгезионного контакта составляют величины порядка десятков кПа и в широком

температурном интервале плавно возрастают по мере снижения температуры, что, по-видимому, связано с уменьшением толщины квазижидкого слоя и увеличением его эффективной вязкости. Вместе с тем, как упоминалось выше, для системы с квазижидким слоем на полиуретане при исследовании очень низких температур был обнаружен резкий рост адгезионной прочности в диапазоне от -50 до -65 °C с последующим выходом на плато. Такое поведение можно интерпретировать как последовательный переход от режима трения со смазкой к режиму сухого трения при частичном или полном исчезновении квазижидкого слоя.

3.3 Методы измерения адгезии в литературе

Ранние публикации и патенты, посвященные снижению адгезии льда, восходят по меньшей мере к 1930-м годам [346]. В этот период в открытой аэродинамической трубе исследовательского центра Лэнгли Национального консультативного комитета по аэронавтике (NACA) в США были проведены качественные сравнительные испытания [347] различных типов покрытий. Первые же экспериментальные методики, специально предназначенные для измерения адгезии льда, были предложены еще до 1940 года [348].

За последние десятилетия вследствие резкого возрастания интереса научного сообщества к пассивным льдофобным покрытиям в литературе накоплен большой массив экспериментальных данных по адгезии льда, полученных с использованием самых различных методик. Однако, как обсуждалось в современных критических обзорах [242], собственно разработка новых способов измерения адгезии льда в таких статьях редко является первостепенной задачей. В результате качество представленных в современной литературе данных превратилось в одну из ключевых проблем для исследователей, занимающихся созданием новых поверхностей. Поскольку диапазон значений, охватываемых уже опубликованными результатами, чрезвычайно широк, автор любого нового метода испытаний может без особого труда найти в литературе близкие по величине данные и тем самым получить кажущееся легко достижимым, но методологически нестрогое «подтверждение» своих результатов. На первый взгляд, если сравнение проводится между сопоставимыми по постановке методами испытаний, такая корреляция еще может быть в определенной степени оправданной. Однако анализ литературы показывает, что и это не так: даже для наиболее распространенных методик опубликованные значения, как правило, демонстрируют весьма широкий разброс. Показательной в этом отношении является работа международной группы, выполнившей межлабораторное исследование адгезионной прочности льда на одинаковых образцах с использованием различных методик [349]. На рисунке 3.10 представлены результаты, полученные в разных лабораториях различными методами, при этом отобраны только измерения сдвиговой адгезии для льда, полученного замораживанием объемной воды при температуре -8 °C.

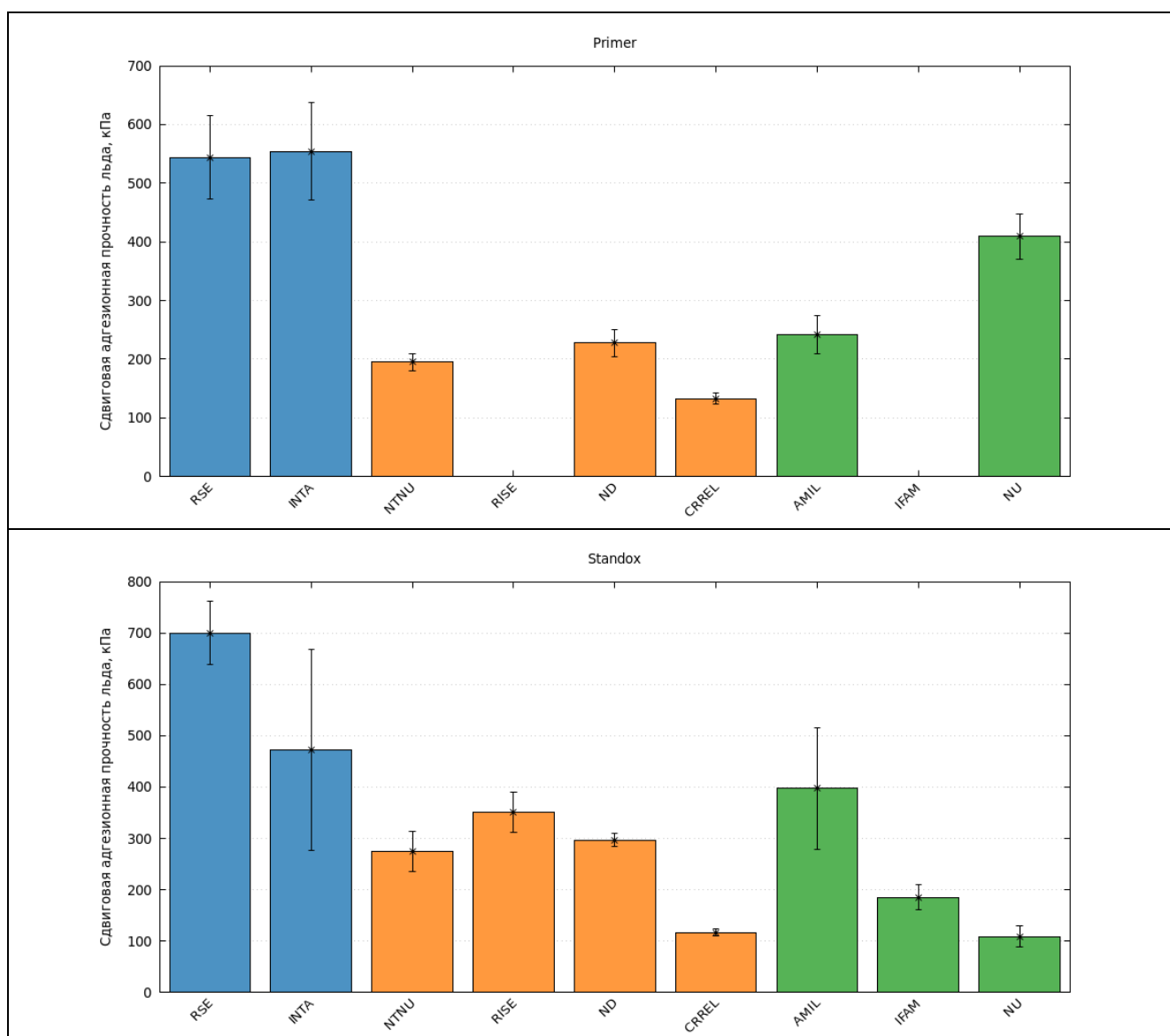


Рисунок 3.10. Сдвиговая адгезионная прочность льда при температуре $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, измеренная в различных лабораториях для двух типов покрытий: а) алюминий, покрытый эпоксидным грунтом Aerodur 37045 Barrier Primer White, б) алюминий, покрытый грунтом, дополнительно покрытый автомобильным лаком Standocryl VOC-Premium Clear K9540. Отсутствующим значениям соответствует когезионный отрыв, который указывает, что адгезионная прочность выше предела когезионного разрушения.

Использованы следующие обозначения лабораторий: RSE – исследовательский центр энергетических систем RSE (Италия), INTA – Национальный Аэрокосмический Институт (Испания), NTNU – Норвежский университет науки и технологии, RISE – исследовательский институт Швеции, ND – Университет Нотр-Дам (США), CRREL – исследовательская и инженерная лаборатория холодных регионов, AMIL – Университет Квебека в Чикутими (Канада), IFAM – институт общества Фраунгофера (Германия), NU – Университет Ноттингема (Великобритания). Цветом обозначен принципиальный метод измерения: синий – сдвиговое напряжение создается за счет вытягивания или выдавливания ледяного цилиндра из ограничивающей формы вдоль плоскости контакта, оранжевый – сдвиг реализуется за счет давления на блок льда вдоль поверхности образца, зеленый – напряжение образуется за счет центробежных сил в центрифуге.

Они показывают, что сопоставить численные значения адгезии, измеренные в разных установках, не получается: многочисленные детали формирования льда на поверхности, распределения и скорости приложения нагрузки, а также режимы (включая влажность, температуру и т. п.) хранения образца между кристаллизацией и испытанием существенно влияют не только на величину регистрируемого параметра, но и на характер распределения напряжений в зоне контакта, то есть по сути на саму измеряемую физическую величину.

В свою очередь это означает, что при анализе эффективности новых покрытий принципиально важно сравнивать адгезионную прочность различных типов образцов, включая контрольные, в рамках одного и того же метода (а в идеале – одного и того же эксперимента) при разных режимах, максимально отражающих предполагаемые условия эксплуатации. К сожалению, в доступной литературе такой подход используется крайне редко.

Существующие методы измерения адгезии льда могут быть классифицированы различными способами [242; 243; 350; 351]. Такая классификация исходит из характера напряжений, возникающих в области границы раздела и зоне трехфазного контакта при приложении нагрузки. В общем случае можно выделить четыре типа напряжений, способных приводить к разрушению контакта твердое тело/твердое тело: нормальные, сдвиговые, отслаивающие и раскалывающие. Хотя в ряде случаев относительная роль перечисленных типов напряжений в реальном процессе при заданной геометрии системы и свойствах контактирующих тел остается предметом дискуссий [242; 350–352], в литературе основное внимание, как правило, уделяется первым двум типам напряжений, которые рассматриваются как главные факторы разрушения контакта лед/твердое тело.

Более того, поскольку в большинстве развитых стран преобладает относительно мягкий климат, проблема обледенения учеными этих стран рассматривается в первую очередь в контексте авиации. В результате в литературе доминируют два подхода к получению льда: обледенение при ударе аэрозольных капель воды об охлажденную подложку, моделирующее обледенение летательных аппаратов, и кристаллизация воды при совместном охлаждении подложки и капли, как более технологически простой вариант намораживания. Для российских условий кристаллизация воды при охлаждении всей системы представляет интерес не только как экспериментально удобная схема, но и как более адекватная модель многих реальных условий эксплуатации. В связи с этим далее мы сосредоточимся на литературных подходах к измерению сдвиговой прочности адгезии льда, образованного при замерзании воды, поскольку сдвиг является наиболее распространенным режимом как принудительного, так и самопроизвольного удаления льда с льдофобных поверхностей.

Первые попытки использовать центробежные устройства для испытаний адгезии льда относятся к первой половине XX века [353]. В этих работах на диске, изготовленном из исследуемого материала, предварительно формировали небольшой цилиндрический ледяной образец, после чего всю систему охлаждали до заданной температуры и затем раскручивали диск с возрастающей угловой скоростью. В момент, когда визуально фиксировался отрыв льда от диска, измеряли текущую частоту вращения и по этому значению восстанавливали величину адгезионной прочности льда.

Однако большинство современных центрифужных адгезионных испытаний ведет свое начало от работы канадских исследователей Лафорта и Бейсвенгера, опубликованной в 2005 году [354]. В предложенной ими конфигурации используется вращающаяся балка, на которой закрепляется образец покрытия с уже сформированным на нем льдом. Процесс формирования льда может осуществляться серийно и вне центрифуги: за один цикл подготавливается сразу несколько образцов, причем для формирования льда могут применяться различные подходы, включая распылительное обледенение, сублимацию, образование льда в аэродинамической трубе. С одной стороны, серийная подготовка образцов в принципе благоприятствует проверке воспроизводимости методики. Намораживание льда, однако, является лишь первым этапом: далее неизбежно следует перенос и установка образцов в центрифугу. Именно на этом этапе могут возникать заметные различия в «истории» каждого образца, то есть в его температурно-влажностных условиях между моментом формирования льда и моментом отрыва. В результате одновременное измерение адгезионной прочности для нескольких образцов затруднено, а сопоставление образцов льда, полученных одновременно и, следовательно, в номинально одинаковых условиях, существенно осложняется, что создает дополнительные ограничения для статистически достоверного анализа эффективности противообледенительных покрытий.

Несмотря на указанные ограничения, многолетняя работа канадских исследователей на этой установке с различными материалами и образцами льда, несомненно, существенно расширила объем и глубину доступных для анализа экспериментальных данных по адгезии льда [355].

Другим широко распространенным способом измерения адгезии льда служат прямые механические методы, в которых сила прикладывается непосредственно к образцу льда на поверхности. К таким методам относятся различные варианты испытаний, где ледяной цилиндр или фрагмент льда на поверхности, выращенный в форме, выталкивается индентором универсальной испытательной машины [326; 356–358], и сдвиговые схемы (например, типа “сэндвич” – лед между двумя плоскопараллельными пластинами), в которых лед нагружается вдоль плоскости контакта. Их важное преимущество состоит в том, что такие методики позволяют регистрировать полную кривую приложенной силы от времени или перемещения и

тем самым исследовать переходные процессы, ползучесть льда и влияние скорости нагружения. Это, при совмещении с конечно-элементным моделированием, позволяет восстанавливать поле локальных напряжений вблизи границы лед/подложка [326; 350]. Однако эти достоинства во многом нивелируются тем, что реальное распределение напряжений по границе раздела оказывается сильно неоднородным: контакт толкателя или элементов формы для льда вызывает концентрацию напряжений по краям пятна контакта, появление крутящего момента, и, как результат, смесь сдвигового и нормального нагружения вместо чистого сдвига [326; 350]. При этом лишь небольшая часть авторов корректирует номинальные напряжения с учетом результатов моделирования, а большинство работ не контролирует и не документирует такие ключевые параметры, как скорость деформации, хотя немногочисленные исследования, систематически варьирующие эту скорость, показывают, что изменение режима возрастания нагрузки способно менять измеряемую прочность сцепления льда как минимум на порядок [359]. В совокупности разнообразие геометрий образцов и схем нагружения, отсутствие единого подхода к учету концентрации напряжений и неполное описание условий испытаний приводят к тому, что имеющиеся в литературе данные по адгезии льда к одним и тем же материалам при близких температурах расходятся вплоть до трех порядков [360; 361], что серьезно ограничивает пригодность прямых механических испытаний в качестве источника надежных количественных критериев для проектирования противообледенительных покрытий.

Еще один подход, ставящий целью добиться более управляемого распределения нагрузки, связан с вытягиванием, как правило, цилиндрических образцов материала из льда. К достоинствам этого метода относится существенно более однородное распределение напряжений по площади контакта. Такой подход также позволяет аккуратно исследовать не только сдвиговую адгезию [244], но и адгезию при комбинированных напряжениях. Так, в работе Елифанова и Глазовского [362] исследовалось, как на величину адгезии влияет то, что к замороженному в лед цилиндру помимо касательного к границе лед/цилиндр напряжения прикладывалось также контролируемое вращательное напряжение. Этим же подходом можно изучать эффекты, связанные с утолщением квазижидкого слоя и началом вязкого течения при докритических напряжениях [363], а также изучать адгезию льда на малых масштабах, когда роль вытягиваемого цилиндра играет единичная тонкая проволока [364]. Однако применение этого метода ограничено малым числом работ и отсутствием унифицированной процедуры, что затрудняет прямое сопоставление результатов с более распространенными механическими методами.

Таким образом, хотя почти за век количественных измерений адгезии льда в литературе был накоплен большой массив данных, этот массив неоднороден и получен с использованием множества методик. Межлабораторные исследования показывают, что даже при номинально

одинаковых условиях (одинаковый материал подложки, температура, способ получения льда) численные значения адгезионной прочности могут сильно расходиться, поскольку на результат существенно влияют детали формирования льда, режимы хранения образца, геометрия и способ нагружения, распределение напряжений в зоне контакта. Для прямых механических методов это усугубляется неоднородностью концентрации напряжений и неконтролируемо смешанным режимом напряжения, а также тем, что многие авторы не описывают скорость деформации – параметр, к которому измеряемая величина крайне чувствительна. Методы вытягивания осесимметричных зондов из льда дают более однородное поле напряжений и позволяют тонко варьировать характер нагружения, но пока представлены небольшим числом работ и лишены унифицированной процедуры.

В то же время одна из ключевых проблем современной литературы по адгезии льда состоит в том, что большинство используемых методик либо не фиксируют и не контролируют все параметры, критичные для воспроизводимости измерений, либо настолько трудоемки, что не позволяют набрать статистику, адекватную по объему для описания, по сути, стохастического процесса адгезионного разрушения, особенно на шероховатых поверхностях с большим числом зародышей трещин. Во многих случаях реализуются сразу оба ограничения. Дополнительный пробел состоял в отсутствии экспериментальной схемы, которая позволяла бы в рамках одного опыта, при строго идентичных условиях формирования льда и нагружения, напрямую сравнивать адгезионную прочность на серии разных образцов, обеспечивая тем самым одновременный контроль условий и необходимый уровень статистической достоверности.

3.4 Разработанные в данной работе методы исследования противообледенительных свойств

Чтобы учесть пробелы в литературе, подчеркнутые выше, в нашей работе, на основе имеющихся в литературе данных, были разработаны следующие методы исследования противообледенительных свойств покрытий.

Измерения задержки кристаллизации проводились на ансамблях сидящих капель различных жидкостей, помещенных на подложки с противообледенительными покрытиями. Причем в качестве исследуемой жидкости использовали как деионизированную воду, так и водные растворы солей, а также нанодисперсии. Объем отдельных капель в каждой серии экспериментов поддерживали одинаковым и обычно использовали капли объемом 18 мкл. Размер ансамбля в рамках одного эксперимента составлял от нескольких десятков до сотни капель, при этом для сбора статистически достоверной кривой задержек кристаллизации использовались данные нескольких экспериментов.

Для предотвращения слияния и скатывания капель, особенно критичного для плоских супергидрофобных поверхностей с малыми углами скатывания, на подложке формировали упорядоченный массив лунок шириной около 5 мм и глубиной 0.5 мм. Лунки изготавливались либо механической обработкой (фрезерованием), либо с использованием лазера. После формирования макрорельефа на образец наносили льдофобное покрытие таким образом, чтобы оно образовывало непрерывный слой на дне и стенках лунок, а также на участках между ними. Это позволяло работать с большими ансамблями капель в пределах одного эксперимента. Для некоторых типов покрытий и режимов охлаждения характерно образование инея в виде тонких ледяных игл или пластин, растущих от уже замерзшей капли в сторону еще не замерзших (поскольку направление роста определяется градиентом концентрации водяного пара [365]). Поэтому в каждом конкретном эксперименте расстояние между лунками, в которые помещались капли, подбирали таким образом, чтобы исключить цепную кристаллизацию и рассматривать замерзание отдельных капель как статистически независимые события.

Подложку с нанесенными каплями помещали внутрь тонкостенного герметичного контейнера из нержавеющей стали (см. рисунок 3.11). Верхнюю часть ячейки закрывали прозрачной крышкой из полиметилметакрилата толщиной около 3 см. Низкая теплопроводность такой крышки предотвращала конденсацию воды на ее внутренней поверхности при наличии насыщенного водяного пара внутри ячейки и, таким образом, обеспечивала возможность оптической регистрации фазового состояния капель. Ячейку устанавливали на виброизолированную опору внутри климатической камеры Binder MK53, которая позволяет задать желаемый температурный режим и обеспечить однородное распределение температуры по камере. Для поддержания атмосферы внутри ячейки в состоянии, близком к насыщению, на дно ячейки перед началом охлаждения наливали слой такой же по составу, как в каплях, жидкости толщиной около 2 мм. При переходе к отрицательным температурам этот слой замерзал при умеренном переохлаждении (обычно при $-2 \dots -4$ °C), после чего водяной пар в ячейке находился в равновесии с поверхностью льда. В результате относительная влажность по отношению к переохлажденной воде становилась несколько ниже 100%, но сохранялась вблизи насыщения (типично не ниже 85–90% в диапазоне температур около -20 °C), что минимизировало испарение капель, изменение их объема, а также температуры (см. рисунок 3.5, пунктирные линии) в ходе эксперимента.



После нанесения капель и герметизации ячейки систему выдерживали при исходной температуре порядка 15 минут, что обеспечивало установление равновесия между жидкой фазой на дне, паром и поверхностью капель. Далее включался режим контролируемого охлаждения в климатической камере. Температуру в камере снижали до заданного отрицательного значения (целевой температуры) в течение фиксированного промежутка времени, обычно около 15 минут. После достижения заданной температуры воздуха в камере дальнейшее выравнивание температуры внутри металлической ячейки и на поверхности подложки происходило за счет теплового обмена. Стабилизация температуры на поверхности супергидрофобного образца, как правило, занимала порядка 40–60 минут с момента начала охлаждения. На протяжении оставшегося времени эксперимента климатическая камера работала в режиме постоянной температуры, что обеспечивало квазиизотермические условия для наблюдения кристаллизации капель.

Температуру поверхности подложки регистрировали при помощи автономных датчиков-регистраторов типа DS1921 или DS1922L (Thermochron, RELSIB, Россия) с заявленной точностью не хуже 0.5 °C. Регистраторы настраивались на запись температуры раз в минуту, что позволяло надежно восстановить временную зависимость температуры подложки в процессе охлаждения и последующей выдержки при целевой температуре. По этим данным определяли момент времени, когда температура внутри ячейки на поверхности достигала заданного значения, и отслеживали возможные небольшие колебания температуры в процессе выдержки. При необходимости сопоставление временного ряда температур с моментами замерзания отдельных капель позволяло дополнительно оценивать фактическую температуру замерзания каждой капли на подложке, а не только задержку при фиксированной целевой температуре (при охлаждении до

низких температур, таких как $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, часть капель замерзала до выхода системы на равновесие и, соответственно, при температурах, отличных от целевой).

Фазовое состояние капель контролировали визуально с помощью видеокамеры через прозрачную крышку ячейки. Критерием замерзания капли служил переход от прозрачного состояния к мутному, опалесцирующему, характерному для поликристаллического льда. Такие изменения легко фиксировались на видео и позволяли с высокой точностью определить момент кристаллизации каждой отдельной капли. В ряде серий одновременно размещали на одном образце несколько групп капель разных составов (например, чистая вода и две дисперсии различного знака заряда частиц), распределяя капли по лункам таким образом, чтобы можно было однозначно идентифицировать принадлежность каждой капли к конкретному виду на видеозаписи.

Задержку кристаллизации для каждой капли определяли как временной интервал между моментом достижения целевой температуры на поверхности подложки и моментом, когда соответствующая капля переходила в твердое состояние (для замерзших до выхода на целевую температуру капель это время формально отрицательно). Совместный анализ временной зависимости температуры подложки и временных меток событий кристаллизации позволял, при необходимости, восстановить как статистику времен задержки, так и распределение температур замерзания капель для заданного режима охлаждения.

На основе полученных массивов данных строилась зависимость количества незамерзших капель от времени, а также оценивались характерные значения задержки формирования стационарного распределения зародышей по размеру τ_{hetero} .

Для измерения сдвиговой адгезионной прочности контакта льда с поверхностью была разработана центрифужная методика с дисковым держателем, что отличало ее от подхода, развитого Лафорте и Бейсвенгером [354], использовавших единичный образец, закрепленный на вращающейся балке. В отличие от установки Лоуборо и Хааса [353] 1946 года, где весь держатель выполнялся из исследуемого материала, на котором размещался единственный образец льда, в настоящей работе использовали диск из алюминиевого сплава с системой резьбовых гнезд на лицевой стороне для жесткого крепления металлических вставок, несущих исследуемые покрытия. Диаметр диска составлял 250 мм, что позволяло размещать до 12 вставок, и соответственно, до 24 образцов на заранее заданных расстояниях относительно оси вращения.

Испытательная установка размещалась в климатической камере (Binder MK53, Германия). Диск был закреплен на вертикальном валу, который приводился во вращение серводвигателем в металлическом корпусе (см. рисунок 3.12). Металлические пластины, образующие вставки,

несли полимерные оправки, по две оправки на каждую вставку. В ходе эксперимента каждую оправку заполняли 250 мкл воды при комнатной температуре.



В экспериментах, направленных на сравнение эффективности супергидрофобных покрытий с гидрофильными и супергидрофильными, процедуру модифицировали: все образцы предварительно охлаждали до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, что предотвращало вытекание воды на стадии заполнения оправок. После заполнения всех оправок климатическую камеру герметизировали и включали охлаждение с максимально доступной для установки скоростью до полной кристаллизации воды во всех оправках. Затем температуру камеры устанавливали на целевое значение и выдерживали систему в течение заданного времени; отсчет времени начинался с момента завершения фазового перехода в последней оправке.

Как и в предыдущем методе, момент кристаллизации воды определяли визуально по видеозаписи, получаемой с камеры, размещавшейся внутри климатической камеры. О замерзании судили по резкому изменению вида воды в оправках: от прозрачного с зеркальным бликом к матовому.

После заданной выдержки диск раскручивали с заданным угловым ускорением. Блок управления мотором отображал на встроенном экране текущее значение угловой скорости и фиксировался одной из видеокамер. Для определения времени отрыва каждого из 24 образцов по отдельности дополнительно на видеокамеру снимали лицевую поверхность диска. Однако при постоянном освещении высокая скорость вращения приводила к невозможности наблюдения отдельных образцов на видеозаписи из-за размытия.

Чтобы устранить эту проблему, в установке был использован светодиодный стробоскоп Testo 477 (Testo, Германия), излучавший короткие световые импульсы, синхронизированные с частотой

вращения диска. В результате цифровая видеокамера регистрировала последовательность кадров в режиме кажущегося неподвижным изображения, поскольку в моменты вспышек диск занимал одно и то же угловое положение. Сигналы от обеих камер записывались на жесткий диск и при необходимости отображались на мониторе в режиме реального времени. Для более точного контроля температуры диска, образцов и ледяных цилиндров на лицевой стороне диска рядом с образцами устанавливали регистратор температуры и влажности DS1922L. Датчик убирали с диска непосредственно перед началом отрыва образцов.

Внутри климатической камеры вдоль стенок размещалась демпфирующая облицовка из пенопласта, которая защищала элементы камеры от возможных ударов льда и оправок. После каждой серии испытаний поверхность образцов подвергали визуальному осмотру, чтобы убедиться в отсутствии остатков льда на твердой подложке, то есть проверяли, не произошел ли когезионный отрыв льда. В окончательный анализ данных включали только те испытания, в которых реализовывался адгезионный разрыв по границе лед/подложка и на образцах полностью отсутствовали следы льда.

По сравнению с методами, описанными в литературе, предложенный подход обладает рядом ключевых преимуществ. Прежде всего, он существенно ускоряет накопление статистики адгезионных отрывов: в одном эксперименте регистрируется до 24 значений, полученных на разных образцах. Условия намораживания льда для всех образцов внутри одного опыта при этом остаются строго одинаковыми, что заметно снижает уровень случайных отклонений. Дополнительно, размещение на диске нескольких типов подложек позволяет получать прямые сравнительные данные для разных материалов в полностью идентичных условиях.

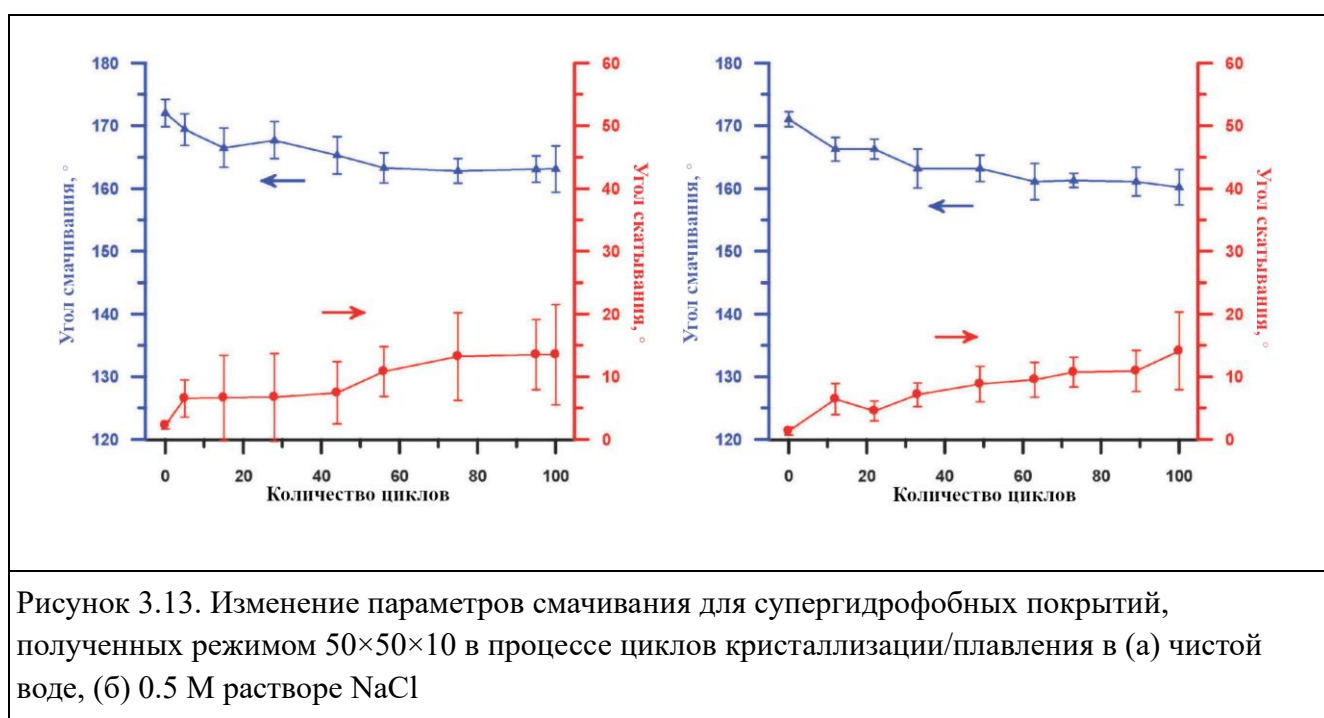
Такая схема эксперимента также дает возможность систематически исследовать влияние широкого набора факторов, а именно температуры, влажности, скорости нарастания нагрузки, времени предварительной выдержки и природы материала подложки, на адгезию льда.

3.5 Задержка кристаллизации капель на супергидрофобных поверхностях

Как обсуждалось выше, одним из ключевых механизмов противообледенительного действия, особенно ярко проявляющегося на супергидрофобных покрытиях, является задержка кристаллизации. Она обеспечивает каплям, попавшим на поверхность, достаточное время для самоудаления до начала кристаллизации, что позволяет поддерживать поверхность сухой и чистой в условиях атмосферных осадков. При этом теория нуклеации объясняет, как два основных механизма кристаллизации, а именно гомогенный и гетерогенный, вместе приводят к появлению задержки кристаллизации и ее температурной зависимости.

Поскольку для накопления статистики, достаточной для надежного определения параметров стационарного зародышеобразования, необходимо исследовать ансамбли по меньшей мере из нескольких сотен капель, на первом этапе представлялось целесообразным установить, насколько многократные циклы кристаллизации/плавления сами по себе влияют на функциональные свойства подложки, в первую очередь на ее угол смачивания и угол скатывания. В качестве примера таких исследований рассмотрим результаты, полученные на супергидрофобном покрытии, созданном лазерной обработкой в режиме $50 \times 50 \times 10$ с последующей гидрофобизацией. Ранее это покрытие продемонстрировало высокую химическую стойкость при контакте с водными и солевыми растворами.

Для оценки стойкости покрытия к циклам кристаллизации/плавления образец погружали в контейнер, заполненный жидкостью (дистиллированной водой или 0.5 М раствором NaCl), после чего систему подвергали периодическому изменению температуры по следующему режиму одного цикла: охлаждение от $+30$ °С до -40 °С в течение 1 ч, выдержка при -40 °С в течение 10 ч, последующий нагрев до $+30$ °С за 1 ч и выдержка при этой температуре в течение 1 ч. Через заданное число циклов образцы вынимали из жидкости, промакивали фильтровальной бумагой (для удаления жидкости с краев и обратной стороны) и сушили при комнатной температуре в течение 90 мин. После измерения углов смачивания и скатывания образцы вновь помещали в контейнер с жидкостью и продолжали термоциклирование. Общее число циклов, которым подвергали образцы, составляло 100; полное время термоциклирования по описанной схеме составило около 60 суток.



Результаты измерения эволюции смачивания в ходе термоциклирования показывают, что, хотя определенная деградация водоотталкивающих свойств имеет место, даже после 100 циклов углы смачивания остаются выше 160° , а углы скатывания ниже 15° . Существенных различий в стойкости к термоциклированию в воде и солевом растворе не обнаружено, что позволяет связать слабое по абсолютной величине изменение параметров смачивания преимущественно с механическими напряжениями вблизи линии трехфазного контакта, в частности, в порах, возникающими при фазовом переходе вода/лед. Напряжения, возникающие при кристаллизации, являются следствием значительного увеличения объема при кристаллизации воды и возникающего в замкнутом пространстве избыточного давления [366; 367]. Эти предварительные измерения позволяют сделать вывод, что в рамках временных масштабов и количества циклов, рассматриваемых далее при экспериментах по оценке задержек кристаллизации, деградацией водоотталкивающих свойств подложки можно пренебречь и отличия в статистиках кристаллизации определяются различиями в свойствах жидкости (а не подложки).

Поскольку при эксплуатации в реальных атмосферных условиях атмосферные осадки содержат значительное количество солей, представляло интерес исследовать влияние таких солей на противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий. Остановимся вначале на временах задержки кристаллизации капель солевых растворов на супергидрофобных поверхностях. Температура образования кристаллов льда в объемных растворах соли оказывается ниже тройной точки воды и определяется как концентрацией соли, так и собственно типом соли. Для 0.5 М растворов одновалентных хлоридов щелочных металлов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) эта температура снижается незначительно и лежит в диапазоне $-1.64 \dots -1.83^\circ\text{C}$. При этом при температурах ниже температуры образования льда и до достижения точки эвтектики, равновесное состояние системы соответствует сосуществованию кристаллов льда и жидкого раствора соли различной концентрации.

Однако, как показали наши исследования [368], на супергидрофобной поверхности капли растворов соли могут длительное время оставаться жидкими при существенно более низких температурах, достигая глубокого переохлаждения. Поскольку при -10°C времена задержки кристаллизации на используемой поверхности настолько велики, что испарение заметно влияет на размеры капель, такая температура не позволяет корректно определить стационарную скорость зародышеобразования (в уравнении (3.14) меняются как $A_{homo} = v$ так и $A_{hetero_i} = S_i$). При этом при -20°C времена существенно сокращаются и испарением можно пренебречь, в то же время на супергидрофобных подложках процессы кристаллизации все еще занимают достаточно продолжительное время, чтобы различия между растворами солей с различными

ионами отчетливо проявились. Поэтому для исследования времен задержки кристаллизации солевых растворов была выбрана температура $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Важно подчеркнуть, что кристаллизация капель воды на супергидрофобной поверхности является не только стохастическим процессом, но и чувствительна к большому числу слабо контролируемых факторов. К их числу относятся, в частности, зависящее от времени года и условий вентиляции качество воздуха, наличие следовых примесей в воде, а также механическая стойкость и адгезионная прочность частиц, формирующих текстуру подложки [369]. В результате прямое сопоставление количественных характеристик, полученных в разных лабораториях или даже в одной и той же установке, но в различные периоды года, оказывается затруднительным. В то же время сравнительный анализ данных, полученных в рамках одной серии экспериментов при неизменной подложке и контролируемых условиях, но для различных составов жидкости и режимов воздействия, позволяет выявить устойчивые закономерности кристаллизации и проанализировать ключевые механизмы, определяющие льдофобные свойства поверхности.

Для таких исследований методом лазерной обработки с режимом $50\times 50\times 50$ были получены супергидрофобные покрытия на алюминии, характеризующиеся углами смачивания $172.0 \pm 2.0^{\circ}$ и скатывания $1.0 \pm 0.7^{\circ}$. Были исследованы статистики кристаллизации капель растворов солей хлоридов щелочных металлов. Как следует из зависимостей доли незакристаллизовавшихся капель от времени $N/N_0(t)$ для воды и 0.5 М растворов LiCl, NaCl, KCl и CsCl при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, показанных на рисунке 3.14, время кристаллизации капель существенным образом зависит от природы катиона. Так, если смотреть на фиксированную долю замерзших капель, то 75% капель в ансамбле капель чистой воды кристаллизуются за 2 минуты до достижения температуры $T = -20^{\circ}\text{C}$, для капель растворов CsCl через 9 минут, а для растворов капель KCl, NaCl и LiCl – соответственно через 131, 228 и 336 минут после достижения этой температуры.

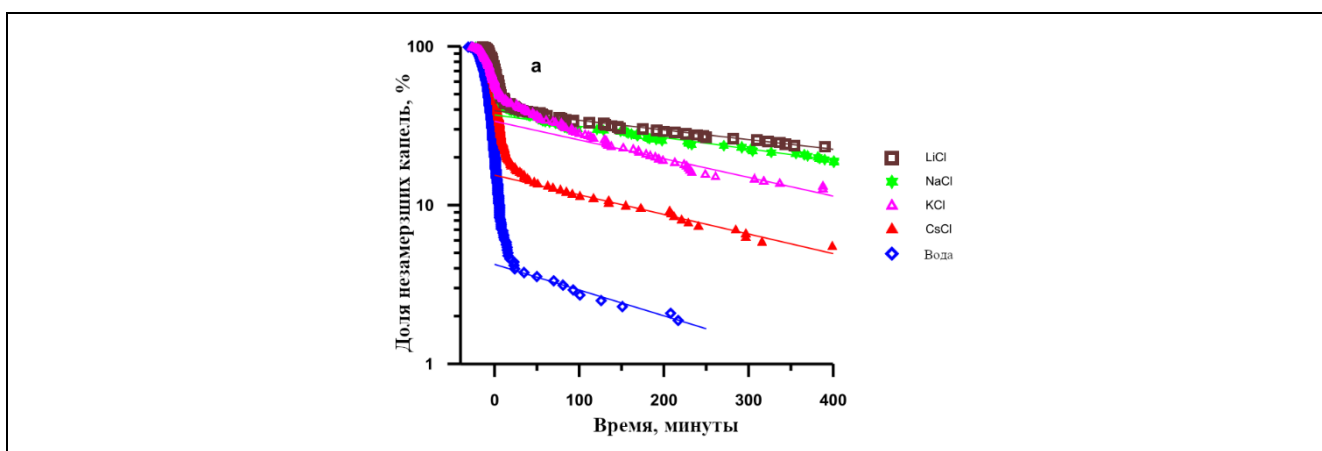


Рисунок 3.14. Зависимости процента незакристаллизовавшихся капель от времени после достижения температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для деионизированной воды, а также 0.5 М растворов одновалентных хлоридов

Поскольку температура $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ существенно выше температурного диапазона ($-38\ldots-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), в котором вклад гомогенного зародышеобразования в общую скорость кристаллизации переохлажденной воды становится заметным, при анализе полученных данных можно с хорошей точностью считать, что стационарная скорость кристаллизации капель определяется гетерогенным механизмом на межфазной границе капли/текстурированная подложка:

$$\left. \frac{d \ln(N(t)/N_0)}{dt} \right|_{t \rightarrow \infty} = - \sum_i^{\text{interfaces}} J_i^{\text{hetero}} \cdot S_i = K \quad (3.27)$$

Отметим, что в отсутствие больших переохлаждений и внешних гетерогенных зародышей на границе капли/воздух, гетерогенным зародышеобразованием на этой границе можно пренебречь. Поэтому коэффициент K , определяемый как наклон линейных участков зависимостей логарифма доли незамерзших капель от времени на рисунке 3.14, можно интерпретировать как некоторую скорость гетерогенного зародышеобразования $J^{\text{hetero}} S$ на границе с подложкой.

Поскольку наличие и тип соли очень слабо влияют на угол смачивания и поверхностное натяжение, изменение в K отражает изменение в J^{hetero} , а именно изменение величины барьера нуклеации W^{hetero} .

При этом последовательность уменьшения K коррелирует с ростом по абсолютной величине свободной энергии гидратации катионов, которая, в свою очередь, возрастает с уменьшением радиуса и увеличением плотности заряда иона (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1. Тангенс угла наклона зависимости логарифма доли незамерзших капель от времени K , а также свободная энергия гидратации катионов щелочных металлов для ансамблей капель из деионизированной воды и растворов одновалентных хлоридов.

Катион в 0.5 М растворе соли	K при $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} мин^{-1}	Свободная энергия гидратации, кДж/моль [370]
Деионизированная вода	3.93 ± 0.20	-
Cs^+	2.90 ± 0.08	-253
K^+	2.76 ± 0.19	-298
Na^+	1.68 ± 0.04	-371
Li^+	1.15 ± 0.03	-476

Таким образом, порядок катионов по снижению стационарной скорости гетерогенного зародышеобразования совпадает с классическим рядом Хофмайстера и отражает увеличение их

гидратирующей способности: от наименее гидратированного Cs^+ к наиболее сильно гидратированному Li^+ [371].

Такая корреляция между степенью гидратации и скоростью кристаллизации может быть объяснена с учетом того, что при $\text{pH} > 4$ граница раздела воды с гидрофобной средой (включая воздух) заряжена отрицательно за счет преимущественной адсорбции ионов OH^- [220; 372; 373]. В этом случае приповерхностный слой оказывается обогащен катионами, которые связывают молекулы воды в гидратные оболочки. При достаточно высоких концентрациях соли, в частности при 0.5 М, используемых в настоящей работе, практически вся вода в приповерхностной области находится в связанном состоянии.

Соответственно, при спонтанном появлении зародыша кристаллизации его рост требует перехода молекул воды из гидратной оболочки в твердую фазу, что связано с дополнительным энергетическим барьером, величина которого возрастает с увеличением свободной энергии гидратации. Тем самым увеличивается и барьер гетерогенной нуклеации W^{hetero} . Моделирование и атомно-силовые эксперименты подтверждают существование долгоживущих латерально упорядоченных структур, образованных катионами и молекулами воды [374; 375]. Повышение энергетического барьера гетерогенной нуклеации за счет такого упорядочения воды затрудняет образование льда на границах раздела раствор/воздух и раствор/подложка, повышает устойчивость переохлажденного состояния и увеличивает задержку кристаллизации по сравнению с деионизированной водой.

В то же время с учетом разнообразных специфических ионных эффектов, связанных не только с гидратными оболочками, но и с температурой кристаллизации рассолов, размерами ионов, их вкладом в поляризуемость жидкости и вандерваальсовы взаимодействия, данная интерпретация требует дополнительной проверки.

С этой целью были проведены два дополнительных типа экспериментов. Во-первых, исследована задержка кристаллизации 0.5 М раствора CaCl_2 . С одной стороны, энергия гидратации Ca^{2+} (–1493 кДж/моль [370]) более чем в три раза выше, чем у Li^+ , с другой стороны, радиус “голового” иона для Ca^{2+} сопоставим с радиусом Na^+ . Наконец, температура кристаллизации 0.5 М раствора CaCl_2 лишь на 1 °С ниже характерной температуры кристаллизации 0.5 М растворов одновалентных солей. Поэтому изменения устойчивости переохлажденного состояния при переходе от раствора NaCl к CaCl_2 почти однозначно указывают на роль энергии гидратации. Действительно, переохлажденные капли 0.5 М раствора CaCl_2 проявляют существенно более высокую устойчивость к кристаллизации по сравнению с растворами одновалентных солей: для кристаллизации 75 % ансамбля требуется более четырех суток, а K при –20 °С составляет $(2.48 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ (см. рисунок 3.15).

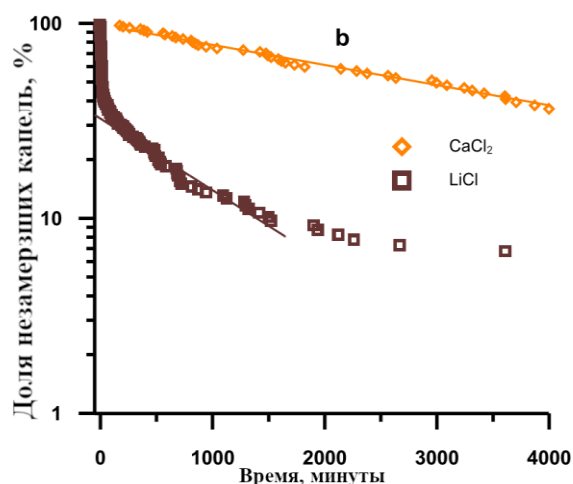


Рисунок 3.15. Зависимости процента незакристаллизовавшихся капель от времени после достижения температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для 0.5 М растворов LiCl и CaCl₂

Второй тип экспериментов был направлен на выяснение влияния концентрации катионов на время задержки кристаллизации. Кинетика образования зародышей льда в сидящих каплях 0.1, 0.5 и 1 М растворов хлоридов лития и цезия приведена на рисунке 3.16. Полученные данные однозначно показывают, что при всех исследованных концентрациях капли раствора хлорида лития более устойчивы к замерзанию. Увеличение концентрации соли сопровождается ростом времени задержки кристаллизации и усилением расхождения кривых нуклеации для растворов катионов с высокой (Li^+) и низкой (Cs^+) энергией гидратации, что указывает на связь этого эффекта с возрастающим дефицитом несвязанной воды в приповерхностном слое.

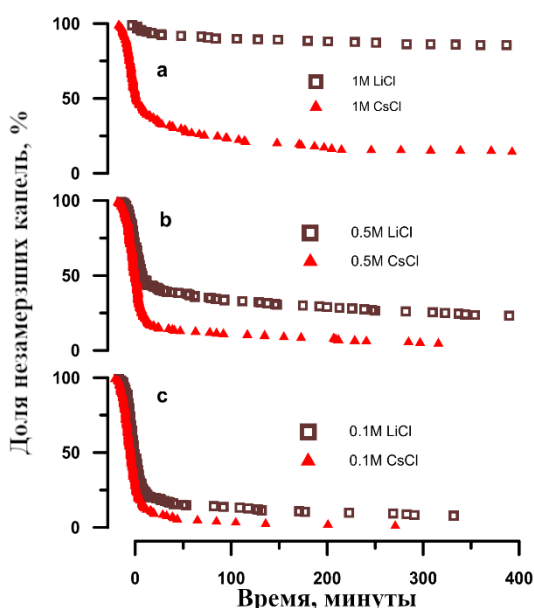


Рисунок 3.16. Зависимости процента незакристаллизовавшихся капель от времени после достижения температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для растворов LiCl и CsCl при различных концентрациях солей: 1 М, 0.5 М и 0.1 М

Помимо солей, присутствующих в атмосферных осадках, при эксплуатации антиобледенительных покрытий в реальных условиях неизбежен контакт капель с летучими органическими загрязнениями, способными адсорбироваться на границе вода/воздух и изменять как смачивание, так и процессы тепломассообмена капли. Соответственно, для понимания того, как противообледенительные покрытия на базе супергидрофобных поверхностей будут вести себя в реальных условиях, исследование влияния летучих органических соединений на льдофобные свойства представляется не менее важным, чем анализ воздействия неорганических примесей, присутствующих в самой воде.

Для моделирования такого типа загрязнений в настоящей работе был выбран *n*-деканол как типичный среднецепочечный ПАВ с заметным давлением насыщенных паров при комнатной температуре, благодаря чему он способен быстро накапливаться на поверхности капли, формируя мономолекулярный слой [376]. При этом объемная растворимость деканола в воде мала, а поверхностное натяжение насыщенного водного раствора составляет порядка 28 мН/м [377], т.е. большая часть молекул деканола, присутствующая в капле, адсорбирована на поверхности, что позволяет рассматривать основной эффект как межфазный, а не объемный.

Эксперимент проводили на той же супергидрофобной алюминиевой подложке, что и в предыдущем разделе. Моделирование воздействия паров деканола проводили в двух режимах: в первом случае источник паров присутствовал в контакте с атмосферой ячейки ограниченное время (30 мин в течение начальной выдержки при комнатной температуре), после чего его удаляли, во втором случае источник оставался в камере постоянно, обеспечивая длительную адсорбцию до выхода системы в насыщенное по деканолу состояние атмосферы. В ходе эксперимента исследовалась эволюция поверхностного натяжения капли и угла смачивания во времени.

Как следует из результатов (см. рисунок 3.17), даже кратковременного контакта с парами *n*-деканол достаточно для заметного снижения поверхностного натяжения и роста угла смачивания, что можно связать с формированием мономолекулярного слоя на границе вода/воздух. Отметим, что наблюдаемый рост угла смачивания на начальном этапе эксперимента непосредственно следует из закона Юнга, если учесть, что адсорбция *n*-деканол на границе вода/воздух приводит к снижению поверхностного натяжения.

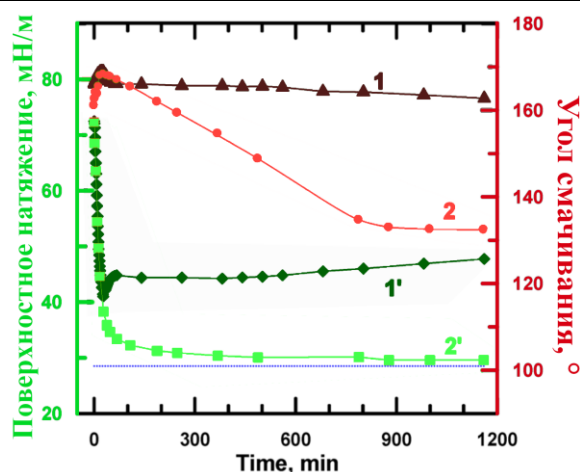


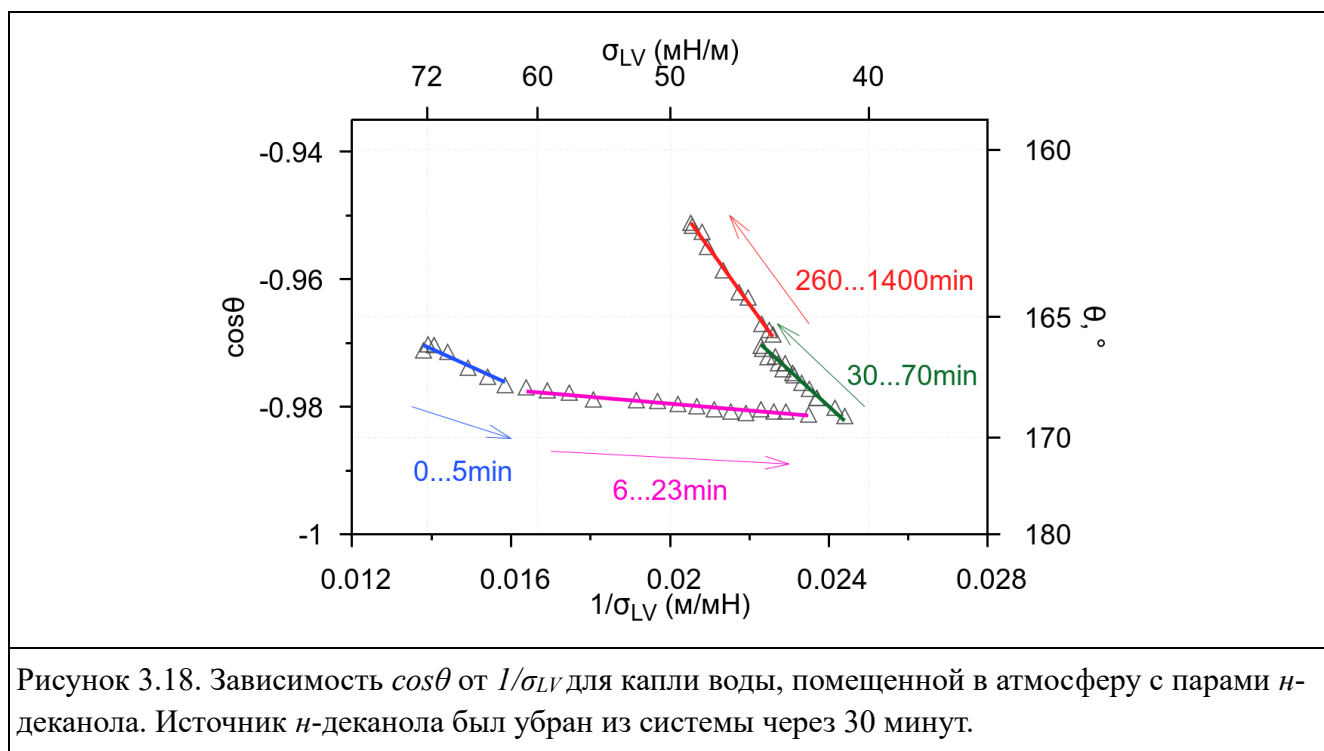
Рисунок 3.17. Эволюция поверхностного натяжения и угла смачивания от времени начала контакта с атмосферой в присутствии паров *n*-деканола. Темно-красным и темно-зеленым показана эволюция для системы, где источник *n*-деканола был убран из системы через 30 минут, светло-красным и светло-зеленым – где источник *n*-деканола присутствовал постоянно. Цвета соответствуют осям. Синим пунктиром показано поверхностное натяжение насыщенного водного раствора.

В то же время адсорбция *n*-деканола на границе воздух/подложка энергетически невыгодна вследствие более низкого поверхностного натяжения фтороорганических соединений, формирующих покрытие (отметим, тем не менее, что капиллярная конденсация деканола в поры текстуры возможна). Что касается распределения деканола между гидрофобизованной поверхностью и водой, то, согласно правилу полярности Ребиндера, адсорбция ПАВ должна быть энергетически выгодной, однако реальное накопление на границе вода/твердое тело существенно замедляется по сравнению с адсорбцией на границу вода/воздух, низкой диффузией и крайне малой растворимостью деканола в объемной воде.

После удаления источника паров система медленно релаксирует: поверхностное натяжение увеличивается до величин порядка 48.6 мН/м, а угол смачивания уменьшается до примерно 162° [372]. Важно, что при кратковременном контакте с парами капля остается в супергидрофобном состоянии, а гистерезис смачивания сохраняется низким, что проявляется в легком самоудалении капель: при небольшом начальном наклоне подложки капли самопроизвольно скатывались уже через 5–7 мин после начала воздействия паров, что согласуется с большим углом смачивания и малой эффективной площадью контакта.

Для лучшего понимания изменений характера смачивания во времени удобно отобразить эволюцию параметров капли в координатах $(\cos\theta - 1/\sigma_{LV})$. Ранее [186; 378] было показано, что используя уравнения Юнга, уравнение Касси–Бакстера можно записать в следующем виде:

$\cos\theta = rf \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} - (1 - f)$. Если на зависимости $\cos\theta$ от $1/\sigma_{LV}$ появляются линейные участки, то они должны соответствовать участкам постоянства как доли и шероховатости смоченной площади f и r , так и произведения $r(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$. Указанные характеристики смачивания в этом случае могут быть определены из экспериментальных данных. Так, для линейного участка отсекаемый на оси ординат отрезок дает величину доли смоченной площади f , а из наклона прямолинейного участка можно найти произведение $r(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$.



Как следует из данных, представленных на рисунке 3.18, зависимость $\cos\theta$ от $1/\sigma_{LV}$ действительно демонстрирует последовательную смену нескольких линейных участков, что указывает на то, что в ходе адсорбции и десорбции n -деканола с границы раздела вода/воздух можно выделить отдельные этапы, характеризующиеся постоянством доли смоченной площади f и произведения шероховатости смоченной площади на разность поверхностных энергий на границе покрытие/пар и покрытие/капля.

Использование координат $(\cos\theta, 1/\sigma_{LV})$ позволяет выделить четыре принципиально различных этапа эволюции системы (рисунок 3.18, таблица 3.2). На первом этапе реализуется первичная адсорбция n -деканола на границе вода/воздух, тогда как поверхностные энергии остальных границ раздела остаются практически неизменными. В этом режиме изменение угла смачивания обусловлено главным образом снижением σ_{LV} при постоянных значениях f и $r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$.

Таблица 3.2. Доля смоченной площади f и $r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$ для различных этапов эволюции капли на супергидрофобной подложке при 30-минутной экспозиции в парах деканола.

Интервал экспозиции, мин	Доля смоченной площади f , %	$r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$ (мН/м)
0...5	6.8 ± 0.4	-41 ± 4
6...23	3.12 ± 0.08	-17.1 ± 1.3
30...70	15.6 ± 1.1	-36 ± 3
260...1400	22.7 ± 0.6	-38.2 ± 1.2

На первом временном интервале 0-5 мин происходит адсорбция деканола из окружающей каплю атмосферы на поверхности жидкой капли, которая сопровождается снижением поверхностного натяжения капли. При зацеплении линии трехфазного контакта это вызывает рост угла смачивания. По мере дальнейшего увеличения времени контакта на интервале 6-23 мин. деканол растворяясь в воде диффундирует к границе капля/подложка и адсорбируется на ней, понижая разность полярностей на границе супергидрофобной подложка/водная капля. При этом продолжает расти плотность монослоя молекул деканола на поверхности капли за счет дальнейшей адсорбции из паровой фазы. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению разности поверхностных энергий $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ за счет адсорбции ПАВ на границе капля/подложка, а с другой – к дальнейшему небольшому росту угла смачивания и снижению доли фактически смоченной площади. Следует отметить, что в общем случае шероховатость смоченной области зависит от f , то есть $r = r(f)$, тогда как анализ в координатах $(\cos\theta, 1/\sigma_{LV})$ позволяет определить лишь произведение $r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$. Поэтому невозможно однозначно разделить вклад изменения эффективной шероховатости и вклад изменения межфазной энергии в наблюдаемое уменьшение по абсолютной величине параметра $r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$.

Третий линейный режим на временном интервале 30-70 мин. устанавливается после удаления источника паров деканола из экспериментальной камеры. На этом этапе эволюция системы к равновесию сопровождается перераспределением молекул деканола с границы вода/воздух в объем капли и к границе вода/подложка. В результате поверхностное натяжение на границе вода/воздух возрастает, а между объемом капли и границей вода/подложка устанавливается адсорбционное равновесие, характеризуемое стационарным значением параметра $r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$, равным -36 мН/м.

Наконец, на четвертом этапе, соответствующем длительным временам контакта капли с супергидрофобной подложкой (от 4 до 24 ч), доля смоченной площади стабилизируется на уровне около 23%, при этом значение параметра $r_{SL}(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$ остается тем же, что и на предыдущем

этапе. По-видимому, этот процесс можно связать с переносом через атмосферу молекул *n*-деканола в поры подложки за счет капиллярной конденсации.

Принципиально важно, что даже после 24 ч контакта капли воды с подложкой в присутствии паров деканола сохраняется гетерогенный режим смачивания, а подложка продолжает проявлять супергидрофобные свойства.

При постоянном присутствии источника паров картина значительно меняется: спустя длительное время (порядка 15 ч) на поверхности капля/воздух формируется плотный адсорбционный слой деканола, за счет которого поверхностное натяжение падает до ~ 29.6 мН/м, при этом угол смачивания уменьшается до $\sim 132^\circ$ и одновременно возрастает гистерезис смачивания. Тем самым один и тот же органический компонент, в зависимости от степени адсорбции, может либо усиливать проявления супергидрофобности (на ранних стадиях), либо приводить к ее частичному подавлению за счет роста фактической площади контакта капли с подложкой.

Изменение межфазных свойств при наличии летучего ПАВ должно непосредственно проявляться и в статистике кристаллизации, поскольку, как обсуждалось выше, при выбранных температурах вклад гомогенного механизма мал, и скорость кристаллизации определяется гетерогенным зародышеобразованием на границах раздела (см. уравнение (3.27)). Для проверки этого влияния были проведены исследования и сравнительный анализ кинетики кристаллизации капель деионизированной воды в трех состояниях: без воздействия деканола, после 30-минутного воздействия паров с последующим удалением источника, а также при постоянном присутствии источника ПАВ. Эксперименты проводили при температуре -15°C и относительной влажности не ниже 87%, чтобы минимизировать неконтролируемые различия, связанные с испарением и изменением размеров капли.

Как видно из зависимостей $N(t)/N_0$, приведенных на рисунке 3.19 для трех указанных случаев, на малых временах для всех трех кривых наблюдается участок нестационарной кристаллизации, после чего устанавливается процесс, на котором логарифм доли незакристаллизовавшихся капель линейно зависит от времени, что позволяет определять эффективный коэффициент K по наклону, аналогично описанному в предыдущем разделе. При этом кратковременная адсорбция деканола приводит к наиболее сильному снижению скорости кристаллизации (уменьшению K), то есть к максимальному увеличению времени существования в переохлажденном состоянии. Такое поведение объясняется тем, что адсорбционный монослой органических загрязнений на границе вода/воздух уменьшает теплопотери, связанные с испарением, вследствие чего внутренняя температура капли оказывается выше, чем в случае чистой воды при тех же внешних условиях.

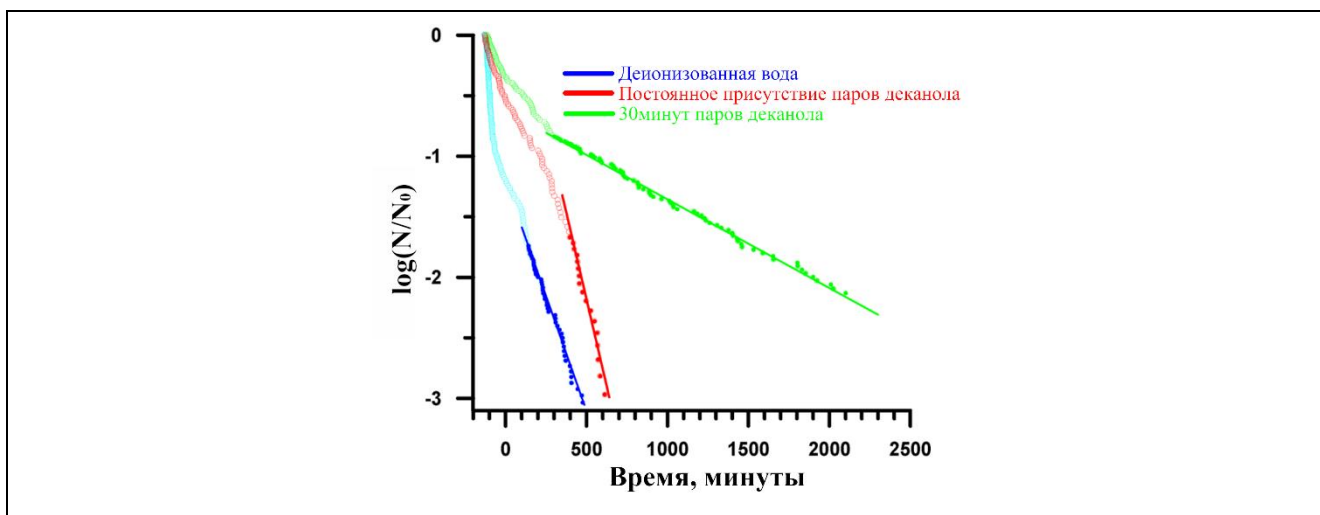


Рисунок 3.19. Зависимости доли незакристаллизовавшихся капель $N(t)/N_0$ от времени после достижения температуры $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ для деионизированной воды: без воздействия, после 30-минутного воздействия паров *n*-деканола (источник удален), а также при постоянном присутствии источника ПАВ (влажность $\geq 87\%$).

Однако при постоянной подаче паров, избыток ПАВ приводит к уменьшению угла смачивания и значительному повышению эффективной площади контакта. Хотя на этапе нестационарного зародышеобразования кристаллизация в присутствии паров деканола происходит медленнее, чем в чистой атмосфере, со временем скорость гетерогенного зародышеобразования увеличивается, причем не только по сравнению с каплями, находившимися в кратковременном контакте с парами деканола, но и с чистой водой (см. рисунок 3.19).

Таким образом, было показано, что летучие органические загрязнения в зависимости от концентрации и длительности контакта с жидкими каплями могут давать качественно разные эффекты: малые количества ПАВ способны существенно увеличить время задержки кристаллизации, не нарушая гетерогенный режим смачивания, тогда как значительная адсорбция не только на границе капля/пар, но и на границе супергидрофобная подложка/капля приводит к росту площади контакта, ускорению гетерогенной нуклеации и, как следствие, к ухудшению противообледенительных характеристик.

Помимо контакта с неорганическими и органическими примесями, при эксплуатации супергидрофобных противообледенительных покрытий в реальных условиях неизбежен контакт капель с мелкодисперсными твердыми частицами, способными как выступать центрами гетерогенной нуклеации, так и изменять структуру приповерхностных слоев воды. В качестве модельной нанодисперсной системы, на которой было изучено влияние наночастиц на процессы обледенения, был выбран детонационный наноалмаз (DND) как углеродный наноматериал с высокой удельной площадью поверхности и регулируемой поверхностной химией, для которого ранее при диспергировании в воде было показано выраженное влияние на структуру воды и

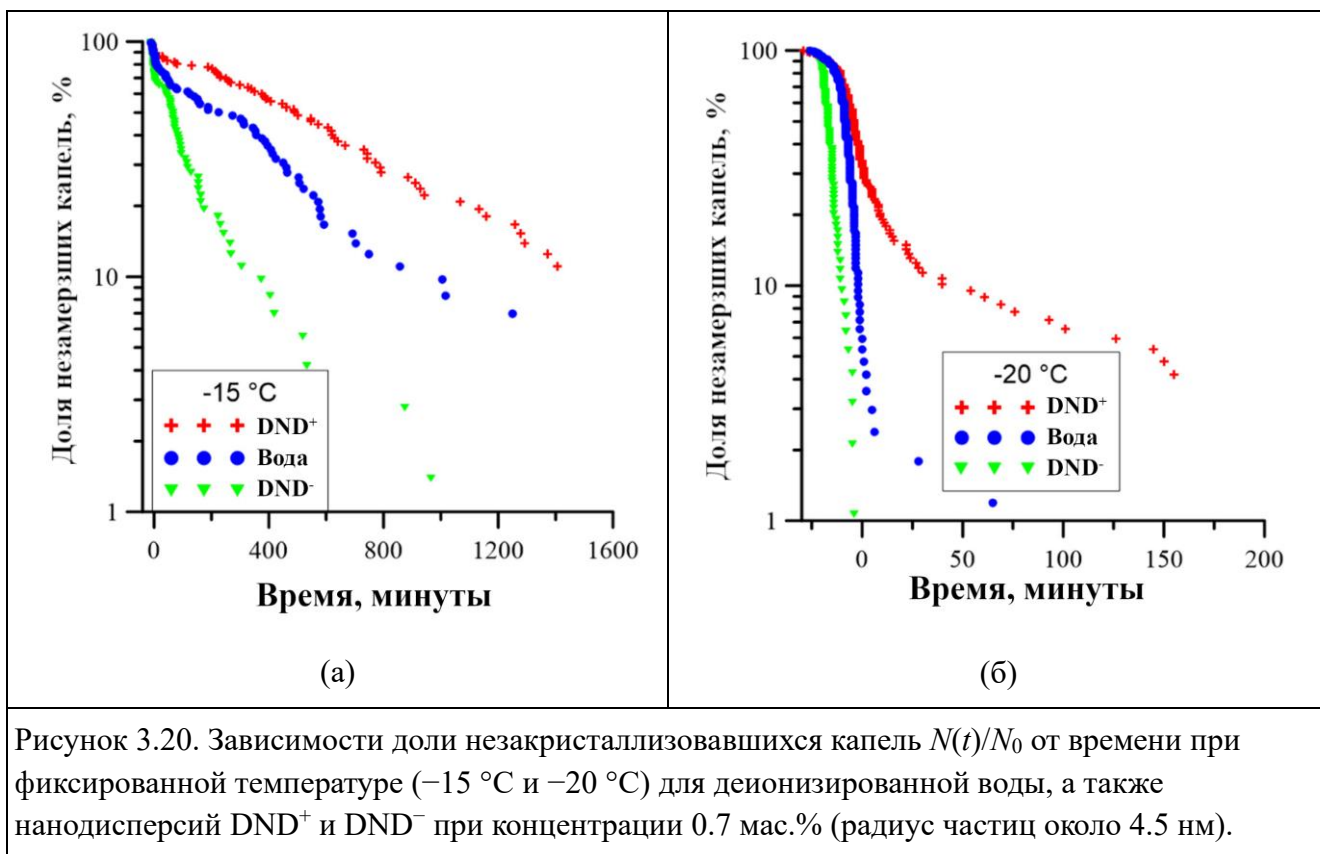
свойства гидратных оболочек [379–382]. Дополнительным преимуществом DND является возможность получения устойчивых водных дисперсий с различным знаком ζ -потенциала при сопоставимых размерах частиц, что позволяет целенаправленно анализировать роль электростатического взаимодействия и концентрации частиц в приповерхностных слоях в процессах зарождения льда на границе раздела с супергидрофобными подложками.

Как обсуждалось выше, согласно классической теории зародышеобразования, присутствие твердых наночастиц в объеме капли должно приводить к снижению энергетического барьера гетерогенной нуклеации и, как следствие, к ускорению кристаллизации переохлажденной воды за счет появления дополнительных активных центров.

Чтобы выяснить, как это предсказание выполняется для различных дисперсий, была проведена серия экспериментов по статистике кристаллизации ансамблей капель деионизированной воды и водных нанодисперсий DND как с положительным (DND^+), так и отрицательным (DND^-) ζ -потенциалом при одинаковых условиях. Функционализированные наноалмазы были изготовлены в СКТБ «Технолог»: порошок детонационного наноалмаза после очистки от металлических примесей в растворах HCl и HF подвергали термообработке в водородной атмосфере (700 °C, 3 ч) и в кислороде (410 °C, 6 ч) для получения, соответственно, положительно и отрицательно заряженных частиц. Частицы, полученные таким образом, демонстрируют близкие по абсолютной величине, но отличающиеся по знаку величины ζ -потенциала: $\zeta = +95 \pm 13$ мВ для DND^+ и $\zeta = -82 \pm 11$ мВ для DND^- , соответственно.

В экспериментах с нанодисперсиями использовалась супергидрофобная алюминиевая подложка с иерархической текстурой, сформированной лазерной обработкой в режиме 50×50×50. Как обсуждалось выше, такая текстурированная лазером подложка проявляет очень значительную задержку кристаллизации для капель деионизированной воды.

Концентрация наночастиц в экспериментах была фиксирована (0.7 мас.%), при характерном радиусе частиц порядка 4.5 нм. Для раствора с такой концентрацией, pH дисперсии имел значение 7.2 и 3.3 для DND^+ и DND^- , соответственно. Статистику времен кристаллизации регистрировали при температурах -15 °C и -20 °C, то есть в диапазоне, где, как обсуждалось выше, вклад гомогенного механизма мал, и стационарная скорость кристаллизации определяется преимущественно гетерогенным зародышеобразованием на межфазных границах.



Полученные результаты, представленные на рисунке 3.20, показывают, что для рассматриваемых систем решающим фактором оказывается не само присутствие наночастиц в капле, а тип нанодисперсии. Действительно, для DND^+ и DND^- наблюдается принципиально различная кинетика кристаллизации. В случае DND^- кристаллизация ускоряется по сравнению с деионизированной водой, что в целом согласуется с классической картиной и может быть интерпретировано как кристаллизация, инициируемая наночастицами дисперсии. Для DND^+ , напротив, фиксируется резкое увеличение времени существования в переохлажденном состоянии и подавление гетерогенного зародышеобразования, то есть уменьшение эффективной стационарной скорости кристаллизации, определяемой по наклону линейных участков зависимости $\log(N/N_0)$ от времени. Тем самым нанодисперсии с близкими распределениями размеров и одинаковой массовой долей, в зависимости от знака поверхностного заряда частиц, способны приводить как к ускорению, так и к существенному замедлению кристаллизации.

Наблюдаемый контраст между DND^+ и DND^- естественно интерпретировать с учетом структуры пограничного слоя воды и распределения частиц в воде вблизи границ раздела.

На частицы детонационного наноалмаза вблизи границ раздела действуют два основных типа сил: электростатические и вандерваальсовы. Как обсуждалось выше, при $\text{pH} > 4$ гидрофобные границы раздела воды с газовой фазой и супергидрофобным твердым телом приобретают отрицательный заряд вследствие специфической адсорбции ионов OH^- и формирования

электрического двойного слоя. В этих условиях для нанодисперсии с положительно заряженными частицами и характерным pH около 7.2 между DND⁺ и границей раздела возникает выраженное электростатическое притяжение. Напротив, для нанодисперсии с отрицательно заряженными частицами, при pH ≈ 3.3, близком к изоэлектрической точке границы вода/воздух, заряд границы раздела, а следовательно, и вклад электростатического взаимодействия между DND⁻ и межфазной областью, оказывается существенно ослабленным и близким к нулю.

Энергия вандерваальсова взаимодействия U_{vdW} между наночастицей и полубесконечным телом через водную прослойку толщиной δ может быть рассчитана следующим образом [383]:

$U_{vdW}(\delta) = \frac{-3k_B T v_{DND}}{8\pi\delta^3} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{DND}(i\xi_N) - \varepsilon_w(i\xi_N)}{\varepsilon_{DND}(i\xi_N) + 2\varepsilon_w(i\xi_N)} \frac{\varepsilon_{substrate}(i\xi_N) - \varepsilon_w(i\xi_N)}{\varepsilon_{substrate}(i\xi_N) + \varepsilon_w(i\xi_N)}$ $= -A/\delta^3$	(3.28)
---	--------

где k_B – константа Больцмана; T – температура; v_{DND} объем наночастицы; $\xi_N = 2\pi k_B T N / \hbar$ (где $\hbar$ постоянная Планка); $\varepsilon(i\xi_N)$ диэлектрическая проницаемость как функция мнимой частоты, а δ – расстояние между частицей и границей раздела.

Если при этом «полубесконечное» тело представляет собой слоистую систему, например, состоит из массивной подложки, покрытой тонкой пленкой гидрофобизирующего агента, характер взаимодействия определяется соотношением между расстоянием частицы до поверхности и толщиной слоя гидрофобизирующего агента. Как обсуждалось в литературе [31], в предельном случае расстояний, сравнимых с толщиной пленки гидрофобизатора, вандерваальсово взаимодействие определяется в основном диэлектрическими свойствами этого верхнего слоя. В противоположном пределе, когда расстояние существенно превышает толщину пленки гидрофобизатора, эффективное взаимодействие определяется уже свойствами массивной подложки.

Учитывая это, были рассчитаны значения констант взаимодействия A для обоих предельных случаев, т.е. $A_{DND/water/fluor}$ и $A_{DND/water/Al_2O_3}$, чтобы понимать поведение частиц на различных расстояниях от границы. Необходимые для расчетов спектры диэлектрической проницаемости рассматриваемых материалов могут быть описаны в рамках многоосцилляторной модели, в которой каждый осциллятор отвечает за вклад электронных или колебательных возбуждений в определенном спектральном диапазоне. Для детонационного наноалмаза и фтороорганических гидрофобизирующих покрытий удовлетворительное описание диэлектрических свойств достигается с использованием двухосцилляторной модели, включающей гармонические осцилляторы в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. В случае воды, помимо этих вкладов, необходимо учитывать дополнительный осциллятор в микроволновом диапазоне,

связанный с релаксационной динамикой дипольных моментов молекул. Для полупроводникового оксида алюминия Al_2O_3 стандартное гармоническое описание оказывается недостаточным: как показано Гударзи и Абуталеби [384], корректное воспроизведение диэлектрического отклика в ультрафиолетовой области требует учета негармоничности осциллятора, характеризуемой показателем степени 1.73 вместо 2. Таким образом, для расчетов использовалась следующая модель диэлектрических спектров:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{DND/fluor}(i\xi) &= 1 + \frac{C_{IR}}{1 + (\xi/\omega_{IR})^2} + \frac{C_{UV}}{1 + (\xi/\omega_{UV})^2} \\ \varepsilon_{Al_2O_3}(i\xi) &= 1 + \frac{C_{IR}}{1 + (\xi/\omega_{IR})^2} + \frac{C_{UV}}{1 + (\xi/\omega_{UV})^{1.73}} \\ \varepsilon_{H_2O}(i\xi) &= 1 + \frac{C_{IR}}{1 + (\xi/\omega_{IR})^2} + \frac{C_{UV}}{1 + (\xi/\omega_{UV})^2} + \frac{C_M}{1 + (\xi/\omega_M)^2}\end{aligned}\quad (3.29)$$

Параметры осцилляторов приведены в таблице 3.3; моделируемые этими осцилляторами спектры показаны на рисунке 3.21.

Таблица 3.3. Параметры осцилляторов для моделирования диэлектрического спектра.

Материал	C_{IR}	C_{UV}	C_M	ω_{IR}	ω_{UV}	ω_M	Источник
Al_2O_3	6.95	2.08	-	9.22×10^{13}	2.14×10^{16}	-	[384]
Фторорганика (Политетрафторэтилен)	0.25	0.846	-	2.27×10^{14}	1.79×10^{16}	-	[385]
Вода	3.846	0.754	74.61	9.70×10^{13}	1.858×10^{16}	1.088×10^{11}	[386]
Наноалмаз	0.02	4.642	-	2.5×10^{14}	1.61×10^{16}	-	[387]

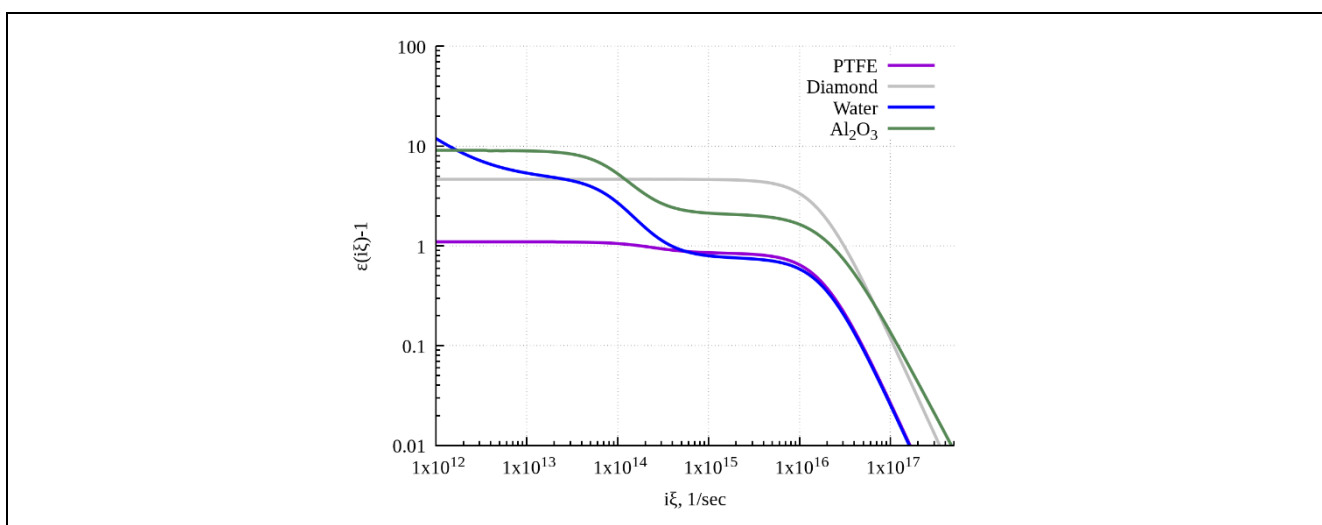


Рисунок 3.21. Спектры моделируемых многоосцилляторной моделью диэлектрических проницаемостей как функции мнимой частоты

Подставляя эти параметры в уравнение (3.28), можно получить следующие константы вандерваальсовых взаимодействий частиц наноалмаза с различными подложками:

Таблица 3.4. Константы Гамакера взаимодействия частиц наноалмаза с различными подложками.

Граница раздела	$A, \text{Дж} \times \text{м}^3$
DND/вода/фторорганика	1.9×10^{-47}
DND/вода/ Al_2O_3	2.8×10^{-46}
DND/вода/воздух	-2.0×10^{-46}

Учитывая, что положительный знак константы A соответствует притяжению, тогда как отрицательное значение A связано с отталкиванием, можно сделать вывод, что вандерваальсовы силы способствуют притяжению наночастиц DND к вершинам элементов текстуры подложки как на расстояниях, сравнимых с толщиной гидрофобизирующего слоя, так и на существенно больших масштабах. Напротив, вблизи границы капля–воздух, а также на границах раздела с газовыми полостями, захваченными в порах текстуры под каплей, дисперсионные взаимодействия приводят к эффективному отталкиванию наночастиц наноалмаза от межфазной области.

Таким образом, анализ действующих в системе сил показывает, что для обоих типов нанодисперсий, как с положительно, так и с отрицательно заряженными частицами, поверхностные взаимодействия приводят к увеличению концентрации наночастиц в приповерхностном слое вблизи элементов текстуры. Вместе с тем, литературные данные указывают на принципиальные различия в структуре воды вблизи поверхности алмазных наночастиц в зависимости от их заряда. Для DND^+ характерна ориентация молекул воды и их упорядочение на сравнительно больших расстояниях от поверхности с формированием плотных и высокоупорядоченных гидратных оболочек. В противоположность этому, для DND^- в приповерхностном слое наблюдается значительное число нарушенных водородных связей и повышенная структурная дефектность воды на поверхности отрицательно заряженных наночастиц [379; 380].

В результате этого положительно заряженные наночастицы DND^+ , концентрируясь вблизи поверхности подложки, связывают молекулы воды в устойчивые гидратные оболочки и, по сути, действуют аналогично сильногидратированным катионам, рассмотренным выше, повышая эффективный барьер гетерогенного зародышеобразования. Напротив, для отрицательно заряженных нанодисперсий наноалмаза, несмотря на возможное увеличение концентрации частиц в приповерхностном слое, наночастицы способны выступать в роли активных центров, облегчающих формирование критического ледяного зародыша за счет наличия локальных дефектов и нарушений сетки водородных связей воды.

Аналогично исследованиям влияния катионов на кинетику кристаллизации, рассмотренным выше, для дополнительной проверки гипотезы о роли межфазного обогащения и связанного с ним «дефицита свободной воды» в положительно заряженных нанодисперсиях была исследована зависимость эффекта от концентрации DND^+ . Показано, что при уменьшении концентрации DND^+ вдвое, до 0.35 мас.%, подавление гетерогенного зародышеобразования ослабевает, а время задержки кристаллизации сокращается (рисунок 3.22). Такое поведение согласуется с интерпретацией, согласно которой уменьшение числа частиц в приповерхностном слое приводит к снижению доли связанной воды и, соответственно, к уменьшению энергетического барьера образования критического зародыша.

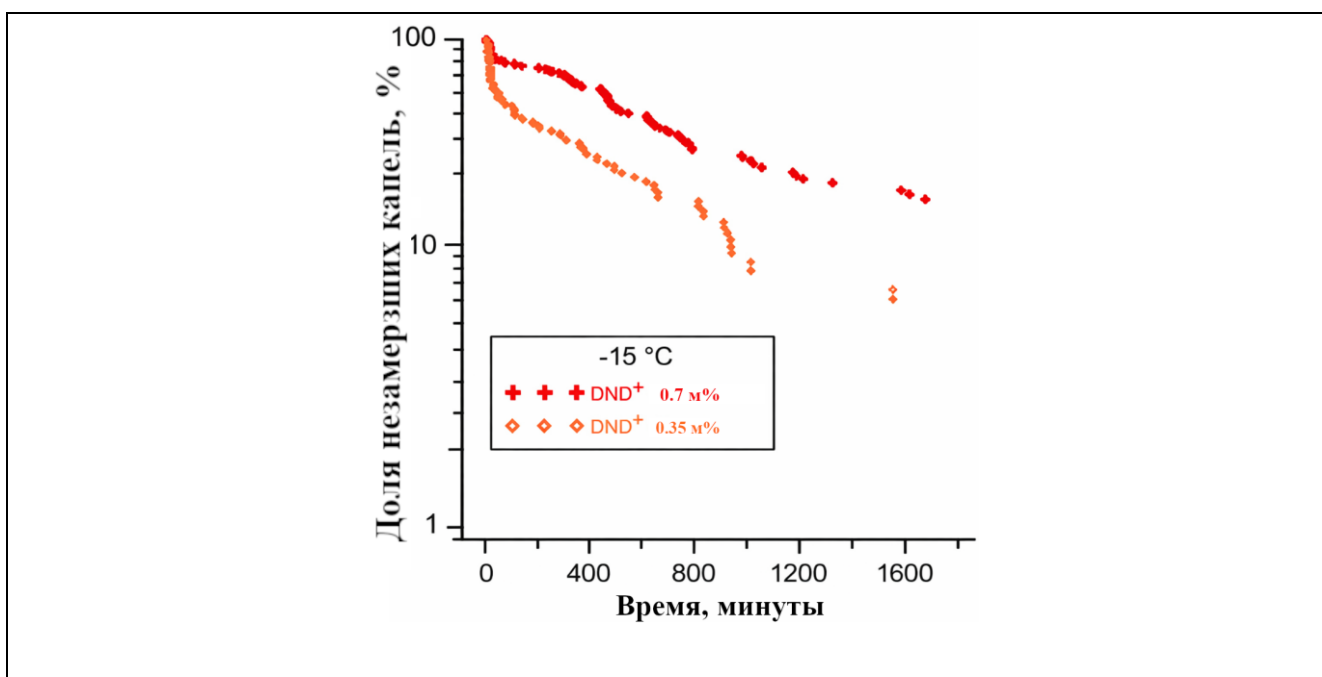
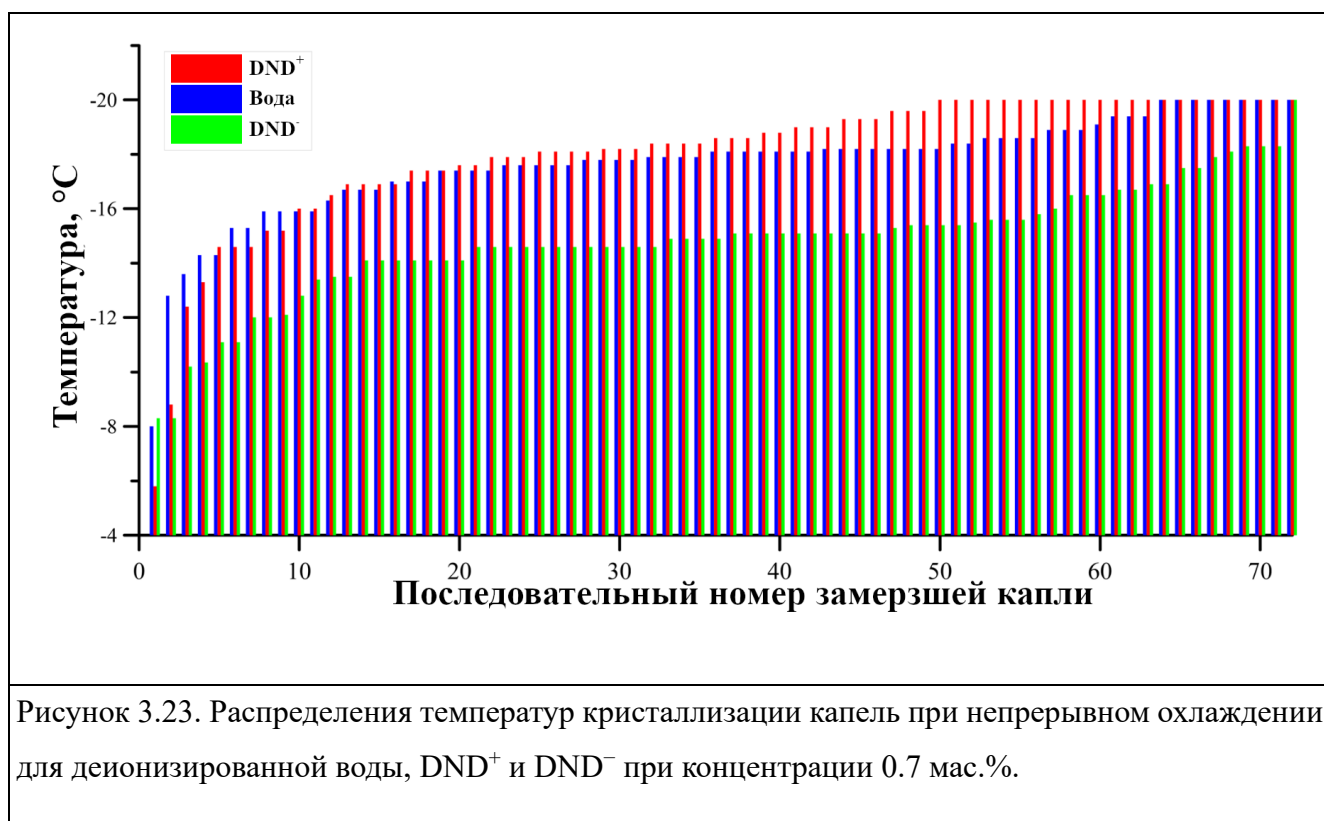


Рисунок 3.22. Зависимости $N(t)/N_0$ от времени при фиксированной температуре для нанодисперсий DND^+ с концентрациями 0.7 и 0.35 мас.% в сравнении с деионизированной водой

Помимо экспериментов при фиксированной температуре был исследован режим непрерывного охлаждения, позволяющий сопоставить температуры замерзания отдельных капель и распределения по температуре кристаллизации капель воды и дисперсий наноалмаза. Как следует из данных, представленных на рисунке 3.23, нанодисперсия DND^- в среднем кристаллизуется при более высоких температурах, чем чистая вода, что согласуется с гипотезой о повышенной нуклеационной активности системы и большем числе эффективных центров зародышеобразования. Напротив, большинство капель дисперсии DND^+ сохраняют жидкое состояние до более низких температур, что соответствует подавлению гетерогенной нуклеации. Редкие случаи ранней кристаллизации в дисперсии DND^+ , по-видимому, связаны с присутствием крупных агрегатов или единичных частиц с высокой нуклеационной активностью, которые,

несмотря на общую тенденцию, способны инициировать кристаллизацию при меньших степенях переохлаждения.



Таким образом, исследование влияния наночастиц, присутствующих в воде, на скорость кристаллизации капель на поверхности льдофобных покрытий показывает, что упрощенная «классическая» интерпретация наночастиц как универсальных активаторов гетерогенной нуклеации оказывается недостаточной. Определяющим фактором является структура границ раздела и степень упорядочения молекул воды в приповерхностном слое. В случае нанодисперсий на эти характеристики в значительной мере влияют заряд частиц, их концентрация с учетом межфазного обогащения, а также характер гидратных оболочек и распределение частиц по размерам. В результате, присутствие наночастиц в растворе может приводить как к существенному ускорению, так и к заметному замедлению кристаллизации капель по сравнению с деионизированной водой.

3.6 Адгезия льда к супергидрофобным и скользким покрытиям

Хотя эффект задержки кристаллизации при контакте с покрытием вносит существенный вклад в его противообледенительную эффективность, для многих практических приложений одного лишь этого механизма оказывается недостаточно. В реальных условиях лед рано или поздно образуется, и решающим становится вопрос прочности его сцепления с поверхностью, то есть того, насколько легко лед может быть удален внешним воздействием или самоудалиться под действием силы тяжести и аэродинамических нагрузок. Ключевой характеристикой,

описывающей данный аспект льдофобных свойств покрытия, является сдвиговая адгезионная прочность льда к подложке.

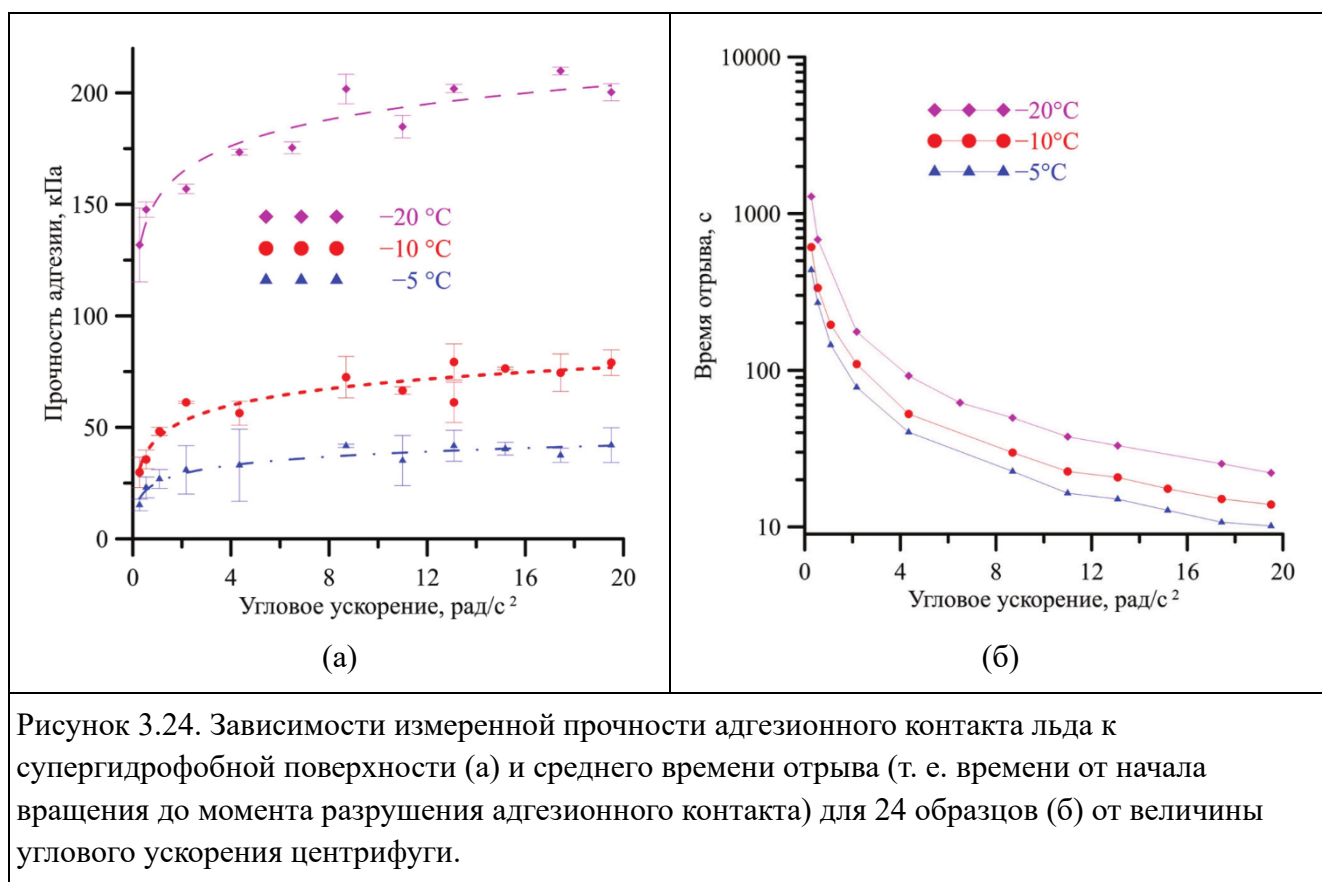
При этом на практике нередко более важной характеристикой оказываются низкие значения адгезии льда, а не длительность задержки кристаллизации. В этом контексте скользкие покрытия с пропиткой (SLIPS) также рассматриваются как перспективные льдофобные поверхности. Такие покрытия представляют собой пористые матрицы, пропитанные лубрикантом, и, как правило, характеризуются гомогенным режимом смачивания, что приводит к значительной реальной площади контакта на границе вода–подложка или вода–слой пропитки. Соответственно, задержка кристаллизации на покрытиях с пропиткой проявляется исключительно за счет гидрофобности поверхности и по механизму не отличается от задержки кристаллизации на гладких гидрофобных материалах. Вместе с тем для свежеприготовленных SLIPS адгезия льда может быть на несколько порядков ниже, чем для необработанных поверхностей [388]. В результате даже при отсутствии заметной задержки между переохлаждением воды и кристаллизацией такие покрытия способны эффективно самоочищаться: осадки удаляются с поверхности уже в твердом состоянии, после формирования льда. Однако, как отмечалось выше, утончение слоя смазки приводит к быстрому возрастанию адгезии до величин, даже превышающих значения, характерные для супергидрофобных покрытий [388; 389].

3.6.1 Зависимость прочности адгезии к супергидрофобным покрытиям от скорости возрастания приложенной нагрузки

Одним из ключевых факторов, определяющих измеряемую величину прочности адгезионного контакта, но редко исследуемым в литературе является скорость приложения сдвиговой нагрузки к образцу льда. В реальных условиях, например при разгоне летательного аппарата, вибрациях или порывистом ветре, нагрузка на межфазную границу лед–подложка возрастает не скачком, а с конечной характерной скоростью. Этот фактор способен существенно влиять на регистрируемую сдвиговую адгезионную прочность. В наших исследованиях скорость нагружения варьировалась за счет изменения углового ускорения центрифуги.

Нами было экспериментально установлено, что минимальные значения сдвиговой адгезионной прочности контакта лед/подложка при всех исследованных температурах регистрируются при наименьших угловых ускорениях (рисунок 3.24а). Этим же угловым ускорениям соответствуют наибольшие времена приложения нагрузки до отрыва (рисунок 3.24б). При этом по мере приближения температуры к тройной точке характерное угловое ускорение, при котором влияние скорости нагружения перестает проявляться, уменьшается. Так, при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ зависимость сдвиговой адгезионной прочности от углового ускорения исчезает уже при значениях порядка 2 рад/с^2 , тогда

как при более низких температурах она сохраняется в более широком интервале. В частности, при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ рост прочности прекращается лишь при ускорениях около 8 рад/с^2 (рисунок 3.24а).



Наблюдаемая зависимость прочности адгезии от скорости нагружения хорошо согласуется с известным из литературы влиянием скорости деформации на прочность объемного льда при растяжении, сжатии и сдвиге [390–392]. Для интерпретации результатов важно учитывать, что при сдвиге льда по супергидрофобной поверхности могут реализовываться два предельных механизма отрыва. Во-первых, при температурах, близких к тройной точке, толщина квазижидкого слоя на границе лед/подложка может приближаться к эффективной высоте вплавления текстурных элементов в лед. В этом случае реализуется скольжение льда по поверхности в режиме гидродинамической смазки. Эффективная сдвиговая адгезионная прочность при таком механизме мала и в значительной степени определяется трением через жидкую прослойку.

Во-вторых, при более низких температурах разрушение контакта на границе лед/текстура происходит за счет зарождения и роста трещины вдоль границы раздела, а отрыв наступает при достижении ею критического, гриффитсовского размера. Элементы текстуры, находящиеся в контакте со льдом, в этом случае выступают концентраторами напряжений. Участки трехфазного контакта, возникающие вследствие гетерогенного смачивания, можно рассматривать как

вершины естественных микро- и нанотрещин на межфазной границе. Существенную роль играет и пространственная неоднородность квазижидкого слоя. Его толщина определяется температурой, поверхностными силами [295; 393–395] и локальной кривизной поверхности. На выпуклых элементах рельефа равновесные жидкие пленки менее устойчивы и тоньше, чем на плоских участках, тогда как в вогнутых областях они, напротив, толще [396; 397]. Отсюда следует, что на вершинах выступов, непосредственно несущих нагрузку, квазижидкий слой может быть значительно тоньше, чем в менисках во впадинах рельефа, что повышает локальную удельную прочность адгезии по сравнению с плоской поверхностью.

Дополнительным фактором является зависящая от переохлаждения, влажности и времени после кристаллизации степень заполнения впадин текстуры льдом [398; 399]. Незаполненная льдом часть рельефа при этом играет роль начальных дефектов, то есть микротрещин, существующих еще до приложения внешней сдвиговой нагрузки. Наконец, иерархичность рельефа, неодновременность кристаллизации вдоль межфазной границы и увеличение объема воды при переходе в лед создают напряжения вблизи вершин элементов текстуры уже на стадии кристаллизации воды, а последующее нагружение центробежной силой способствует развитию этих дефектов по траекториям максимальных напряжений, то есть вдоль выступов.

Качественно влияние скорости нагружения на критические условия отрыва можно обсуждать в рамках представлений о двух стадиях роста трещины: сравнительно медленного (вязкого) роста до критической длины и быстрого хрупкого роста критической трещины [400]. В простейшей оценке для стадии вязкого роста максимальная длина трещины L при сдвиговых напряжениях τ может быть записана в виде [401]:

$L = \beta \tau^2 d^2 / (G \sigma),$	(3.30)
--------------------------------------	--------

где G – модуль сдвига, d – характерный параметр структуры (масштаб зоны формирования неоднородностей в плоскости скольжения), β – безразмерный коэффициент, σ – энергетический параметр, связанный с образованием новой поверхности (отметим, что σ может отличаться от поверхностной энергии твердого тела как в меньшую сторону за счет существования квазижидкого слоя, так и в большую, т.к. развитие трещины может быть сопряжено с диссипативными потерями на неупругие деформации в приповерхностных слоях). Переход к хрупкому разрушению связывают с достижением критического условия (формула Гриффитса):

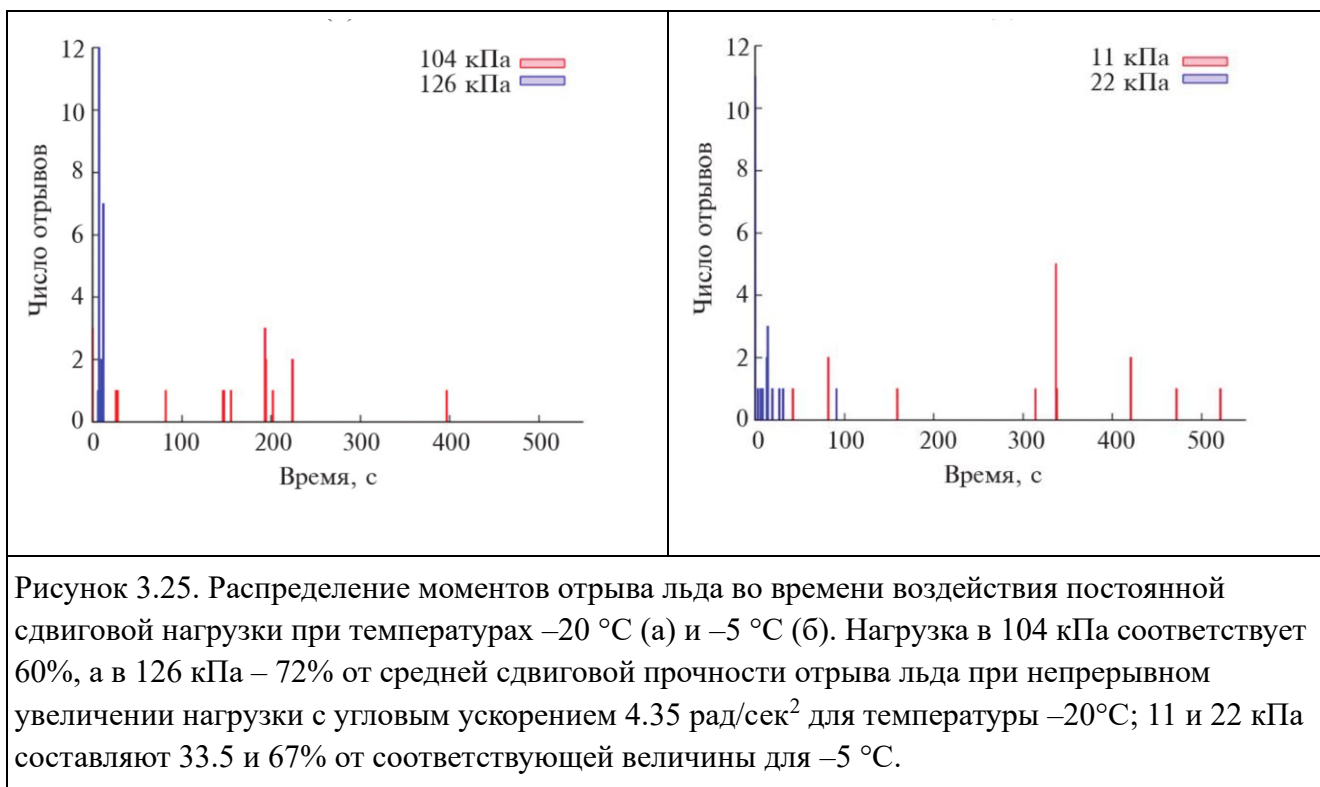
$\tau_{crit} = \alpha \sqrt{(G \sigma / L_{crit})},$	(3.31)
--	--------

где L_{crit} – критическая длина трещины, α – коэффициент порядка единицы [401].

Присутствие на границах раздела лед/воздух и лед/подложка квазижидкого слоя напрямую связывает скорость нагружения с наблюдаемой прочностью через кинетику формирования и проникновения квазижидкого слоя в область вершины трещины.

При медленном увеличении нагрузки существующие дефекты успевают расти до того, как приложенное напряжение достигнет значения, необходимого для мгновенного разрушения исходного контакта. Поэтому отрыв происходит при пониженной измеряемой прочности. При быстром нагружении рост дефектов до момента разрушения мал, и прочность выходит на плато, определяемое исходным распределением дефектов и эффективной энергией межфазного разрушения. При $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ низкое критическое напряжение достигается за короткое время, вследствие чего плато наблюдается уже при небольшом угловом ускорении. При $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ более высокий порог разрушения требует более длительного нагружения и достижения существенно больших локальных напряжений, поэтому зависимость от режима нагружения сохраняется в более широком диапазоне угловых ускорений.

Дополнительное подтверждение роли кинетики роста трещин было получено в экспериментах при постоянстве приложенной нагрузки, когда диск разгонялся с угловым ускорением 4.35 рад/с^2 до заданной скорости, соответствующей фиксированному значению центробежной силы, и далее вращался при этой скорости. Результаты приведены на рисунке 3.25. Полученные данные показывают, что даже при нагрузках существенно ниже средних значений прочности отрыва возможен вязкий рост трещин и последующее разрушение контакта: при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ все втулки со льдом отрывались за 10 минут уже при уровне сдвиговой нагрузки около 33% от средней прочности отрыва, тогда как при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при уровне около 60% от средней прочности разрушения не происходило для 35% образцов. Повышение напряжения до 75% от средней прочности при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводило к быстрому, преимущественно хрупкому, разрушению (рисунок 3.25а), тогда как при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ даже при 67% характер отрыва указывал на сохранение выраженной вязкой начальной стадии (рисунок 3.25б). Эти результаты согласуются с тем, что при температурах, близких к тройной точке, скорость “активации” и перераспределения квазижидкой фазы в зоне дефекта становится сравнимой со временем развития трещины, и именно соотношение этих времен определяет эффективные значения прочности.



Таким образом, экспериментальные данные (рисунки 3.24, 3.25) показывают, что разрушение межфазного контакта лед/супергидрофобная поверхность в диапазоне $-5\text{...}-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекает по смешанному вязко-хрупкому механизму, а переход к более хрупкому сценарию обеспечивается как понижением температуры, так и увеличением скорости нагружения. В частности, при малых угловых ускорениях реализуется режим, в котором медленный вязкий рост трещины приводит к достижению критического размера и последующему быстрому отрыву, тогда как при больших угловых ускорениях решающим становится достижение критического напряжения, соответствующего раскрытию трещины без “помощи” квазижидкого слоя в вершине дефекта. В целом такие выводы согласуются с данными в литературе [402], что подчеркивает универсальность кинетического фактора скорости нагружения при интерпретации измерений адгезии.

С практической точки зрения выявленная тенденция выхода прочности на плато при достаточно больших угловых ускорениях важна для выбора режима дальнейших экспериментов: необходимо обеспечить, чтобы измеряемая прочность была минимально чувствительна к вариациям скорости приложения нагрузки и отражала преимущественно температурные и структурные факторы. Поэтому мы в дальнейших экспериментах использовали скорость возрастания 9 рад/сек^2 .

Поскольку скорость нагружения в последующих сериях экспериментов была фиксирована, следующим принципиальным вопросом исследования становится не мгновенное значение

адгезии, а его изменение при эксплуатации, то есть эволюция прочности межфазного контакта в ходе повторных циклов кристаллизации воды и отрыва льда.

3.6.2 Зависимость прочности адгезии от условий эксплуатации

Как обсуждалось во введении, для всех типов льдофобных покрытий, как на основе супергидрофобных поверхностей, так и на базе SLIPS, характерна деградация свойств при многократных циклах отрыва льда. Для супергидрофобных покрытий это связано прежде всего с механическим взаимозацеплением льда с элементами микронной и субмикронной текстуры. В результате при отрыве лед может уносить с собой как отдельные частицы рельефа, так и локальные участки гидрофобной пленки, обнажая гидрофильные области подложки. В связи с этим то, что механическая стойкость лазерно-сформированного рельефа не является фиксированным свойством самой текстуры, а может целенаправленно изменяться параметрами лазерной обработки [403], является важным преимуществом подхода лазерной физико-химической модификации.

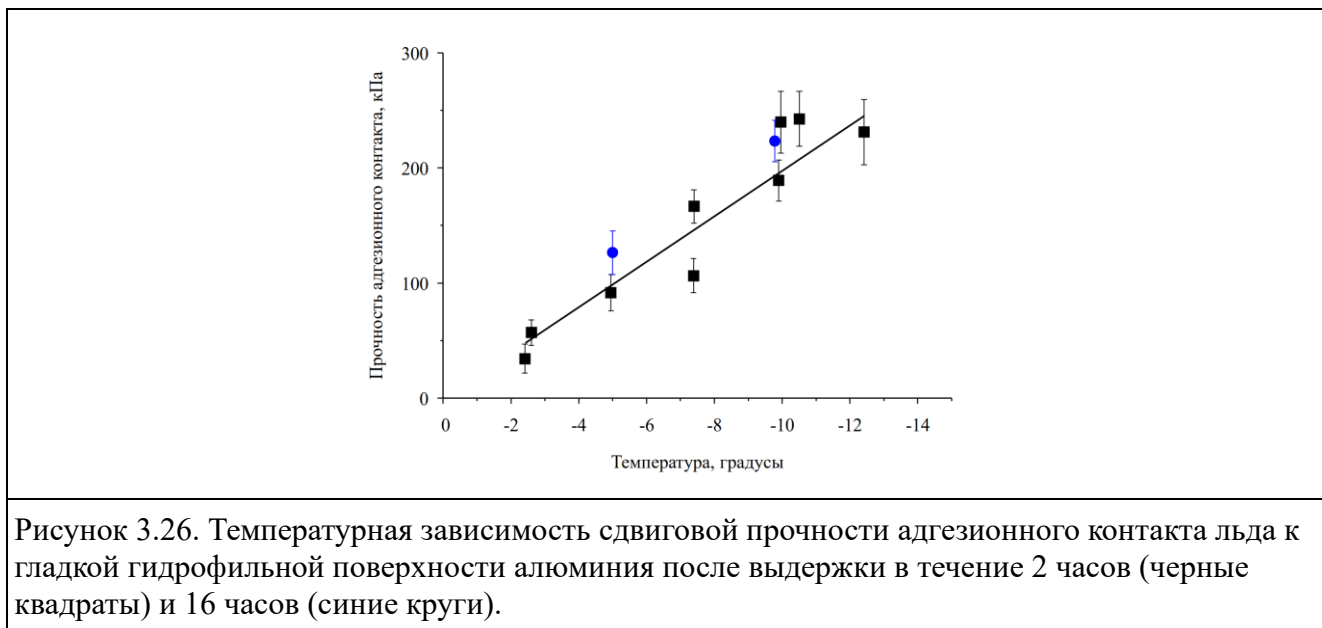
Дополнительным фактором деградации является то, что гидрофобные молекулы, действуя как поверхностно-активные вещества по отношению к твердому телу, способны ускорять развитие трещин: снижение поверхностной энергии, обеспечивающее гидрофобность, одновременно уменьшает энергетические затраты на образование новой поверхности, облегчая рост дефектов.

Для SLIPS-покрытий эти эффекты выражены еще сильнее. Жидкий лубрикант, в отличие от, как правило, химически привитого гидрофобизатора, значительно быстрее диффундирует в область вершины трещины, ускоряя ее развитие. Кроме того, при отрыве льда возможен унос части лубриканта, заполняющего поры текстуры. По мере этого уноса выступы рельефа начинают возвышаться над уровнем пропитки, однако из-за отсутствия многоуровневой шероховатости, так как наиболее мелкие элементы оказываются экранированными менисками лубриканта, такие поверхности не переходят в гетерогенный режим смачивания. Вместо этого реализуется гомогенный режим, характеризующийся существенно большей реальной площадью контакта по сравнению с ее проекцией. В этих условиях лед проникает в углубления рельефа, и адгезия к подложке возрастает за счет сцепления по всей развитой границей раздела.

Поэтому при исследовании льдофобных свойств покрытий с точки зрения сдвиговой адгезионной прочности льда принципиально важно оценивать не только мгновенные значения адгезии для свежеприготовленных поверхностей, но и их эволюцию при эксплуатации. Существенно низкие начальные значения адгезии сами по себе не гарантируют сохранения льдофобных свойств уже после нескольких циклов кристаллизации и отрыва льда.

Как отмечалось в литературном обзоре, прямое сопоставление значений адгезионной прочности, полученных разными методами или в разных лабораториях, практически некорректно: даже небольшие различия в протоколах приводят к расхождениям на порядки. Вместе с тем исследования, в которых в рамках одной экспериментальной серии целенаправленно и статистически надежно изучают влияние одного внешнего параметра при фиксировании остальных условий, встречаются крайне редко и дают не вполне согласованные между собой выводы. В частности, хотя в литературе преобладает представление о снижении адгезионной прочности льда при приближении температуры к 0 °С, имеются и данные об обратной зависимости, особенно при малом времени релаксации между кристаллизацией и отрывом льда [404].

По этой причине температурная зависимость сдвиговой адгезионной прочности представляет интерес даже для такого, на первый взгляд, простого случая, как гладкая гидрофильная поверхность алюминия. На рисунке 3.26 приведены результаты, полученные центрифужно-стробоскопическим методом для гладкого алюминия, отдельно для льда после выдержки 2 часа и после выдержки 16 часов. Данные подтверждают общую тенденцию роста адгезионной прочности при понижении температуры и одновременно показывают, что для гладкого алюминия вклад процессов релаксации в исследованном интервале выдержек несущественен.



Аналогично, для гладкой гидрофобизованной поверхности алюминия влияние времени выдержки также оказывается слабым. Детальное исследование времен релаксации от 2 до 30 часов не выявляет выраженной зависимости адгезионной прочности от времени выдержки (рисунок 3.27а). Как и для исходного (гидрофильного) алюминия, наблюдается рост адгезионной прочности при понижении температуры; при этом как абсолютный уровень адгезии, так и

температурный градиент существенно меньше, чем для гидрофильной поверхности (рисунок 3.27б). Следовательно, гидрофобизация даже без дополнительного структурирования поверхности снижает адгезию льда и тем самым придает поверхности льдофобные свойства, причем эффект сохраняется во всем исследованном диапазоне отрицательных температур.

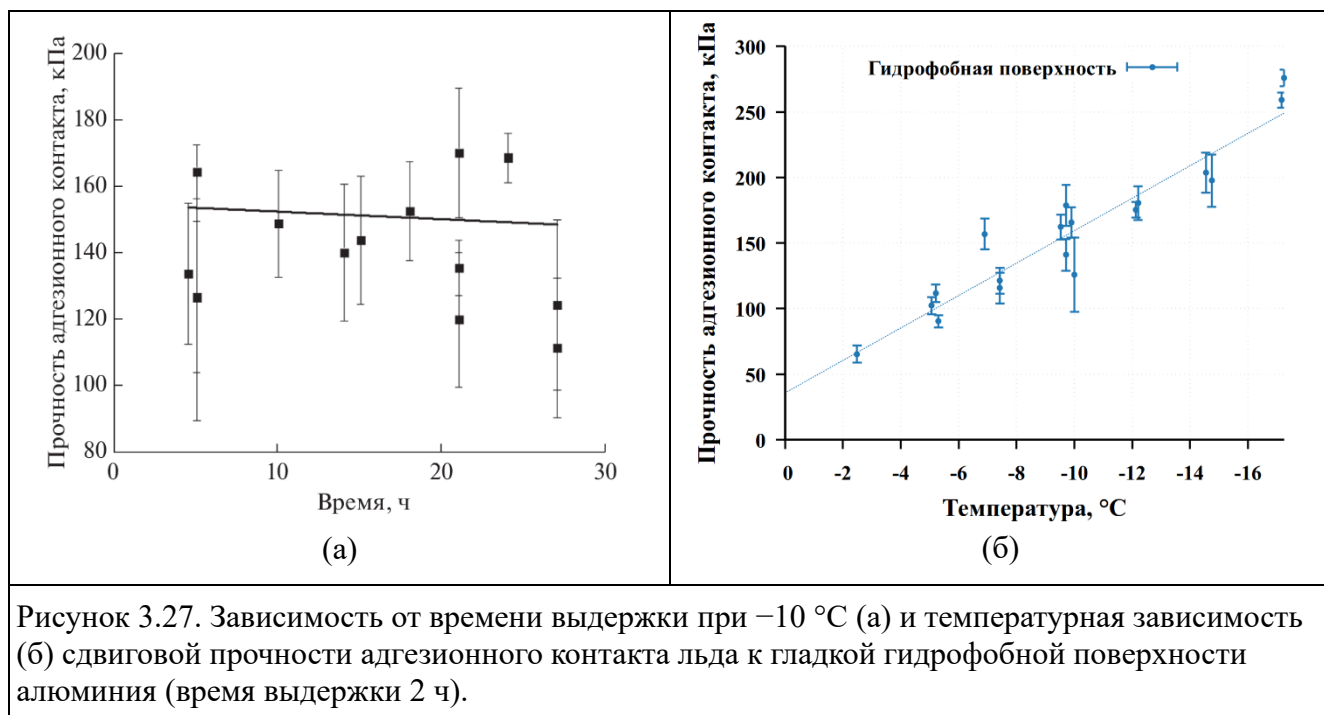
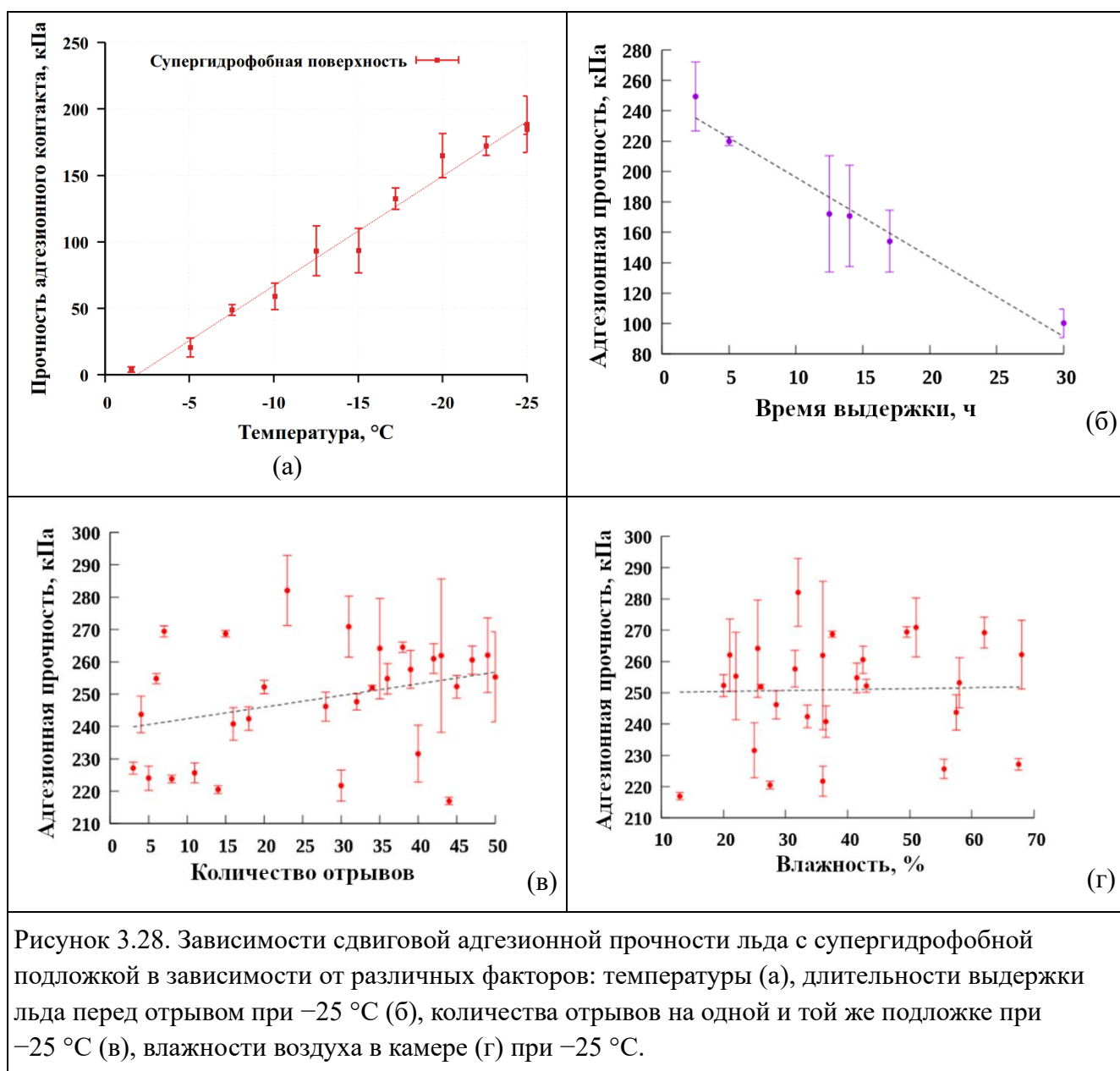


Рисунок 3.27. Зависимость от времени выдержки при -10°C (а) и температурная зависимость (б) сдвиговой прочности адгезионного контакта льда к гладкой гидрофобной поверхности алюминия (время выдержки 2 ч).

Формирование супергидрофобного покрытия (рисунок 3.28а) приводит к еще более выраженному снижению адгезионной прочности. Для таких поверхностей характерны существенно меньшие значения адгезии, причем различие по сравнению с гладкой гидрофобной поверхностью возрастает при приближении температуры к тройной точке воды: если при -17°C отношение адгезий составляет 1.9, при -10°C – 2.3, то при -5°C различие достигает 3.5 раз. Такая тенденция согласуется с усилением роли квазижидкого слоя на границе лед–подложка при повышении температуры, включая рост его эффективной толщины и связанное с этим снижение сопротивления сдвиговому разрушению.



Ограниченность температурного интервала, в котором в наших работах исследованы гладкие гидрофобные и тем более гладкие гидрофильные поверхности, обусловлена, с одной стороны, верхним пределом измеряемой адгезионной прочности, задаваемым максимальной угловой скоростью центрифуги, а с другой, ростом доли когезионных разрушений при увеличении адгезии. Серии, в которых значительная часть образцов разрушается когезионно, исключались из количественного анализа. Отметим, что отбор только событий адгезионного отрыва приводит к систематической ошибке, т.к. фактически такой отбор односторонне отбрасывает случаи с высокой адгезией из-за происходящего раньше когезионного отрыва льда и занижает истинное среднее значение адгезионной прочности.

В то же время наши исследования показали, что для супергидрофобных покрытий принципиальным становится фактор времени выдержки между кристаллизацией и отрывом. В

течение первых 30 часов контакта (рисунок 3.28б) адгезионная прочность уменьшается практически линейно ($R^2 = 0.97$): от порядка 250 кПа при выдержке 2 часа до значений ниже 100 кПа при выдержке 30 часов. Напротив, зависимость адгезионной прочности от влажности воздуха в исследованном диапазоне практически отсутствует (рисунок 3.28г).

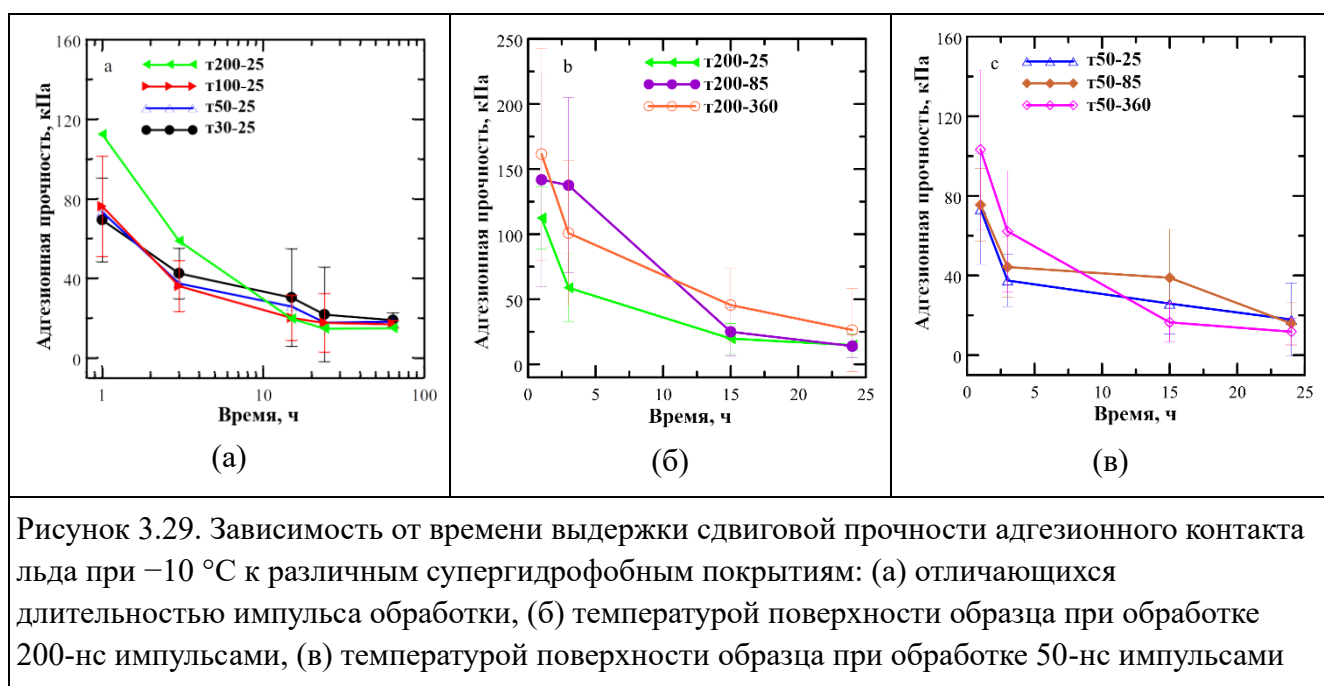
Наблюдаемое различие в поведении гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных поверхностей согласуется с механизмом, обсужденным в литературном обзоре и связанным с формированием и последующей сублимацией (исчезновением) ледяных менисков в порах текстуры. Для гладких подложек вблизи зоны контакта отсутствует развитая трехфазная граница вода/воздух/твердое тело; поэтому кратковременное пересыщение водяного пара, возникающее при выделении теплоты кристаллизации переохлажденной воды, не приводит к образованию устойчивых ледяных менисков, способных заметно увеличить реальную площадь контакта. При этом, даже если в процессе выдержки происходят релаксационные изменения на границе раздела, их вклад в сдвиговую адгезионную прочность остается малым и в рамках эксперимента практически не фиксируется.

Для супергидрофобных поверхностей ситуация иная: ледяные мениски, формирующиеся между льдом и стенками пор текстуры, могут многократно увеличивать реальную площадь границы раздела и тем самым повышать адгезию на малых временах контакта свежееобразованного льда с покрытием. В дальнейшем, по мере выдержки, метастабильные мениски постепенно сублимируют, что приводит к уменьшению площади контакта и снижению адгезионной прочности. Существенно, что кристаллизация на таких подложках происходит при заметном переохлаждении. В наших экспериментах большинство образцов льда кристаллизовалось при $-25...-28$ °С; в этих условиях пересыщение водяного пара в момент замерзания достигает очень больших значений, поэтому вариации относительной влажности воздуха в камере на уровне десятков процентов практически не изменяют ни интенсивность формирования менисков, ни последующую кинетику их исчезновения (см. рисунок 3.28г).

С учетом указанных особенностей представлялось важным установить, как глубина пор текстуры, при максимально близких характеристиках вершин выступов, влияет на адгезионную прочность льда и ее эволюцию во времени. Подходящими объектами для такой постановки задачи оказались разработанные нами противокоррозионные покрытия, полученные варьированием температуры обработки и длительности импульса; их коррозионные и прочностные характеристики были рассмотрены в предыдущей главе (см. таблицу 2.6).

На рисунке 3.29а приведены зависимости средних значений сдвиговой адгезионной прочности от времени выдержки при -10 °С для образцов, текстурированных при комнатной температуре; на рисунках 3.29б и 3.29в показаны аналогичные зависимости для покрытий, сформированных при

лазерной обработке с нагревом подложки (длительность импульса 200 и 50 нс соответственно). В экспериментах использовались времена выдержки 1, 3, 15, 24 и 64 ч до отрыва льда. Сопоставление данных показывает, что при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ переход от метастабильного состояния межфазной зоны, характеризуемого наличием ледяных менисков в элементах текстуры, к состоянию, близкому к равновесному контакту льда с иерархически шероховатой супергидрофобной поверхностью, занимает порядка 15–24 ч. После этого для всех покрытий наблюдается выход на плато, которое далее можно трактовать как устойчивое (в отличие от метастабильного на малых временах) значение прочности адгезионного контакта. Увеличение времени выдержки, сопровождаемое сублимацией метастабильных менисков и релаксацией межфазной области, приводит не только к снижению самой адгезии, но и к заметному уменьшению разброса результатов для образцов одного типа (рисунок 3.29), то есть к формированию более воспроизводимого состояния контакта.



Если исходить из того, что льдофобность супергидрофобных покрытий связана с гетерогенным характером контакта лед/покрытие, а переход к гетерогенному режиму в первую очередь определяется смачиванием, то для покрытий с близкими углами смачивания (см. таблицу 2.6) следует ожидать и близких значений адгезионной прочности даже при существенных различиях параметров текстуры. Именно это и наблюдается: при временах выдержки более 15 ч средние значения сдвиговой адгезионной прочности для образцов с резко различающимися параметрами шероховатости совпадают в пределах разброса и составляют порядка 20 кПа (рисунки 3.29а–3.29в). При этом, хотя для отдельных покрытий различия в шероховатости достаточно велики: например, величины S_a (как и S_q , S_z), характерные для т30-25 и т200-360, отличаются примерно

на один порядок (см. таблицу 2.7), однако при экспозиции >15 часов после кристаллизации воды это практически не отражается на величине адгезии.

Одновременно на малых временах выдержки проявляется обратная закономерность: покрытия с большей микрошероховатостью характеризуются большей адгезионной прочностью. Это согласуется с тем, что увеличение объема и глубины пористой части текстуры расширяет доступное пространство для формирования неравновесных ледяных мостиков и, следовательно, повышает реальную площадь контакта лед–подложка на ранней, метастабильной стадии.

Для покрытий с пропиткой значения величины адгезии на свежих образцах оказываются еще ниже, чем для супергидрофобных (см. рисунок 3.30). Однако, если многократное повторение отрывов на супергидрофобных покрытиях практически не ведет к изменению адгезионной прочности льда (см. рисунок 3.28в), то повторный отрыв на SLIPS покрытия без восполнения пропитывающей жидкости приводит к существенному увеличению адгезионной прочности (см. зеленые точки на рисунке 3.30).

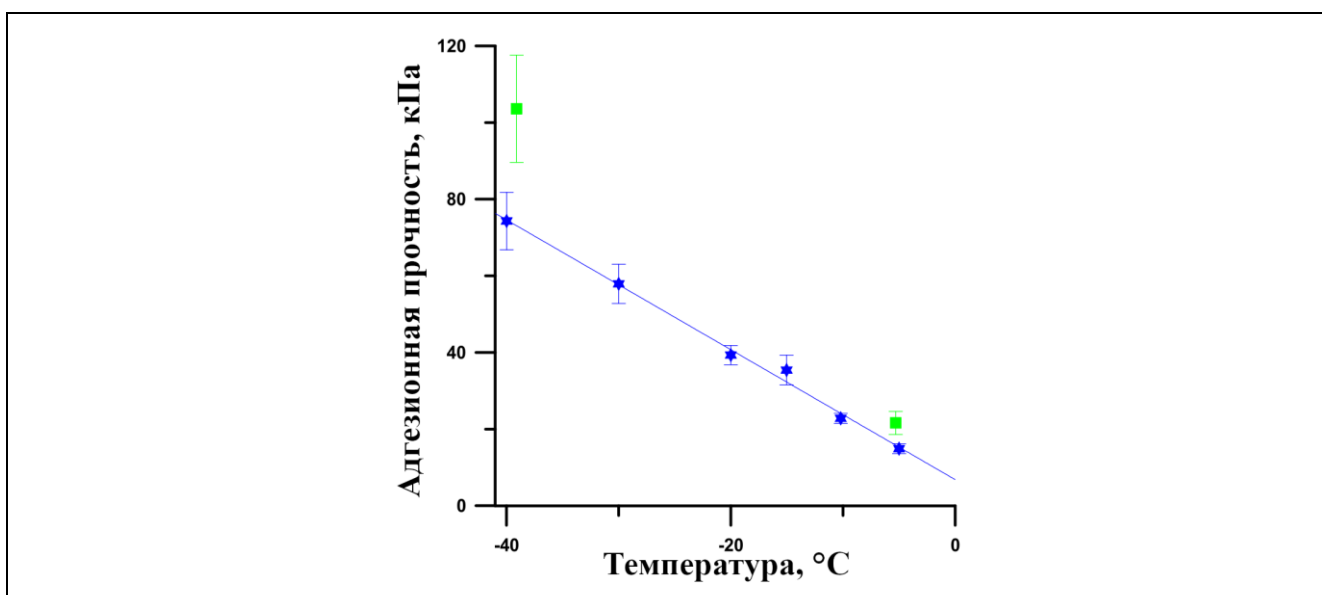
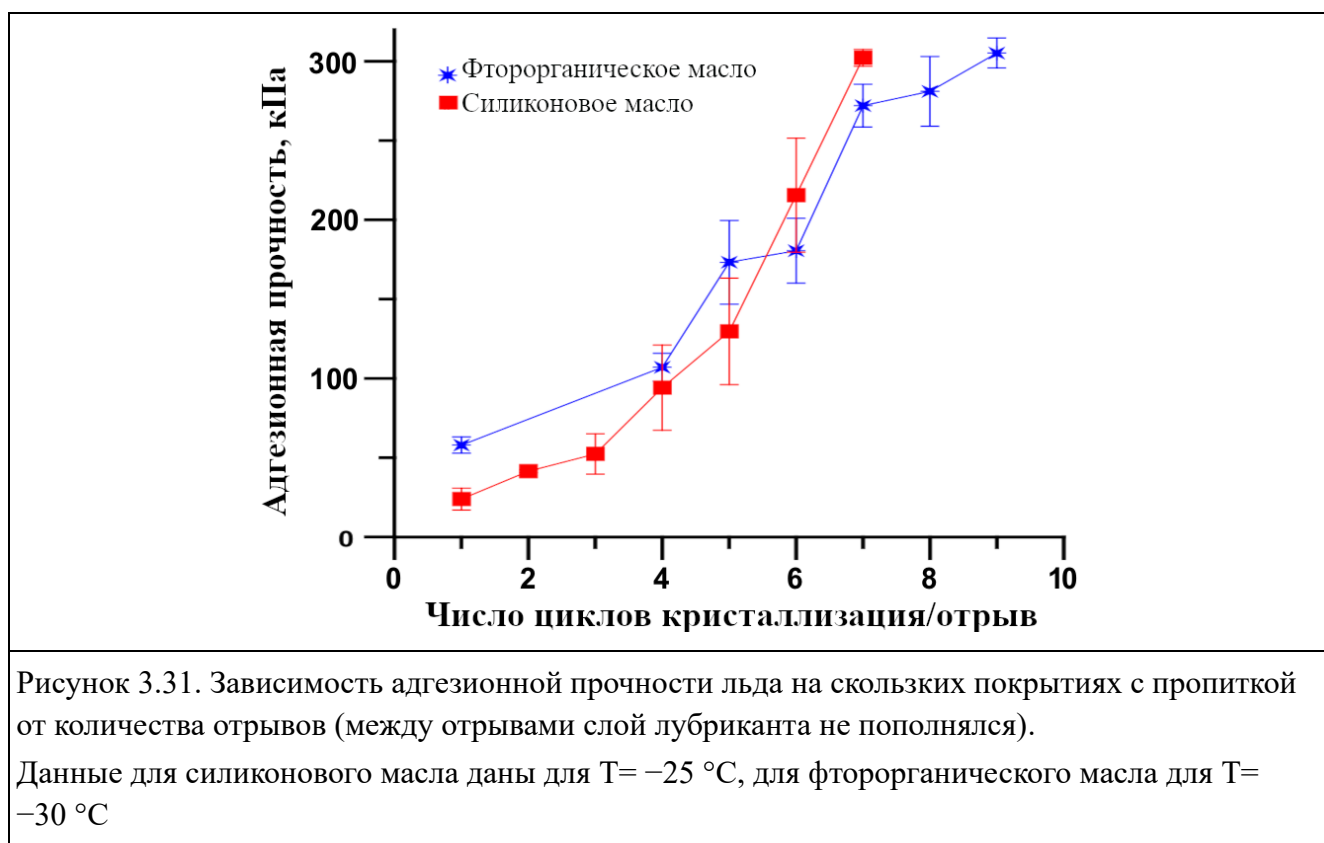


Рисунок 3.30. Температурная зависимость адгезионной прочности на скользком покрытии с пропиткой. Синими точками представлены значения, полученные при пополнении покрытия пропиткой после каждого отрыва, зелеными – при повторных отрывах без восполнения пропитки.

3.6.3 Дегградация скользких покрытий с жидкой пропиткой при повторных циклах обледенение-отрыв

В современной литературе скользкие покрытия рассматриваются как одни из самых перспективных для практического применения. Поэтому представляло интерес подробное исследование влияния количества отрывов на величину адгезионной прочности на SLIPS поверхности без восполнения пропитки. Результаты проведенных нами исследований

показывают монотонную и достаточно быструю деградацию льдофобных свойств при циклических нагрузках, прикладываемых в центрифужном тесте. Как видно из рисунка 3.31, несмотря на низкое начальное значение сдвиговой адгезионной прочности (порядка 20–30 кПа на свежих образцах), уже после первых повторных отрывов для скользких покрытий с пропиткой как из силиконового, так и из фтороорганического (Krytox) масел, наблюдается резкое увеличение адгезии. При этом испытания проводились непрерывно, без пауз на сушку или возможное самовосстановление слоя жидкости, что позволяет напрямую связать рост адгезии именно с повторяющимися на практике циклами «обледенение–отрыв».



Таким образом, характерной особенностью SLIPS является высокая скорость деградации: уже нескольких (порядка единиц) циклов достаточно, чтобы измеряемая адгезионная прочность приблизилась к верхнему пределу измерений на нашей установке и затем выходила за диапазон, доступный для количественной регистрации (см. обсуждение ограничений метода выше). Дополнительные проверки после выдержки деградировавших образцов при комнатной температуре в течение 48 ч не выявили заметного самовосстановления.

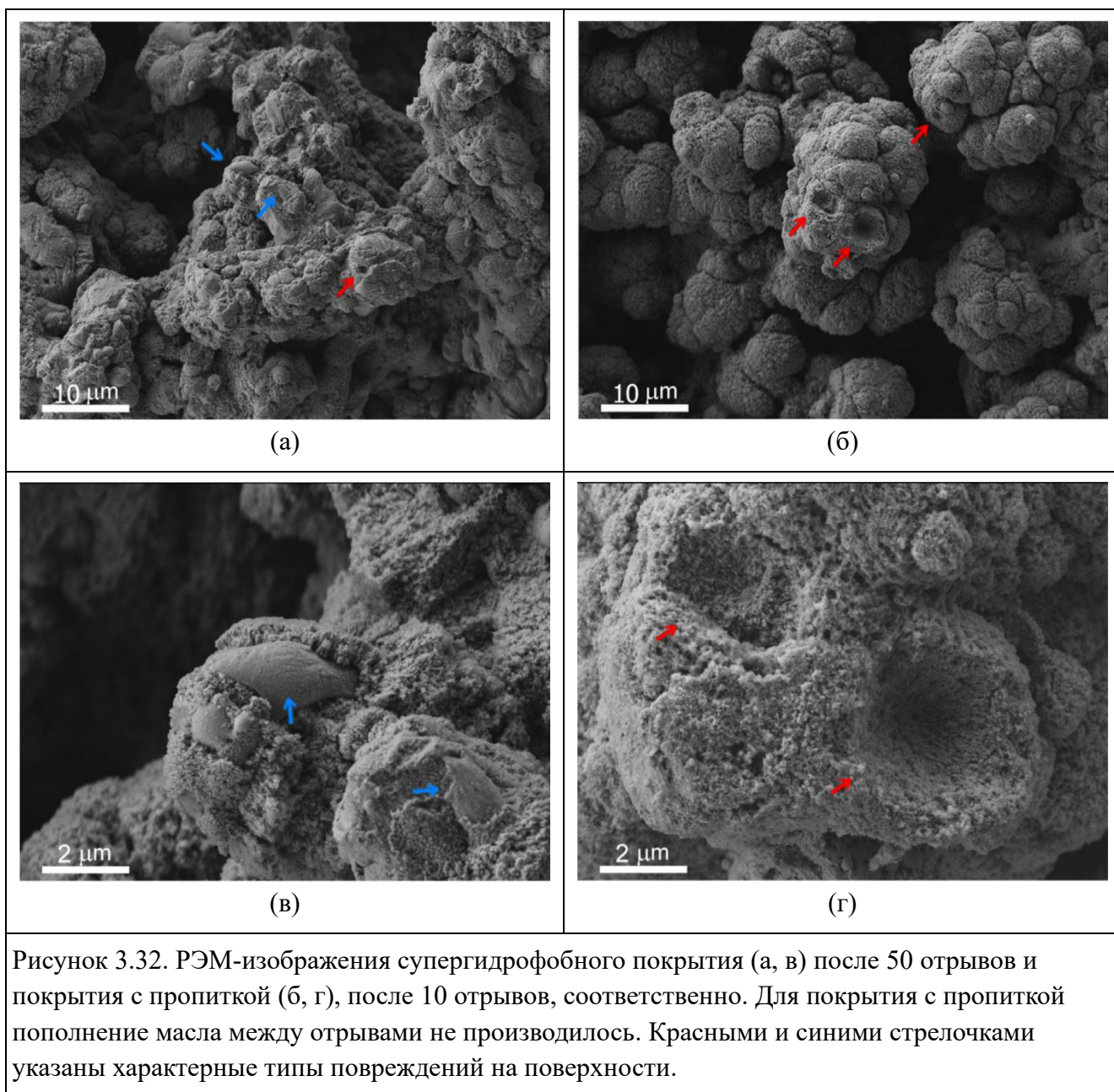
Быстрая деградация льдофобных характеристик покрытий с пропиткой при испытаниях без пополнения лубриканта между отрывами может иметь несколько причин.

Возможное ухудшение смачивания из-за десорбции гидрофобизатора в объем масла, хотя и могло быть ожидаемым, по-видимому, не является доминирующим фактором. В контрольных экспериментах длительный контакт супергидрофобной подложки с силиконовым маслом с последующей длительной отмывкой в изопропиловом спирте при 40 °C (как и отмывка в изопропиловом спирте сама по себе, без погружения в масло) не приводил к существенному изменению углов смачивания и скатывания (см. таблицу 3.5).

Таблица 3.5. Изменение углов смачивания и скатывания на супергидрофобном образце после длительного контакта с потенциальными растворителями.

	Угол смачивания, °	Угол скатывания, °
Исходный супергидрофобный образец	171.2 ± 0.5	2.5 ± 0.6
Супергидрофобный образец после 7 дней контакта с силиконовым маслом	106.3 ± 1.1	3.2 ± 0.6
Супергидрофобный образец после 36 часов контакта с изопропиловым спиртом при 40 °C	170.5 ± 1.0	5.1 ± 1.6
Супергидрофобный образец после 7 дней контакта с силиконовым маслом с последующими 36 часами контакта с изопропиловым спиртом при 40 °C	169.1 ± 1.2	7.0 ± 3.0

Другой возможный механизм связан с механическим разрушением элементов текстуры при сдвиговом отрыве льда в присутствии масла. В низкоэнергетической жидкой среде развитие микротрещин и выкрашивание элементов могут облегчаться вследствие эффекта Ребиндера, что приводит к формированию множественных микродефектов и ускоренному росту адгезии от цикла к циклу; типичное различие степени повреждения текстуры для SLIPS и исходной супергидрофобной поверхности показано на рисунке 3.32.



Действительно, как для покрытий с пропиткой, так и для супергидрофобных покрытий на РЭМ-изображениях наблюдаются повреждения. Их условно можно разделить на два типа. Первый тип (показан красными стрелками) соответствует «условно когезионному» разрушению: трещина развивается в объеме пористых элементов текстуры, и обнажающаяся часть покрытия остается пористой. Такие повреждения характерны и для супергидрофобных покрытий, и для покрытий с пропиткой.

Второй тип, наблюдаемый преимущественно на супергидрофобных покрытиях (показан синими стрелками), носит «адгезионный» характер: после отрыва элементов текстуры обнажается более плотный слой внутри покрытия (см. РЭМ-изображения 2.27–2.29, на которых показана структура поперечного среза элементов текстуры). Подобные отрывы, по-видимому, могут быть связаны с

капиллярной конденсацией в неполностью гидрофобизованных порах в моменты экстремального пересыщения водяного пара на рекалесцентном этапе кристаллизации. Последующая кристаллизация воды, попавшей в поры текстуры, сопровождающаяся увеличением объема в пространственно ограниченных условиях может приводить к существенному росту локального давления и отслаиванию части пористого слоя по всей глубине вплоть до более плотного «ядра». Для покрытий с пропиткой такой сценарий, вероятно, менее характерен, поскольку проникновение водяного пара вглубь пористой структуры подавлено исходной заполненностью пор маслом. Вместе с тем оба типа повреждений встречаются относительно редко даже после многократных отрывов льда и поэтому вряд ли могут рассматриваться как основная причина роста адгезионной прочности для покрытий с пропиткой.

Третьим механизмом, реализуемым в нашем случае, является деградация SLIPS при циклическом отрыве льда за счет истощения жидкой фазы в пористой микротекстуре. В результате поверхность лубриканта, изначально плоская, начинает по микрошероховатости приближаться к исходной поверхности. При заполнении водой оправок для формирования льда в очередном экспериментальном цикле увеличивается доля воды, проникающей в микропоры и канавки, а последующая кристаллизация этой воды повышает как реальную площадь контакта «лед–твердое тело», так и вклад механического взаимозацепления льда с подложкой, что проявляется резким усилением адгезии.

Таким образом, положительная обратная связь «истощение слоя лубриканта → более глубокое проникновение воды → увеличение площадей границ раздела вода/подложка и вода/масло → усиленный унос лубриканта льдом при следующем отрыве» естественным образом объясняет быструю деградацию при испытаниях без восполнения масла, наблюдаемую в наших экспериментах.

Быстрая деградация функциональных свойств покрытий с пропиткой ставит под сомнение перспективность таких поверхностей и, тем самым, актуализирует вопрос о принципиальной возможности устранения ухудшения, в частности, льдофобных свойств материаловедческими методами. Для выработки обоснованных подходов к оптимизации покрытий с пропиткой необходимо было прояснить факторы, определяющие устойчивость слоя лубриканта в рассматриваемой системе. В частности, оставалось неясным, в какой мере предварительная гидрофобизация текстурированной матрицы действительно способствует стабилизации лубриканта и снижению его уноса, либо, напротив, может создавать условия для ускоренного истощения жидкой фазы при циклическом обледенении. Аналогичным образом, была недостаточно определена роль природы подложки: металлическая основа, часто выбираемая из соображений механической прочности, может существенно отличаться по межфазным

взаимодействиям как от гидрофобизованных текстурированных покрытий, так и от исходно гидрофобных материалов, что потенциально изменяет сценарии деградации. В целом, проблема сводится к количественному описанию устойчивости пленок лубрикантов в соответствующих многофазных системах и сопоставлению этих интервалов с характерными толщинами пропитки в реальных покрытиях. Отсутствие согласованной картины, связывающей химический состав (гидрофобизатор, лубрикант, подложка), морфологию пористой структуры и кинетику уноса лубриканта, затрудняло обоснованный выбор материалов и режимов эксплуатации.

3.6.4 Устойчивость смазочного слоя: расклинивающее давление и критерии выбора системы подложка-пропитка-среда

Для решения этой проблемы нами было решено исследовать поверхностные силы в скользких покрытиях с пропиткой, чтобы понять, при каких условиях реализуется или разрушается устойчивость слоя лубриканта. Для выделения ключевых факторов устойчивости слоя пропитки было целесообразно начать с предельно упрощенной постановки задачи, в которой границы фаз считаются плоскими и параллельными. Для таких слоистых систем макроскопическая теория вандерваальсовых сил позволяет напрямую связать диэлектрические параметры фаз с формой изотерм расклинивающего давления и, следовательно, с термодинамическими интервалами устойчивости. В рассматриваемых нами системах присутствовало 3 или 4 фазы, две из которых – полубесконечные (подложка и окружающая среда), а две с конечной толщиной – слой пропитки и гидрофобизатор (который может отсутствовать).

Для такой слоистой системы энергия вандерваальсова взаимодействия G может быть рассчитана как [405]:

$G(h, a) = \frac{kT}{2\pi c^2} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_3 \mu_3 \xi_n^2 \int_1^{\infty} p \ln[(1 - \bar{\Delta}_{123} \bar{\Delta}_{34} e^{-r_n p})(1 - \Delta_{123} \Delta_{34} e^{-r_n p})] dp$ $\bar{\Delta}_{123} = \frac{\bar{\Delta}_{12} e^{-s_2 r_n(a/h)} + \bar{\Delta}_{23}}{1 + \bar{\Delta}_{12} \bar{\Delta}_{23} e^{-s_2 r_n(a/h)}}; \Delta_{123} = \frac{\Delta_{12} e^{-s_2 r_n(a/h)} + \Delta_{23}}{1 + \Delta_{12} \Delta_{23} e^{-s_2 r_n(a/h)}}$ $\bar{\Delta}_{ji} = \frac{s_i \epsilon_j - s_j \epsilon_i}{s_i \epsilon_j + s_j \epsilon_i}; \Delta_{ji} = \frac{s_i \mu_j - s_j \mu_i}{s_i \mu_j + s_j \mu_i}, i, j \in [1, 2, 3, 4]$ $s_x = \sqrt{(p^2 - 1 + (\epsilon_x \mu_x / \epsilon_3 \mu_3))}, x \in [1, 2, 3, 4];$ $r_n = (2h (\epsilon_3 \mu_3)^{1/2} / c) \xi_n \quad \xi_n = \frac{2\pi kT}{\hbar} n.$	(3.32)
---	--------

Здесь h и a – толщины пленок смазки и гидрофобизатора, k – константа Больцмана; T – температура; c – скорость света; p – переменная интегрирования, $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, $n \in N$; $\epsilon_x(i\xi_n)$ и $\mu_x(i\xi_n)$ – диэлектрические и магнитные проницаемости соответствующих

фаз как функции мнимой частоты; штрих в сумме означает, что первый член берется с половинным весом. Нумерация фаз идет по вертикали: подложка – 1, слой гидрофобизатора – 2, слой смазки – 3, внешняя фаза – 4.

Это выражение учитывает конечную температуру и электромагнитное запаздывание; предельный случай системы с одной пленкой получается как при стремлении $a \rightarrow 0$, так и при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Расклинивающее давление в пленке лубриканта определяется как производная избыточной энергии Гиббса пленки по толщине:

$\Pi(h) = - \left(\frac{\partial G(h,a)}{\partial h} \right)_{T,P,\mu}.$	(3.33)
---	--------

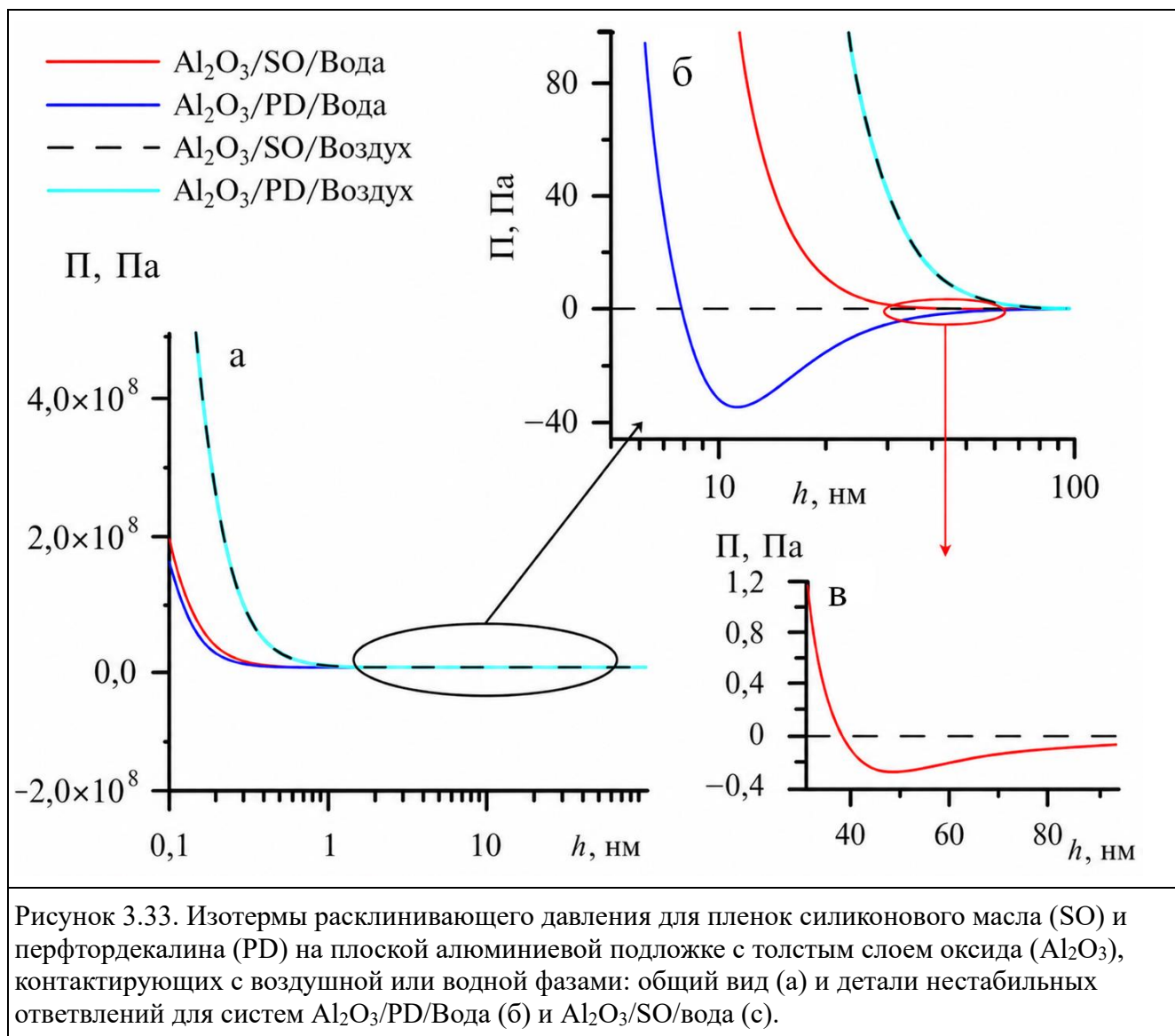
Термодинамическая устойчивость пленки задается знаком производной расклинивающего давления по толщине: условие устойчивости имеет вид $d\Pi/dh < 0$ [31]. При этом применение макроскопического подхода адекватно для пленок, толщина которых превышает несколько монослоев [406]. Диэлектрические функции рассчитывались в рамках многоосцилляторной модели, для Al_2O_3 дополнительно учитывалась негармоничность осцилляторов. Параметры осцилляторов были взяты из [384; 407; 408]. Магнитные проницаемости всех сред принимались равными единице.

Набор исследуемых систем выбирался, исходя из практики изготовления SLIPS-покрытий и необходимости отдельно оценить роль подложки, гидрофобизатора и внешней среды. Для расчетов, представленных ниже, в качестве базовой подложки использовалась плоская алюминиевая основа с толстой оксидной пленкой Al_2O_3 , которая в реальных покрытиях с пропиткой формируется при текстурировании алюминия и, как показано выше, имеет толщину порядка десятков или сотен микрометров. Такая толщина позволяет рассматривать оксид как полубесконечную фазу и пренебречь влиянием металлической основы на силы Ван-дер-Ваальса в слое пропитки. Помимо гидрофильного Al_2O_3 были рассмотрены два класса гидрофобных твердых тел. К первому относятся исходно гидрофобные материалы, такие как политетрафторэтилен (PTFE) и полистирол (PS). Ко второму относятся композиционные системы «гидрофильная подложка плюс тонкий гидрофобный слой», типичные для гидрофобизованных поверхностей, в качестве такой системы мы рассматривали объемный Al_2O_3 с нанесенными на него пленками PTFE или PS толщиной 1 нм. Выбор PTFE и PS обусловлен, с одной стороны, их распространенностью в качестве фторорганических и органических гидрофобизаторов, а с другой, наличием надежных диэлектрических данных для этих веществ в литературе.

В качестве лубрикантов рассматривались силиконовое масло и перфтордекалин по аналогичным причинам: оба широко применяются, относятся к химически различающимся классам жидкостей

и хорошо исследованы с данными, представленными в литературе. Внешняя фаза задавалась воздухом или водой, представляя два характерных режима эксплуатации льдофобных покрытий.

Для гидрофильного Al_2O_3 расчеты изотерм $\Pi(h)$ показывают принципиально разный характер поведения в воздухе и в воде (рисунок 3.33а).



В воздухе и для органической, и для фторорганической пропитки изотермы демонстрируют устойчивость во всем диапазоне толщин: истощение лубриканта, в этом случае, приводит к монотонному уменьшению толщины без разрыва пленки. При контакте с водой ситуация качественно меняется: на больших толщинах, для обоих типов пропитки, изотермы становятся неустойчивыми ($d\Pi/dh > 0$), поэтому толстая пленка лубриканта на плоском Al_2O_3 разрывается, смачивание нарушается, и формируется состояние сосуществования тонкой пленки и макроскопических капель. Для этого состояния условие равновесия сводится к равенству расклинивающего давления в тонкой пленке и капиллярного давления в капле $\Pi(h_{\text{пл}}) = P_{\text{ср}}$.

Учитывая, что капиллярное давление в капле отрицательно (если определять его в том же смысле, что и расклинивающее давление, т.е. как давление во внешней среде минус давление в капле), из данных на рисунке 3.33 следует, что для силиконового масла в воде диапазон устойчивых тонких пленок соответствует интервалу $31 < h < 40$ нм, в то время как для перфтордекалина получаются существенно меньшие толщины $7.5 < h < 10$ нм.

Уже на этом этапе рассмотрения видно, что при одинаковой геометрии и одинаковом контакте с водой силиконовое масло термодинамически поддерживает более “толстую” устойчивую пленку на гидрофильном алюминии, что напрямую связано с ожидаемой большей долговечностью функциональных свойств при истощении слоя пропитки, наносимого на гидрофильную подложку.

Переход к неплоским поверхностям удобно делать через текстуры с плоскими вершинами, где предположение о плоскопараллельных пленках на верхних выступах текстуры все еще оправдано. Рассмотрим матрицу микростолбиков с плоскими верхушками. В воздухе, поскольку $\Pi(h)$ лежит в области положительных значений (рисунок 3.33), на верхушках столбиков сохраняются устойчивые смачивающие пленки, тогда как в порах формируются вогнутые мениски с положительным капиллярным давлением. При истощении жидкость преимущественно уходит из менисков, а давление в них меняется слабо; поэтому толщина пленок на плоских участках вершин определяется равенством $\Pi(h) = P_{\text{cap}}$ и может оставаться в диапазоне десятков или сотен нанометров при близкой к плоской форме мениска. При погружении такой истощенной текстуры в воду возможность сосуществования “мениск плюс пленка на вершинах” сохраняется, но окно устойчивости резко сужается: для силиконового масла устойчивые пленки на вершинах ожидаются только при $h < 31$ нм (граница задается условием $\Pi(h)=0$, рисунок 3.33в), а для перфтордекалина при $h < 7.5$ нм (рисунок 3.33б). Отсюда следует практически важный вывод: при равных условиях истощения и контакта с водой текстура из Al_2O_3 с силиконовым маслом должна дольше сохранять непрерывные пленки на вершинах и, тем самым, дольше сохранять исходные свойства.

Для гидрофобных подложек картина начинает сильно зависеть от пары “лубрикант–гидрофобизатор” и от того, является ли гидрофобность объемным свойством материала или обеспечивается тонким покрытием. Для перфтордекалина (рисунок 3.34) в воздухе толстые пленки устойчивы как на объемном PTFE, так и на Al_2O_3 , покрытом 1 нм PTFE; истощение на плоской поверхности ведет к плавному уменьшению толщины пленки. Для текстуры со столбиками область сосуществования пленки на вершинах и менисков в порах удобно интерпретировать через допустимые P_{cap} : для объемного PTFE требуется $P_{\text{cap}} < 20$ Па, тогда как для $\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{нм PTFE}$ диапазон существенно шире и соответствует $P_{\text{cap}} < 2 \times 10^5$ Па (вставка на

рисунке 3.34), то есть тонкий слой гидрофобизатора существенно увеличивает “допустимое окно” геометрий пор. При этом тонкие пленки перфтордекалина на плоских гидрофобных подложках имеют нижний предел устойчивости: порядка 10 нм для PTFE и порядка 0.8 нм для $\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{ нм PTFE}$ (вставка на рисунке 3.34); ниже этих толщин ожидаются разрыв и формирование линз с оголением твердой фазы. В воде перфтордекалин и на PTFE, и на гидрофобизованном Al_2O_3 оказывается неустойчив во всем диапазоне толщин от ангстрем до микрометров, что соответствует вытеснению лубриканта водой и согласуется с наблюдениями в литературе [409].

Для силиконового масла (рисунок 3.34) результаты на объемном PTFE противоположны для покрытий, контактирующих с воздухом и водой. В воздухе пленка неустойчива фактически при любых h , поэтому при истощении на плоском PTFE ожидается разрыв и появление масляных линз на участках оголенной подложки; на текстуре со столбиками истощение приводит к формированию вогнутых менисков в порах, но пленки на плоских вершинах также склонны к разрыву. В воде, напротив, контакт с водой стабилизирует силиконовое масло на PTFE: при $h > 11.4$ нм $\Pi(h)$ становится положительным при $d\Pi/dh < 0$, и для текстуры устойчивость пленок на вершинах возможна при достаточно малом $P_{\text{ср}}$, порядка 2 Па и меньше (вставка на рисунке 3.34 б). Для композитной подложки $\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{ нм PTFE}$ силиконовое масло демонстрирует устойчивость и в воздухе, и в воде в широком диапазоне толщин (в воздухе при $h > 1.1$ нм, в воде при $h > 0.6$ нм). Это дает прямую интерпретацию роли гидрофобизатора как стабилизатора SLIPS-покрытия: даже при фиксированном лубриканте и фиксированной внешней фазе изменение толщины гидрофобного слоя способно смещать границы устойчивости пленки и тем самым менять сценарий деградации.

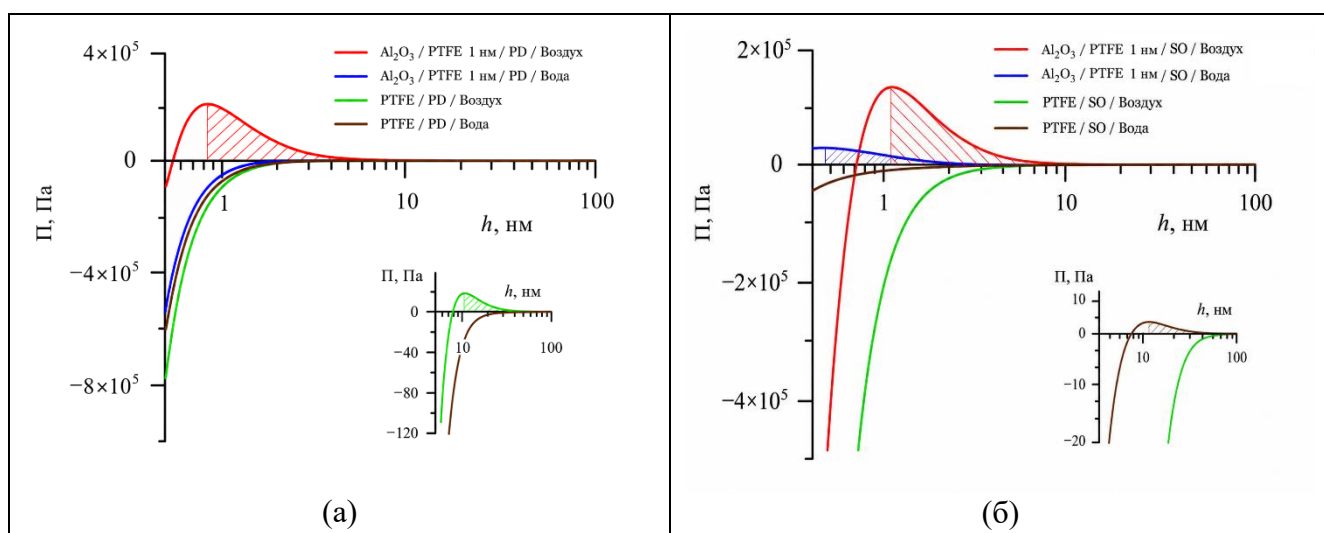
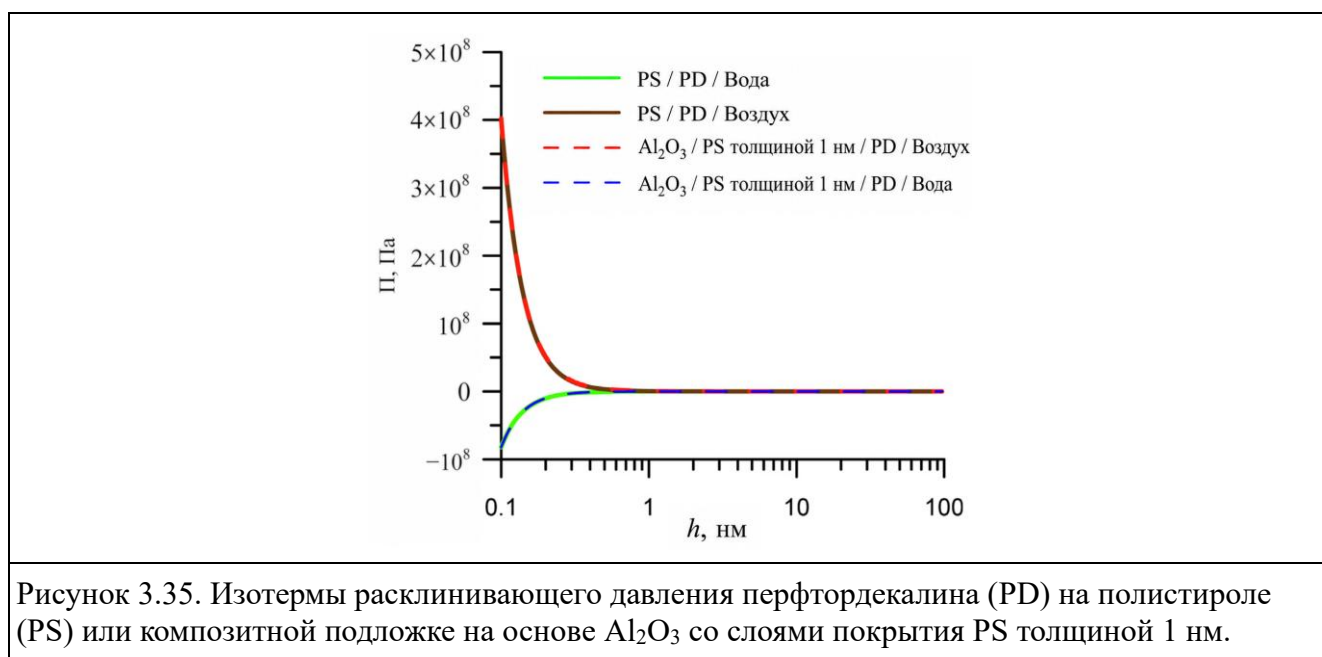


Рисунок 3.34. Изотермы расклинивающего давления для (а) перфтордекалина (PD) и (б) силиконового масла (SO) на политетрафторэтилене (PTFE) или композитной подложке на основе Al_2O_3 с тонкими слоями покрытия из PTFE. Заштрихованные зоны обозначают диапазоны стабильной толщины пленки.

Аналогичный вывод об “экранировании” гидрофильной подложки тонким органическим слоем особенно наглядно проявляется для полистирола (рисунок 3.35). Изотермы для систем $\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{нм PS}$ /перфтордекалин практически совпадают с изотермами для объемного полистирола как в воздухе, так и в воде, то есть уже 1 нм полистирола эффективно задает межфазные взаимодействия и делает расклинивающее давление независимым от природы исходной подложки. В воздухе перфтордекалин на PS устойчив во всем диапазоне толщин, а в воде неустойчив, что ведет к разрыву пленки и образованию капель на оголенной PS-поверхности Al_2O_3 , покрытой 1 нм слоем PS. Для текстуры, состоящей из столбиков с плоскими вершинами и покрытой тонкой пленкой PS, это означает, что при контакте с водой пленка перфтордекалина на вершинах выступов разрывается, и вода смачивает эти участки. Лубрикант при этом вытесняется в промежутки между столбиками и удерживается там в виде менисков. В результате прямого контакта воды с плоскими вершинами текстуры скользкие свойства покрытия частично утрачиваются.



Для реальных поверхностей с многомодальной шероховатостью точный расчет вандерваальсовых взаимодействий ограничен недостаточной информацией о геометрии системы. Поверхностная энергия для пленок с криволинейными границами существенно зависит от формы и локальных радиусов кривизны границ, а потому требует детального знания морфологии, которое на практике чаще всего недоступно. Тем не менее, опираясь на результаты для шероховатых поверхностей с плоскими вершинами выступов и общие термодинамические соображения, можно сформулировать следующее.

При истощении лубриканта жидкость перераспределяется так, что в порах формируются вогнутые мениски с некоторым капиллярным давлением $P_{\text{мениск}}$, а на выступах сохраняются или исчезают тонкие смачивающие пленки. Условие равенства химического потенциала для молекул лубриканта по поверхности требует согласования давлений: для случая, когда вклад кривизны в тонкой пленке сопоставим с вкладом расклинивающего давления, выполняется соотношение $P_{\text{мениск}} = \Pi(h) + P_{\text{пл}}$, где $P_{\text{пл}}$ – локальное капиллярное давление в криволинейной пленке. На выпуклых элементах $P_{\text{пл}} < 0$, поэтому сосуществование выпуклой пленки на вершине и вогнутого мениска в поре возможно преимущественно для жидкостей с положительными изотермами $\Pi(h)$. Отсюда следует, что для гидрофобных текстур перфтордекалин способен поддерживать устойчивые пленки на выпуклых вершинах в воздухе, но в воде такие пленки должны разрываться с оголением вершин.

Для силиконового масла на PTFE-покрытых текстурах поведение более сложное и определяется совокупностью факторов, однако для сильно выпуклых вершин также ожидается тенденция к неустойчивости; напротив, на гидрофильных текстурах устойчивые выпуклые пленки возможны в существенно более широком диапазоне условий и в воздухе, и в воде. Сопоставление с экспериментами на тефлоне с развитой поверхностью [23], где сообщалось о сохранении пленки силиконового масла толщиной порядка 5 нм на вершинах выступов, показывает, что расхождение с термодинамическим прогнозом может быть обусловлено как отличием диэлектрических спектров используемого фторполимера от принятых в расчетах, так и, вероятнее, кинетическим фактором: высокая вязкость силиконового масла приводит к крайне медленному стеканию после разрыва, и перенос жидкости из пленки в мениски в бороздах может занимать многие часы, что не всегда укладывается во временное окно эксперимента.

В целом, можно сделать вывод, что устойчивость слоя пропитки определяется не только тем, гидрофобизована ли матрица, но и тем, какой гидрофобизатор используется, какова его толщина, и в какой внешней среде будет эксплуатироваться скользкое покрытие.

Помимо термодинамической устойчивости пленки лубриканта, для SLIPS на реальных текстурированных поверхностях существенную роль играют и кинетические параметры: вязкость жидкости, скорость стекания после локального разрыва пленки, скорость переноса лубриканта из тонких пленок на вершинах выступов в мениски внутри пор, а также характерное время восстановления смачивающего слоя после механического воздействия. Как было показано в нашей работе, силиконовое масло, по совокупности параметров, можно рассматривать как удачный базовый вариант пропитки, поскольку для ряда рассмотренных систем оно дает более широкие области устойчивости и медленную кинетику истощения пленки. Однако полученные результаты также показывают, что дальнейшая оптимизация долговечности скользких покрытий

с пропиткой возможна не только за счет изменения морфологии и механической стойкости пористого слоя, но и за счет взаимной настройки физико-химических свойств гидрофобизатора и лубриканта.

3.7 Создание лазерно-текстурированных покрытий для длительной защиты поверхностей в открытых атмосферных условиях от обледенения и сверхнормативного накопления снега

Рассмотренные выше механизмы противообледенительного действия, проверенные в достаточно изолированных условиях лабораторных экспериментов, были использованы для создания долговечных покрытий, способных работать в условиях открытой атмосферы.

Покрытия формировали на алюминии АМгЗ: поверхность обрабатывали лазером в режиме $50 \times 50 \times 50$, с последующими последовательными УФ+О₃-активацией в течение 90 мин, парофазным осаждением триметокси- $\{3 [(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силана при 95 ± 2 °С в течение 60 мин и термообработкой при 130 °С в течение 60 мин для формирования сшитого слоя гидрофобного агента на иерархически шероховатой поверхности.

Одной из проблем, с которыми сталкивается внедрение супергидрофобных покрытий в промышленность, является масштабирование. В контексте лазерной обработки эта проблема приобретает следующую форму: рабочая область сканирования лазера, где луч перемещается за счет высокоточного отклонения зеркал и потому точность позиционирования лазера составляет порядка микрометров, ограничена по размеру свойствами оптической системы и, как правило, составляет не более сотен квадратных сантиметров. Между этими областями лазерная головка или, наоборот, заготовка должна перемещаться механически, причем точность такого перемещения, как правило, значительно хуже. Соответственно, стыки областей сканирования могут демонстрировать худшие характеристики, в частности, играть роль дефектов смачивания, на которых, среди прочего, может скапливаться снег и лед, инициироваться питтинговая коррозия, которая со временем может привести к деградации соседних бездефектных областей.

Для проверки этого фактора в реальных условиях эксплуатации были изготовлены пластины размером 150×130 мм² из четырех областей сканирования.

На изготовленных пластинах была проверена устойчивость супергидрофобного состояния при высокой влажности, поскольку в реальных условиях обледенение часто развивается не на сухой поверхности, а при высокой влажности, характерной для зимнего периода, в присутствии переохлажденного аэрозоля, мокрого снега или пересыщенных водяных паров. В экспериментах с пересыщенными парами воды капельная конденсация на лазерно-текстурированном покрытии не приводила к заметному уменьшению угла смачивания. При воздействии потока водного

аэрозоля с размерами капель 200–1200 нм при $T = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохранялся гетерогенный режим смачивания: капли, образующиеся в результате осаждения, роста и коалесценции аэрозольных частиц, оставались подвижными на поверхности: конденсация начиналась в порах текстуры, однако по мере роста капли перемещались на вершины выступов (см. рисунок 3.36).

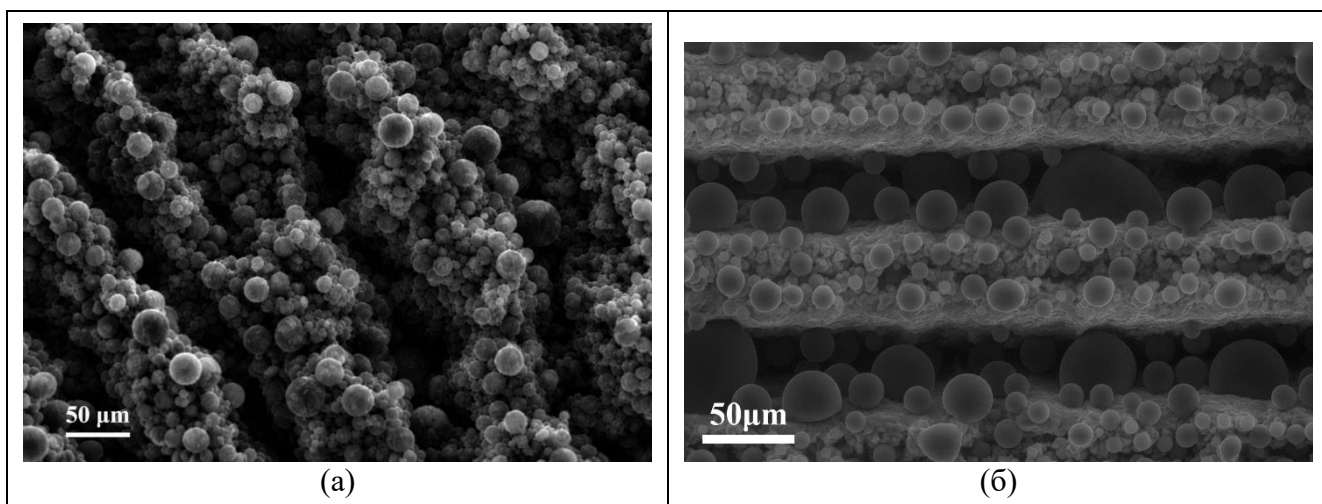


Рисунок 3.36. РЭМ-изображение поверхности супергидрофобного покрытия в пересыщенных парах воды: (а) режим 50×50×50, для сравнения приведены аналогичные изображения для текстуры с более широкими порами (б), где капли сидят и внутри микротекстуры поверхности 50×50×10|10

Высокая влажность при отрицательных температурах была дополнительно исследована в условиях десублимационного образования инея [5]. В диапазоне температур от -13 до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при умеренном пересыщении водяного пара менее 140% на гидрофобной области образца формировалась пленка инея, тогда как на лазерно-текстурированном супергидрофобном покрытии сплошного слоя инея не наблюдалось. При $T \approx -19.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности около 129% (по отношению к насыщенному давлению паров надо льдом) в среднем десублимацией образовывался 1 кристалл на 0.6 мм^2 ; при $T \approx -18.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $RH \approx 104\%$ – 1 кристалл на 1.1 мм^2 . Так же, как и капли при конденсации, кристаллы льда при сублимации перемещаются по поверхности, что подтверждает слабое сцепление отдельных ледяных кристаллов с рельефом и низкую адгезию льда к текстуре (см. рисунок 3.37).

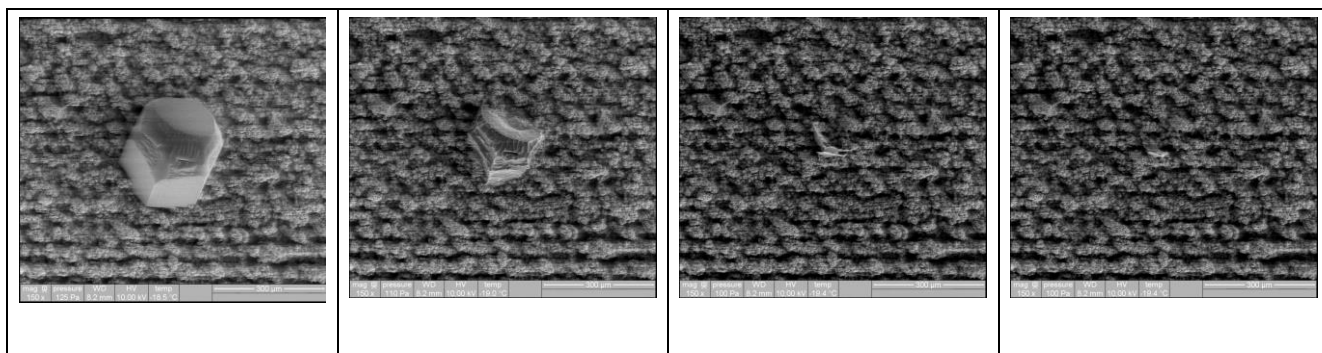


Рисунок 3.37. РЭМ-изображение кристалла льда в процессе сублимации.

Ключевым испытанием покрытия стали длительные натурные эксперименты в условиях открытой атмосферы. Испытательный стенд располагался в центральной части Москвы, а экспозиция продолжалась с сентября 2016 г. до конца марта 2019 г. Одновременно сравнивали лазерно-текстурированный супергидрофобный образец и контрольный образец из исходного алюминиевого сплава. Оба образца были установлены под углом 30° к горизонту; состояние поверхностей непрерывно регистрировалось видеокамерой. Такой протокол важен тем, что покрытие подвергалось не одному изолированному разрушающему фактору, а совместному действию городской атмосферы, пыли, дождей различной кислотности и солености, углеводородных загрязнений, мокрого снега, ледяного дождя, циклов кристаллизации/плавления.

В этих условиях контрольный алюминиевый образец демонстрировал склонность к питтинговой коррозии и удержанию толстого слоя льда или снега, который обычно исчезал только после подъема температуры выше 0°C . Поведение лазерно-текстурированного покрытия было иным: даже после многомесячного контакта с загрязненной городской атмосферой его поверхность оставалась сухой при длительном дожде [5]. Во время сильного снегопада снег не накапливался на супергидрофобной поверхности при скорости ветра выше $3\text{--}5\text{ м/с}$; сухой снег при $T = -1^\circ\text{C}$ и снежно-водная масса при $T \approx 0^\circ\text{C}$ соскальзывали с поверхности без образования устойчивого слоя (см. рисунок 3.38а). При меньшей скорости ветра снег мог временно образовывать локальные скопления, но по мере увеличения массы эти скопления самопроизвольно соскальзывали с наклоненной поверхности под действием собственного веса (см. образование, рост и удаление небольших скоплений снега на рисунке 3.38 б-г).

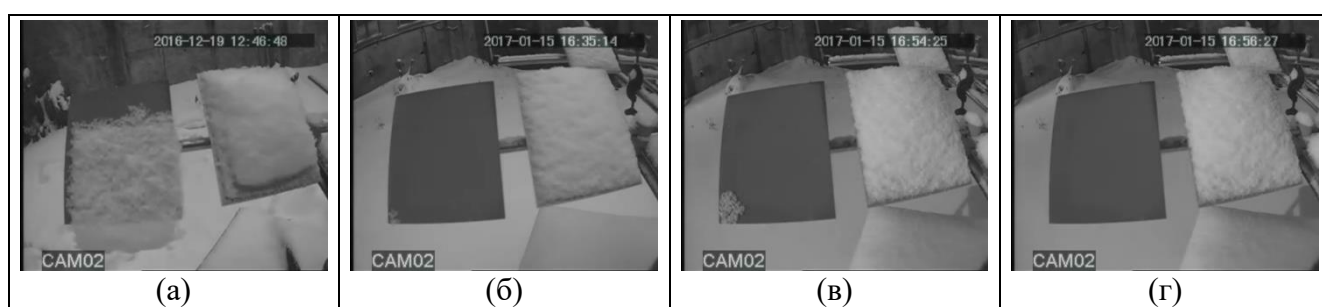


Рисунок 3.38. Пример поведения лазерно-текстурированного супергидрофобного покрытия и контрольной алюминиевой поверхности при снегопаде в ходе длительных натурных испытаний: (а) сползание мокрого снега, (б-г) зацепление и самоудаление сухого снега (см. временные отметки в правом верхнем углу).

Водоотталкивающая способность покрытия при соударении с переохлажденными каплями воды в условиях низких отрицательных температур была проверена в натурном опыте с падающими каплями. Капли деионизированной воды с температурой 0°C падали с высоты 20 см на супергидрофобный образец, установленный под углом 30° и охлажденный в открытых атмосферных условиях до -17°C . После удара капля растекалась, но затем собиралась и

отскакивала от поверхности. При $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ отскок наблюдался для 100% капель, а при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ эффективность отскока снижалась примерно до 70%. На необработанном образце капли кристаллизовались в момент удара. Способность супергидрофобного покрытия к быстрому удалению ударяющихся капель до их закрепления и замерзания на поверхности важна для эффективности противообледенительных свойств в условиях ледяного дождя.

Сохранение супергидрофобного состояния подтверждается также измерениями краевых углов после длительных натурных испытаний. Исходный угол смачивания покрытия составлял $171.8 \pm 1.5^{\circ}$ при угле скатывания менее 1.5° . После 24 месяцев угол смачивания составлял $162.6 \pm 1.2^{\circ}$, а угол скатывания составлял $3.6 \pm 2.7^{\circ}$. После 30 месяцев, включая три зимних сезона, угол смачивания оставался на уровне $161.3 \pm 2.6^{\circ}$, а угол скатывания составлял $5.1 \pm 3.0^{\circ}$. Следовательно, даже после нескольких сезонов воздействия осадков, загрязнений, циклов отрицательных и положительных температур покрытие оставалось супергидрофобным и сохраняло малые углы скатывания.

Таким образом, полученные результаты показывают, что лазерно-текстурированное покрытие, сформированное в выбранном режиме, реализует совокупность механизмов противообледенительного действия необходимых для долговременной открытой эксплуатации, что обеспечивается наличием химически стойкого оксинитридно-оксидного поверхностного слоя, иерархической шероховатостью с устойчивым гетерогенным режимом смачивания, ковалентно закрепленным низкоэнергетическим слоем, стойкостью к конденсации и десублимационному обледенению, устойчивостью к абразивному воздействию и сохранением самоочищения в течение нескольких зимних сезонов. На основе многочисленных данных климатических испытаний можно заключить, что подход, разработанный на основе анализа механизмов противообледенительного действия супергидрофобных покрытий, позволяет долговременно защищать поверхности материалов от атмосферного обледенения и накопления снега в условиях реальной эксплуатации.

3.8 Выводы и результаты

В настоящей главе обсуждены результаты исследований физико-химических явлений, сопровождающих процесс кристаллизации капель атмосферной воды на открытых поверхностях. Впервые дан обобщенный анализ влияния атмосферных загрязнений, включающих присутствующие в атмосфере поверхностно-активные вещества, соли и твердые частицы, на задержку кристаллизации и возможность поддержания атмосферных осадков в виде переохлажденного жидкого состояния атмосферной воды. Показано, что высокая влажность,

характерная для зимнего периода, и повышенная соленость атмосферного аэрозоля являются условиями, понижающими обледенение супергидрофобных покрытий. Исследованы факторы, влияющие на прочность адгезионного контакта жидких и твердых водных осадков с твердыми поверхностями.

Установлено, что противообледенительная эффективность супергидрофобных и скользких покрытий не может быть описана одним универсальным параметром, например только углом смачивания, временем задержки кристаллизации или величиной адгезии льда. Льдофобные свойства формируются совокупностью взаимосвязанных механизмов: ускоренным удалением капель с поверхности, снижением теплового контакта между каплями и подложкой, подавлением гетерогенного зародышеобразования льда, стабилизацией квазжидких межфазных слоев при отрицательных температурах и уменьшением прочности сцепления уже сформировавшегося льда с подложкой. Показано, что относительный вклад этих механизмов зависит от морфологии покрытия, режима смачивания, температуры, влажности, состава жидкости, длительности контакта льда с поверхностью и режима механического отрыва.

Установлено, что лазерно-текстурированные супергидрофобные покрытия на металлических подложках являются удобной модельной системой для анализа противообледенительных свойств, поскольку сочетают иерархическую шероховатость, низкую поверхностную энергию, потенциальную механическую стойкость и высокую воспроизводимость поведения в открытых атмосферных условиях при отрицательных температурах. В отличие от покрытий, получаемых методами, не обеспечивающими достаточную стойкость при абразивном износе, циклах замерзания–оттаивания и контакте с агрессивной средой, лазерная обработка позволяет формировать контролируемую топографию поверхности и использовать ее как основу как для супергидрофобных, так и для скользких покрытий с пропиткой. Тем самым противообледенительные свойства рассмотрены не изолированно, а в связи с долговечностью покрытия в эксплуатационных условиях.

Показано, что гибкость процесса получения лазерно-текстурированных супергидрофобных покрытий, включающая возможность управления многочисленными параметрами лазерной обработки материала и тонкой настройки процесса осаждения гидрофобного агента, позволяет получать покрытия, оптимизирующие проявление всех упомянутых механизмов противообледенительного действия таких покрытий и, тем самым, создает основу для получения долговечных противообледенительных покрытий для работы в открытых атмосферных условиях.

На основе выполненных исследований были разработаны методы получения супергидрофобных противообледенительных покрытий по следующим договорам НИР/НИОКР:

По Договору НИР с ФГУП ЦАГИ изготовлены и переданы для испытаний опытные образцы супергидрофобных покрытий на авиационных конструкционных материалах для прототипа перспективной противообледенительной системы нового поколения.

По Договору СЧ ОКР с ФГУП «Крыловский государственный научный центр» в рамках ФЦП «Развитие гражданской морской техники» на 2009-2016 годы разработана технология получения противообледенительных покрытий для внешних элементов воздухозаборных устройств системы воздухоподготовки газотурбинных двигателей.

Глава 4. Противокоронные покрытия

4.1 Введение

Высоковольтные воздушные линии электропередач относятся к базовой инфраструктуре электроэнергетики: они передают энергию от источников генерации на большие расстояния к городским и промышленным центрам потребления. Работа линий в открытой атмосфере неизбежно сопровождается эксплуатационными проблемами, которые затрагивают как эффективность передачи, так и ресурс оборудования на линии. Среди таких факторов коронный разряд выделяется тем, что одновременно вызывает как прямые потери энергии, так и проблемы в сфере безопасности эксплуатации и экологии.

Коронный разряд проявляется рядом сопутствующих явлений: видимым свечением, образованием озона, ультрафиолетовым излучением, акустическим и электромагнитным шумом. Эти эффекты могут быть нежелательны как с точки зрения воздействия на человека и окружающую среду, так и с точки зрения работы технических систем вблизи ЛЭП, включая средства связи и элементы инфраструктуры, чувствительные к электромагнитным помехам [410]. Дополнительно процессы, связанные с коронным разрядом, способны ускорять деградацию материалов, в том числе за счет усиления коррозии, что сокращает срок службы различных элементов линии и увеличивает потребность в обслуживании.

При этом энергия, рассеиваемая в короне, непосредственно проявляется как потери мощности. В неблагоприятных погодных условиях они могут достигать нескольких ватт на метр длины провода (Вт/м). При общей протяженности высоковольтных линий на уровне сотен тысяч километров суммарные потери превращаются в заметную экономическую нагрузку, отражаясь на эксплуатационных расходах сетевых компаний и, в конечном итоге, на потребителях [411]. Для России эта проблема особенно актуальна из-за частых погодных факторов, усиливающих коронные явления, таких как дождь, изморозь и снег [412].

Для снижения потерь на коронный разряд предложен широкий спектр технических решений, реализуемых на разных уровнях: от изменения схем электроснабжения [413] и оптимизации распределения энергии до выбора типа линий и модификации проводников. К таким мерам относят переход к подземным или подводным кабелям [414], применение изоляционных покрытий на проводниках [415], изменение конструктивных параметров воздушных линий (например, расщепление фазы на несколько проводов, использование проводов с более гладким профилем) [410; 416], принудительный нагрев провода в зимнюю погоду как за счет джоулева тепла, так и за счет ферромагнитных покрытий [410], а также мониторинг состояния линий с возможностью временного снижения напряжения в неблагоприятных условиях.

Подземные и подводные решения в целом меньше зависят от погодных факторов и обычно воспринимаются обществом более благоприятно [417]. Однако их строительство и прокладка значительно дороже, поэтому даже в развитых странах доля высоковольтных кабельных линий по сравнению с воздушными остается ограниченной [418].

Изоляционные покрытия способны снижать потери, но одновременно увеличивают массу проводника и предъявляют высокие требования к качеству поверхности. При наличии дефектов изоляции коронный разряд может, наоборот, усиливаться, то есть эффект подавления короны сохраняется лишь до появления повреждений, после чего ситуация ухудшается [415]. Поэтому на практике часто применяют мониторинг условий работы воздушных линий и снижение напряжения при экстремальной погоде или в отдельных режимах нагрузки [419]. Недостаток такого подхода заключается в том, что он может ограничивать пропускную способность как раз в периоды повышенного спроса.

Таким образом, в индустрии магистральной передачи энергии сохраняется потребность в пассивных и экономически приемлемых методах подавления коронных потерь, которые позволяют снижать потери энергии без ухудшения надежности, пропускной способности и существенного роста эксплуатационных расходов.

Коронный разряд представляет собой процесс ионизации воздуха в окрестности проводника и возникает в тех случаях, когда напряженность электрического поля у поверхности высоковольтного провода превышает порог пробоя воздуха, составляющий порядка 30 кВ/см. В сухих атмосферных условиях наличие покрытий на поверхности, как правило, слабо влияет на интенсивность коронного разряда. Это обусловлено тем, что локальная напряженность электрического поля в первую очередь определяется геометрией проводника, и при малой характерной толщине покрытий они не приводят к заметному изменению эффективных геометрических параметров провода.

Однако при наличии атмосферных осадков ситуация существенно меняется: дождь, снег, а также образование инея и льда приводят к формированию на поверхности проводника капель, сосулек и неровностей, которые существенно изменяют его локальную геометрию и создают участки с высокой кривизной. Вблизи таких элементов формируются повышенные градиенты электрического поля. В результате зажигание коронного разряда происходит при существенно меньших напряжениях по сравнению с чистым проводом, а при одинаковом уровне рабочего напряжения потери мощности на корону резко возрастают и могут превышать соответствующие значения для гладкой поверхности в несколько раз или даже на порядки [411].

В данном контексте особый интерес представляют покрытия, способные сокращать время удержания на поверхности капель воды, инея, сосулек и других твердых и жидких атмосферных осадков за счет целенаправленного управления смачиванием и адгезией льда. Изменяя с учетом естественно возникающих дефектов эффективную геометрию поверхности, такие покрытия могут существенно улучшать эксплуатационные характеристики высоковольтных проводов при работе в открытых атмосферных условиях.

При этом влияние покрытия на коронный разряд не является однонаправленным. Сопутствующие коронному разряду факторы, включая интенсивное ультрафиолетовое излучение, повышенную концентрацию озона и присутствие высокоэнергетических заряженных частиц, способны воздействовать на функциональные свойства покрытий, в частности, инициировать их деградацию и разрушение со скоростями, на многие порядки превышающими характерные для обычных атмосферных условий.

Наконец, высокая адгезия льда к поверхности проводов неблагоприятна не только из-за формирования локальных неоднородностей, потенциально выступающих центрами инициирования коронного разряда, но и вследствие увеличения массы провода и роста механической нагрузки на опоры линии, вплоть до риска их повреждения или обрушения. Это обстоятельство сужает спектр применимых противокоронных покрытий для арктических и умеренных широт. Например, покрытие, вызывающее равномерное обледенение с формированием толстого сплошного ледяного слоя без сосулек, хотя и будет снижать склонность к коронированию, однако окажется непригодным для эксплуатации в зимних условиях.

Следует отметить, что коронирование характерно не только для холодных, но и для более теплых климатических зон. В таких регионах обледенение, как правило, менее критично или отсутствует, однако возрастает значимость коррозионных рисков.

Хотя первые работы, посвященные оценке применения покрытий с различным смачиванием, включая супергидрофобные и супергидрофильные, для подавления коронного разряда относятся к 2007 году [420], этой тематикой занимается сравнительно небольшое число научных групп, несмотря на существенный прогресс в разработке устойчивых покрытий с экстремальным смачиванием. В электроэнергетике интерес к таким покрытиям в основном был сосредоточен на задачах противообледенительной защиты и снижении токов утечки по изоляторам [421].

Экспериментально было показано, что свежеприготовленные супергидрофобные поверхности ранних поколений на проводах могут снижать акустический шум короны и улучшать поведение в дождь по сравнению с необработанным проводом [420; 422; 423]. Однако одновременно отмечалась принципиальная уязвимость супергидрофобного состояния к старению под

действием факторов, сопутствующих короне. По мере деградации смачивания капли начинают задерживаться на поверхности, формируя устойчивые элементы с высокой кривизной, и тогда провод с покрытием, бывшим в эксплуатации, может демонстрировать более неблагоприятное коронное поведение, чем исходный непокрытый провод [420; 424]. Подобная потеря супергидрофобности наблюдалась для широкого набора покрытий в модельных условиях, включая покрытия на наночастицах SiO_2 со стеариновой кислотой [425], коммерческие гидрофобизаторы [426] и лазерно-текстурированный алюминий с последующей химической модификацией [427], а также для различных полимеров [428–431].

Снижение токов коронного разряда и повышение напряжения зажигания короны при дожде наблюдаются и для супергидрофильных покрытий [432–434]. Хотя для супергидрофильных поверхностей характерно ухудшение смачивания при эксплуатации в атмосфере за счет спонтанной адсорбции органических загрязнений, в контексте противокоронных покрытий преимуществом гидрофильных поверхностей является их способность к самовосстановлению под воздействием УФ и заряженных частиц, которые приводят к разрушению органических загрязнений на поверхности [435]. В некоторых случаях эту способность к самовосстановлению дополнительно усиливают за счет наночастиц, обладающих фотоактивностью [436].

Вместе с тем для супергидрофильных покрытий на металлах, в частности, на алюминии без защитных химических слоев, встает вопрос коррозионной стойкости и устойчивости поверхностного слоя при длительном контакте с водой и циклических климатических воздействиях [437].

Что касается скользких покрытий с жидкой пропиткой, то при высокой общей исследовательской активности в этой области их поведение в условиях коронного разряда оставалось, за редкими исключениями [438; 439], практически не изученным.

Существенная часть данных о деградации покрытий разных классов получена в упрощенных лабораторных схемах типа «игла–плоскость». Эти установки удобны тем, что для зажигания разряда требуется значительно меньшее напряжение: из-за высокой кривизны кончика иглы достаточно нескольких киловольт. Однако перенос результатов, полученных в таких условиях, на реальные воздушные линии остается спорным [425–428; 430; 431]. Более близкие к условиям эксплуатации схемы «провод–плоскость» и «провод–цилиндр» позволяют воспроизводить напряженности поля у поверхности провода, характерные для ЛЭП, и оценивать прямые потери мощности на корону. Вместе с тем такие эксперименты технически сложнее, дороже и потому встречаются заметно реже [420; 432; 440–445].

Отдельный вопрос связан с испытаниями при воздействии отдельных факторов, сопутствующих короне, таких как повышенная концентрация озона или интенсивное УФ-излучение. Их уровни, а также спектрально-энергетические характеристики нередко существенно отличаются от эксплуатационных. Так, хорошо известна быстрая гидрофилизация металлических поверхностей вследствие разложения адсорбированных органических слоев при жестком УФ и в озоновой среде; этот эффект используют как технологический этап очистки поверхности (см. предыдущие главы). Однако условия в установках типа коронных очистителей могут быть на многие порядки более жесткими, чем естественное солнечное излучение и чем условия коронирования вблизи проводов в реальной сети [446]. В то же время при спектре УФ, сопоставимом с природным, и при концентрациях озона порядка десятков мг/м^3 многие супергидрофобные покрытия демонстрируют высокую стойкость и сохраняют свойства в течение многих часов без заметной деградации [447; 448]. Это подчеркивает, что выводы о долговечности, сделанные по ускоренным либо факторно-изолированным испытаниям, не всегда напрямую переносятся на комплексное воздействие реальной короны, где одновременно действуют плазма, озон и УФ, которые могут усиливать друг друга.

Таким образом, несмотря на исследования последних двух десятилетий, до наших работ в литературе сохранялись три взаимосвязанных пробела. Во-первых, оставалось неясным, как современные покрытия с управляемым смачиванием, в частности покрытия, полученные лазерной физико-химической модификацией и отличающиеся повышенной механической и химической стойкостью, ведут себя при длительной выдержке в интенсивной короне. Кроме того, отсутствовало понимание, в какой мере результаты ускоренных лабораторных испытаний и исследований по отдельным факторам (например, при высокой концентрации озона или при УФ-облучении) отражают поведение покрытий в реальных условиях эксплуатации.

Во-вторых, было слабо изучено, как сами покрытия влияют на параметры коронного разряда и как противокоронный эффект меняется со временем по мере возможной деградации поверхности. Иными словами, оставался открытым вопрос, позволяют ли современные материаловедческие подходы к повышению устойчивости покрытий избежать последующего ухудшения их противокоронных свойств и обеспечить работоспособность покрытия на ЛЭП в течение сроков, сопоставимых с характерными сроками эксплуатации линий.

В-третьих, отсутствовало целостное представление о том, какие классы покрытий наиболее оправданы для конкретных сценариев эксплуатации и как проектировать покрытия так, чтобы они были применимы в промышленных условиях без потери ключевых функциональных свойств при дожде и высокой влажности, в условиях обледенения и при повышенной коррозионной активности среды.

4.2 Влияние выдержки в коронном разряде на функциональные свойства покрытий

Поскольку коронный разряд сопровождается одновременным действием нескольких агрессивных факторов, в том числе интенсивного ультрафиолетового излучения, ионно-электронной бомбардировки поверхности и повышенных концентраций озона, функциональные слои противокоронных покрытий потенциально подвержены ускоренной деградации. Для гидрофобных систем критичны разрыв химических связей в молекулах модификатора, обеспечивающего низкую поверхностную энергию, и окислительное разрушение органических фрагментов, а для текстурированных поверхностей дополнительно значимы изменения микрорельефа вследствие плазмохимического травления. Поэтому в качестве исходного этапа исследования противокоронных покрытий было целесообразно проверить устойчивость поверхностей, уже продемонстрировавших высокую механическую и химическую стойкость в атмосферных и модельных испытаниях, при длительном воздействии коронного разряда в условиях, близких к эксплуатации оборудования высоковольтной энергетики.

Как отмечалось во введении, распространенные лабораторные схемы с резко неоднородным полем удобны для получения разряда при относительно малых напряжениях 3–5 кВ (см. рисунок 4.1), однако они плохо воспроизводят распределение напряженности поля у поверхности проводника воздушной линии и затрудняют интерпретацию деградации покрытий с точки зрения реальной эксплуатации.

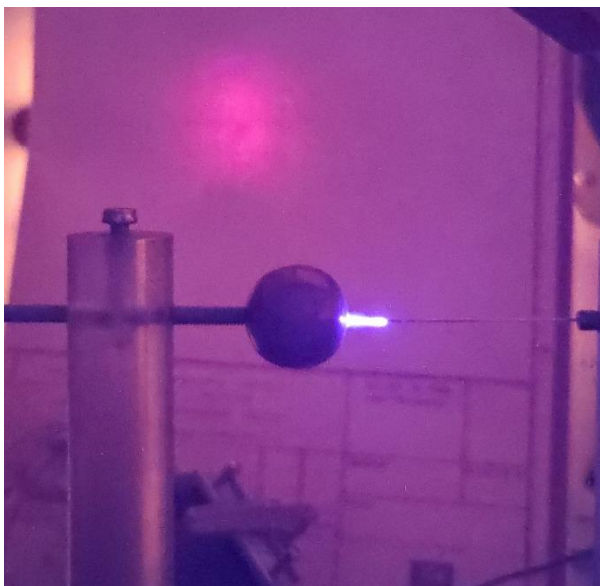
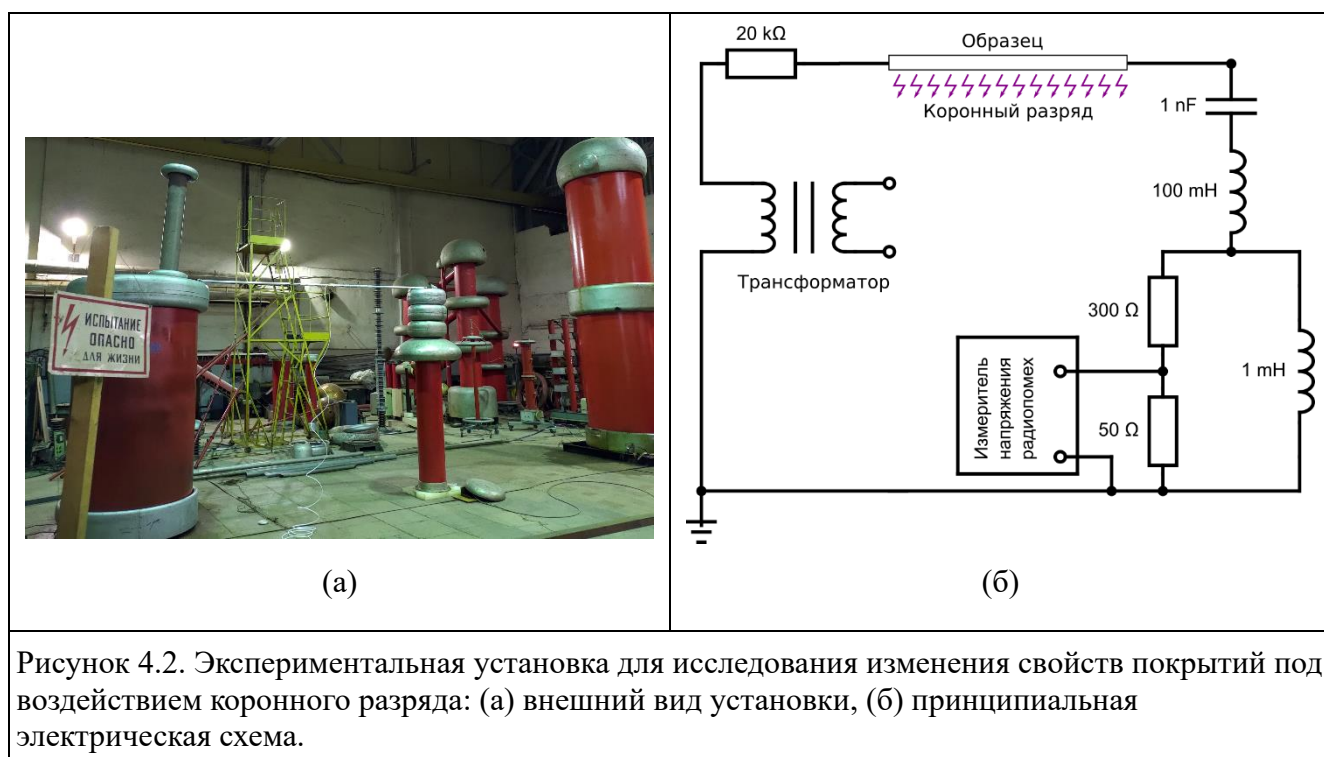


Рисунок 4.1. Экспериментальная установка типа “игла/шар” для формирования коронного разряда при напряжении 3.5 кВ. Снимок выполнен с экспозицией 12 с; яркий конус представляет собой интегральное изображение совокупности отдельных разрядов (стримеров).

В нашей работе, направленной на создание лазерно-текстурированных противокоронных покрытий, для приближения условий испытаний к промышленным была использована высоковольтная стендовая установка, применяемая для оценки зажигания короны на проводах, используемых на высоковольтных линиях электропередач (фото установки и электрическая схема приведены на рисунке 4.2). Такой подход позволяет, с одной стороны, реализовать напряженности поля, характерные для проводов магистральных линий, а с другой стороны, проводить длительные экспозиции при контролируемых параметрах среды и непрерывном мониторинге разряда.



На первом этапе в качестве подложек для исследований были выбраны плоские образцы из алюминиево-магниевого сплава Д16 размером $80 \times 10 \times 3$ мм. Образцы изготавливались из листового материала; кромки со стороны, обращенной к разряду, предварительно скруглялись механической обработкой, чтобы исключить острые геометрические неоднородности как тривиальные инициаторы локального усиления поля. Образцы крепились на гладкий провод круглого сечения из алюминиево-магниевого сплава Д1 диаметром 32 мм и длиной 4 м, что соответствует типичным диаметрам проводов, используемых на линиях 200-500 кВ. Тем самым обеспечивалась сопоставимость геометрических масштабов проводника и уровня рабочих напряженностей в эксперименте с условиями высоковольтной передачи энергии.

На данной установке исследовалась устойчивость двух типов покрытий: (а) супергидрофобного, сформированного с использованием режима лазерной обработки S200, описанного в главе 2, с

последующей химической гидрофобизацией; (б) скользкого покрытия с жидкой пропиткой (SLIPS), полученного на основе указанного супергидрофобного покрытия путем пропитки силиконовым маслом Si-100: образцы выдерживали в масле в течение 24 ч при 40 °С, после чего располагали вертикально еще на 24 ч для удаления избытка масла.

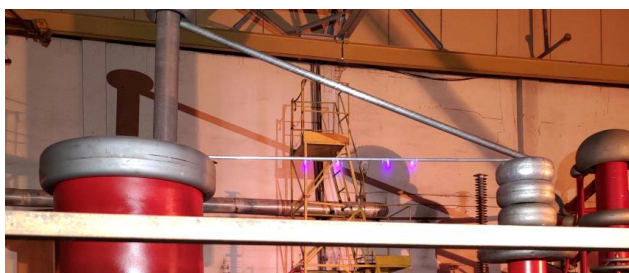
До и после экспозиции в коронном разряде на поверхностях измеряли параметры смачивания водой, в частности углы смачивания и углы скатывания (соскальзывания), рассматривая их как индикаторы сохранности функциональных свойств покрытия. Измерения выполняли по всей площади каждого образца (не менее чем в 10 точках), что позволяло учитывать возможную пространственную неоднородность интенсивности воздействия коронного разряда и получать репрезентативные усредненные значения.

Коронные испытания проводились на высоковольтном стенде при температуре 14 ± 1 °С и относительной влажности $35 \pm 5\%$. Установка размещалась в помещении; расстояние от провода до заземленного пола составляло 3,5 м, а до стен и потолка не менее 7 м (см. рисунок 4.2). Такое расположение позволяло реализовать конфигурацию провод-плоскость. Образцы покрытий закреплялись на проводе с обеспечением электрического контакта и фиксировались диэлектрической тefлоновой нитью (см. рисунок 4.3а) на удалении от концов провода, чтобы исключить краевые эффекты, связанные с узлами подключения высокого напряжения.

Переменное напряжение на проводе повышали плавно до момента зажигания короны. Факт зажигания фиксировали одновременно по нескольким каналам: по изображению УФ-камеры (см. рисунок 4.3в), по росту радиопомех (радишумомер), а также по акустическому шуму. Чтобы количественно охарактеризовать влияние окислительного фактора экспозиции в коронном разряде, дополнительно измеряли концентрацию озона оптическим газоанализатором; заборный шланг располагали на расстоянии 1 см от провода. В ходе эксперимента концентрация озона вблизи образцов оказалась в диапазоне 50–100 мг/м³.



(а)



(б)



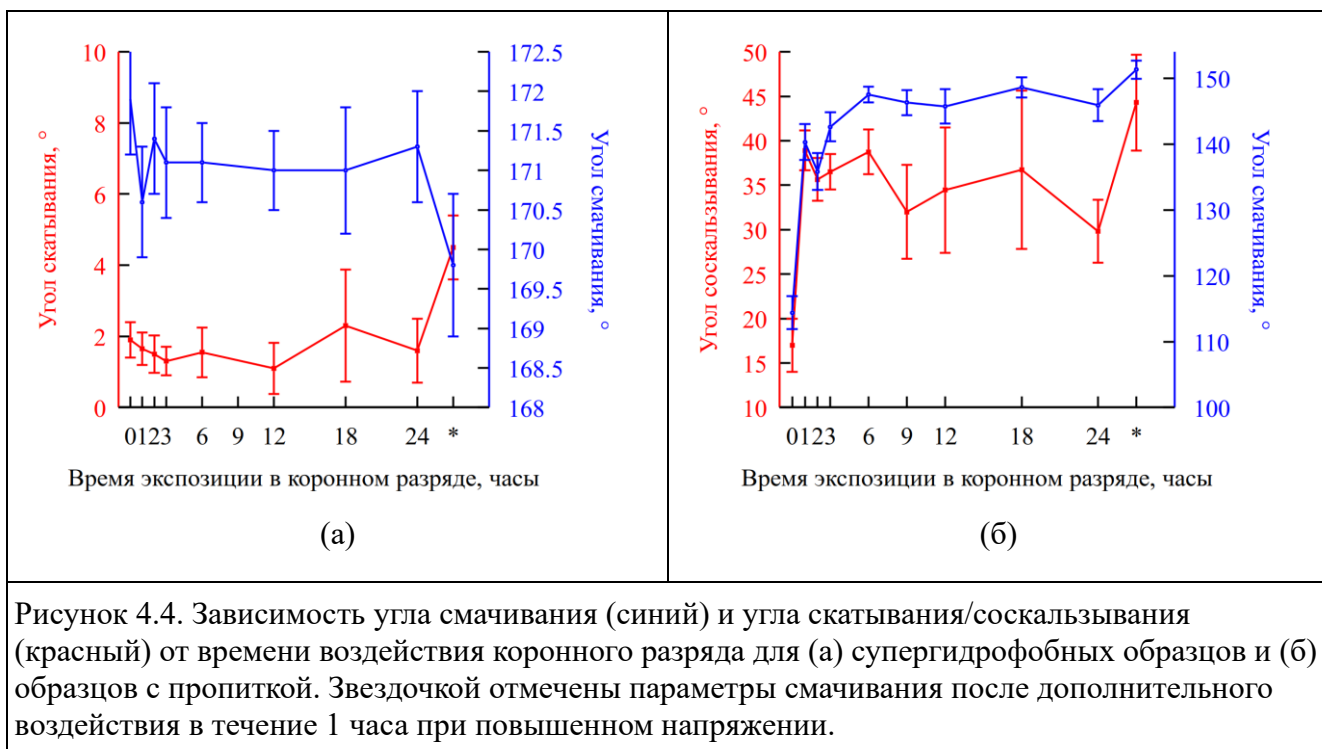
(в)

Рисунок 4.3. (а) Схема размещения и крепления образцов на проводнике. (б) Фотография коронного разряда на образцах в видимом диапазоне (экспозиция 32 с). (в) Изображение коронного разряда, полученное с использованием дефектоскопа Филин-6.

Экспозиция в короне продолжалась до 24 ч. Образцы последовательно снимали через заданные интервалы времени во время кратковременных отключений напряжения. После 24 ч экспозиции часть образцов дополнительно выдерживали 1 ч при напряжении 320 кВ, существенно превышающем напряжение зажигания коронного разряда. На графиках ниже эти значения отмечены звездочками.

На рисунке 4.3 показан исходный вид закрепления образцов, а также характер свечения, наблюдаемый визуально и с помощью дефектоскопа, при этом наиболее интенсивное свечение наблюдается в области закругленных концов образцов, что указывает на преимущественную роль торцов образцов как инициаторов короны.

Поскольку ключевой задачей данного этапа исследований было установить, сопровождается ли эволюция короны деградацией функциональных свойств покрытия, в ходе эксперимента анализировались углы смачивания и скатывания (соскальзывания) в зависимости от времени выдержки (см рисунки 4.4 а, б).



Сразу после снятия образцов качественно проверялось наличие скатывания (соскальзывания) капель с поверхности, а количественные параметры смачивания измерялись в течение двух суток после завершения соответствующего интервала выдержки в коронном разряде.

Для супергидрофобных покрытий ухудшение оказалось минимальным и проявлялось главным образом в увеличении разброса измеренных значений углов смачивания, что объясняется как некоторыми различиями свойств по длине образца (края покрытия, как правило, были подвержены более сильным изменениям, чем центр), так и появлением отдельных точечных дефектов смачивания. Для покрытий с пропиткой даже кратковременное воздействие короны приводило к заметному увеличению угла соскальзывания капель воды (примерно с 17 до 35°) и одновременному росту углов смачивания (примерно с 114 до 140°). Такая комбинация изменения смачивания является характерным признаком истощения смазочного слоя: по мере уменьшения толщины слоя масла проявляется шероховатость твердой текстуры, возрастает сопротивление движению линии контакта, а наблюдаемый краевой угол начинает определяться не только свойствами границы раздела вода/масло, но и вкладом шероховатости микрорельефа. При этом рост краевого угла оставался недостаточным, чтобы можно было сделать вывод о переходе режима смачивания поверхности из гомогенного в гетерогенный. Наблюдаемое изменение угла смачивания согласуется с уравнением Венцеля, с учетом того, что эффективная шероховатость контакта увеличивается по мере оголения выступов текстуры.

После скачка параметров на начальном этапе эксперимента для покрытий с пропиткой дальнейшее ухудшение практически прекращалось и, как и в случае с супергидрофобными покрытиями, проявлялось в росте разброса значений (см. рисунок 4.4).

Дополнительная часовая выдержка в более интенсивном коронном разряде при напряжении 320 кВ приводила для супергидрофобных покрытий к дальнейшему снижению краевого угла и увеличению угла скатывания на дополнительные 2–3°, тогда как для покрытий с пропиткой наблюдалось повышение угла соскальзывания примерно на 15°.

Кроме того, существенное различие в поведении проявилось при последующем хранении в комнатных условиях: через две недели выдержки на воздухе супергидрофобные покрытия практически полностью восстанавливали исходное состояние супергидрофобности (краевой угол порядка 171°, угол скатывания порядка 0.7°), что согласуется с действием механизма самовосстановления за счет диффузии гидрофобного агента по поверхности вдоль градиента поверхностного натяжения: с участков с избытком гидрофобного агента и низкой поверхностной энергией на оголенные участки с высокой энергией. Для покрытий с пропиткой улучшения не наблюдалось; напротив, сохранялись локальные дефекты с повышенными углами соскальзывания, особенно вблизи торцов, где воздействие короны было наиболее интенсивным.

Чтобы связать изменения смачивания с физическим состоянием поверхности, были проведены РЭМ- и ЭДС-исследования. Спектры элементного состава (рисунок 4.5) демонстрируют высокое содержание фтора для обоих типов поверхностей, а поскольку единственным источником фтора в данной системе является фтороксисилан (используемый гидрофобный агент), этот результат указывает на сохранение молекул гидрофобного слоя после выдержки в коронном разряде. То есть, после 25 ч воздействия не произошло деструкции и/или десорбции агента с поверхности. Для покрытия с пропиткой дополнительно наблюдались линии кремния, углерода и кислорода, что соответствует присутствию силиконового масла и согласуется с РЭМ-изображениями (рисунок 4.6 а–с), где видно, что значительная часть смазки удерживается в глубоких элементах текстуры.

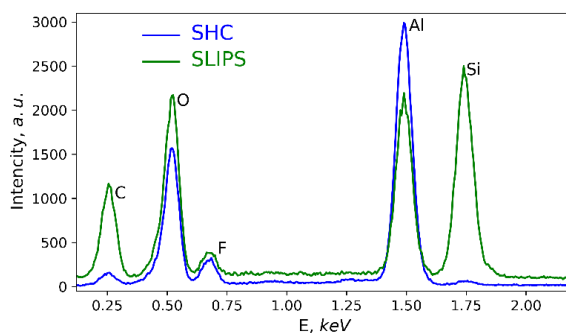
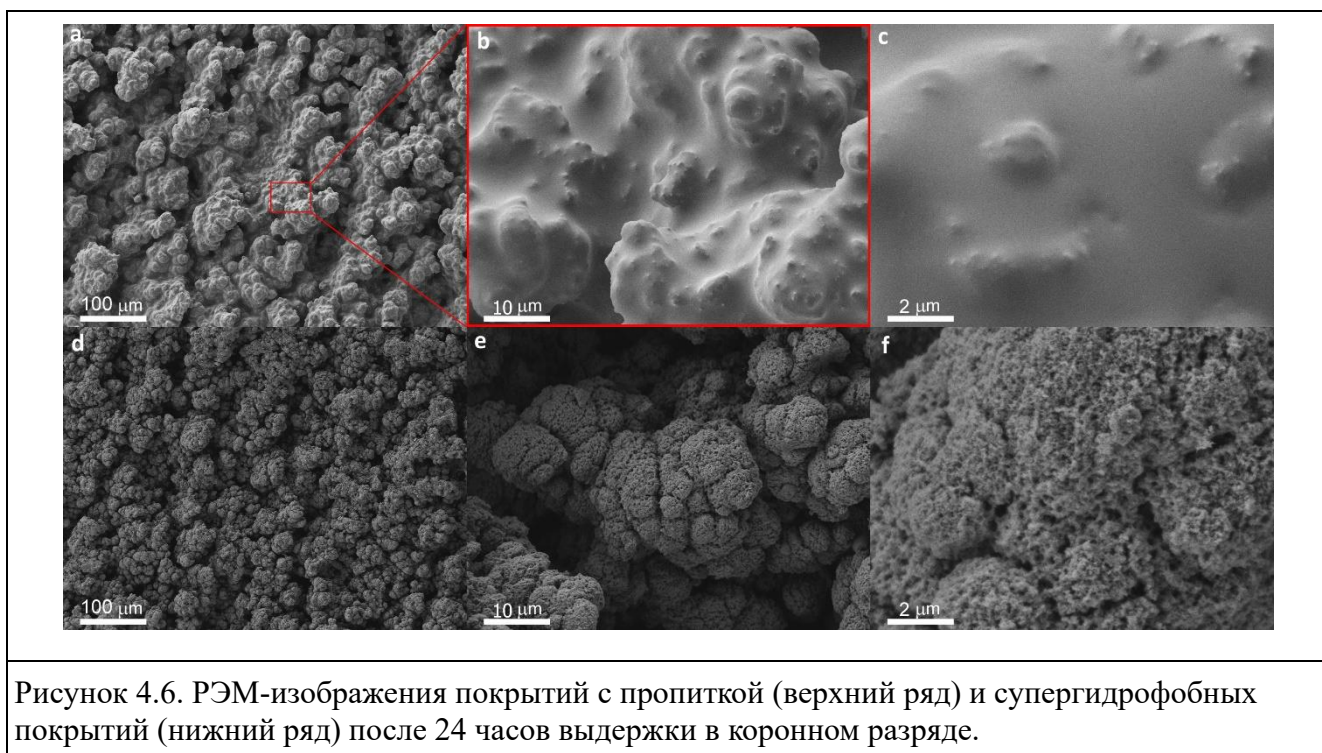


Рисунок 4.5. Энергодисперсионные спектры супергидрофобных образцов и образцов покрытий с пропиткой после 24 ч выдержки в коронном разряде



Сравнение морфологии супергидрофобных покрытий и покрытий с пропиткой после выдержки в коронном разряде (см. рисунок 4.6) с морфологией покрытий после отрыва льда (см. рисунок 3.32) показывает отсутствие заметных следов деградации в виде отрывов элементов текстуры. В то же время для покрытий с пропиткой сканирующая электронная микроскопия указывает на то, что, хотя смазка сохраняется в углублениях, уровень заполнения смазкой снижается, делая покрытие шероховатым (рисунки 4.6 а–с).

В совокупности полученные результаты позволяют сформулировать два важных следствия для задачи создания противокоронных покрытий. Во-первых, лазерно-текстурированные супергидрофобные покрытия с химически привитым фторсодержащим модификатором демонстрируют высокую стойкость к длительному воздействию факторов короны в условиях, близких к реальным условиям высоковольтной энергетики, при сохранении ключевого функционального признака, а именно водоотталкивающих свойств (рисунок 4.4).

Во-вторых, покрытия с пропиткой в тех же условиях подвержены значительному ухудшению их свойств в течение первых нескольких десятков минут коронирования, связанному в первую очередь не с разрушением текстуры или гидрофобного слоя, а с истощением смазки. При этом даже после частичной потери смазочного слоя поверхность сохраняет высокую гидрофобность, однако не демонстрирует способность к самовосстановлению, характерную для супергидрофобных поверхностей, что существенно снижает привлекательность таких покрытий для длительной эксплуатации.

4.3 Противокоронные свойства покрытий с управляемым смачиванием

4.3.1 Схемы изготовления и исследования образцов для противокоронных испытаний

Поскольку испытания, описанные в предыдущем разделе, показали, что лазерно-текстурированные поверхности на алюминии сохраняют водоотталкивающие свойства и целостность микро- и наноморфологии оксидного слоя при длительной выдержке в коронном разряде при напряженностях поля, соответствующих реальным условиям эксплуатации высоковольтных линий электропередачи, стало возможным перейти к исследованию того, как специфические свойства смачивания влияют на интенсивность коронного разряда и как этот эффект меняется со временем.

Такие испытания потребовали двух принципиальных изменений в подходе к изготовлению образцов и к методике измерений.

Во-первых, как показано выше и отмечается в литературе, любые выступы и острые углы многократно повышают локальную напряженность электрического поля и тем самым усиливают коронный разряд. Следовательно, чтобы получать характеристики, сопоставимые с условиями эксплуатации, недостаточно изготавливать покрытия на плоских образцах: необходимо формировать их непосредственно на витом проводе, где реальная геометрия поверхности определяется поводом и технологическими неровностями. Далее в нашей работе для максимальной близости к практике в качестве объекта исследований использовали провод марки АС240/32, широко применяемый на магистральных линиях электропередачи 220 кВ. Этот провод состоит из несущего стального сердечника сечением 32 мм² и наружного повива из 26 алюминиевых проволок в два слоя с суммарным сечением алюминия 240 мм². Алюминиевая часть выполнена из сплава 8030, близкого к технически чистому алюминию (Fe до 0.5 мас.%, Си до 0.2 мас.%, прочие примеси до 0.1 мас.%).

Переход к текстурированию провода потребовал существенных модификаций лазерного процесса. Для плоских образцов обычно используют штатную систему сканатора, которая обеспечивает управляемое перемещение лазерного пучка по плоскости в области порядка 11×11 см; при необходимости обработки больших площадей добавляют плоскопараллельное перемещение образца за счет актуаторов координатного стола. Для цилиндрического проводника такой подход неприменим из-за кривизны поверхности и необходимости удерживать стабильные условия обработки по всей окружности.

Итоговая схема обработки включала управляемый поворотный механизм и систему поддерживающих подшипников. Поверхность провода разбивали на участки длиной 11 см; переход между участками обеспечивали продольным перемещением стола. Каждый участок, в

свою очередь, делили на сектора по 30° по окружности. В пределах такого сектора поверхность можно рассматривать как локально плоскую: перепад высот на участке не превышал примерно 0.4 мм, что сопоставимо с характерной «естественной» неоднородностью, задаваемой повивом. Переход между секторами осуществляли пошаговым поворотом провода на заданный угол.

Отдельно отметим, что альтернативный вариант с непрерывным вращением провода и одновременным текстурированием без секторного деления не дал удовлетворительной однородности получаемой текстуры. Для устойчивого формирования текстуры требовалась точность позиционирования на уровне десятков микрометров, недостижимая в конфигурации заводского вращателя. Вместе с тем в промышленных условиях задача масштабирования может быть решена установкой нескольких лазерных головок, каждая из которых непрерывно обрабатывает свой сектор окружности при одновременной протяжке провода. Такой подход потенциально обеспечивает непрерывную обработку проводника практически любой длины при сохранении однородности текстуры.

Вторым принципиальным изменением в исследованиях, связанных с переходом от плоских образцов к реальным проводам, стала методика испытаний.

Провода марки АС240/32, применяемые на линиях 220 кВ, в нормальных сухих условиях эксплуатации при номинальном напряжении линии 220 кВ, как правило, не демонстрируют развитого коронного разряда. Это является следствием конструктивного выбора диаметра провода: он подбирается таким образом, чтобы при рабочих напряжениях напряженность электрического поля у поверхности оставалась ниже порога зажигания короны. Существенные коронные потери в реальных условиях возникают, как правило, лишь при появлении на поверхности дополнительных концентраторов поля, связанных с атмосферными осадками или локальными дефектами геометрии.

В этой связи исследования эволюции свойств проводов в сухих условиях либо потребовали бы применения существенно более высоких напряжений, нехарактерных для эксплуатации и потому не имеющих прямой интерпретации с практической точки зрения, либо не имели бы принципиального смысла из-за отсутствия заметного коронного разряда в диапазоне целевых напряжений. Поэтому в настоящей работе было принято решение, помимо контрольных испытаний в сухих условиях, сосредоточиться на испытаниях в условиях дождевания, когда на провод, находящийся под высоким напряжением, попадает непрерывный поток капель воды. Такой режим воспроизводит ключевой сценарий, при котором в реальных воздушных линиях электропередачи зажигается коронный разряд, и тем самым позволяет непосредственно оценивать эффективность противокоронных покрытий в условиях, близких к эксплуатационным. Учитывая тот факт, что на значительной территории России число дождливых дней велико и

потери в линиях передач, соответственно, высоки, предлагаемый нами подход позволял оценить влияние разработанных покрытий именно в условиях наибольших потерь при транспортировке электроэнергии в открытых линиях электропередач.

Дополнительным важным аспектом стала выбранная метрика оценки коронного разряда. Описанные выше подходы, основанные на регистрации электромагнитных и акустических шумов и интенсивности ультрафиолетового излучения, хотя и удобны для качественного и сравнительного анализа, однако не дают прямой связи с экономическими потерями, обусловленными коронированием. В контексте задач электроэнергетики более информативным является количественное определение мощности, рассеиваемой в коронном разряде, отнесенной к единице длины провода. Поэтому на данном этапе, помимо применения дефектоскопов, был также реализован прямой подход, основанный на измерении потерь мощности на коронный разряд, что позволило не только сопоставить различные типы покрытий между собой, но и оценить потенциальный экономический эффект их применения в реальных условиях эксплуатации линий электропередачи.

4.3.2 Схема исследования противокоронных свойств

Чтобы уменьшить вклад краевых эффектов и одновременно увеличить абсолютную величину потерь на коронный разряд (и тем самым повысить точность их определения), требовалось использовать достаточно протяженные образцы провода. В настоящей работе длина каждого образца составляла 115 см, при этом рабочая область, свободная от зон крепления и крайних неоднородностей, была не менее 105 см.

Перед лазерной обработкой все образцы выправляли (отклонение от прямолинейности не более 1 см) и последовательно промывали этанолом и водой для удаления консервационной смазки. Из-за больших габаритов ультразвуковую промывку провода до и после лазерного текстурирования осуществляли, погружая провод в заполненную водой тонкостенную стеклянную трубку, которую, в свою очередь, помещали в ультразвуковую ванну вертикально.

Термообработку, необходимую как на стадии адсорбции фтороксисилана, так и на стадии последующей сшивки и закрепления молекул на поверхности, также адаптировали под габариты проводов. Нагрев выполняли в тонкостенной стеклянной трубке, помещенной в специально изготовленную двухстенную цилиндрическую камеру с циркулирующим термостатирующим силиконовым маслом с температурой 150°C. Такая схема обеспечивала равномерный теплообмен по длине образца и стабильный температурный режим при контролируемой температуре в течение всего технологического процесса гидрофобизации.

На данном этапе исследования изготавливались и сравнивались между собой 4 типа проводов: исходный провод без обработки, провод с супергидрофильной поверхностью, с супергидрофобной поверхностью и провод со скользким покрытием с жидкой пропиткой (SLIPS). Супергидрофильное состояние формировали лазерным текстурированием наносекундным ИК лазером. Для обработки был подобран режим со следующими параметрами: скорость движения лазерного луча 1000 мм/сек, плотность линий 150 л/мм, длительность импульса 100 нс и частота 40кГц. После лазерной обработки образцы промывали в ультразвуковой ванне в воде для удаления слабо связанных элементов текстуры. На фоне высокой собственной гидрофильности оксидированной поверхности алюминия развитая шероховатость обеспечивает практически мгновенное растекание капли воды в тонкую пленку, то есть супергидрофильное состояние. Важно отметить, что такое явление не уникально для алюминия, и в отсутствие низкоэнергетического гидрофобизирующего слоя развитая текстура на любых металлах не уменьшает, а усиливает смачивание водой [449].

Супергидрофобные образцы получали из супергидрофильных путем химической модификации поверхности фторсодержащим гидрофобным агентом (фтороксисиланом) с формированием мономолекулярного низкоэнергетического слоя на вершинах и в полостях текстуры. Применяли трехстадийную процедуру: экспозиция в парах фтороксисилана при 95 °С в течение 1 ч, промывка в этаноле и последующая термообработка при 150 °С в течение 1 ч для усиления сшивки и закрепления слоя. Такая обработка обеспечивает супергидрофобность с краевым углом порядка 171° и углами скатывания менее 2°.

Скользкое покрытие SLIPS получали пропиткой супергидрофобной текстуры силиконовым маслом вязкостью 100 сСт: образцы выдерживали в масле 24 ч, затем подвешивали вертикально на 48 ч для удаления избытка. В результате микропоры и нанополости оказываются заполненными маслом, а вершины выступов покрываются тонкой масляной пленкой; РЭМ-изображения показывают, что поверхность становится заметно «сглаженной» по сравнению с супергидрофобной, хотя элементы иерархической шероховатости сохраняются. Для дальнейшего обсуждения принципиально, что удаление воды с поверхности в двух случаях реализуется по разным сценариям: на супергидрофобной поверхности капли преимущественно отскакивают или быстро скатываются с ускорением, тогда как на SLIPS более уплотненные капли сползают, обычно вдоль бороздок повива, преодолевая по поверхности большие расстояния.

Испытания, описанные выше, потребовали специального оборудования и проводились на базе Испытательного центра высоковольтного электрооборудования Филиала АО «НТЦ ФСК ЕЭС» - СибНИИЭ на высоковольтной установке промышленного класса в конфигурации «провод-плоскость» (внешний вид стенда и электрическая схема приведены на рисунке 4.7 а,б).

Исследуемый образец провода располагался горизонтально над измерительной плоскостью на расстоянии 112 см. Подвод напряжения осуществлялся по некоронирующей ошиновке; для исключения паразитной короны на арматуре на опорных изоляторах в местах крепления ошиновки устанавливали тороидальные экраны. Конструкция электродной системы была выбрана так, чтобы при всех используемых напряжениях коронный разряд возникал только на испытуемом проводе.

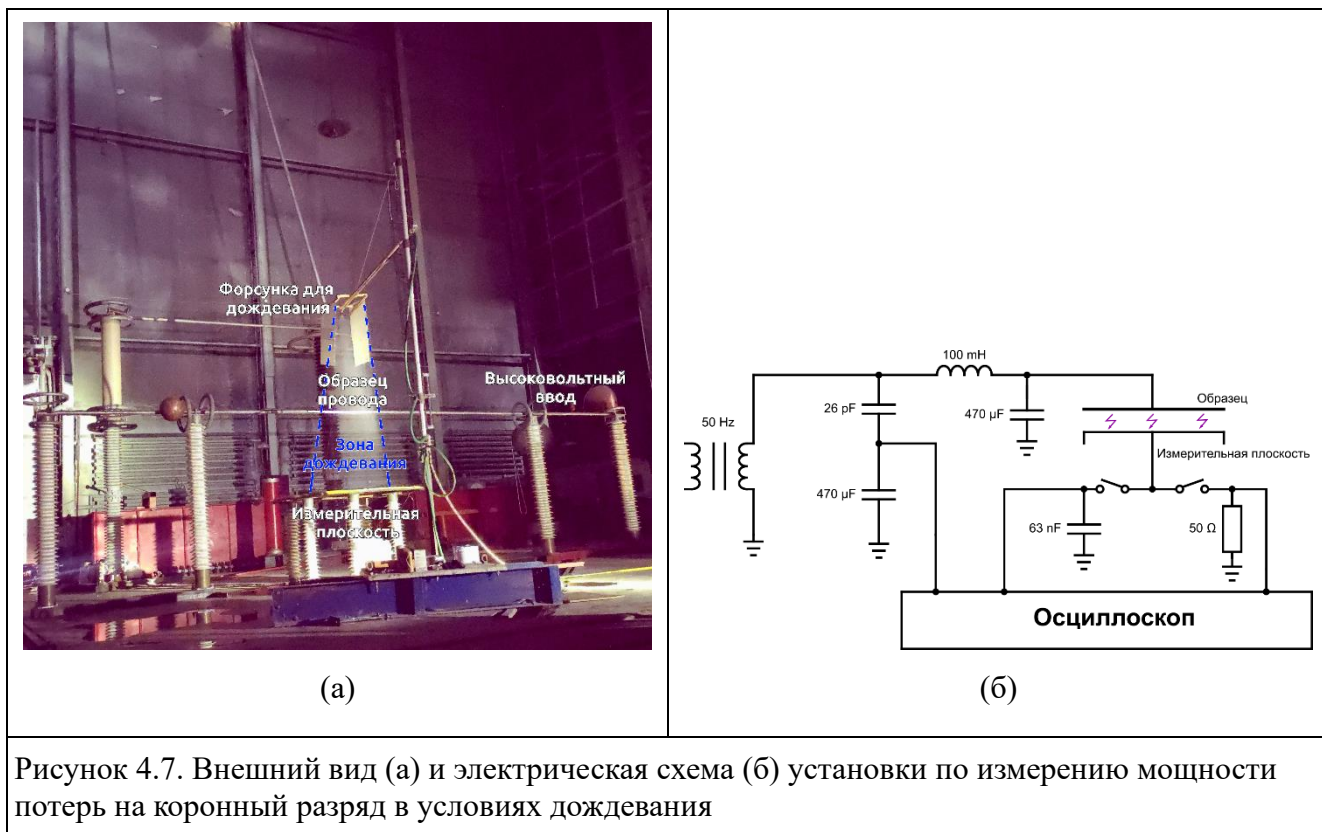


Рисунок 4.7. Внешний вид (а) и электрическая схема (б) установки по измерению мощности потерь на коронный разряд в условиях дождевания

Питание осуществляли переменным напряжением частоты 50 Гц. В представленной схеме входное напряжение 105 кВ соответствовало режиму короны на проводе, характерному для линии 220 кВ (этот уровень далее обозначен как U_{test}). Условия «дождя» воспроизводили форсункой, установленной над проводом на высоте 150 см, при таком режиме, чтобы капли равномерно покрывали всю длину образца. Интенсивность осадков контролировали в каждом эксперименте и поддерживали в диапазоне 0.25–0.37 мм/мин по поверхности провода (умеренный дождь).

Процедура испытаний включала два этапа. Сначала каждый образец испытывался в сухом состоянии: напряжение повышали ступенчато в диапазоне $0.8 \times U_{\text{test}} - 1.3 \times U_{\text{test}}$ с шагом $0.1 \times U_{\text{test}}$, на каждой ступени измеряли мощность коронных потерь. Затем в режиме дождевания в течение 3 ч циклически повторяли ступенчатое изменение напряжения в диапазоне $0.5 \times U_{\text{test}} - 1.1 \times U_{\text{test}}$ (шаг $0.1 \times U_{\text{test}}$). После каждого цикла повышения напряжения образец выдерживали при U_{test} в течение 45 мин. После четвертого цикла дополнительно снимали характеристику потерь при подъеме

напряжения. Таким образом, зависимость потерь мощности от напряжения для каждого образца получали пять раз за 3 ч, что позволяло оценить эволюцию противокоронного эффекта при длительном воздействии короны в присутствии воды.

Помимо измерений мощности, распределение разряда контролировали электронно-оптическим дефектоскопом, позволяющим различать редкие высокоинтенсивные разряды на отдельных дефектах и более «распределенную» корону по поверхности, а также локализовать центры зажигания. Измерение потерь мощности при высоких напряжениях, с одной стороны, требует проведения испытаний в больших хорошо вентилируемых помещениях по соображениям безопасности, а с другой стороны, занимает значительное время из-за регламента работ, предварительных проверок и необходимости выхода режима на стационарный уровень. В частности, съемка одного 3-часового цикла фактически занимала полный рабочий день. В этих условиях точная стабилизация и воспроизведение климатических параметров окружающей среды (температуры, относительной влажности, атмосферного давления, а также фоновых факторов, связанных с запыленностью и загрязнением воздуха) представляла практическую проблему, хотя известно, что именно эти параметры могут существенно влиять на интенсивность коронного разряда и величину потерь.

Для контроля возможных систематических сдвигов и повышения сопоставимости данных перед каждым тестом дополнительно измеряли зависимость потерь мощности от напряжения для исходного провода. В проведенной серии экспериментов условия в разные дни воспроизводились достаточно близко: температура 21–23 °С, относительная влажность 53–70% и атмосферное давление 98.8–99.4 кПа. При этом разброс потерь для исходного провода во всем диапазоне напряжений не превышал 0.3 Вт/м, что позволило напрямую сравнивать результаты, полученные для разных типов покрытий, без введения дополнительных поправок.

4.3.3 Потери на коронный разряд в сухих условиях

Данные, полученные на высоковольтной установке промышленного класса СибНИИЭ для контрольного и трех созданных в данной работе и описанных выше типов проводов с покрытием представлены на рисунке 4.8. Они показывают, что измеренные зависимости мощности потерь на коронный разряд от приложенного напряжения в сухих условиях для всех исследованных образцов практически совпадают. При $U_{\text{test}} = 105$ кВ потери составляли порядка 0.5–0.9 Вт/м для всех вариантов.

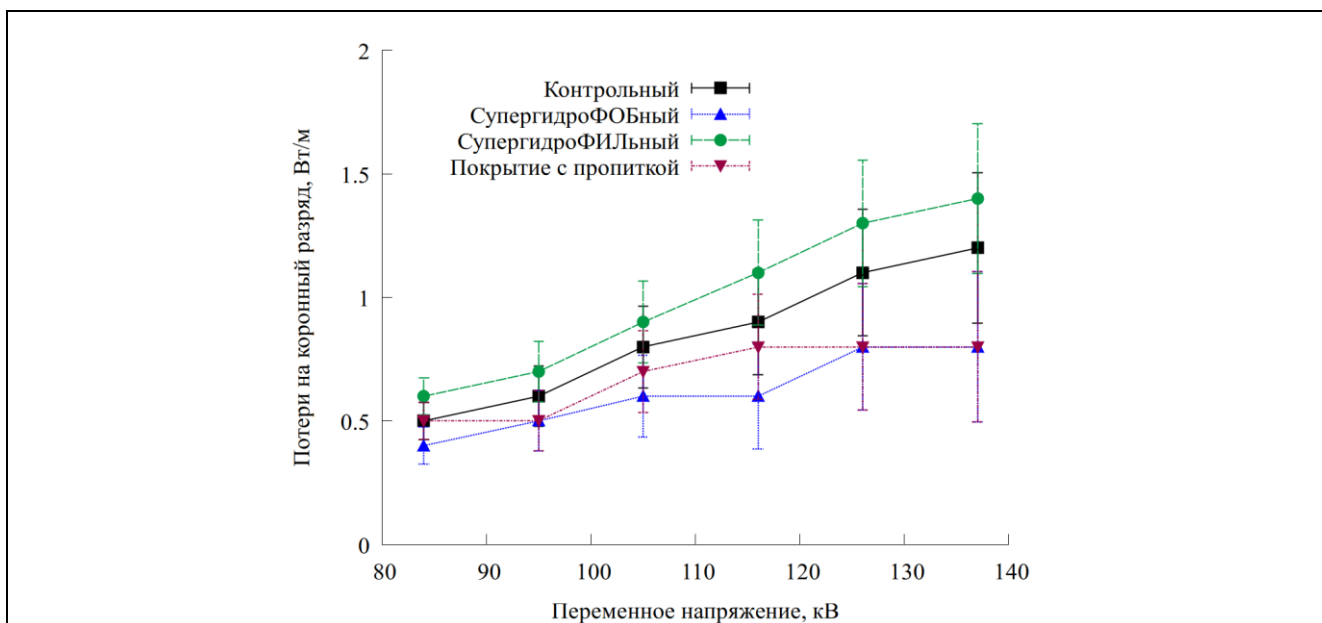
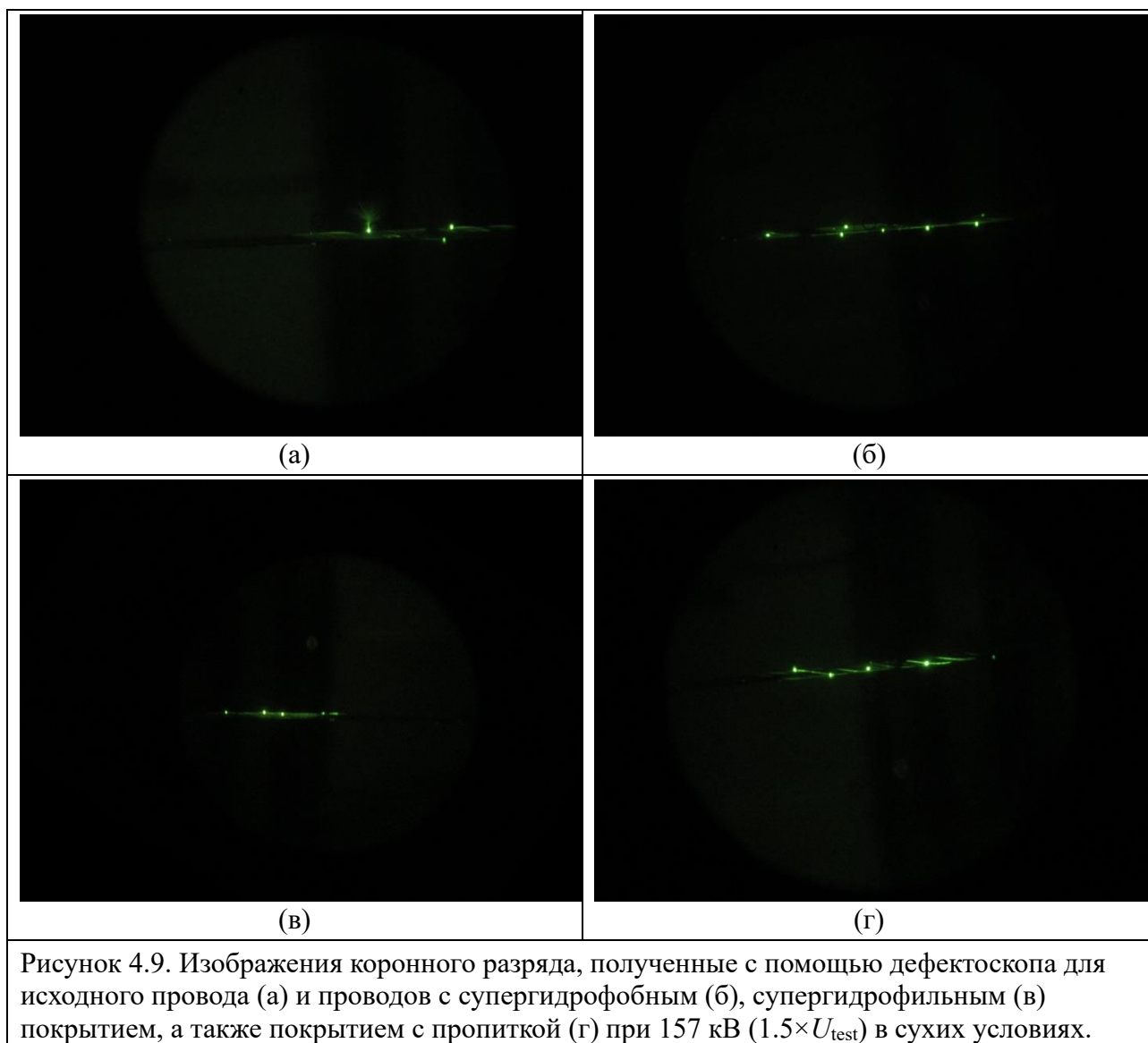


Рисунок 4.8. Зависимость мощности потерь на коронный разряд на образцах с различным смачиванием в сухих условиях.

Такой результат являлся ожидаемым. Как отмечалось ранее, наличие тонкого функционального покрытия практически не изменяет макроскопическую геометрию провода и, следовательно, не оказывает заметного влияния на распределение электрического поля в сухих условиях. В отсутствие атмосферных осадков, которые могли бы формировать геометрические неоднородности, зависящие от свойств смачивания, все образцы демонстрируют близкое поведение развивающегося коронного разряда. Одновременно сопоставление полученных зависимостей позволяет оценить экспериментальную погрешность определения мощности потерь.

В сухих условиях характер роста потерь с напряжением был плавным, без резкого порога, что указывает на отсутствие зажигания «равномерной» короны по всей поверхности и на доминирование локальных разрядов на отдельных макродефектах поверхности провода (местные неровности, заусенцы, дефекты повива). Это согласуется с наблюдениями дефектоскопа: на изображениях при повышенном напряжении видны отдельные яркие центры на фоне относительно слабого свечения (рисунок 4.9).



4.3.4 Потери на коронный разряд в дождевых условиях и роль смачивания

При дожде поведение проводов с разным смачиванием начинает различаться, поскольку меняется как количество воды, накапливаемой на проводе, так и характерная форма и кривизна капель, осаждающихся на поверхности провода. В совокупности это меняет распределение поля вблизи поверхности. На рисунке 4.10 приведены зависимости потерь на корону от напряжения для «свежеприготовленных» образцов на первом цикле дождевого воздействия. Исходный провод и провод с покрытием с пропиткой демонстрируют сходное поведение: корона зажигается уже при 95 кВ по всей длине провода, а при дальнейшем повышении напряжения потери быстро растут. При U_{test} потери достигают около 2 Вт/м, что соответствует режиму, при котором в реальной эксплуатации обычно приходится либо снижать напряжение, либо мириться с высокими потерями мощности.

При этом для образцов с экстремальным смачиванием наблюдается выраженный противокоронный эффект: в рабочем диапазоне напряжений роста потерь практически не

наблюдается. Для супергидрофильного провода заметное коронирование появляется лишь при 117 кВ, а для супергидрофобного образца в диапазоне исследованных напряжений зажигание «сплошной» короны не фиксируется (рисунок 4.10).

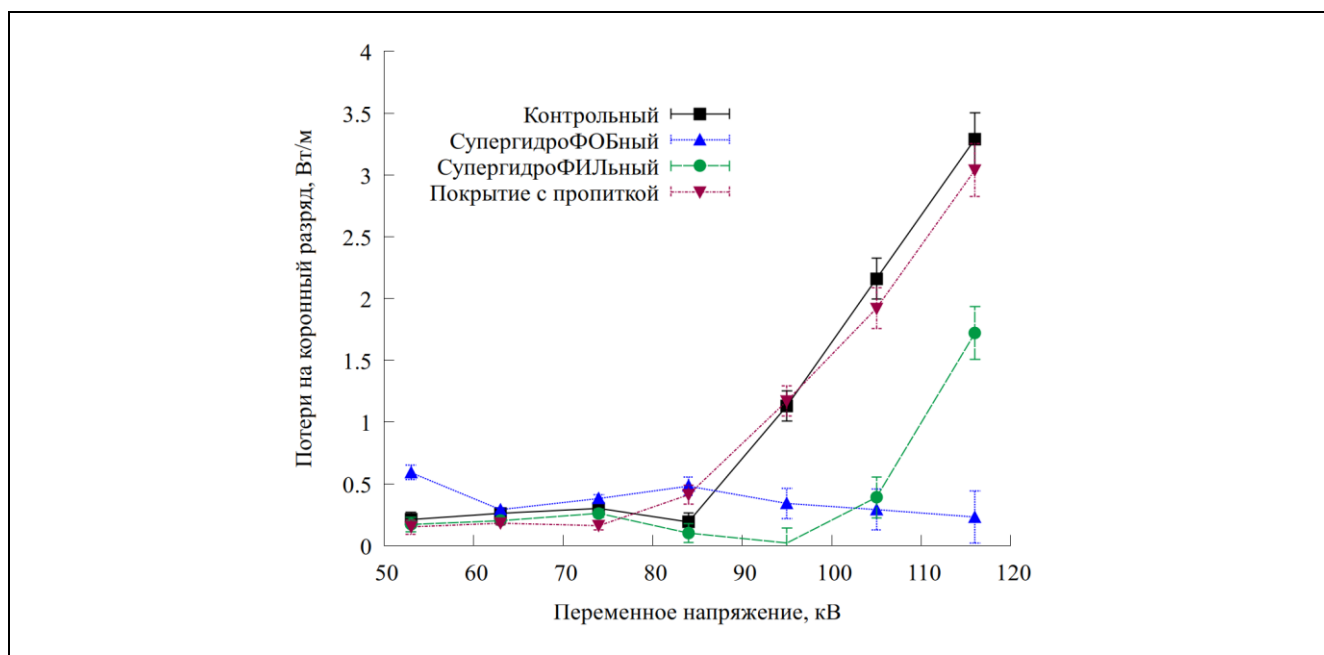


Рисунок 4.10. Зависимость мощности потерь на коронный разряд на образцах с различным смачиванием в условиях дождя.

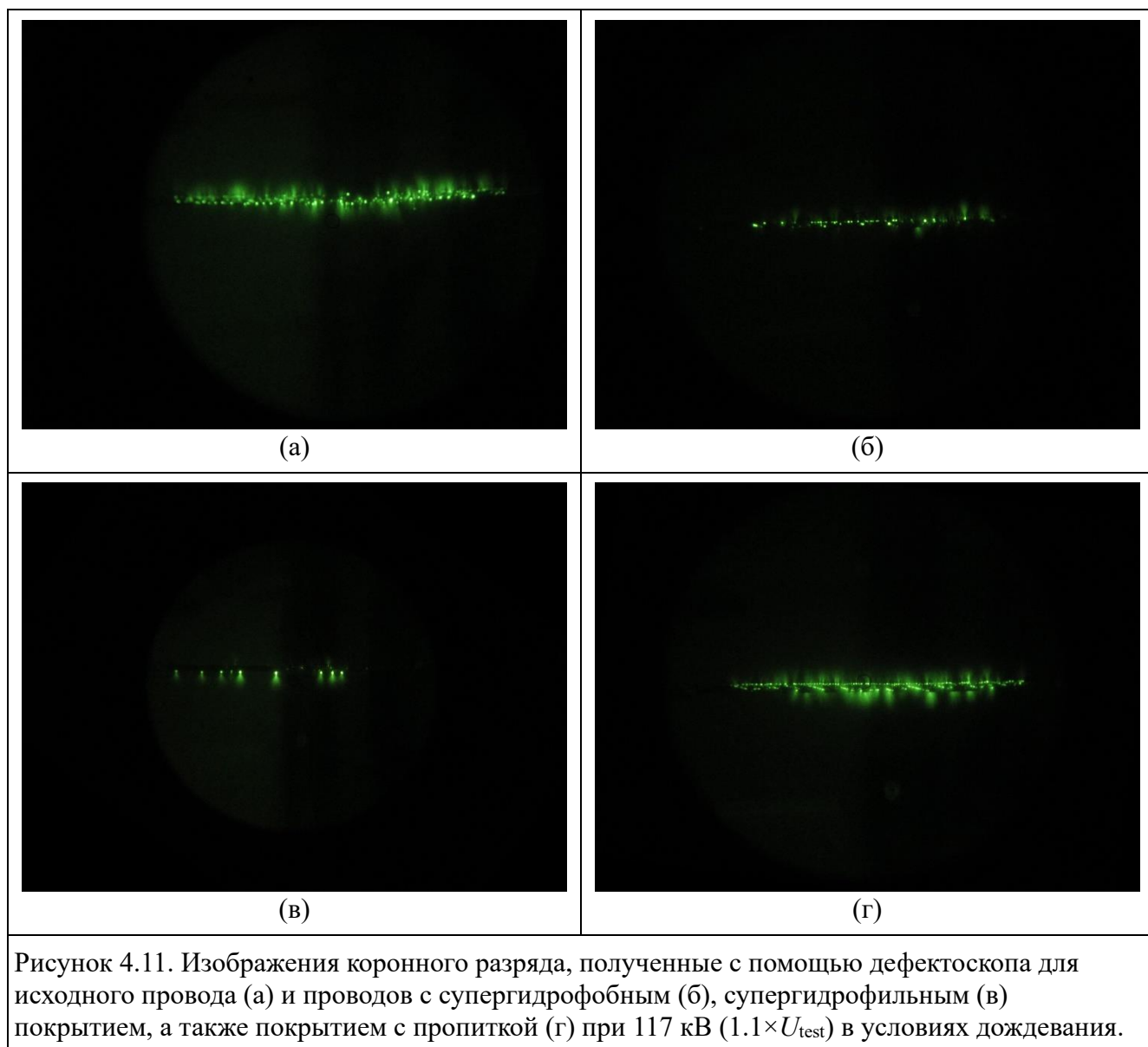
Дефектоскопические изображения в дождевых условиях (рисунок 4.11) иллюстрируют различие распределений разряда и позволяют связать его с механизмами взаимодействия воды с поверхностью.

На немодифицированной поверхности провода капли удерживаются по всей поверхности провода (см. рисунок 4.11 а), формируя большое число локальных областей с повышенной кривизной и, как следствие, множество центров коронирования.

Схожая картина на покрытии с пропиткой объясняется тем, что хотя с этого образца капли и самоудаляются за счет низкого угла соскальзывания, происходит это достаточно медленно. При интенсивном дождевом потоке это означает, что провод постоянно покрыт большим числом капель (рисунок 4.11 г). Более того, из-за большего угла смачивания по сравнению с необработанным проводом капли на образце с пропиткой имеют большую кривизну, что приводит к более высокой локальной напряженности поля и более интенсивной короне. Поэтому провод с покрытием с пропиткой в режиме дождевания не только не подавляет корону, но и способен демонстрировать большие потери мощности на коронный разряд.

Вода также присутствует и на супергидрофильном проводе, но при краевом угле, близком к нулю, капли оказываются сильно уплощенными. Кроме того, вода свободно стекает и преимущественно

концентрируется в нижней части провода, тогда как на боковой и верхней областях провода точки коронирования практически отсутствуют (рисунок 4.11 в). В результате, по сравнению с исходным проводом, зажигание короны сдвигается к более высоким напряжениям, а интенсивность разряда при том же напряжении снижается.



Наконец, для поверхности супергидрофобного провода в первые минуты выдержки при высоком напряжении в условиях дождевания характерно малое время удержания капель на проводе. Визуально и по дефектоскопу наблюдается небольшое число центров короны, возникающих эпизодически на отдельных каплях в момент их скатывания, однако в целом потери в сухом и дождевом режимах оказываются близкими (что видно по сопоставлению зависимостей на рисунках 4.8 и 4.10). Тем не менее именно эти кратковременные разряды на каплях потенциально

могут быть источником накопления точечных дефектов и, следовательно, постепенного ухудшения поведения при длительном воздействии дождя в присутствии короны.

Для оценки возможной деградации функциональных свойств и изменения противокоронной способности покрытий были также проанализированы зависимости мощности потерь на коронный разряд от напряжения, измеренные в ходе 3 ч дождевого воздействия (рисунок 4.12).

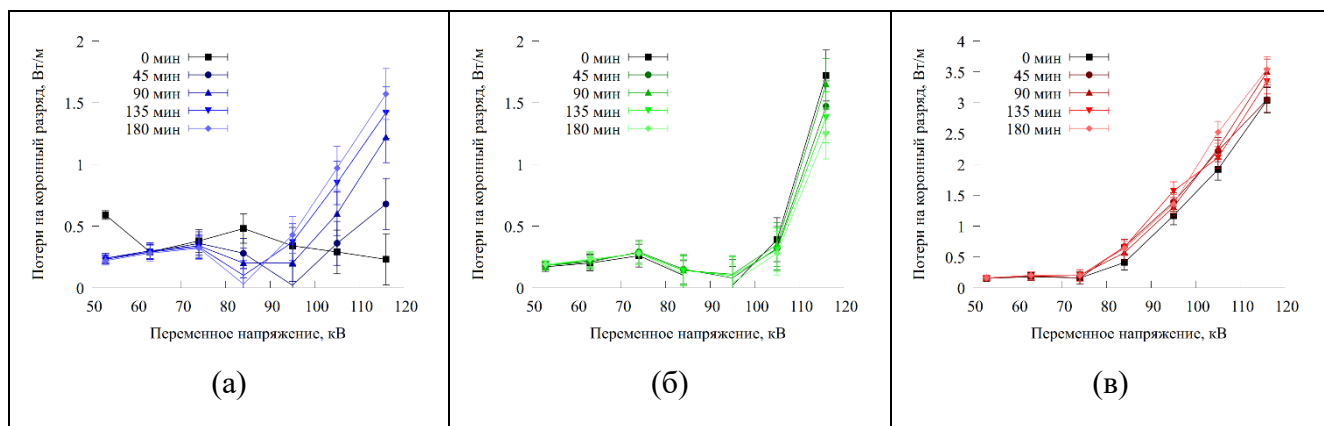


Рисунок 4.12. Эволюция зависимости мощности потерь на коронный разряд от приложенного напряжения в условиях продолжительного дождевания для супергидрофобных (а), супергидрофильных (б) проводов и провода с покрытием с пропиткой (в).

Так, для супергидрофобного провода наблюдается ухудшение характеристик на больших временах: потери при U_{test} возрастают, хотя и без лавинообразного перехода к режиму, характерному для необработанного провода. Через 3 часа экспозиции при высоком напряжении в условиях дождя потери достигают примерно 1 Вт/м, то есть остаются существенно ниже, чем у исходного провода в аналогичных условиях. Такое поведение согласуется с формированием, под действием высокоэнергетических ионно-электронных потоков, УФ-излучения и механического воздействия потока воды, точечных дефектов смачивания, на которых капли могут задерживаться длительное время. Дополнительный вклад может вносить гидролиз силоксановых связей в слое гидрофобизатора [450] при длительном контакте с водой, приводящий к появлению более гидрофильных групп, которые играют роль центров смачивания. Важно, что такой сценарий не приводит к разрушению рельефа и может проявляться именно как редкие локальные дефекты, которые заметно влияют на корону за счет появления отдельных капель с высокой кривизной. При этом для супергидрофобных покрытий характерны механизмы самовосстановления (миграция гидрофобизатора и «залечивание» дефектов в периоды без разряда и без воды) [86], поэтому можно ожидать частичного восстановления свойств при последующей выдержке в сухих условиях, что принципиально для реальной эксплуатации, где длительные непрерывные ливни наблюдаются не во всех климатических зонах.

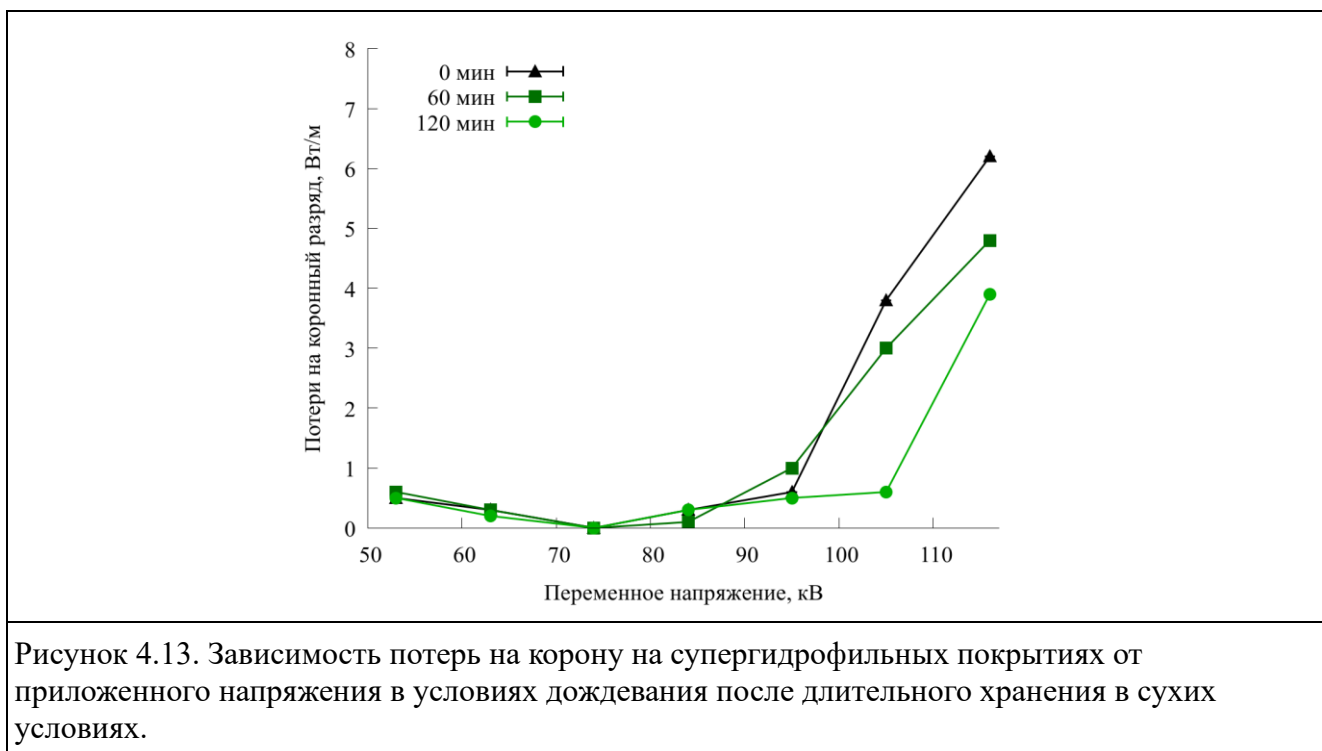
Для супергидрофильного образца существенных ухудшений в течение 3 ч не обнаружено (рисунок 4.12 б); напротив, при максимальных напряжениях видна тенденция к небольшому улучшению, что можно связать с «очисткой» поверхности от спонтанно адсорбированных органических загрязнений под действием УФ и высокоэнергетических ионов и электронов короны. Поскольку супергидрофильность в данной системе обеспечивается сочетанием развитой шероховатости и гидрофильной основы из оксидов и гидроксидов алюминия, разрушение тонких органических пленок делает поверхность более однородно гидрофильной и уменьшает вероятность формирования отдельных водных элементов с заметной кривизной. Дополнительно, длительный контакт шероховатого оксида алюминия с проточной водой способен приводить к химической перестройке поверхностного слоя с образованием гидратированных фаз при сохранении иерархической текстуры, что также поддерживает гидрофильное состояние [437]. Вместе с тем следует подчеркнуть, что стабильность коронных потерь не обязательно означает полное отсутствие деградации материала: изменения могут происходить на уровне химии поверхности или микродефектов, но не проявляться заметно в интегральной характеристике потерь на рассматриваемых временах.

Поведение покрытия с пропиткой в режиме дождевания соответствует представлению об истощении смазочного слоя под действием короны (рисунок 4.12 в). Поскольку капли на SLIPS перемещаются медленно и провод постоянно покрыт большим количеством капель воды, коронный разряд действует на большую площадь поверхности в течение длительного времени. Это способствует снижению толщины масляной пленки и ее прорыву по вершинам выступов, сопровождающемуся частичным оголением вершин выступов. В результате краевой угол растет, у капель уменьшается радиус кривизны, а локальная напряженность поля у их поверхности увеличивается, что приводит к росту потерь на коронный разряд. При этом, как и в предыдущем разделе, поверхность не переходит в истинно супергидрофобное состояние: сохраняется заметная адгезия воды, то есть капли остаются на поверхности достаточно долго, чтобы поддерживать неблагоприятный режим коронирования.

Сопоставление всех образцов после 180 мин дождевого воздействия показывает, что покрытия с экстремальным смачиванием обеспечивают близкий уровень потерь на коронный разряд, примерно вдвое меньший по сравнению с необработанным проводом. На этом фоне покрытие с пропиткой демонстрирует худшие характеристики: потери оказываются выше, чем у исходного провода на 20–50% в зависимости от напряжения, что делает данный класс покрытий малоперспективным именно с точки зрения подавления короны в условиях дождя.

Поскольку среди всех исследованных образцов наименьшие потери после длительной экспозиции в коронном разряде при дождевании продемонстрировал провод с

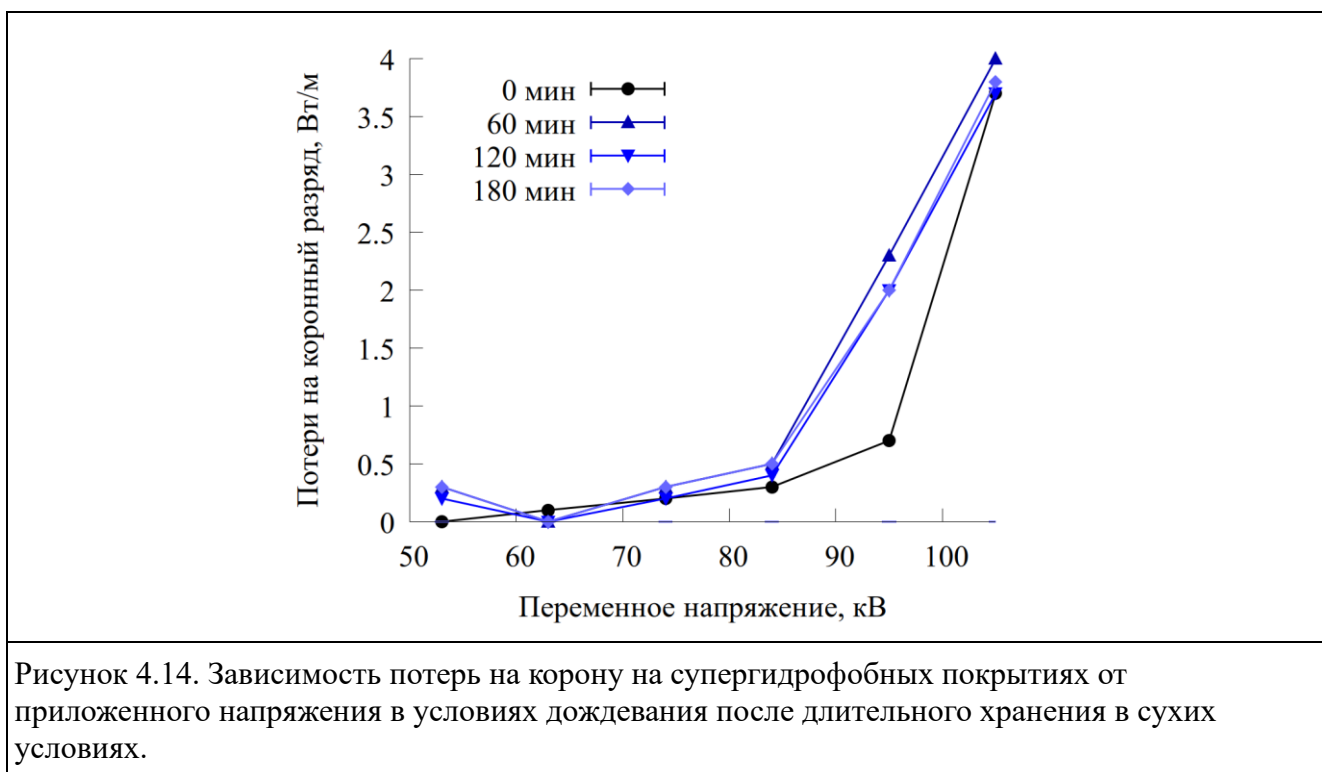
супергидрофильным покрытием, представлялось важным оценить устойчивость его противокоронных свойств при длительном хранении на воздухе. С этой целью были проведены дополнительные измерения мощности потерь на корону после одного года хранения образца в сухих условиях. Соответствующие результаты приведены на рисунке 4.13.



Полученные данные свидетельствуют о частично обратимом ухудшении противокоронных характеристик в процессе хранения. Сразу после годовой выдержки в сухой атмосфере наблюдается заметный рост потерь на корону, что можно связать с частичной спонтанной гидрофобизацией поверхности вследствие адсорбции органических загрязнений из окружающей среды. Такие загрязнения формируют мозаичный слой с пониженной поверхностной энергией, способствующий образованию капель с большей кривизной и, соответственно, более раннему зажиганию короны.

В то же время длительная экспозиция в коронном разряде после годичного перерыва приводит к постепенному восстановлению противокоронных свойств, поскольку коронный разряд способствует разложению адсорбированных органических примесей и повторной гидрофилизации поверхности. Это подтверждается снижением потерь на корону по мере увеличения времени выдержки провода в условиях дождевания и коронирования (0, 60 и 120 мин), что указывает на самоочищающийся характер супергидрофильного состояния в данной системе.

Напротив, для супергидрофобных покрытий повторная выдержка в коронном разряде после длительного хранения в сухих условиях привела к незначительному продолжению деградации (см. рисунок 4.14). При этом хранение не привело и к значимому самовосстановлению.



Таким образом, как супергидрофобные, так и супергидрофильные покрытия способны существенно снижать потери на коронный разряд в условиях дождевания. Однако с точки зрения длительной промышленной эксплуатации, рассчитанной на годы и десятилетия, более перспективными выглядят системы, способные к самовосстановлению своих противокоронных свойств. В рассмотренной конфигурации таким свойством в наибольшей степени обладают гидрофильные поверхности, для которых воздействие короны может играть роль очищающего механизма.

Вместе с тем для практического применения одних лишь противокоронных характеристик недостаточно. Как обсуждалось в предыдущих разделах, при эксплуатации в холодных и умеренных климатических зонах принципиальным остается вопрос обледенения, а для большинства климатических регионов это также и проблема коррозии алюминиевых проводов при длительном контакте с влагой, загрязненной атмосферными примесями. Известно, что при периодическом смачивании и высыхании, особенно в присутствии солей и промышленных загрязнений, поверхностный слой алюминия может претерпевать химические изменения, что со временем отражается на его механических свойствах и долговечности. В случае лазерно-

текстурированных поверхностей с развитой шероховатостью эти процессы могут протекать еще активнее за счет увеличенной площади контакта с водой [437].

Следовательно, перспективные гидрофильные покрытия должны не только обеспечивать снижение коронных потерь, но и выполнять защитную функцию, стабилизируя поверхностный слой металла и препятствуя коррозионной деградации.

Одним из возможных путей является нанесение тонких пленок, сохраняющих гидрофильный характер поверхности, но одновременно формирующих барьерный слой, снижающий химическую активность и растворение алюминия. В отличие от классического подхода к созданию супергидрофобных систем, где целью является максимальное снижение поверхностной энергии, в данном случае задача состоит в тонкой настройке химии поверхности: необходимо уменьшить адгезию льда и защитить металл от коррозии без существенного увеличения краевого угла.

4.4 Потери на корону для гидрофильных и супергидрофильных покрытий, полученных модификацией химического состава поверхности

С целью развития подхода по приданию противокоронных свойств поверхности провода за счет супергидрофильности, но без потери других функциональных свойств, важных при эксплуатации, была поставлена задача по модификации их поверхности тонкими пленками, которые одновременно сохраняют гидрофильное состояние, необходимое для подавления короны при осадках, выполняют барьерную функцию, снижая коррозионную уязвимость алюминия при длительном контакте с влагой и, потенциально, обеспечивают низкую адгезию льда за счет формирования устойчивого гидратированного, квазжидкого приповерхностного слоя, обсуждавшегося ранее как один из ключевых механизмов льдофобности. При этом толщина пленки должна быть достаточно малой, чтобы сохранять многомодальную шероховатость основы, если она присутствует.

Поскольку подход, основанный на применении тонкопленочных гидрофильных и супергидрофильных покрытий для борьбы с потерями на коронный разряд является новым, представлялось целесообразным начать с оценки функциональных свойств и устойчивости таких покрытий на гладких алюминиевых образцах.

4.4.1 Изготовление и характеристика гидрофильных покрытий с низкой адгезией льда

В качестве базового подхода было выбрано гидрофильное кремнийорганическое покрытие в виде гибридной пленки, формируемой из органосилана и водорастворимого полимера. Такая архитектура, с одной стороны, позволяет сформировать связанный с подложкой силоксановый каркас, способный выполнять барьерную функцию, а с другой стороны, ввести в пленку

гидрофильные фрагменты полиэтиленгликоля (ПЭГ), удерживающие гидратный слой на поверхности и тем самым обеспечивающие устойчивую гидрофильность. В контексте обледенения наличие сильно гидратируемых сегментов представляет дополнительный интерес, поскольку при отрицательных температурах гидратный слой может переходить в квазизидкое состояние и снижать прочность сцепления льда с поверхностью без перевода системы в режим высокой гидрофобности [451; 452].

Пленку получали из раствора дистиллированной воды, полиэтиленгликоля ПЭГ-400, изопропилового спирта и 3-аминопропилтриэтоксисилана, выполняющего роль сшивающего (сеткообразующего) компонента. Воду, ПЭГ-400 и изопропанол предварительно смешивали, после чего добавляли 3-аминопропилтриэтоксисилан. Такой порядок введения компонентов принципиален, поскольку силан является наиболее реакционноспособной составляющей смеси, и сокращение времени его контакта с воздухом и растворителем повышает воспроизводимость гидролиза и последующей поликонденсации.

Нанесение на тестовые плоские образцы выполняли методом дип-коутинга, поскольку этот подход не только технологически прост, но и в дальнейшем может быть прямо перенесен на обработку провода. Пластины алюминия устанавливали вертикально в стакане, на дне которого размещали сетку, обеспечивающую беспрепятственный сток жидкости с нижнего торца. После минутной выдержки в растворе с помощью перистальтического насоса уровень мениска снижали со скоростью 1 мм/с вдоль образца, обеспечивая формирование равномерной пленки по площади. Далее образцы извлекали и подвергали термообработке при 200 °С в течение 2 ч.

Такой процесс формирования пленки позволяет достичь гидролиза этоксигрупп силана в присутствии воды с образованием силанольных групп и последующей поликонденсации с формированием силоксановой сетки. При этом ПЭГ-400 частично встраивается в матрицу за счет водородных связей с силанольными группами, а частично остается в менее связанном состоянии внутри гибридной полимерной структуры. После отжига часть таких фрагментов сохраняется в пленке. Именно наличие гидратируемых фрагментов ПЭГ является одним из факторов, поддерживающих гидрофильное состояние поверхности, тогда как силоксановая составляющая отвечает за целостность и потенциальные барьерные свойства.

Для оценки смачивания, как и в случае ранее исследованных покрытий, анализировали угол смачивания и эволюцию поверхностного натяжения, однако при малых углах смачивания снижается точность определения как угла, так и поверхностного натяжения, обеспечиваемая методом сидящей капли. Поэтому для данных образцов использовали метод «поджатого пузырька» (см. рисунок 4.15). Образец помещали в оптическую кювету и полностью погружали в воду, затем под образцом формировали пузырек воздуха и подводили его к поверхности пленки.

Чтобы исключить асимметрию формы пузырька в гравитационном поле, подложку выравнивали по трем осям с помощью микрометрических винтов. Как и при стандартной обработке формы капли, профиль пузырька аппроксимировали уравнением Лапласа с учетом гравитационного члена, что позволяло определять угол смачивания и параметр $\sigma/\Delta\rho$.

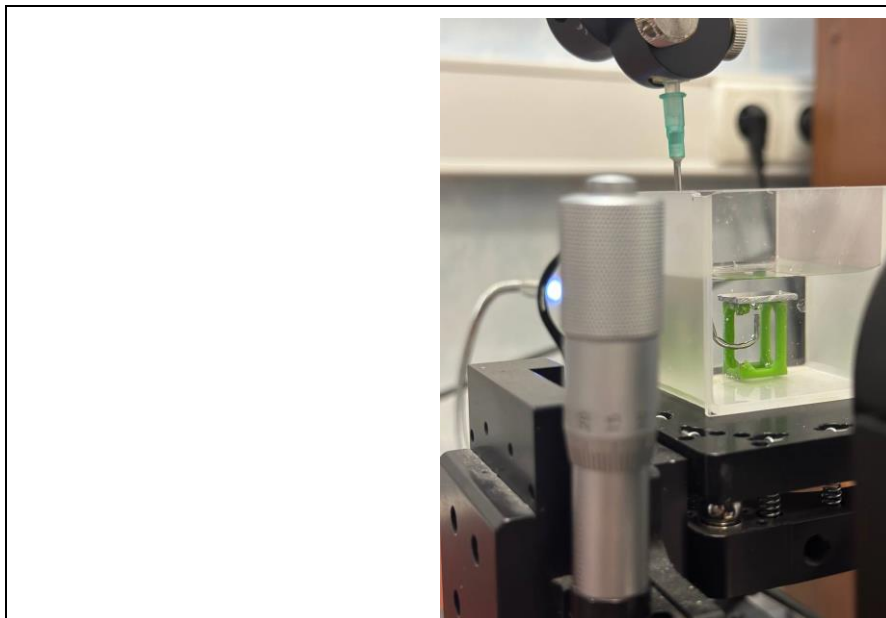
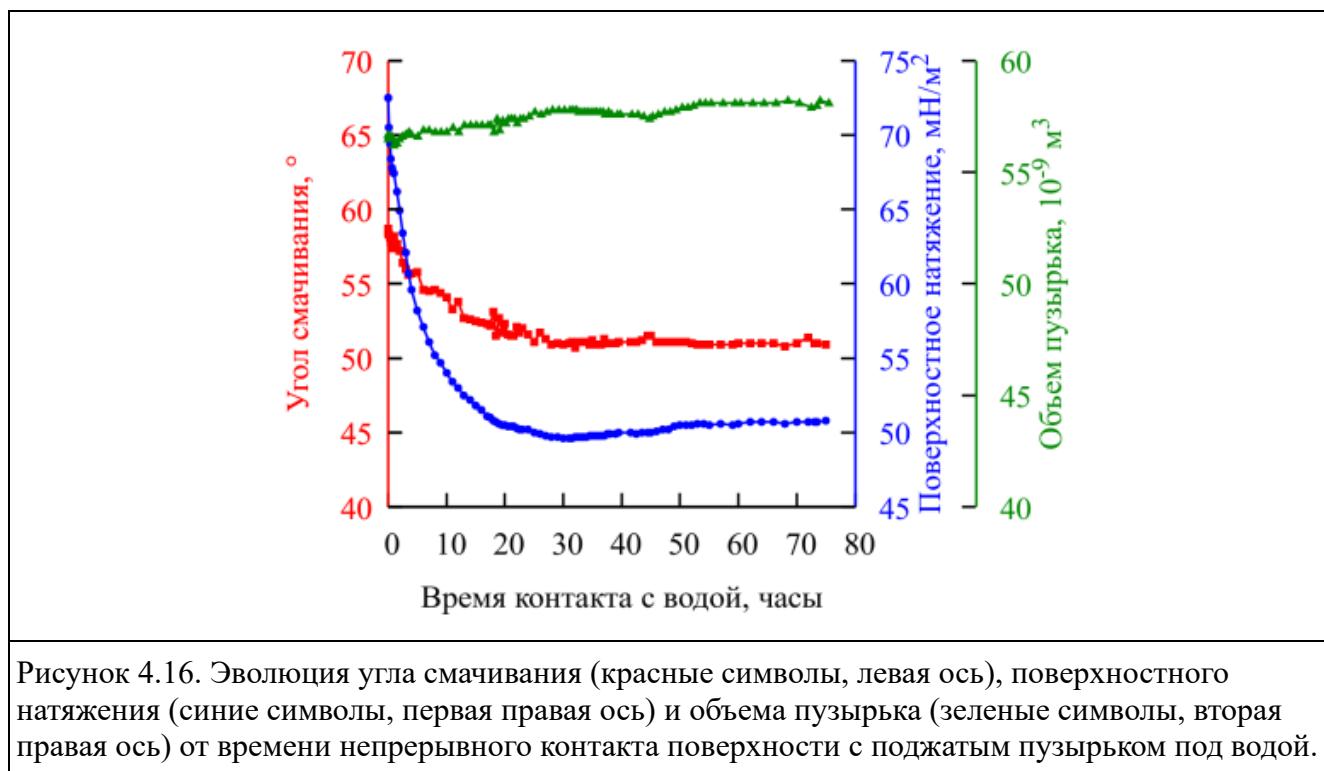


Рисунок 4.15. Фотографии экспериментальной установки для исследования эволюции угла смачивания методом поджатого пузырька.

На первоначальном этапе подбора состава покрытия систематически варьировали соотношения реагентов при приготовлении раствора, а полученные образцы сравнивали по устойчивости при длительном контакте с водой. Наилучшие показатели продемонстрировал состав со следующим массовым соотношением компонентов: дистиллированная вода/ПЭГ-400/изопропиловый спирт/3-аминопропилтриэтоксисилан = 1:6:20:2.

Длительный контакт такого гидрофильного покрытия с водой показывает, что в первые 32 ч наблюдается снижение угла смачивания от 58.7° до 51.1° и одновременное падение эффективного поверхностного натяжения с 72.5 до 49.6 мН/м; при этом объем пузырька медленно увеличивается (рисунок 4.16). При дальнейшем увеличении времени контакта до 75 ч угол смачивания выходит на плато около 51° , а поверхностное натяжение стабилизируется на уровне около 50.7 мН/м. Такое поведение согласуется со следующей физической картиной процесса. На начальном этапе контакт с водой приводит к гидратации гидрофильных фрагментов в верхнем слое пленки и к частичному вымыванию слабо связанных поверхностно-активных компонентов гибридной матрицы. Эти компоненты, диффундируя на границу пузырек/вода, снижают поверхностное натяжение. Одновременно поверхность пленки становится более гидрофильной, что проявляется в уменьшении угла смачивания. Выход угла на плато является важным

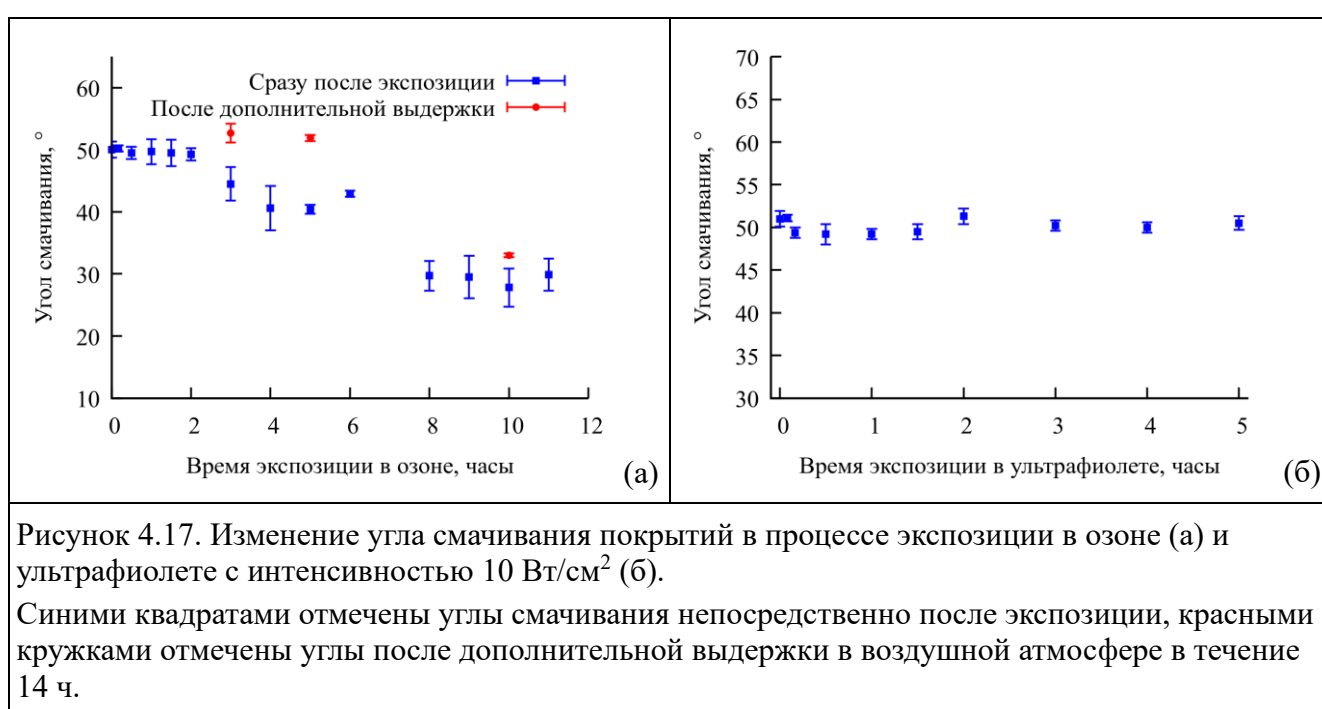
практическим результатом: он указывает, что после первичной перестройки и «вымывания» слабосвязанных фрагментов покрытие сохраняет устойчивое состояние, то есть не демонстрирует прогрессирующей потери гидрофильности или разрушения, по крайней мере на временах порядка нескольких суток непрерывного контакта с водой. С прикладной точки зрения это соответствует требованию к покрытию для проводов, которые в эксплуатации испытывают многократные циклы смачивания и высыхания.



Отдельно исследовалась устойчивость пленки к факторам, сопровождающим коронный разряд. Озонное воздействие обеспечивали выдержкой при концентрации озона 0.1 г/м^3 в емкости с постоянной подачей озона от генератора. УФ-стойкость оценивали при облучении светодиодом с длиной волны 365 нм, при этом плотность мощности излучения на поверхности составляла 10 Вт/см^2 .

Изменение угла смачивания в процессе экспозиции в озоне показано на рисунке 4.17 а. Как видно из представленных данных, контакт с атмосферой, обогащенной озоном, приводит к выраженной гидрофилизации, сопровождаемой ростом разброса значений углов по поверхности. При этом в дополнительном эксперименте с паузами после озонного воздействия (рисунок 4.17 а, сравнение измерений сразу после экспозиции и после выдержки на воздухе под бумажным фильтром) видно, что на относительно ранних этапах эффект частично обратим. Это согласуется с тем, что существенный вклад в начальную гидрофилизацию может вносить адсорбция озона на

гидрофильной поверхности и его последующая гидратация. После длительных экспозиций вклад необратимых процессов возрастает, что можно связать с окислением и частичной деградацией полимерной матрицы, а также с изменением состояния самой алюминиевой подложки. При интерпретации этих результатов важно учитывать, что использованная концентрация озона существенно превышает уровни, типичные для воздуха вблизи провода при коронировании, поэтому наблюдаемое усиление гидрофильности следует рассматривать как предельный случай озонного воздействия. Существенно, что даже в таких жестких условиях деградация остается умеренной, не приводит к потере функциональности, а изменение смачивания направлено в сторону, благоприятную для противокоронного применения.



УФ-облучение при 365 нм практически не изменяло угол смачивания на протяжении всего времени эксперимента (рисунок 4.17 б), что указывает на высокую устойчивость пленки к фотодеструкции даже при большой плотности мощности. В контексте коронного разряда это является принципиальным, поскольку УФ является одним из факторов, которые могут ускорять старение органических компонентов покрытия. Для рассматриваемой гибридной системы УФ не приводит к ухудшению смачивания, что отличает ее от ряда супергидрофобных систем, где деградация модификатора непосредственно отражается на удержании капель и, как следствие, на коронных потерях.

С учетом результатов предыдущего раздела для корректной и комплексной оценки противообледенительных свойств было необходимо исследовать сдвиговую адгезионную

прочность льда в нескольких режимах нагружения: при разных скоростях нарастания нагрузки и при различном времени выдержки перед отрывом.

Испытания для рассматриваемых образцов проводили при $T = -3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта температура была выбрана потому, что, с одной стороны, она соответствует практически значимым условиям обледенения, а с другой стороны, позволяет выполнить корректное сравнение исходного алюминия, гидрофильных образцов (с кремнийорганической пленкой) и супергидрофильных образцов, полученных нанесением той же кремнийорганической пленки на предварительно лазерно-текстурированную поверхность алюминия. При более низких температурах для супергидрофильных образцов отрыв льда происходил по когезионному механизму, что не позволяло корректно сравнивать именно межфазную адгезионную прочность.

В качестве времен выдержки использовали 2.5 ч и 15 ч, что позволяло оценить возможное изменение прочности сцепления за счет релаксации зоны межфазного контакта лед/покрытие и, в частности, проверить вклад процессов, связанных с эволюцией ледяных менисков (в том числе их сублимацией) в зоне контакта лед/поверхность.

Результаты испытаний (таблица 4.1) показывают, что гидрофильное покрытие по величине адгезии льда практически не отличается от необработанного алюминия во всех рассмотренных режимах нагружения; различия при этом не выходят за пределы статистической погрешности. Напротив, для супергидрофильных покрытий наблюдается существенно более высокая адгезия льда. Для текстурированной супергидрофильной поверхности это согласуется с сочетанием двух факторов: увеличенной реальной площадью контакта и высоким сродством к воде, которые усиливают сцепление льда с поверхностью. При этом потенциальный «смазывающий» вклад квазижидкого слоя, характерный для гидрофильных систем, в случае развитой шероховатости оказывается недостаточным, чтобы компенсировать рост площади контакта и механического зацепления. Кроме того, поскольку толщина смазывающего слоя составляет нм и десятки нм, а толщина шероховатого слоя составляет мкм и десятки мкм, смазывающее действие квазижидкого слоя не обеспечивает гидродинамического скольжения льда вдоль поверхности.

С практической точки зрения это делает супергидрофильные покрытия менее привлекательными для проводов, эксплуатируемых в регионах с высоким риском интенсивного обледенения. Дополнительно важно отметить, что эффекта снижения адгезионной прочности с увеличением времени выдержки, характерного для супергидрофобных покрытий, не наблюдается, поскольку состояние менисков льда в порах равновесно.

Таблица 4.1. Сдвиговая адгезионная прочность образцов алюминия с покрытиями и без покрытия в различных режимах нагружения.

Образец	Сдвиговая адгезионная прочность, кПа		
	2.5 часа релаксации + угловое ускорение 4.35 рад/сек ²	15 часов релаксации + угловое ускорение 4.35 рад/сек ²	2.5 часа релаксации + угловое ускорение 0.54 рад/сек ²
Необработанный	92±18	81±29	54±7
Гидрофильный	84±17	85±33	58±17
Супергидрофильный	265±45*	232±36*	206±73*

Символом “*” обозначены условия, для которых значительная доля отрывов происходила по когезионному механизму.

Для оценки коррозионной стойкости разработанных покрытий были выполнены электрохимические испытания в модельной солевой среде. Как обсуждалось выше, при выборе покрытия для проводов ЛЭП принципиально важно учитывать не только снижение потерь на корону, но и способность поверхности сохранять защитные свойства при длительном контакте с влагой и электролитами. В противном случае выигрыш в энергетических характеристиках может сопровождаться ускоренной деградацией металла и уменьшением ресурса проводника.

Коррозионную стойкость оценивали по величине тока коррозии, определяемого методом Тафеля по потенциодинамическим поляризационным кривым в 0.5 М растворе NaCl (таблица 4.2). Для разделения вкладов морфологии поверхности и химии защитного слоя, помимо исходного образца, гидрофильного кремнийорганического покрытия на гладкой поверхности и супергидрофильного покрытия на лазерно-текстурированной поверхности, дополнительно исследовали текстурированный образец без кремнийорганической пленки (обозначен как “Текстурированный” в таблице 4.2). Такое сравнение позволило отдельно оценить роль развитой шероховатости и роль органосилового барьерного слоя.

Полученные данные показывают, что кремнийорганическая пленка действительно обладает барьерными свойствами: для времени контакта с электролитом 2 ч ток коррозии у гидрофилизированного образца с кремнийорганическим покрытием примерно в 3 раза ниже, чем у необработанного, что указывает на выраженную защитную функцию органосилового слоя. В то же время образцы с развитой шероховатостью (супергидрофильный и особенно текстурированный) демонстрируют существенно более высокие токи коррозии. Это согласуется

с ожидаемым эффектом от увеличения реальной площади поверхности и ускорения локальных электрохимических процессов на текстурированных участках.

Таблица 4.2. Токи коррозии для необработанного алюминия, гидрофильных, супергидрофильных и текстурированных (без органосилового слоя) покрытий после воздействия агрессивной среды в течение различных периодов времени.

Образец	Время контакта с 0.5 М NaCl, ч	Ток коррозии, А/см ²
Необработанный	2	$7.6 \cdot 10^{-7}$
Гидрофильный		$2.6 \cdot 10^{-7}$
Супергидрофильный		$3.9 \cdot 10^{-6}$
Текстурированный		$9.1 \cdot 10^{-6}$
Необработанный	24	$9.4 \cdot 10^{-7}$
Гидрофильный		$7.4 \cdot 10^{-7}$
Супергидрофильный		$5.1 \cdot 10^{-6}$
Текстурированный		$11.8 \cdot 10^{-6}$

При этом нанесение органосиловой пленки на текстурированную поверхность снижает коррозионный ток по сравнению с текстурированным образцом без пленки, то есть защитный слой работает и в этом случае. Однако сам по себе выигрыш от пленки не компенсирует неблагоприятный вклад развитой морфологии, и итоговая коррозионная стойкость супергидрофильного образца остается заметно хуже, чем у гладкого гидрофильного варианта. Иными словами, при переходе к шероховатой супергидрофильной поверхности рост площади контакта с электролитом оказывается доминирующим фактором.

После 24 ч выдержки в солевом растворе различия между покрытыми и непокрытыми образцами частично сглаживаются, что можно связать с развитием локальной (в том числе питтинговой) коррозии и постепенным нарушением барьерных свойств защитного слоя. Тем не менее даже в этих условиях гидрофилизированный образец сохраняет наименьший ток коррозии среди исследованных покрытий. Это указывает на то, что с точки зрения коррозионной стойкости сочетание гладкой поверхности и гидрофильной кремнийорганической пленки обеспечивает наиболее благоприятный баланс между барьерной защитой и ограничением реальной площади контакта с агрессивной средой.

4.4.2 Противокоронные свойства образцов с гидрофильным кремнийорганическим покрытием

После предварительного отбора состава кремнийорганического покрытия на плоских образцах следующим этапом стало его нанесение на реальные провода и оценка противокоронных свойств в условиях, близких к эксплуатации. Как и для других классов покрытий, исследованных ранее, в этой части работы использовали образцы провода АС240/32 длиной 110 см. Сравнение проводили в конфигурации, позволяющей напрямую измерять потери мощности на корону в режиме искусственного дождевания.

Сравнительное исследование проводилось для трех типов образцов: исходного провода без покрытия, провода с гидрофильной кремнийорганической пленкой на гладкой поверхности и провода с супергидрофильной поверхностью, полученной сочетанием лазерного текстурирования и последующего нанесения той же кремнийорганической пленки. Таким образом, пара гидрофильного и супергидрофильного проводов различалась прежде всего морфологией поверхности (гладкая и иерархически шероховатая соответственно), тогда как химическая природа поверхностного слоя в обоих случаях задавалась одним и тем же гидрофильным органосилановым составом, отобранным в п. 4.4.1.

Следуя протоколу для плоских образцов, для получения гидрофильного покрытия провод после отмывки покрывали гидрофильным органосилановым раствором методом дип-коутинга с последующим отверждением пленки при нагреве. Для получения супергидрофильного покрытия перед нанесением кремнийорганической пленки провод дополнительно подвергали лазерному текстурированию с формированием развитой микро- и наноморфологии, используя указанный выше режим лазерной обработки, после чего на текстурированную поверхность методом дип-коутинга наносили тот же гидрофильный состав. Режим лазерной обработки и принципы равномерного текстурирования цилиндрической поверхности с использованием сканирующей головки и вращателя соответствовали подходам, описанным ранее для супергидрофобных образцов.

Испытания проводили в тех же условиях, что и для (супер)гидрофобных систем, то есть с прямым измерением удельных потерь мощности на корону в конфигурации «провод-плоскость», в сухом режиме и в режиме дождевания. Для анализа эволюции свойств в процессе работы использовали циклический протокол: измерение зависимости потерь от напряжения в дождевых условиях, затем выдержка при номинальном напряжении, и повторение цикла. Дополнительно, для оценки обратимости изменений и роли самоочистки поверхности, образцы после первого 3-часового цикла выдерживали 24 ч в открытой атмосфере, после чего повторно испытывали под дождем, включая дополнительную выдержку при повышенном напряжении $1.1 \times U_{\text{test}}$. Распределение

центров коронирования и характер разряда контролировали электронно-оптическим дефектоскопом.

Измерения в условиях дождевания показали, что оба варианта покрытий с гидрофильной кремнийорганической пленкой обеспечивают снижение потерь на коронный разряд по сравнению с исходным проводом. Для образцов сразу после помещения их в коронный разряд уменьшение потерь составляло порядка 25% относительно исходного алюминиевого провода, причем характеристики как гидрофильного, так и супергидрофильного образцов оказывались близкими друг к другу во всем исследованном диапазоне напряжений (рисунок 4.18 а). Такой результат является несколько неожиданным, поскольку с точки зрения геометрии поверхности эти образцы сильно различаются, тогда как их противокоронный эффект на начальном этапе оказался сопоставимым.

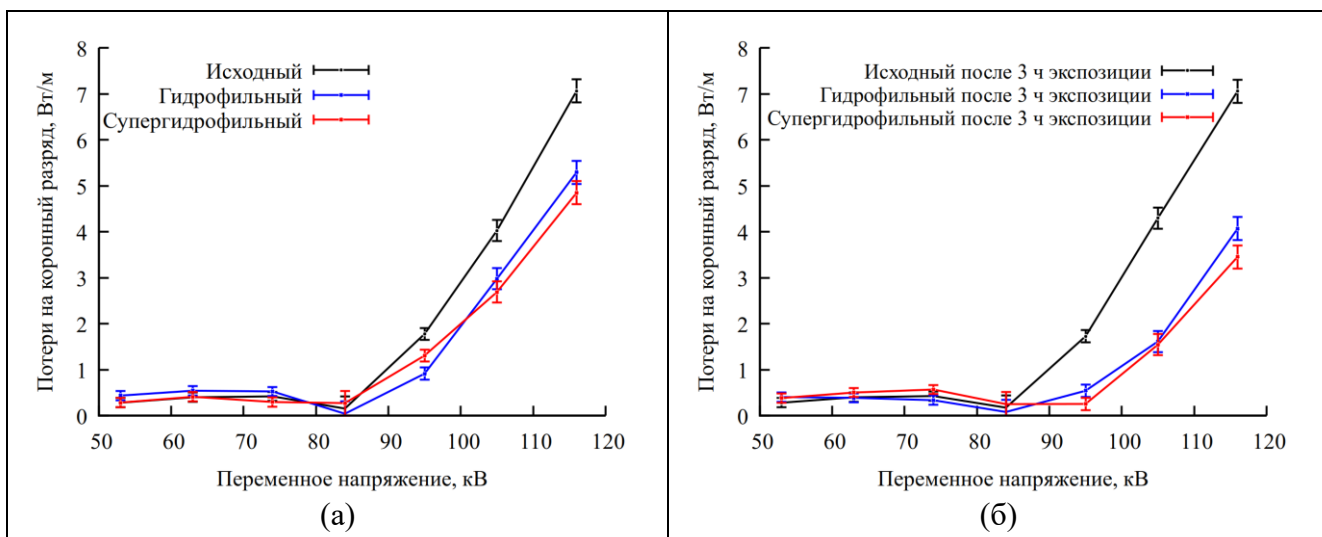


Рисунок 4.18. Зависимость потерь на корону от приложенного напряжения в условиях дождевания сразу после помещения в коронный разряд (а) и после 3-часовой экспозиции в коронном разряде (б).

Для анализа этого поведения важно учитывать, что у всех трех образцов в реальных атмосферных условиях смачивание определяется не только «идеальным» химическим состоянием поверхности, но и адсорбированными загрязнениями из воздуха. Для чистого алюминия угол смачивания водой может составлять около 50° , однако уже после непродолжительного пребывания на воздухе за счет адсорбции органических примесей он обычно возрастает до значений, близких к 90° и выше. В свою очередь, гидрофильная органосилановая пленка на гидрофилизированном проводе сохраняет угол смачивания порядка $50.9 \pm 0.8^\circ$ (с тенденцией к небольшому уменьшению при контакте с водой), тогда как супергидрофильный провод за счет развитой шероховатости демонстрирует супергидрофильное состояние с углом порядка $10.3 \pm 0.5^\circ$. Тем не менее для обоих проводов с покрытием (гидрофильный и супергидрофильный) в

процессе хранения и эксплуатации возможно формирование локальных участков с повышенным углом смачивания, связанных с атмосферными загрязнениями. Именно такие участки, по-видимому, играют ключевую роль в инициировании короны при дожде, поскольку они задерживают отдельные капли на верхней и боковых частях провода.

Эта интерпретация подтверждается данными электронно-оптического дефектоскопа (рисунок 4.19). Для образцов с кремнийорганической пленкой на поверхности непосредственно после начала коронирования в дождевых условиях наблюдаются центры разряда на верхней, боковой и нижней частях провода (см. рисунки 4.19 а, д). Однако по мере длительной выдержки в короне распределение стримеров меняется: после 3 ч воздействия разрядные центры преимущественно сохраняются только в нижней части провода (рисунки 4.19 б,е), тогда как верхняя и боковые области «очищаются» от локальных центров зажигания. Такое перераспределение хорошо согласуется с представлением о выгорании или разрушении органических загрязнений, создающих участки для закрепления капель. После удаления этих участков вода свободнее стекает по поверхности, и капли перестают задерживаться на верхней и боковых частях провода.

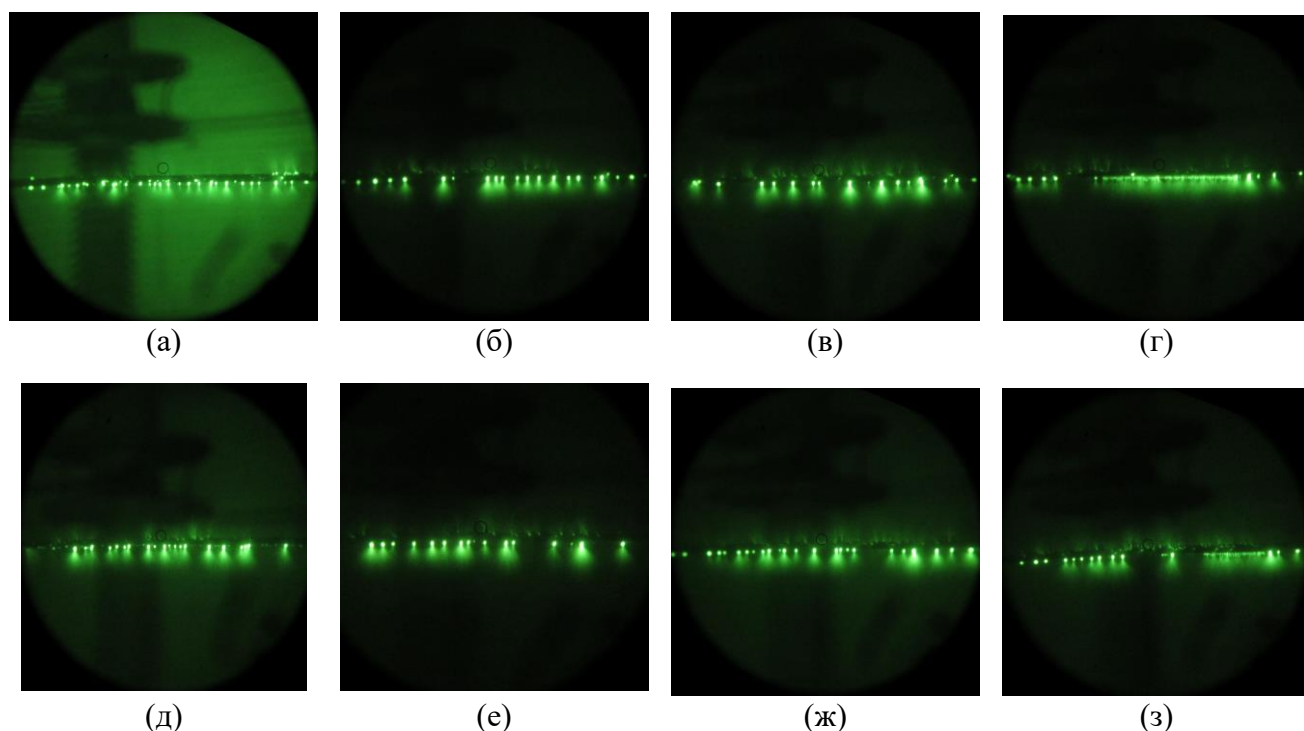


Рисунок 4.19. Изображения коронирующих проводов, полученные с помощью дефектоскопа для гидрофильного (верхний ряд) и супергидрофильного (нижний ряд) проводов с кремнийорганической пленкой в условиях дождя под воздействием коронного разряда при $1.1 \times U_{\text{test}}$ в зависимости от времени воздействия коронного разряда: непосредственно при помещении в коронный разряд (а,д), после 3-часового воздействия (б,е), после 24 ч выдержки в сухих условиях (в,ж), после дополнительной выдержки в течение 1 ч при $1.1 \times U_{\text{test}}$ (г,з).

Изменение пространственного распределения короны сопровождается выраженным снижением потерь мощности. После 3 ч непрерывной экспозиции в короне при дождевании потери для проводов с покрытием, как гидрофильным, так и супергидрофильным, дополнительно уменьшаются и становятся примерно в 2.5 раза ниже, чем у исходного провода (рисунок 4.18 б). При этом необработанный провод практически не изменяет своих характеристик за то же время. Такую разницу в поведении можно объяснить тем, что исходная поверхность провода даже в чистом состоянии имеет угол смачивания выше 50° и обладает высокой и трудноустраняемой неоднородностью смачивания, то есть большим числом потенциальных центров удержания капель, тогда как для образцов с покрытием значительная часть дефектов связана с загрязнениями, которые могут быть удалены в процессе воздействия коронного разряда.

Следует подчеркнуть, что и после 3-часовой выдержки характеристики обоих типов проводов с покрытием остаются близкими между собой. Это указывает на то, что в рассматриваемой системе интенсивность короны определяется не столько средним значением угла смачивания, сколько плотностью локальных участков закрепления капель и возможностью их удаления под действием факторов коронного разряда. Поскольку поверхностный слой у этих образцов представлен одним и тем же органосилановым материалом, их поверхностная энергия и склонность к загрязнению/самоочистке оказываются близкими, что и приводит к сходной эволюции мощности потерь на коронный разряд, несмотря на различие морфологии.

Дополнительные испытания с 24-часовой выдержкой образцов в открытой атмосфере подтвердили роль атмосферного загрязнения как обратимого фактора. После периода хранения противокоронная эффективность обоих покрытых образцов частично ухудшалась, а на дефектоскопических изображениях вновь появлялись центры разряда на верхней и боковых частях провода (рисунки 4.19 в,ж; 4.20). Однако последующая часовая выдержка в более жестком режиме при $1.1 \times U_{\text{test}}$ в условиях дождевания снова приводила к снижению потерь и уменьшению плотности центров на верхней и боковых поверхностях. На дефектоскопических изображениях после такой экспозиции (рисунки 4.19 г,з) дополнительно наблюдались полупрерывные светящиеся линии в нижней части провода. По-видимому, они связаны с тем, что после выгорания локальных пиннинг-центров капли начинают свободно перемещаться вдоль нижней поверхности; при движении они кратковременно поддерживают разряд, что при длительной выдержке визуализируется как непрерывная или слабо прерывистая светящаяся дорожка.

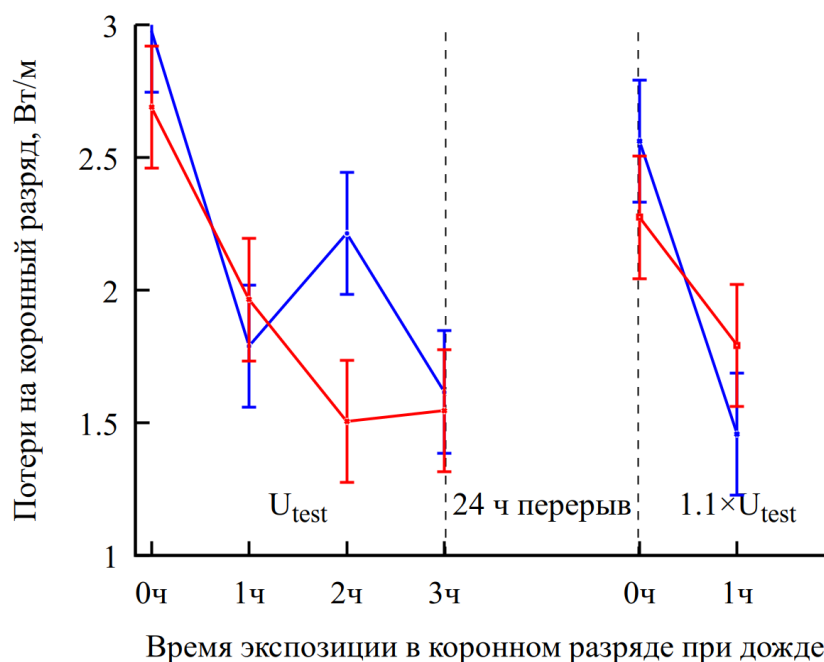
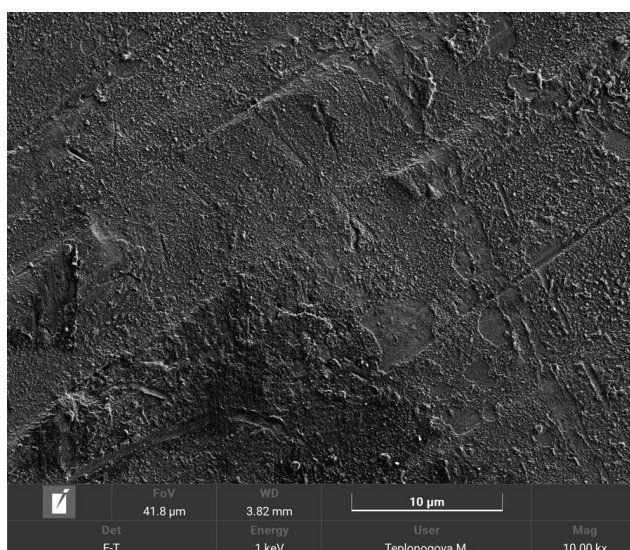


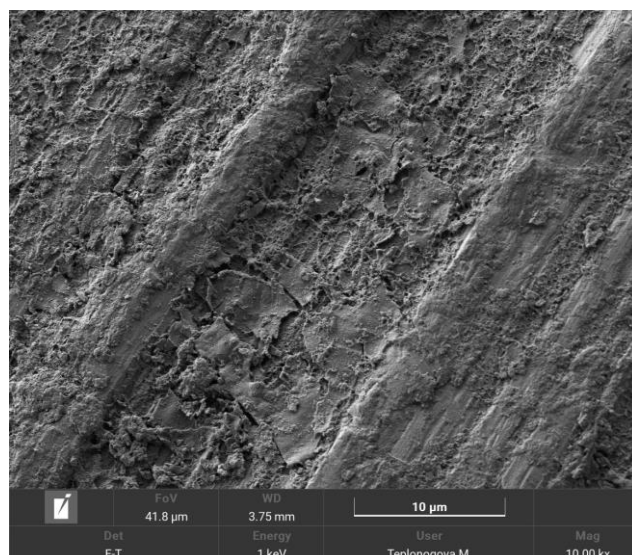
Рисунок 4.20. Эволюция мощности потерь на коронный разряд при номинальном напряжении U_{test} при воздействии различных условий. Первые 3 часа образцы (помимо периодов измерения зависимостей мощности от напряжения) экспонировались при U_{test} в режиме дождевания, затем 24 часа выдерживались в открытой атмосфере без дождя и коронного разряда, затем дополнительно экспонировались при $1.1 \times U_{test}$ в промежутке между измерениями, также в режиме дождевания.

Таким образом, для гидрофильного и супергидрофильного проводов с кремнийорганическим покрытием реализуется режим подавления короны, в котором ключевую роль играет конкуренция двух процессов: загрязнение поверхности из атмосферы (с формированием локальных дефектов смачивания) и их последующее разрушение/выгорание под действием короны.

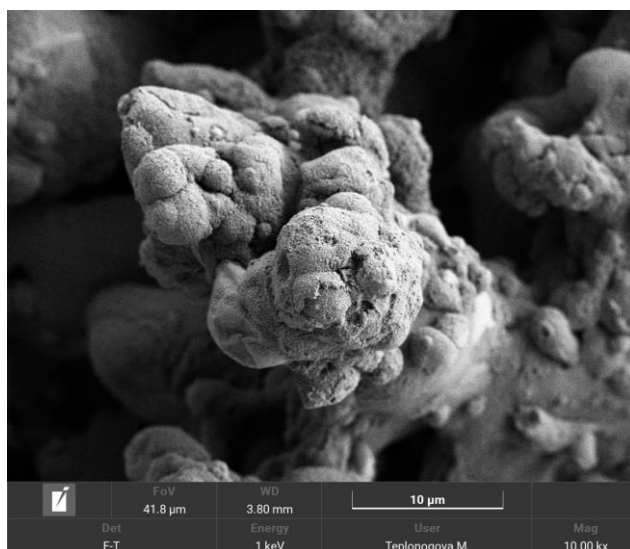
Для уточнения того, связаны ли наблюдаемые изменения смачивания и коронных потерь с разрушением покрытия или преимущественно с адсорбцией загрязнений из атмосферы, были проведены исследования методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии до и после экспозиции в короне при дождевании (рисунок 4.21).



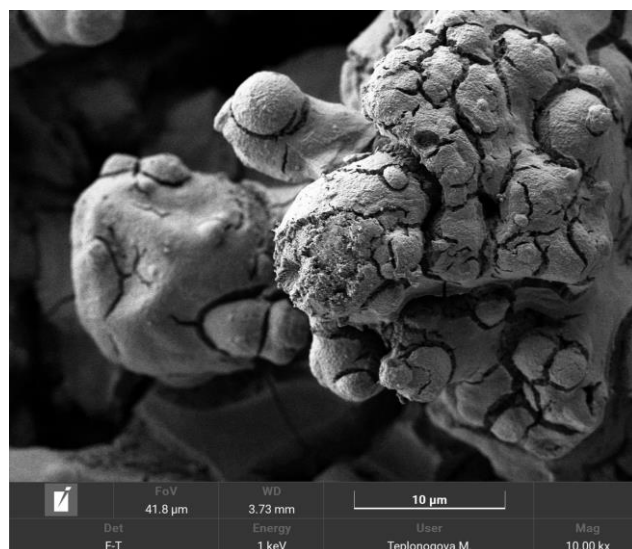
(а)



(б)



(в)



(г)

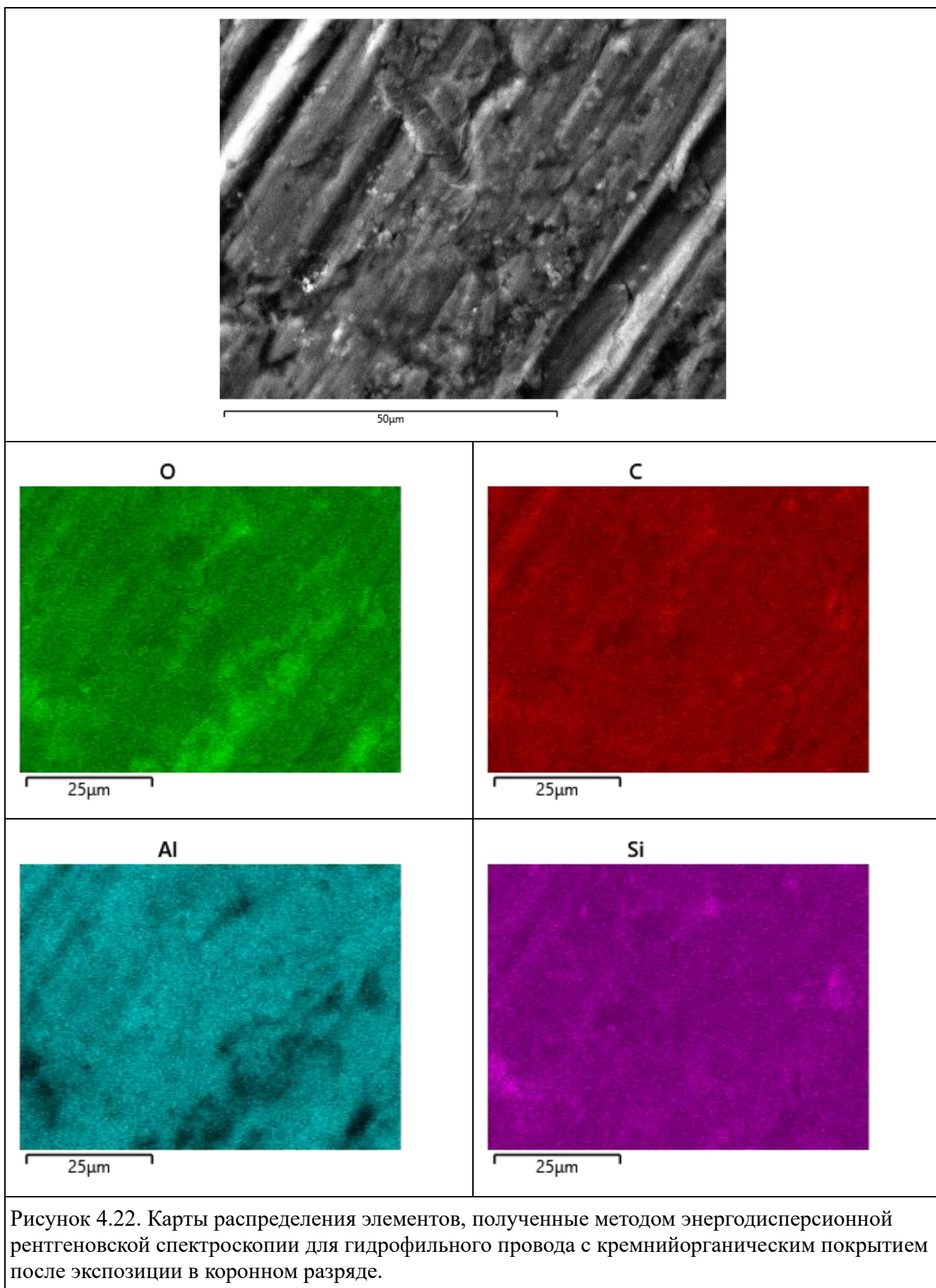
Рисунок 4.21. РЭМ-изображения гидрофильного (а, б) и супергидрофильного (в, г) образцов с кремнийорганическим покрытием до (а,в) и после (б,г) воздействия коронного разряда.

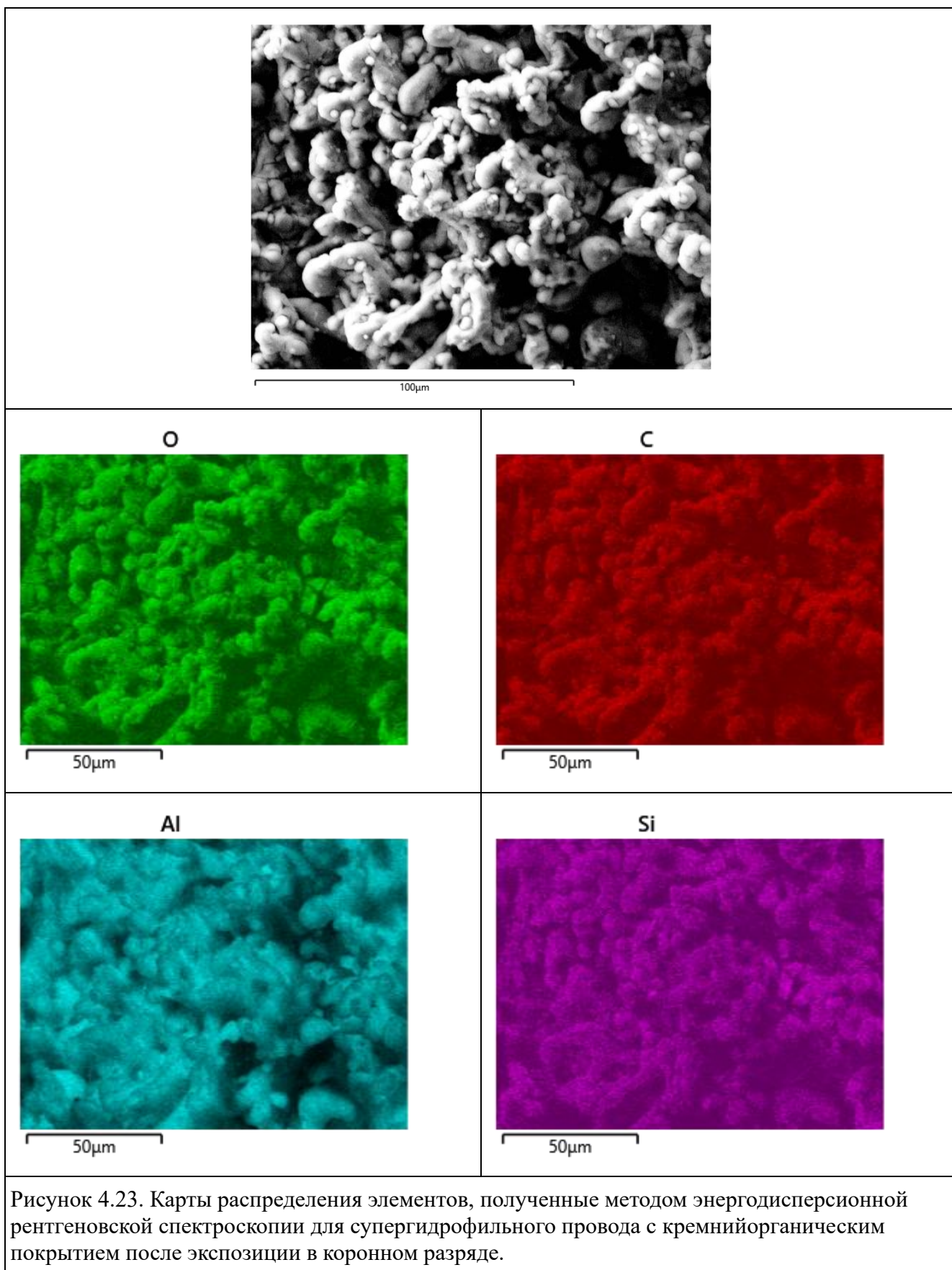
РЭМ-изображения, представленные на рисунке 4.21, показывают, что нанесение органосилановой пленки практически не меняет морфологию подложки, что ожидаемо для тонкого покрытия. После совместного воздействия дождевого потока и коронного разряда на поверхности гидрофилизированных образцов появляются отдельные трещины и участки локального отслоения (рисунок 4.21 б,г), однако эти дефекты не приводят к достаточной потере сплошности покрытия, чтобы это отразилось на функциональных свойствах. EDX-картирование (см. рисунок 4.22, 4.23) подтверждает сохранение сплошного органосиланового слоя на поверхности как гладких, так и текстурированных образцов после коронных испытаний.

В совокупности эти данные позволяют заключить, что наблюдаемая эволюция противокоронных свойств кремнийорганических покрытий определяется главным образом изменением состояния адсорбционного слоя загрязнений и возникающих из-за этого дефектов смачивания, а не разрушением самого функционального покрытия. Это объясняет одновременно два факта: выраженное снижение потерь после длительной экспозиции в коронном разряде и близость поведения гидрофильного и супергидрофильного покрытий при существенно различной морфологии. Иными словами, решающим параметром оказывается плотность и распределение пятен с плохим смачиванием на поверхности органосиланового слоя, а не только усредненный по поверхности краевой угол или степень шероховатости.

Полученные результаты показывают, что нанесение гидрофильной органосилановой пленки как на гладкий провод, так и на предварительно текстурированный провод приводит к заметному снижению потерь на коронный разряд в дождевых условиях. При этом по величине и эволюции противокоронного эффекта оба варианта оказываются близкими, что указывает на определяющую роль химии поверхностного слоя и динамики загрязнения/самоочистки, в то время как морфология высокогидрофильных покрытий играет менее значимую роль.

С учетом дополнительных критериев, а именно величины адгезии льда и токов коррозии, рассмотренных выше, кремнийорганическое покрытие на гладком проводе представляется наиболее перспективным подходом к борьбе с коронным разрядом для широкомасштабного применения в электроэнергетике.





4.5 Выводы

Как обсуждалось во введении, в вопросе применения покрытий с управляемым смачиванием для высоковольтной энергетики в литературе оставались нерешенными три взаимосвязанные задачи: достоверная оценка стойкости современных покрытий в условиях короны, понимание того, как противокоронный эффект меняется со временем, и выбор класса покрытий под конкретные эксплуатационные сценарии с учетом дождя, обледенения и коррозионной нагрузки. Представленные в этой главе результаты закрывают эти пробелы за счет перехода от упрощенных схем к испытаниям в конфигурациях, воспроизводящих напряженности поля и режимы дождевания, характерные для высоковольтных линий, а также за счет сопоставления покрытий разных классов на основе измерения удельных потерь мощности на корону (Вт/м) в одинаковых условиях.

Во-первых, нами было показано, что современные лазерно-текстурированные покрытия на алюминиевых сплавах с химически закрепленным фторсодержащим модификатором действительно способны выдерживать длительное воздействие факторов коронного разряда в условиях, близких к естественным условиям эксплуатации линий электропередач. Для супергидрофобных образцов деградация смачивающих свойств при выдержке до суток в короне оказалась минимальной и проявлялась преимущественно в росте неоднородности смачивания, тогда как элементный анализ после экспозиции указывает на сохранение фторсодержащего слоя. В то же время покрытия класса SLIPS в аналогичных условиях быстро теряют ключевое преимущество уже на ранних стадиях нахождения в коронном разряде из-за истощения смазочного слоя: фиксируется заметный рост углов соскальзывания и смачивания, согласующийся с частичным оголением текстуры.

Во-вторых, установлено, что влияние покрытий на корону принципиально проявляется не в сухих условиях, а в присутствии осадков, то есть тогда, когда свойства смачивания начинают определять геометрию неоднородностей и число концентраторов напряженности электрического поля на поверхности в виде водных осадков. В сухих условиях для проводов с разным типом поверхности зависимости потерь на корону от напряжения практически совпадают, а уровень потерь при рабочем напряжении порядка U_{test} остается в одном диапазоне, что согласуется с тем, что макроскопическая геометрия провода доминирует над тонким покрытием. При дождевании картина меняется: исходный провод и провод с покрытием с пропиткой демонстрируют раннее зажигание короны и быстрый рост потерь, причем для покрытия с пропиткой дополнительно реализуется неблагоприятная комбинация большого числа капель на поверхности и повышенной кривизны отдельных капель. Напротив, для поверхностей с экстремальным смачиванием, обработанных импульсным лазерным излучением, фиксируется выраженный противокоронный

эффект, но с различной стойкостью во времени. Для супергидрофобных проводов на малых временах потери в дождевом режиме близки к потерям в сухих условиях, однако при длительном воздействии наблюдается ухудшение за счет накопления точечных дефектов смачивания и локального удержания капель, то есть наблюдается увеличение потерь на коронный разряд без сопровождающих разрушений текстуры. Для супергидрофильных проводов в течение многочасового дождевого воздействия наблюдается тенденция к снижению потерь, согласующаяся с самоочисткой поверхности под действием короны.

Таким образом, качественно, на основе эопограмм, и количественно, на основе величины удельных потерь мощности, был впервые изучен характер изменения во времени противокоронного действия различных типов покрытий на проводах, полученных лазерной обработкой, в процессе выдержки в неблагоприятных условиях, соответствующих реальным.

В-третьих, получена единая картина применимости различных видов покрытий при учете длительной эксплуатации и дополнительных факторов, сопровождающих эксплуатацию электрических проводов и инициирующих развитие короны, таких как обледенение и коррозия. С одной стороны, сопоставление потерь после хранения выявило важное для длительной промышленной эксплуатации свойство супергидрофильных поверхностей: их противокоронные характеристики, ухудшившиеся при выдержке в сухой атмосфере из-за адсорбции ПАВ из воздуха, восстанавливаются при повторной работе в короне под дождем вследствие разрушения органических загрязнений. Для супергидрофобных покрытий обнаружено, что повторная экспозиция в короне приводит к продолжению деградации, а хранение не обеспечивает заметного самовосстановления противокоронного эффекта.

Вместе с тем было показано, что применимость супергидрофильных покрытий ограничена в условиях обледенения и коррозии, что связано с накоплением льда и повышением коррозионных токов за счет развитой шероховатости, увеличивающей площадь контакта водных осадков с алюминиевой основой.

Проведенное впервые количественное исследование эволюции мощности коронного разряда на проводах с покрытиями различных классов в сопоставимых условиях позволило установить взаимосвязь между их смачивающими и противокоронными характеристиками, определить основные ограничения для их практического применения и сформулировать требования к дальнейшей разработке покрытий с устойчивым противокоронным действием.

В частности, было показано, что достижение предельно низких углов смачивания за счет формирования многомодальной шероховатости противоречит требованиям снижения адгезии льда и повышения коррозионной стойкости. В связи с этим был предложен подход к модификации

поверхности посредством формирования такой гидрофильной пленки, которая, с одной стороны, обеспечивает достаточный для подавления короны уровень смачивания, а с другой, обладает барьерными свойствами и способствует снижению адгезии льда.

На основе данного подхода разработано новое гибридное кремнийорганическое покрытие. Продемонстрировано, что оно сохраняет смачивающие свойства при длительном контакте с водой, а также устойчиво к воздействию мягкого ультрафиолетового излучения и озона, характерных для условий эксплуатации на линиях электропередачи. Несмотря на гидрофильный характер, покрытие не приводит к увеличению адгезии льда по сравнению с необработанным проводом и одновременно обеспечивает более высокую коррозионную стойкость.

Испытания на выдержку в коронном разряде в условиях дождевания подтвердили, что данное покрытие существенно снижает потери на корону. Таким образом, показано, что предложенное нами новое гидрофильное покрытие обеспечивает противокоронную эффективность, сопоставимую с покрытиями с экстремальным смачиванием (супергидрофильными и супергидрофобными).

Таким образом, каждое из разработанных нами гладких и лазерно-текстурированных покрытий имеет свою область оптимального применения, в зависимости от условий эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Основной задачей настоящей работы являлась разработка концепции лазерной физико-химической модификации материалов для создания полифункциональных покрытий, а также установление физико-химических закономерностей формирования и эксплуатации долговечных покрытий с управляемым смачиванием.

Исследования были сосредоточены на трех явлениях, характерных для эксплуатации материалов в открытой атмосфере, при которых взаимодействие водной фазы с поверхностью определяет функциональные свойства покрытий и их сохранение в условиях эксплуатации. В случае коррозии водная среда выступает электролитом и обеспечивает перенос компонентов коррозионной реакции. При атмосферном обледенении характеристики смачивания определяют время удержания переохлажденных капель, вероятность гетерогенного зародышеобразования, условия формирования межфазного слоя и прочность сцепления льда с поверхностью. На высоковольтных проводах режим удержания воды, количество капель и их геометрия определяют локальное распределение электрического поля и интенсивность коронного разряда.

Проведенные исследования позволили в рамках единого подхода установить взаимосвязь между структурой покрытия, характеристиками его смачивания, функциональными свойствами и долговечностью, а также получить следующие основные результаты.

1. Развита концепция формирования покрытий с управляемым смачиванием, основанная на концепции лазерной физико-химической модификации поверхностного слоя. Показано, что импульсная лазерная обработка позволяет одновременно управлять геометрией микро- и нанорельефа, химическим и фазовым составом, дефектностью, механическими характеристиками и адсорбционной активностью приповерхностного слоя.

Установлено, что варьирование параметров лазерного воздействия, состава окружающей атмосферы и температуры подложки позволяет одновременно с текстурированием поверхности контролировать протекание химических реакций на ней, размер зерна и степень механических напряжений в поверхностном слое. Это, в свою очередь, позволяет управлять составом и структурой оксидных, гидроксидных и азотсодержащих фаз в приповерхностном слое, механической прочностью текстуры и ее способностью к последующему закреплению поверхностно-активных соединений.

На основе стратегии, включающей лазерную обработку и последующую хемосорбцию соединений, снижающих поверхностную энергию, получены супергидрофобные покрытия на алюминиевых, медных и магниевых сплавах. Показано, что данный подход применим как к

металлам и сплавам с относительно высокой исходной коррозионной стойкостью, так и к химически активным материалам, в частности магниевым сплавам.

2. Установлено, что противокоррозионное действие лазерно-текстурированных супергидрофобных покрытий обусловлено совокупностью взаимосвязанных механизмов.

Гетерогенный режим смачивания приводит к уменьшению истинной площади контакта покрытия с электролитом. При этом проникновению водной среды в поры гидрофобизованной текстуры противодействуют капиллярное давление и увеличение свободной энергии системы при замещении границы раздела твердое тело/воздух границей твердое тело/жидкость. Низкие углы скатывания способствуют быстрому удалению капель и сокращают время контакта покрытия с коррозионно-активной средой. Наконец, супергидрофобность препятствует формированию пленок воды на поверхности в условиях влажной атмосферы, тем самым ингибируя вклад атмосферной коррозии в разрушение материалов.

Хемосорбированные молекулы гидрофобного агента снижают поверхностную энергию и блокируют адсорбционно-активные центры, на которых могли бы адсорбироваться коррозионно-активные компоненты электролита. Установлено также, что гидрофобизация и наноструктурирование поверхности расширяют диапазон значений pH водной среды, в котором граница раздела покрытие/электролит заряжена отрицательно. Это способствует снижению локальной концентрации отрицательно заряженных коррозионно-активных анионов, в частности хлорид-анионов, вблизи поверхности. Дополнительный вклад в защитное действие покрытия связан с химическим и фазовым составом модифицированного приповерхностного слоя, повышением механической прочности текстуры и увеличением сопротивления переносу заряда и компонентов агрессивной среды.

3. Показано, что выбор параметров формирования покрытий с учетом установленных механизмов позволяет получать супергидрофобные поверхности с высокой коррозионной стойкостью. Так, для разработанных в ходе работы покрытий на алюминиевых, медных и магниевых сплавах достигнуты плотности токов коррозии порядка 10^{-11} А/см² и ниже.

4. Было показано, что антиобледенительное действие супергидрофобных покрытий также обеспечивается несколькими механизмами: быстрым удалением капель с поверхности, уменьшением площади контакта и интенсивности теплопереноса между каплями и подложкой, подавлением гетерогенного зародышеобразования, формированием квазижидких прослоек при отрицательных температурах и снижением адгезионной прочности льда.

Для установления вклада этих механизмов исследована кристаллизация переохлажденных капель при варьировании условий окружающей среды и состава водной фазы. Показано, что влияние

влажности воздуха на кинетику кристаллизации связано с процессами конденсации и десублимации, а также с изменением интенсивности испарительного охлаждения капли. Установлено, что твердые дисперсные частицы, растворенные соли и присутствующие в атмосфере поверхностно-активные вещества существенно меняют кинетику переохлаждения и кристаллизации. Так, присутствие галогенидов щелочных металлов приводит к увеличению времени задержки кристаллизации, причем наблюдаемый эффект не может быть объяснен исключительно понижением равновесной температуры кристаллизации и требует учета изменения структуры воды вблизи границ раздела в результате гидратации ионов.

5. Установлены основные механизмы деградации супергидрофобных и скользких пропитанных лубрикантом покрытий при многократных циклах формирования и отрыва льда.

Для супергидрофобных покрытий деградация связана с проникновением воды в текстуру, механическим разрушением микро- и наноэлементов на рекалесцентной стадии кристаллизации воды и увеличением площади контакта льда с твердым телом. Для скользких покрытий основными факторами деградации являются истощение и перераспределение жидкой пропитки, обнажение участков текстурированной подложки и увеличение гистерезиса смачивания. Дополнительный вклад в разрушение текстуры скользких покрытий вносит эффект Ребиндера, то есть адсорбционно обусловленное снижение прочности материала; в данном случае адсорбционно-активной средой служит пропитывающая жидкость. В целом работоспособность и время эффективной эксплуатации покрытий с пропиткой определяются как стойкостью текстуры и толщиной слоя пропитывающей жидкости, так и термодинамической устойчивостью системы, включающей твердую подложку, пропитывающую жидкость и среду, с которой подложка контактирует.

Показано, что для обеспечения долговременной стойкости необходимо выбирать характеристики текстуры и пропитывающей жидкости с учетом поведения покрытия при контакте с воздухом и водой, циклическом замораживании и механическом удалении льда.

6. Установлено, что варьирование параметров лазерной обработки и условий нанесения гидрофобного агента позволяет управлять вкладом различных механизмов противообледенительного действия. На этой основе созданы и испытаны противообледенительные покрытия, сочетающие длительное время задержки кристаллизации, низкую адгезионную прочность льда в широком диапазоне температур и стойкость к многократным циклам кристаллизации/отрыва льда.

7. Впервые количественно сопоставлено изменение противокоронной эффективности супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий при длительном воздействии

коронного разряда в условиях дождевания в испытательных конфигурациях, воспроизводящих напряженности электрического поля и режимы дождевания, характерные для высоковольтных воздушных линий.

Показано, что современные лазерно-текстурированные супергидрофобные покрытия с химически закрепленным фторсодержащим слоем обладают существенно более высокой стойкостью к факторам коронного разряда по сравнению с покрытиями ранних поколений. После выдержки в коронном разряде продолжительностью до суток характеристики смачивания изменялись незначительно и основным проявлением деградации было увеличение неоднородности смачивания поверхности. Данные элементного анализа свидетельствовали о сохранении наружного фторсодержащего слоя.

Установлено, что существенное увеличение коронных потерь может происходить без видимого разрушения рельефа. В этих условиях определяющим фактором становится появление дефектов смачивания – локальных участков удержания капель.

Для супергидрофильных поверхностей обнаружена противоположная тенденция. При выдержке в коронном разряде противокоронная эффективность покрытия возрастает. Снижение гидрофильности при хранении в атмосфере, связанное с адсорбцией органических загрязнений, частично устраняется при дождевании и последующем коронировании, поскольку воздействие озона, ультрафиолетового излучения и заряженных частиц способствует разрушению адсорбированных органических соединений и восстановлению гидрофильности поверхности.

Скользкие покрытия с жидкой пропиткой оказались наименее стойкими к длительному воздействию дождевания и коронного разряда. Истощение жидкого слоя приводит к росту углов соскальзывания и локальному обнажению текстуры. При дождевании сочетание большого количества удерживаемых капель и высокой кривизны отдельных капель может приводить к раннему зажиганию короны и увеличению потерь мощности.

8. Предложено и испытано гидрофильное противокоронное покрытие на основе гибридной кремнийорганической пленки. Показано, что покрытие сохраняет гидрофильность при длительном контакте с водой и обладает стойкостью к воздействию ультрафиолетового излучения и озона, характерных для условий эксплуатации воздушных линий электропередачи.

Несмотря на гидрофильный характер, разработанное покрытие не увеличивает адгезионную прочность льда по сравнению с необработанной поверхностью провода и одновременно повышает коррозионную стойкость алюминиевой основы. Испытания в условиях коронного разряда и дождевания подтвердили существенное снижение удельных потерь мощности по сравнению с необработанным проводом.

Таким образом, противокоронная эффективность разработанного покрытия сопоставима с показателями поверхностей с экстремальным смачиванием. При этом покрытие позволяет избежать ряда характерных для них ограничений, связанных, в зависимости от типа поверхности, с высокой адгезионной прочностью льда, низкой коррозионной стойкостью или деградацией при длительном коронировании.

Представленные в этой работе результаты показывают, что разработанная концепция лазерной физико-химической модификации поверхности позволяет воспроизводимо формировать полифункциональные покрытия с заданным сочетанием характеристик смачивания, функциональных свойств и стойкости к эксплуатационным воздействиям. Установленные закономерности формирования приповерхностного слоя и механизмы противокоррозионного, противообледенительного и противокоронного действия полученных покрытий позволяют выбирать параметры лазерной обработки и последующей химической модификации с учетом требуемых функций покрытия и условий его эксплуатации. При этом разработанные покрытия могут использоваться не только для защиты металлических материалов, но и в качестве модельных систем для исследования физико-химических процессов на границах раздела фаз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta*, 1997, Vol. 202, № 1, P. 1-8, <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
2. Fürstner R., Barthlott W., Neinhuis C., Walzel P. Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces // *Langmuir*, 2005, Vol. 21, № 3, P. 956-961, <https://doi.org/10.1021/la0401011>.
3. Emelyanenko A.M., Kaminsky V.V., Pytskii I.S., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryayev A.A., Aleshkin A.V., Boinovich L.B. Antimicrobial Activity and Degradation of Superhydrophobic Magnesium Substrates in Bacterial Media // *Metals*, 2021, Vol. 11, № 7, P. 1100, <https://doi.org/10.3390/met11071100>.
4. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings // *Mendeleev Communications*, 2017, Vol. 27, № 3, P. 254-256, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.012>.
5. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. *Modus Operandi* of Protective and Anti-icing Mechanisms Underlying the Design of Longstanding Outdoor Icephobic Coatings // *ACS Nano*, 2019, Vol. 13, № 4, P. 4335-4346, <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>.
6. McHale G., Newton M.I., Shirtcliffe N.J. Immersed superhydrophobic surfaces: Gas exchange, slip and drag reduction properties // *Soft Matter*, 2010, Vol. 6, № 4, P. 714-719, <https://doi.org/10.1039/B917861A>.
7. Momen G., Farzaneh M., Jafari R. Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface // *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, № 15, P. 6489-6493, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.049>.
8. Gao X., Jiang L. Water-repellent legs of water striders // *Nature*, 2004, Vol. 432, № 7013, P. 36, <https://doi.org/10.1038/432036a>.
9. Feng L., Zhang Y., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F., Jiang L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force // *Langmuir*, 2008, Vol. 24, № 8, P. 4114-4119, <https://doi.org/10.1021/la703821h>.
10. Wong T.-S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature*, 2011, Vol. 477, № 7365, P. 443-447, <https://doi.org/10.1038/nature10447>.
11. Koch K., Bhushan B., Jung Y.C., Barthlott W. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion // *Soft Matter*, 2009, Vol. 5, № 7, P. 1386-1393, <https://doi.org/10.1039/b818940d>.
12. Losic D. Microstructured surfaces engineered using biological templates: A facile approach for the fabrication of superhydrophobic surfaces // *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2008, Vol. 73, № 11, P. 1123-1135, <https://doi.org/10.2298/JSC0811123L>.
13. Jin G., Kim G. Pressure/Electric-Field-Assisted Micro/Nanocasting Method for Replicating a Lotus Leaf // *Langmuir*, 2011, Vol. 27, № 2, P. 828-834, <https://doi.org/10.1021/la1040954>.

14. 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, Vol. 14, № 24, P. 1857-1860, <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>.
15. Nosonovsky M., Bhushan B. Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces // *Ultramicroscopy*, 2007, Vol. 107, № 10-11, P. 969-979, <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.04.011>.
16. Wang S., Liu K., Yao X., Jiang L. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications // *Chemical Reviews*, 2015, Vol. 115, № 16, P. 8230-8293, <https://doi.org/10.1021/cr400083y>.
17. Verho T., Bower C., Andrew P., Franssila S., Ikkala O., Ras R.H.A. Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces // *Advanced Materials*, 2011, Vol. 23, № 5, P. 673-678, <https://doi.org/10.1002/adma.201003129>.
18. Zhang H., Sun W., Wang L., Wang J., Wang S., Liu G. A Mechanically and Chemically Stable Superhydrophobic Coating for Preventing Marine Atmospheric Corrosion // *Surfaces and Interfaces*, 2021, Vol. 27, P. 101537, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101537>.
19. McHale G., Shirtcliffe N.J., Newton M.I. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces // *Langmuir*, 2004, Vol. 20, № 23, P. 10146-10149, <https://doi.org/10.1021/la0486584>.
20. Quéré D. Wetting and Roughness // *Annual Review of Materials Research*, 2008, Vol. 38, № 1, P. 71-99, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>.
21. Lafuma A., Quéré D. Superhydrophobic states // *Nature Materials*, 2003, Vol. 2, № 7, P. 457-460, <https://doi.org/10.1038/nmat924>.
22. Marmur A., Della Volpe C., Siboni S., Amirfazli A., Drelich J.W. Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology // *Surface Innovations*, 2017, Vol. 5, № 1, P. 3-8, <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002>.
23. Peppou-Chapman S., Hong J.K., Waterhouse A., Neto C. Life and death of liquid-infused surfaces: a review on the choice, analysis and fate of the infused liquid layer // *Chemical Society Reviews*, 2020, Vol. 49, № 11, P. 3688-3715, <https://doi.org/10.1039/d0cs00036a>.
24. Yogi Y.S., Parmar H.B., Fattahi Juybari H., Nejati S., Rao A.K., Roy R., Zarei M., Li L., Sett S., Das A., Miljkovic N., Weibel J.A., Warsinger D.M. Slippery liquid infused porous surface (SLIPS) condensers for high efficiency air gap membrane distillation // *Communications Engineering*, 2025, Vol. 4, № 1, P. 48, <https://doi.org/10.1038/s44172-025-00348-y>.
25. Young T. III. An essay on the cohesion of fluids // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, Vol. 95, P. 65-87, <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
26. Li S., Zheng Y., Qi Z., Li X., Chen C. Thermal Behavior of Self-assembled Stearic Acid Monolayers on Sapphire Surface // *Physics Procedia*, 2016, Vol. 85, P. 41-46, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.079>.
27. Brehm M., Scheiger J.M., Welle A., Levkin P.A. Reversible Surface Wettability by Silanization // *Advanced Materials Interfaces*, 2020, Vol. 7, № 12, P. 1902134, <https://doi.org/10.1002/admi.201902134>.

28. Sugimura H., Ushiyama K., Hozumi A., Takai O. Lateral force on fluoroalkylsilane self-assembled monolayers dependent on molecular ordering // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2002, Vol. 20, № 1, P. 393-395, <https://doi.org/10.1116/1.1431955>.
29. Derjaguin B.V. Theory of capillary condensation and other capillary phenomena accounting for the disjoining pressure of polymolecular liquid films // *Acta Physicochim. URSS*, 1940, Vol. 12, P. 181-200.
30. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting and surface forces // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, Vol. 165, № 2, P. 60-69, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.03.002>.
31. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – Москва: Наука, 1985.
32. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, Vol. 28, № 8, P. 988-994, <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
33. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // *Transactions of the Faraday Society*, 1944, Vol. 40, P. 546-551, <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>.
34. Дерягин Б.В. О зависимости краевого угла от микрорельефа или шероховатости смачиваемой поверхности // *Доклады АН СССР*, 1946, Т. 51, № 5, С. 357-360.
35. Swain P.S., Lipowsky R. Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws // *Langmuir*, 1998, Vol. 14, № 23, P. 6772-6780, <https://doi.org/10.1021/la980602k>.
36. Awashra M., Jokinen V. Superhydrophobic Cell-Repellent Microstructures: Plastron-Mediated Inhibition of A549 Epithelial Cell Adhesion // *Small*, 2025, Vol. 21, № 40, P. e06022, <https://doi.org/10.1002/smll.202506022>.
37. Zhao H., Park K.-C., Law K.-Y. Effect of Surface Texturing on Superoleophobicity, Contact Angle Hysteresis, and "Robustness" // *Langmuir*, 2012, Vol. 28, № 42, P. 14925-14934, <https://doi.org/10.1021/la302765t>.
38. Yang Q., Li X., Xue Y., Peng H., Bai Y., Li W., Zheng W. Recent advances in fluorinated superhydrophobic materials: Preparation and diverse applications // *Chemical Engineering Journal*, 2025, Vol. 523, P. 168236, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.168236>.
39. Zong W., Gao B., Qu B., Han S., Zhang X. Advances in bioinspired hydrophobic materials: From surface engineering to multifunctional applications // *Materials Science and Engineering: B*, 2025, Vol. 322, P. 118564, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118564>.
40. Yang F., Chen S., Wang T., Liu Y., Feng H., Ning L., Li W., Wang X. Advances in multi-scale anti-icing surfaces: Interfacial freezing mechanisms, multifunctional design, and real-world application challenges // *Progress in Organic Coatings*, 2026, Vol. 210, P. 109679, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109679>.
41. Marmur A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability // *Langmuir*, 2004, Vol. 20, № 9, P. 3517-3519, <https://doi.org/10.1021/la036369u>.
42. Marmur A. Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis // *Advances in Colloid and Interface Science*, 1994, Vol. 50, P. 121-141, [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80028-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80028-6).

43. Marmur A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? // *Langmuir*, 2003, Vol. 19, № 20, P. 8343-8348, <https://doi.org/10.1021/la0344682>.
44. Patankar N.A. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces // *Langmuir*, 2003, Vol. 19, № 4, P. 1249-1253, <https://doi.org/10.1021/la026612+>.
45. He B., Patankar N.A., Lee J. Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces // *Langmuir*, 2003, Vol. 19, № 12, P. 4999-5003, <https://doi.org/10.1021/la0268348>.
46. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*, 2008, Vol. 77, № 7, P. 583-600, <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>.
47. Adam N.K., Jessop G. CCL.—Angles of contact and polarity of solid surfaces // *J. Chem. Soc., Trans.*, 1925, Vol. 127, P. 1863-1868, <https://doi.org/10.1039/CT9252701863>.
48. Blake T.D., Haynes J.M. Kinetics of displacement // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, Vol. 30, № 3, P. 421-423, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90411-1).
49. Dussan E.B. On the Spreading of Liquids on Solid Surfaces: Static and Dynamic Contact Lines // *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1979, Vol. 11, № 1, P. 371-400, <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.11.010179.002103>.
50. Starov V.M. Equilibrium and hysteresis contact angles // *Advances in Colloid and Interface Science*, 1992, Vol. 39, P. 147-173, [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80059-7).
51. Ensikat H.J., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C., Barthlott W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf // *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, Vol. 2, P. 152-161, <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.19>.
52. Feng X.-Q., Gao X., Wu Z., Jiang L., Zheng Q.-S. Superior Water Repellency of Water Strider Legs with Hierarchical Structures: Experiments and Analysis // *Langmuir*, 2007, Vol. 23, № 9, P. 4892-4896, <https://doi.org/10.1021/la063039b>.
53. Xu L., Yao X., Zheng Y. Direction-dependent adhesion of water strider's legs for water-walking // *Solid State Sciences*, 2012, Vol. 14, № 8, P. 1146-1151, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.029>.
54. Parra-Vicente S., Ibáñez-Ibáñez P.F., Cabrerizo-Vílchez M., Sánchez-Almazo I., Rodríguez-Valverde M.Á., Ruiz-Cabello F.J.M. Understanding the petal effect: Wetting properties and surface structure of natural rose petals and rose petal-derived surfaces // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2024, Vol. 236, P. 113832, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.113832>.
55. Bohn H.F., Federle W. Insect aquaplaning: *Nepenthes* pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2004, Vol. 101, № 39, P. 14138-14143, <https://doi.org/10.1073/pnas.0405885101>.
56. Bauer U., Federle W. The insect-trapping rim of *Nepenthes* pitchers: surface structure and function // *Plant Signaling & Behavior*, 2009, Vol. 4, № 11, P. 1019-1023, <https://doi.org/10.4161/psb.4.11.9664>.

57. Li X.-M., Reinhoudt D., Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces // *Chemical Society Reviews*, 2007, Vol. 36, № 8, P. 1350-1368, <https://doi.org/10.1039/b602486f>.
58. Parvate S., Dixit P., Chattopadhyay S. Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, Vol. 124, № 8, P. 1323-1360, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>.
59. Allione M., Limongi T., Marini M., Torre B., Zhang P., Moretti M., Perozziello G., Candeloro P., Napione L., Pirri C.F., Di Fabrizio E. Micro/Nanopatterned Superhydrophobic Surfaces Fabrication for Biomolecules and Biomaterials Manipulation and Analysis // *Micromachines*, 2021, Vol. 12, № 12, P. 1501, <https://doi.org/10.3390/mi12121501>.
60. Chen H., Li X., Li D. Superhydrophilic–superhydrophobic patterned surfaces: From simplified fabrication to emerging applications // *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2022, Vol. 5, № 3, P. 035002, <https://doi.org/10.1063/10.0013222>.
61. Sun M., Luo C., Xu L., Ji H., Ouyang Q., Yu D., Chen Y. Artificial Lotus Leaf by Nanocasting // *Langmuir*, 2005, Vol. 21, № 19, P. 8978-8981, <https://doi.org/10.1021/la050316q>.
62. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, Vol. 13, № 1, P. 11-29, <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6>.
63. Xu S., Wang Q., Wang N. Chemical Fabrication Strategies for Achieving Bioinspired Superhydrophobic Surfaces with Micro and Nanostructures: A Review // *Advanced Engineering Materials*, 2021, Vol. 23, № 3, P. 2001083, <https://doi.org/10.1002/adem.202001083>.
64. Buijnsters J.G., Zhong R., Tsyntaru N., Celis J.-P. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, Vol. 5, № 8, P. 3224-3233, <https://doi.org/10.1021/am4001425>.
65. Eessaa A.K., El-Shamy A.M. Review on fabrication, characterization, and applications of porous anodic aluminum oxide films with tunable pore sizes for emerging technologies // *Microelectronic Engineering*, 2023, Vol. 279, P. 112061, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2023.112061>.
66. Tam J., Palumbo G., Erb U. Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits // *Materials*, 2016, Vol. 9, № 3, P. 151, <https://doi.org/10.3390/ma9030151>.
67. Kota A.K., Kwon G., Tuteja A. The design and applications of superomniphobic surfaces // *NPG Asia Materials*, 2014, Vol. 6, № 7, P. e109, <https://doi.org/10.1038/am.2014.34>.
68. Emelyanenko K.A., Chulkova E.V., Semiletov A.M., Domantovsky A.G., Palacheva V.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The Potential of the Superhydrophobic State to Protect Magnesium Alloy against Corrosion // *Coatings*, 2022, Vol. 12, № 1, P. 74, <https://doi.org/10.3390/coatings12010074>.
69. Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Пороговый эффект деградации супергидрофобных покрытий, вызванный воздействием озона // *Журнал технической физики*, 2021, Т. 91, № 8, С. 1293-1298, <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.08.51107.55-21>.

70. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology // *Chemical Reviews*, 2005, Vol. 105, № 4, P. 1103-1170, <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
71. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuilhof H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces // *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, Vol. 53, № 25, P. 6322-6356, <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>.
72. Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J., Ma J.-Z. Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview // *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, Vol. 11, № 3, P. 033002, <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/3/033002>.
73. Darmanin T., Taffin De Givenchy E., Amigoni S., Guittard F. Hydrocarbon versus Fluorocarbon in the Electrodeposition of Superhydrophobic Polymer Films // *Langmuir*, 2010, Vol. 26, № 22, P. 17596-17602, <https://doi.org/10.1021/la103310m>.
74. Schlaich C., Yu L., Cuellar Camacho L., Wei Q., Haag R. Fluorine-free superwetting systems: construction of environmentally friendly superhydrophilic, superhydrophobic, and slippery surfaces on various substrates // *Polymer Chemistry*, 2016, Vol. 7, № 48, P. 7446-7454, <https://doi.org/10.1039/C6PY01596D>.
75. Gao W., Dickinson L., Grozinger C., Morin F.G., Reven L. Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides // *Langmuir*, 1996, Vol. 12, № 26, P. 6429-6435, <https://doi.org/10.1021/la9607621>.
76. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, Vol. 481, P. 167-175, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.003>.
77. Sims R.A., Harmer S.L., Quinton J.S. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide // *Polymers*, 2019, Vol. 11, № 3, P. 410, <https://doi.org/10.3390/polym11030410>.
78. Raman A., Gawalt E.S. Self-Assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition // *Langmuir*, 2007, Vol. 23, № 5, P. 2284-2288, <https://doi.org/10.1021/la063089g>.
79. Pasternack R.M., Rivillon Amy S., Chabal Y.J. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature // *Langmuir*, 2008, Vol. 24, № 22, P. 12963-12971, <https://doi.org/10.1021/la8024827>.
80. Glass N.R., Tjeung R., Chan P., Yeo L.Y., Friend J.R. Organosilane deposition for microfluidic applications // *Biomicrofluidics*, 2011, Vol. 5, № 3, P. 036501, <https://doi.org/10.1063/1.3625605>.
81. Major R.C., Zhu X.-Y. Two-Step Approach to the Formation of Organic Monolayers on the Silicon Oxide Surface // *Langmuir*, 2001, Vol. 17, № 18, P. 5576-5580, <https://doi.org/10.1021/la010821x>.
82. Beattie J.K., Djerdjev A.M., Warr G.G. The surface of neat water is basic // *Faraday Discuss.*, 2009, Vol. 141, P. 31-39, <https://doi.org/10.1039/B805266B>.
83. Boinovich L.B., Sobolev V.D., Maslakov K.I., Domantovsky A.G., Sergeeva I.P., Emelyanenko A.M. Cation capture and overcharging of a hydrophobized quartz surface in concentrated potassium

- chloride solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, Vol. 537, P. 76-84, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.023>.
84. Ye T., McArthur E.A., Borguet E. Mechanism of UV Photoreactivity of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, Vol. 109, № 20, P. 9927-9938, <https://doi.org/10.1021/jp0474273>.
85. Lim M.S., Feng K., Chen X., Wu N., Raman A., Nightingale J., Gawalt E.S., Korakakis D., Hornak L.A., Timperman A.T. Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide // *Langmuir*, 2007, Vol. 23, № 5, P. 2444-2452, <https://doi.org/10.1021/la061914n>.
86. Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors // *Surface and Coatings Technology*, 2020, Vol. 397, P. 125993, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>.
87. Bae J., Samek I.A., Stair P.C., Snurr R.Q. Investigation of the Hydrophobic Nature of Metal Oxide Surfaces Created by Atomic Layer Deposition // *Langmuir*, 2019, Vol. 35, № 17, P. 5762-5769, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00577>.
88. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. Combination of Functional Nanoengineering and Nanosecond Laser Texturing for Design of Superhydrophobic Aluminum Alloy with Exceptional Mechanical and Chemical Properties // *ACS Nano*, 2017, Vol. 11, № 10, P. 10113-10123, <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634>.
89. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryaev A.A., Emelyanenko A.M. Pulsed Laser Induced Triple Layer Copper Oxide Structure for Durable Polyfunctionality of Superhydrophobic Coatings // *Advanced Materials Interfaces*, 2018, Vol. 5, № 21, P. 1801099, <https://doi.org/10.1002/admi.201801099>.
90. Zeng Q., Zhou H., Huang J., Guo Z. Review on the recent development of durable superhydrophobic materials for practical applications // *Nanoscale*, 2021, Vol. 13, № 27, P. 11734-11764, <https://doi.org/10.1039/D1NR01936H>.
91. Goharshenas Moghadam S., Parsimehr H., Ehsani A. Multifunctional superhydrophobic surfaces // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, Vol. 290, P. 102397, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102397>.
92. Kuzina E.A., Omran F.Sh., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. On the Significance of Selecting Hydrophobization Conditions for Obtaining Stable Superhydrophobic Coatings // *Colloid Journal*, 2023, Vol. 85, № 1, P. 59-65, <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600567>.
93. Mates J.E., Ibrahim R., Vera A., Guggenheim S., Qin J., Calewatts D., Waldroup D.E., Megaridis C.M. Environmentally-safe and transparent superhydrophobic coatings // *Green Chemistry*, 2016, Vol. 18, № 7, P. 2185-2192, <https://doi.org/10.1039/C5GC02725J>.
94. Chen C., Weng D., Chen S., Mahmood A., Wang J. Development of Durable, Fluorine-free, and Transparent Superhydrophobic Surfaces for Oil/Water Separation // *ACS Omega*, 2019, Vol. 4, № 4, P. 6947-6954, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00518>.
95. Bhairamadgi N.S., Pujari S.P., Trovela F.G., Debrassi A., Khamis A.A., Alonso J.M., Al Zahrani A.A., Wennekes T., Al-Turaif H.A., Van Rijn C., Alhamed Y.A., Zuilhof H. Hydrolytic and Thermal

- Stability of Organic Monolayers on Various Inorganic Substrates // *Langmuir*, 2014, Vol. 30, № 20, P. 5829-5839, <https://doi.org/10.1021/la500533f>.
96. Wang Q., Sun G., Tong Q., Yang W., Hao W. Fluorine-free superhydrophobic coatings from polydimethylsiloxane for sustainable chemical engineering: Preparation methods and applications // *Chemical Engineering Journal*, 2021, Vol. 426, P. 130829, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130829>.
97. Samaha M.A., Tafreshi H.V., Gad-el-Hak M. Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine // *Comptes Rendus. Mécanique*, 2012, Vol. 340, № 1-2, P. 18-34, <https://doi.org/10.1016/j.crme.2011.11.002>.
98. Li L., Wei J., Zhang J., Li B., Yang Y., Zhang J. Challenges and strategies for commercialization and widespread practical applications of superhydrophobic surfaces // *Science Advances*, 2023, Vol. 9, № 42, P. eadj1554, <https://doi.org/10.1126/sciadv.adj1554>.
99. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Synergistic Effect of Superhydrophobicity and Oxidized Layers on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Surface Textured by Nanosecond Laser Treatment // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, Vol. 7, № 34, P. 19500-19508, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06217>.
100. Gräf S., Müller F.A. Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures // *Applied Surface Science*, 2015, Vol. 331, P. 150-155, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.056>.
101. Fuentes-Edfuf Y., Sánchez-Gil J.A., Florian C., Giannini V., Solis J., Siegel J. Surface Plasmon Polaritons on Rough Metal Surfaces: Role in the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures // *ACS Omega*, 2019, Vol. 4, № 4, P. 6939-6946, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00546>.
102. Maharjan N., Zhou W., Zhou Y., Guan Y., Wu N. Comparative study of laser surface hardening of 50CrMo4 steel using continuous-wave laser and pulsed lasers with ms, ns, ps and fs pulse duration // *Surface and Coatings Technology*, 2019, Vol. 366, P. 311-320, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.036>.
103. Moradi M., KaramiMoghadam M. High power diode laser surface hardening of AISI 4130; statistical modelling and optimization // *Optics & Laser Technology*, 2019, Vol. 111, P. 554-570, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.10.043>.
104. Bäuerle D. Material Transformations, Laser Cleaning // *Laser Processing and Chemistry*. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. – P. 535-559.
105. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 312 p.
106. Stratakis E. Nanomaterials by Ultrafast Laser Processing of Surfaces // *Science of Advanced Materials*, 2012, Vol. 4, № 3, P. 407-431, <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1297>.
107. Vorobyev A.Y., Guo C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications // *Laser & Photonics Reviews*, 2013, Vol. 7, № 3, P. 385-407, <https://doi.org/10.1002/lpor.201200017>.
108. Vorobyev A.Y., Guo C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses // *Journal of Applied Physics*, 2015, Vol. 117, № 3, P. 033103, <https://doi.org/10.1063/1.4905616>.

109. Chen F., Zhang D., Yang Q., Yong J., Du G., Si J., Yun F., Hou X. Bioinspired Wetting Surface via Laser Microfabrication // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, Vol. 5, № 15, P. 6777-6792, <https://doi.org/10.1021/am401677z>.
110. Stratakis E., Bonse J., Heitz J., Siegel J., Tsiibidis G.D., Skoulas E., Papadopoulos A., Mimidis A., Joel A.-C., Comanns P., Krüger J., Florian C., Fuentes-Edfuf Y., Solis J., Baumgartner W. Laser engineering of biomimetic surfaces // *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, Vol. 141, P. 100562, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100562>.
111. Misiuk K., Lowrey S., Blaikie R., Juras J., Sommers A. Study of Micro- and Nanopatterned Aluminum Surfaces Using Different Microfabrication Processes for Water Management // *Langmuir*, 2022, Vol. 38, № 4, P. 1386-1397, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02517>.
112. Savrai R.A., Malygina I.Yu., Makarov A.V., Osintseva A.L., Rogovaya S.A., Davydova N.A. Effect of the composition of absorbing coatings on the structure and properties of a cast aluminum alloy subjected to surface laser heat treatment // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2018, № 5, P. 86-105, <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2018.5.086-105>.
113. Korobov Y., Khudorozhkova Y., Hillig H., Vopneruk A., Kotelnikov A., Burov S., Balu P., Makarov A., Chernov A. The Effect of Thickness on the Properties of Laser-Deposited NiBSi-WC Coating on a Cu-Cr-Zr Substrate // *Photonics*, 2019, Vol. 6, № 4, P. 127, <https://doi.org/10.3390/photonics6040127>.
114. Mroczkowska K.M., Antończak A.J., Gąsiorek J. The Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Modified by Laser Radiation // *Coatings*, 2019, Vol. 9, № 10, P. 672, <https://doi.org/10.3390/coatings9100672>.
115. Yilbas B.S., Matthews A., Karatas C., Leyland A., Khaled M., Abu-Dheir N., Al-Aqeeli N., Nie X. Laser Texturing of Plasma Electrolytically Oxidized Aluminum 6061 Surfaces for Improved Hydrophobicity // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2014, Vol. 136, № 5, P. 054501, <https://doi.org/10.1115/1.4027977>.
116. Sypabekova M., Hagemann A., Rho D., Kim S. Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications // *Biosensors*, 2023, Vol. 13, № 1, P. 36, <https://doi.org/10.3390/bios13010036>.
117. Xiao W., Jiang X. Optical and mechanical properties of nanocrystalline aluminum oxynitride films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*, 2004, Vol. 264, № 1-3, P. 165-171, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.01.019>.
118. Kulkarni A.R., Shukla A.K., Prabu S.S.M., Subramaniam S., Balaji V.P., Palani I.A., Jayaprakash M. Investigations on enhancing the surface mechanical and tribological properties of A356 Al alloy using pulsed laser-assisted nitriding // *Applied Surface Science*, 2021, Vol. 540, P. 148361, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148361>.
119. Tong W., Xiong D. Direct laser texturing technique for metal surfaces to achieve superhydrophobicity // *Materials Today Physics*, 2022, Vol. 23, P. 100651, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100651>.
120. Makarov A.V. Evolution of advanced combined metal surface modification methods based on laser and deformation nanostructuring technologies // *AIP Conference Proceedings*. 2022. Vol. 2509, No. 1. Art. 020126. <https://doi.org/10.1063/5.0085661>

121. Koch G., Varney J., Thompson N., Moghissi O., Gould M., Payer J. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study (IMPACT): Report. NACE International, 2016.
122. Kimbell L.K., Wang Y., McNamara P.J. The impact of metal pipe materials, corrosion products, and corrosion inhibitors on antibiotic resistance in drinking water distribution systems // *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2020, Vol. 104, № 18, P. 7673-7688, <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10777-8>.
123. Hansson C.M. The Impact of Corrosion on Society // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, Vol. 42, № 10, P. 2952-2962, <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0703-2>.
124. Scully J.R., Inman S.B., Gerard A.Y., Taylor C.D., Windl W., Schreiber D.K., Lu P., Saal J.E., Frankel G.S. Controlling the corrosion resistance of multi-principal element alloys // *Scripta Materialia*, 2020, Vol. 188, P. 96-101, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.065>.
125. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. Inhibitory protection of steels from high-temperature corrosion in acid solutions. A review. Part 1 // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2020, Vol. 9, № 2, P. 394-426, <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-2>.
126. Cho H.-J., Kim S.-H., Cho Y., Kim S.-J. Effect of copper addition on tensile behavior in Fe-Cr-Ni stable austenitic stainless steel // *Materials Characterization*, 2022, Vol. 190, P. 112052, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112052>.
127. Dai Y., Yan L., Hao J. Review on Micro-Alloying and Preparation Method of 7xxx Series Aluminum Alloys: Progresses and Prospects // *Materials*, 2022, Vol. 15, № 3, P. 1216, <https://doi.org/10.3390/ma15031216>.
128. Skorynina P.A., Makarov A.V., Berezovskaya V.V., Merkushev E.A., Chekan N.M. The influence of nanostructuring friction treatment on micromechanical and corrosive characteristics of stable austenitic chromium-nickel steel // *Frontier materials & technologies*, 2021, № 4, P. 80-88, <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2021-4-80-88>.
129. Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В. Анतिकоррозионная эффективность супергидрофобных покрытий на металлах. Обзор. // *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, Т. 1, С. 1-60, <https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60>.
130. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser Obtained Superhydrophobic State for Stainless Steel Corrosion Protection, a Review // *Coatings*, 2023, Vol. 13, № 1, P. 194, <https://doi.org/10.3390/coatings13010194>.
131. Tran N.G., Chun D.-M. Simple and fast surface modification of nanosecond-pulse laser-textured stainless steel for robust superhydrophobic surfaces // *CIRP Annals*, 2020, Vol. 69, № 1, P. 525-528, <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2020.04.012>.
132. Tran N.G., Chun D.-M. Ultrafast and Eco-Friendly Fabrication Process for Robust, Repairable Superhydrophobic Metallic Surfaces with Tunable Water Adhesion // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, Vol. 14, № 24, P. 28348-28358, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04824>.
133. Ganne A., Maslakov K.I., Gavrilov A.I. Anti-icing properties of superhydrophobic stainless steel mesh at subzero temperatures // *Surface Innovations*, 2017, Vol. 5, № 3, P. 154-160, <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00026>.

134. Trdan U., Hočevan M., Gregorčič P. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance // *Corrosion Science*, 2017, Vol. 123, P. 21-26, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.005>.
135. Tomashov N.D. Theory of corrosion and protection of metals. – Macmillan, 1966. – 672 p.
136. Chen T., Liu H., Yang H., Yan W., Zhu W., Liu H. Biomimetic fabrication of robust self-assembly superhydrophobic surfaces with corrosion resistance properties on stainless steel substrate // *RSC Advances*, 2016, Vol. 6, № 50, P. 43937-43949, <https://doi.org/10.1039/C6RA06500G>.
137. Lu Y., Guan Y., Li Y., Yang L., Wang M., Wang Y. Nanosecond laser fabrication of superhydrophobic surface on 316L stainless steel and corrosion protection application // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, Vol. 604, P. 125259, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125259>.
138. Sun J., Wang W., Liu Z., Li B., Xing K., Yang Z. Study on selective laser melting 316L stainless steel parts with superhydrophobic surface // *Applied Surface Science*, 2020, Vol. 533, P. 147445, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147445>.
139. Yang Z., Liu X., Tian Y. A contrastive investigation on anticorrosive performance of laser-induced super-hydrophobic and oil-infused slippery coatings // *Progress in Organic Coatings*, 2020, Vol. 138, P. 105313, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105313>.
140. Kedia S., Bonagani S.K., Majumdar A.G., Kain V., Subramanian M., Maiti N., Nilaya J.P. Nanosecond laser surface texturing of type 316L stainless steel for contact guidance of bone cells and superior corrosion resistance // *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, Vol. 42, P. 100419, <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100419>.
141. Tang Y., Cai Y., Wang L., Luo X., Wang B., Song Q., Liu Z. Formation mechanism of superhydrophobicity of stainless steel by laser-assisted decomposition of stearic acid and its corrosion resistance // *Optics & Laser Technology*, 2022, Vol. 153, P. 108190, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108190>.
142. Conradi M., Sever T., Gregorčič P., Kocijan A. Short- and Long-Term Wettability Evolution and Corrosion Resistance of Uncoated and Polymer-Coated Laser-Textured Steel Surface // *Coatings*, 2019, Vol. 9, № 9, P. 592, <https://doi.org/10.3390/coatings9090592>.
143. Ishizaki T., Chiba S., Watanabe K., Suzuki H. Corrosion resistance of Mg–Al layered double hydroxide container-containing magnesium hydroxide films formed directly on magnesium alloy by chemical-free steam coating // *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, Vol. 1, № 31, P. 8968-8977, <https://doi.org/10.1039/c3ta11015j>.
144. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., Ganne A.A. Corrosion behavior of superhydrophobic aluminum alloy in concentrated potassium halide solutions: When the specific anion effect is manifested // *Corrosion Science*, 2016, Vol. 112, P. 517-527, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.08.019>.
145. Su C., Wu W., Li Z., Guo Y. Prediction of film performance by electrochemical impedance spectroscopy // *Corrosion Science*, 2015, Vol. 99, P. 42-52, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.029>.

146. Sun K., Yang H., Xue W., He A., Zhu D., Liu W., Adeyemi K., Cao Y. Anti-biofouling superhydrophobic surface fabricated by picosecond laser texturing of stainless steel // *Applied Surface Science*, 2018, Vol. 436, P. 263-267, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.012>.
147. Zhang L., Lin N., Zou J., Lin X., Liu Z., Yuan S., Yu Y., Wang Z., Zeng Q., Chen W., Tian L., Qin L., Xie R., Li B., Wang Z., Tang B., Wu Y. Super-hydrophobicity and corrosion resistance of laser surface textured AISI 304 stainless steel decorated with Hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) // *Optics & Laser Technology*, 2020, Vol. 127, P. 106146, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106146>.
148. Singh A.K., Kumar B.S., Jha P., Mahanti A., Singh K., Kain V., Sinha S. Surface micro-structuring of type 304 stainless steel by femtosecond pulsed laser: effect on surface wettability and corrosion resistance // *Applied Physics A*, 2018, Vol. 124, № 12, P. 846, <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2243-8>.
149. Singh A.K., Suryawanshi S.R., More M.A., Basu S., Sinha S. Field emission study from an array of hierarchical micro protrusions on stainless steel surface generated by femtosecond pulsed laser irradiation // *Applied Surface Science*, 2017, Vol. 396, P. 1310-1316, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.151>.
150. Gupta R.K., Anandkumar B., Choubey A., George R.P., Ganesh P., Upadhyaya B.N., Philip J., Bindra K.S., Kaul R. Antibacterial and Corrosion Studies on Nanosecond Pulse Laser Textured 304 L Stainless Steel Surfaces // *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, 2019, Vol. 6, № 3, P. 332-343, <https://doi.org/10.1007/s40516-019-00097-9>.
151. Zhu J., Wu J. One-step fabrication of an anti-corrosion superhydrophobic surface on stainless steel // *Materials Research Express*, 2020, Vol. 7, № 7, P. 076404, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aba218>.
152. Armelin E., Moradi S., Hatzikiriakos S.G., Alemán C. Designing Stainless Steel Surfaces with Anti-Pitting Properties Applying Laser Ablation and Organofluorine Coatings // *Advanced Engineering Materials*, 2018, Vol. 20, № 6, P. 1700814, <https://doi.org/10.1002/adem.201700814>.
153. Pan Q., Cao Y., Xue W., Zhu D., Liu W. Picosecond Laser-Textured Stainless Steel Superhydrophobic Surface with an Antibacterial Adhesion Property // *Langmuir*, 2019, Vol. 35, № 35, P. 11414-11421, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01333>.
154. Wang H., Zhuang J., Qi H., Yu J., Guo Z., Ma Y. Laser-chemical treated superhydrophobic surface as a barrier to marine atmospheric corrosion // *Surface and Coatings Technology*, 2020, Vol. 401, P. 126255, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126255>.
155. Rafieazad M., Jaffer J., Cui C., Duan X., Nasiri A. Nanosecond Laser Fabrication of Hydrophobic Stainless Steel Surfaces: The Impact on Microstructure and Corrosion Resistance // *Materials*, 2018, Vol. 11, № 9, P. 1577, <https://doi.org/10.3390/ma11091577>.
156. Tsygankova L.E., Vigdorowitsch M. Anti-corrosion effectiveness of superhydrophobic coatings on metals. Overview // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2022, Vol. 11, № 3, P. 889-940, <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-2>.
157. Souza J.G.S., Bertolini M., Costa R.C., Cordeiro J.M., Nagay B.E., De Almeida A.B., Retamal-Valdes B., Nociti F.H., Feres M., Rangel E.C., Barão V.A.R. Targeting Pathogenic Biofilms: Newly Developed Superhydrophobic Coating Favors a Host-Compatible Microbial Profile on the Titanium Surface // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, Vol. 12, № 9, P. 10118-10129, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22741>.

158. Liu H., Szunerits S., Xu W., Boukherroub R. Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, Vol. 1, № 6, P. 1150-1153, <https://doi.org/10.1021/am900100q>.
159. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B. Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, Vol. 383, № 1-3, P. 61-66, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.024>.
160. Gao H., Lu S., Xu W., Szunerits S., Boukherroub R. Controllable fabrication of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates // *RSC Advances*, 2015, Vol. 5, № 51, P. 40657-40667, <https://doi.org/10.1039/C5RA02890F>.
161. Redkina G.V., Sergienko A.S., Kuznetsov Yu.I. Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate-siloxane films formed on a laser textured zinc surface // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2020, Vol. 9, № 4, P. 1550-1563, <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-23>.
162. Iqbal M.A., Asghar H., Mohedano M., Fedel M. Development of superhydrophobic layered double hydroxide directly on zinc substrate: structural and corrosion resistance properties // *Bulletin of Materials Science*, 2023, Vol. 46, № 4, P. 215, <https://doi.org/10.1007/s12034-023-03055-6>.
163. Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J., Audibert-Hayet A., Melot D. Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, Vol. 447, P. 240-247, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.076>.
164. Jurak S.F., Jurak E.F., Uddin Md.N., Asmatulu R. Functional Superhydrophobic Coating Systems for Possible Corrosion Mitigation // *International Journal of Automation Technology*, 2020, Vol. 14, № 2, P. 148-158, <https://doi.org/10.20965/ijat.2020.p0148>.
165. Wang P., Zhang D., Qiu R., Hou B. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier // *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, № 6, P. 2080-2086, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.025>.
166. Liu T., Chen S., Cheng S., Tian J., Chang X., Yin Y. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater // *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 52, № 28, P. 8003-8007, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.072>.
167. Ejenstam L., Ovaskainen L., Rodriguez-Meizoso I., Wågberg L., Pan J., Swerin A., Claesson P.M. The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, Vol. 412, P. 56-64, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.006>.
168. Hartl H., Davies J., Will G., Ostrikov K., MacLeod J. Plasma-enabled superhydrophobic coatings on mild steel // *Scientific Reports*, 2023, Vol. 13, № 1, P. 255, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26695-w>.
169. Ou J., Zhu W., Xie C., Xue M. Mechanically Robust and Repairable Superhydrophobic Zinc Coating via a Fast and Facile Method for Corrosion Resisting // *Materials*, 2019, Vol. 12, № 11, P. 1779, <https://doi.org/10.3390/ma12111779>.
170. Prado L.H., Hayek S., Mazare A., Erceg I., Sarau G., Christiansen S., Kamaleev M., Wurmschuber M., Lohbauer U., Goldmann W.H., Virtanen S., Tesler A.B. Aerophilic Surfaces for Sustained Corrosion Protection of Metals Underwater // *Advanced Functional Materials*, 2024, Vol. 34, № 44, P. 2407444, <https://doi.org/10.1002/adfm.202407444>.

171. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V. Corrosion Behavior of Superhydrophobic Coatings on Aluminum-Magnesium Alloy in Potassium Iodide Solutions // *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, Vol. 163, № 10, P. C659-C665, <https://doi.org/10.1149/2.06781610jes>.
172. Zhang J., Wei J., Li B., Zhao X., Zhang J. Long-term corrosion protection for magnesium alloy by two-layer self-healing superamphiphobic coatings based on shape memory polymers and attapulgite // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, Vol. 594, P. 836-847, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.005>.
173. Lepikko S., Turkki V., Koskinen T., Raju R., Jokinen V., Kiseleva M.S., Rantataro S., Timonen J.V.I., Backholm M., Tittonen I., Ras R.H.A. Droplet Friction on Superhydrophobic Surfaces Scales With Liquid-Solid Contact Fraction // *Small*, 2025, Vol. 21, № 7, P. 2405335, <https://doi.org/10.1002/sml.202405335>.
174. Gregorčič P., Conradi M., Hribar L., Hočevár M. Long-Term Influence of Laser-Processing Parameters on (Super)hydrophobicity Development and Stability of Stainless-Steel Surfaces // *Materials*, 2018, Vol. 11, № 11, P. 2240, <https://doi.org/10.3390/ma11112240>.
175. Zhang X., Yang L., Cui T., Li X., Wei H. Preparation of Stainless Steel Superhydrophobic Surface and Analysis of Hydrophobic Mechanism // *Langmuir*, 2024, Vol. 40, № 39, P. 20715-20724, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02801>.
176. Ta V.D., Dunn A., Wasley T.J., Li J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Esenturk E., Connaughton C., Shephard J.D. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition // *Applied Surface Science*, 2016, Vol. 365, P. 153-159, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.019>.
177. Yu Y., Krishnan N.M.A., Smedskjaer M.M., Sant G., Bauchy M. The hydrophilic-to-hydrophobic transition in glassy silica is driven by the atomic topology of its surface // *The Journal of Chemical Physics*, 2018, Vol. 148, № 7, P. 074503, <https://doi.org/10.1063/1.5010934>.
178. Wan H., Li S., Li J., Liu T., Lin J., Min J. Wettability transition of metallic surfaces from laser-generated superhydrophilicity to water-induced superhydrophobicity via a facile and eco-friendly strategy // *Materials & Design*, 2023, Vol. 226, P. 111691, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111691>.
179. Chun D.-M., Ngo C.-V., Lee K.-M. Fast fabrication of superhydrophobic metallic surface using nanosecond laser texturing and low-temperature annealing // *CIRP Annals*, 2016, Vol. 65, № 1, P. 519-522, <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.019>.
180. Ta D.V., Dunn A., Wasley T.J., Kay R.W., Stringer J., Smith P.J., Connaughton C., Shephard J.D. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications // *Applied Surface Science*, 2015, Vol. 357, P. 248-254, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.027>.
181. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryayev A.A. Comment on “Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications” by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard (*Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 248–254) // *Applied Surface Science*, 2016, Vol. 379, P. 111-113, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.056>.

182. Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Thermally Induced Gradient of Properties on a Superhydrophobic Magnesium Alloy Surface // *Metals*, 2021, Vol. 11, № 1, P. 41, <https://doi.org/10.3390/met11010041>.
183. Kolobov Y.R., Zhidkov M.V., Golosov E.V., Vershinina T.N., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Ionin A.A., Ligachev A.E. Phase composition and structure of femtosecond laser-produced oxide layer on VT6 alloy surface // *Laser Physics Letters*, 2016, Vol. 13, № 7, P. 076103, <https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/7/076103>.
184. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water // *Applied Surface Science*, 2017, Vol. 396, P. 1765-1774, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.221>.
185. Kuzina E.A., Teplonogova M.A., Buglak A.V., Emelyanenko K.A. Superhydrophobic Coating Based on EP-140 Epoxy Enamel: A Study of Mechanical Endurance under External Actions // *Colloid Journal*, 2025, Vol. 87, № 3, P. 365-372, <https://doi.org/10.1134/S1061933X25600307>.
186. Boinovich L., Emelyanenko A. A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, Vols. 179-182, P. 133-141, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.010>.
187. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // *Corrosion Science*, 1999, Vol. 41, № 9, P. 1743-1767, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8).
188. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser Tailoring the Surface Chemistry and Morphology for Wear, Scale and Corrosion Resistant Superhydrophobic Coatings // *Langmuir*, 2018, Vol. 34, № 24, P. 7059-7066, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01317>.
189. Byeon S.S., Wang K., Jung Y.G., Koo B.H. Characteristic of AlON–Al₂O₃ coatings on Al6061 alloy by electrolytic plasma processing in aluminate and nitride electrolytes // *Surface and Coatings Technology*, 2010, Vol. 204, № 20, P. 3196-3199, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.010>.
190. Wang X., Wang F., Li W. Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminum oxynitride // *Materials Science and Engineering: A*, 2003, Vol. 342, № 1-2, P. 245-250, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00282-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00282-4).
191. Teplonogova M.A., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Balancing heat and pulse width in laser texturing of Al-Mg alloy: Superhydrophobicity with wear, icing, and corrosion control // *Surface and Coatings Technology*, 2025, Vol. 518, P. 132876, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132876>.
192. Emelyanenko K.A., Yalishev V.Sh., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Optimization of Laser Texturing Conditions for Accelerated Fabrication of Superhydrophobic Coatings with Controlled Properties // *Russian Journal of General Chemistry*, 2026, Vol. 96, № 4, P. 44, <https://doi.org/10.1134/S1070363225606714>.
193. Skorynina P.A., Makarov A.V., Savrai R.A. The influence of frictional treatment and liquid carburizing on general corrosion resistance of chromium-nickel austenitic steels // *Frontier materials & technologies*, 2023, № 4, P. 109-119, <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-4-66-10>.
194. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – Изд. АН СССР, 1959. – 592 р.

195. Krupenkin T.N., Taylor J.A., Schneider T.M., Yang S. From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces // *Langmuir*, 2004, Vol. 20, № 10, P. 3824-3827, <https://doi.org/10.1021/la036093q>.
196. Bremner I. Manifestations of copper excess // *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1998, Vol. 67, № 5, P. 1069S-1073S, <https://doi.org/10.1093/ajcn/67.5.1069S>.
197. Stern B.R., Solioz M., Krewski D., Aggett P., Aw T.-C., Baker S., Crump K., Dourson M., Haber L., Hertzberg R., Keen C., Meek B., Rudenko L., Schoeny R., Slob W., Starr T. Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-response Relationships // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 2007, Vol. 10, № 3, P. 157-222, <https://doi.org/10.1080/10937400600755911>.
198. Llanos R.M., Mercer J.F.B. The Molecular Basis of Copper Homeostasis Copper-Related Disorders // *DNA and Cell Biology*, 2002, Vol. 21, № 4, P. 259-270, <https://doi.org/10.1089/104454902753759681>.
199. Emelyanenko K.A., Sanzharovsky N.A., Chulkova E.V., Ganne A.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Superhydrophobic corrosion resistant coatings for copper via IR nanosecond laser processing // *Materials Research Express*, 2018, Vol. 5, № 11, P. 115001, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadc16>.
200. Васильев М.М., Родионов А.А., Шухов Ю.Г., Самохвалов Ф.А., Старинский С.В. Эволюция смачивания медной поверхности, обработанной наносекундным лазерным излучением // *Теплофизика и аэромеханика*, 2022, Т. 29, № 6, С. 993-1003.
201. Touzé E., Cougnon C. Study of the air-formed oxide layer at the copper surface and its impact on the copper corrosion in an aggressive chloride medium // *Electrochimica Acta*, 2018, Vol. 262, P. 206-213, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.187>.
202. Fateh A., Aliofkhazraei M., Rezvanian A.R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors // *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, Vol. 13, № 1, P. 481-544, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.
203. Adeloju S.B., Duan Y.Y. Corrosion resistance of Cu₂O and CuO on copper surfaces in aqueous media // *British Corrosion Journal*, 1994, Vol. 29, № 4, P. 309-314, <https://doi.org/10.1179/000705994798267485>.
204. Du J., Chen Z., Ye S., Wiley B.J., Meyer T.J. Copper as a Robust and Transparent Electrocatalyst for Water Oxidation // *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, Vol. 54, № 7, P. 2073-2078, <https://doi.org/10.1002/anie.201408854>.
205. Родионов А.А., Мельник А.В., Суляева В.С., Шухов Ю.Г., Васильев М.М., Старинский С.В. Осаждение прозрачных покрытий Al₂O₃ с экстремальными свойствами смачивания методом наносекундной лазерной абляции алюминия в фоновом кислороде // *Письма в журнал технической физики*. 2023. Т. 49, вып. 17. С. 25-28, <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.17.56083.19596>.
206. Lee S.-K., Hsu H.-C., Tuan W.-H. Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation // *Materials Research*, 2016, Vol. 19, № 1, P. 51-56, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0139>.
207. Belousov V.V., Klimashin A.A. High-temperature oxidation of copper // *Russian Chemical Reviews*, 2013, Vol. 82, № 3, P. 273-288, <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n03ABEH004343>.

208. Tan Q., Yin Y., Mo N., Zhang M., Atrens A. Recent understanding of the oxidation and burning of magnesium alloys // *Surface Innovations*, 2019, Vol. 7, № 2, P. 71-92, <https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00062>.
209. Fishburn J.M., Withford M.J., Coutts D.W., Piper J.A. Study of the interplay of vaporisation, melt displacement and melt ejection mechanisms under multiple pulse irradiation of metals // *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 253, № 2, P. 662-667, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.168>.
210. Fishburn J.M., Withford M.J., Coutts D.W., Piper J.A. Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: Vaporization, melt displacement and melt ejection // *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 252, № 14, P. 5182-5188, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.053>.
211. Stoian R., Colombier J.-P. Advances in ultrafast laser structuring of materials at the nanoscale // *Nanophotonics*, 2020, Vol. 9, № 16, P. 4665-4688, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0310>.
212. Ma S., Xing F., Ta N., Zhang L. Kinetic modeling of high-temperature oxidation of pure Mg // *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, Vol. 8, № 3, P. 819-831, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.12.005>.
213. Buchanan R.A., Caspers H.H., Murphy J. Lattice Vibration Spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ // *Applied Optics*, 1963, Vol. 2, № 11, P. 1147-1150, <https://doi.org/10.1364/ao.2.001147>.
214. Hexter R.M. On the Infrared Absorption Spectra Crystalline Brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] and Portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] // *Journal of the Optical Society of America*, 1958, Vol. 48, № 11, P. 770-774, <https://doi.org/10.1364/josa.48.000770>.
215. Gomez-Villalba L.S., Sierra-Fernandez A., Quintana P., Rabanal M.E., Fort R. Correlation between microstructure and cathodoluminescence properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite) nanoparticles: effect of synthesis method // *CrystEngComm*, 2018, Vol. 20, № 37, P. 5632-5640, <https://doi.org/10.1039/c8ce00942b>.
216. Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science. – San Diego: Academic Press, 2000.
217. Kosmulski M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 152, № 1-2, P. 14-25, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.08.003>.
218. Zimmermann R., Dukhin S., Werner C. Electrokinetic Measurements Reveal Interfacial Charge at Polymer Films Caused by Simple Electrolyte Ions // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, Vol. 105, № 36, P. 8544-8549, <https://doi.org/10.1021/jp004051u>.
219. Hozumi A., Sugimura H., Yokogawa Y., Kameyama T., Takai O. ζ -Potentials of planar silicon plates covered with alkyl- and fluoroalkylsilane self-assembled monolayers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, Vol. 182, № 1-3, P. 257-261, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00820-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00820-7).
220. Zimmermann R., Freudenberg U., Schweiß R., Küttner D., Werner C. Hydroxide and hydronium ion adsorption — A survey // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2010, Vol. 15, № 3, P. 196-202, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.01.002>.
221. Preočanin T., Selmani A., Lindqvist-Reis P., Heberling F., Kallay N., Lützenkirchen J. Surface charge at Teflon/aqueous solution of potassium chloride interfaces // *Colloids and Surfaces A*:

Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, Vol. 412, P. 120-128,
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.025>.

222. Lützenkirchen J., Richter C. Zeta-potential measurements of OTS-covered silica samples // Adsorption, 2013, Vol. 19, № 2-4, P. 217-224, <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9443-x>.

223. Siretanu I., Chapel J.-P., Bastos-González D., Drummond C. Ions-Induced Nanostructuration: Effect of Specific Ionic Adsorption on Hydrophobic Polymer Surfaces // The Journal of Physical Chemistry B, 2013, Vol. 117, № 22, P. 6814-6822, <https://doi.org/10.1021/jp400531x>.

224. Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Ulberg D.E. Electrokinetic study of polymer surfaces // Journal of Colloid and Interface Science, 1992, Vol. 151, № 2, P. 490-497,
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90496-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90496-9).

225. Zimmermann R., Osaki T., Schweiß R., Werner C. Electrokinetic microslit experiments to analyse the charge formation at solid/liquid interfaces // Microfluidics and Nanofluidics, 2006, Vol. 2, № 5, P. 367-379, <https://doi.org/10.1007/s10404-006-0087-6>.

226. Chan Y.-H.M., Schweiss R., Werner C., Grunze M. Electrokinetic Characterization of Oligo- and Poly(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Glass Surfaces // Langmuir, 2003, Vol. 19, № 18, P. 7380-7385, <https://doi.org/10.1021/la0343977>.

227. Emelyanenko A.M., Yarovikova A.V., Emelyanenko K.A., Gaponenko V.R., Pytskii I.S., Filin D.V., Averin A.A., Buglak A.V., Boinovich L.B. Photoactive Cu-TiO₂ Coatings with Hierarchical Texture: Effect of Anatase and Rutile on Wetting and Copper Release Kinetics in Saline // Colloid Journal, 2026, Vol. 88, № 3, P. 317-332, <https://doi.org/10.1134/S1061933X26600193>.

228. Guedes M., Ferreira J.M.F., Ferro A.C. A study on the aqueous dispersion mechanism of CuO powders using Tiron // Journal of Colloid and Interface Science, 2009, Vol. 330, № 1, P. 119-124, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.057>.

229. Kolobov Yu.R. Regularities and Mechanisms of Formation of Submicro-, Nano-, and Ultrafine-Grained Structures and Mechanical Properties of Metals and Alloys Under Different Treatments // Russian Physics Journal, 2018, Vol. 61, № 4, P. 611-623, <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1440-4>.

230. Kusinski J., Kac S., Kopia A., Radziszewska A., Rozmus-Górnikowska M., Major B., Major L., Marczak J., Lisiecki A. Laser modification of the materials surface layer – a review paper // Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences, 2012, Vol. 60, № 4, P. 711-728, <https://doi.org/10.2478/v10175-012-0083-9>.

231. Schutzius T.M., Jung S., Maitra T., Eberle P., Antonini C., Stamatopoulos C., Poulikakos D. Physics of Icing and Rational Design of Surfaces with Extraordinary Icephobicity // Langmuir, 2015, Vol. 31, № 17, P. 4807-4821, <https://doi.org/10.1021/la502586a>.

232. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? // Nature Reviews Materials, 2016, Vol. 1, № 1, P. 15003, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.3>.

233. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings // Mendelev Communications, 2013, Vol. 23, № 1, P. 3-10, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.002>.

234. Milionis A., Loth E., Bayer I.S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, Vol. 229, P. 57-79, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>.
235. Kulinich S.A., Honda M., Zhu A.L., Rozhin A.G., Du X.W. The icephobic performance of alkyl-grafted aluminum surfaces // *Soft Matter*, 2015, Vol. 11, № 5, P. 856-861, <https://doi.org/10.1039/C4SM02204A>.
236. Bahgat Radwan A., Abdullah A.M., Alnuaimi N.A. Recent advances in corrosion resistant superhydrophobic coatings // *Corrosion Reviews*, 2018, Vol. 36, № 2, P. 127-153, <https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0012>.
237. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Recent progress in understanding the anti-icing behavior of materials // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, Vol. 323, P. 103057, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103057>.
238. Jung S., Tiwari M.K., Doan N.V., Poulikakos D. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces // *Nature Communications*, 2012, Vol. 3, № 1, P. 615, <https://doi.org/10.1038/ncomms1630>.
239. Boinovich L., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashinin A.S. Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay // *Langmuir*, 2014, Vol. 30, № 6, P. 1659-1668, <https://doi.org/10.1021/la403796g>.
240. Yeong Y.H., Steele A., Loth E., Bayer I., De Combarieu G., Lakeman C. Temperature and humidity effects on superhydrophobicity of nanocomposite coatings // *Applied Physics Letters*, 2012, Vol. 100, № 5, Art. 053112, <https://doi.org/10.1063/1.3680567>.
241. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I. Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment: an unexpected increase in freezing delay times for weak brine droplets // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, Vol. 18, № 4, P. 3131-3136, <https://doi.org/10.1039/C5CP06988B>.
242. Work A., Lian Y. A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates // *Progress in Aerospace Sciences*, 2018, Vol. 98, P. 1-26, <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2018.03.001>.
243. Rønneberg S., Zhuo Y., Laforte C., He J., Zhang Z. Interlaboratory Study of Ice Adhesion Using Different Techniques // *Coatings*, 2019, Vol. 9, № 10, P. 678, <https://doi.org/10.3390/coatings9100678>.
244. Makkonen L. Ice Adhesion —Theory, Measurements and Countermeasures // *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, Vol. 26, № 4-5, P. 413-445, <https://doi.org/10.1163/016942411X574583>.
245. Golovin K., Dhyani A., Thouless M.D., Tuteja A. Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing // *Science*, 2019, Vol. 364, № 6438, P. 371-375, <https://doi.org/10.1126/science.aav1266>.
246. Coady M.J., Wood M., Wallace G.Q., Nielsen K.E., Kietzig A.-M., Lagugné-Labarthe F., Ragogna P.J. Icephobic Behavior of UV-Cured Polymer Networks Incorporated into Slippery Lubricant-Infused Porous Surfaces: Improving SLIPS Durability // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, Vol. 10, № 3, P. 2890-2896, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14433>.

247. Barthwal S., Lee B., Lim S.-H. Fabrication of robust and durable slippery anti-icing coating on textured superhydrophobic aluminum surfaces with infused silicone oil // *Applied Surface Science*, 2019, Vol. 496, P. 143677, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143677>.
248. He Z., Wu C., Hua M., Wu S., Wu D., Zhu X., Wang J., He X. Bioinspired Multifunctional Anti-icing Hydrogel // *Matter*, 2020, Vol. 2, № 3, P. 723-734, <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.12.017>.
249. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Переохлаждение испаряющихся капель воды на супергидрофобных поверхностях при низких температурах // *Коллоидный журнал*. 2025. Т. 87, вып. 4. С. 320-331. <https://doi.org/10.7868/S3034543X25040052>.
250. Bhardwaj R. Analysis of an Evaporating Sessile Droplet on a Non-Wetted Surface // *Colloid and Interface Science Communications*, 2018, Vol. 24, P. 49-53, <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.02.004>.
251. Albernaz D.L., Amberg G., Do-Quang M. Simulation of a suspended droplet under evaporation with Marangoni effects // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, Vol. 97, P. 853-860, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.073>.
252. Dunn G.J., Wilson S.K., Duffy B.R., David S., Sefiane K. The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation // *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, Vol. 623, P. 329-351, <https://doi.org/10.1017/S0022112008005004>.
253. Nguyen T.A.H., Biggs S.R., Nguyen A.V. Analytical Model for Diffusive Evaporation of Sessile Droplets Coupled with Interfacial Cooling Effect // *Langmuir*, 2018, Vol. 34, № 23, P. 6955-6962, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03862>.
254. McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., Erbil H.Y. Analysis of Droplet Evaporation on a Superhydrophobic Surface // *Langmuir*, 2005, Vol. 21, № 24, P. 11053-11060, <https://doi.org/10.1021/la0518795>.
255. Kim J.Y., Hwang I.G., Weon B.M. Evaporation of inclined water droplets // *Scientific Reports*, 2017, Vol. 7, № 1, P. 42848, <https://doi.org/10.1038/srep42848>.
256. Stauber J.M., Wilson S.K., Duffy B.R., Sefiane K. Evaporation of Droplets on Strongly Hydrophobic Substrates // *Langmuir*, 2015, Vol. 31, № 12, P. 3653-3660, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00286>.
257. Picknett R.G., Bexon R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, Vol. 61, № 2, P. 336-350, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90396-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90396-4).
258. Li G., Flores S.M., Vavilala C., Schmittl M., Graf K. Evaporation Dynamics of Microdroplets on Self-Assembled Monolayers of Dialkyl Disulfides // *Langmuir*, 2009, Vol. 25, № 23, P. 13438-13447, <https://doi.org/10.1021/la901422v>.
259. Dash S., Garimella S.V. Droplet Evaporation Dynamics on a Superhydrophobic Surface with Negligible Hysteresis // *Langmuir*, 2013, Vol. 29, № 34, P. 10785-10795, <https://doi.org/10.1021/la402784c>.
260. Sáenz P.J., Wray A.W., Che Z., Matar O.K., Valluri P., Kim J., Sefiane K. Dynamics and universal scaling law in geometrically-controlled sessile drop evaporation // *Nature Communications*, 2017, Vol. 8, № 1, P. 14783, <https://doi.org/10.1038/ncomms14783>.

261. Moradi Mehr S., Businaro L., Habibi M., Moradi A. Collective behavior of evaporating droplets on superhydrophobic surfaces // *AIChE Journal*, 2020, Vol. 66, № 8, P. e16284, <https://doi.org/10.1002/aic.16284>.
262. Schatz M.F., Neitzel G.P. Experiments on thermocapillary instabilities // *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2001, Vol. 33, № 1, P. 93-127, <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.33.1.93>.
263. Bouchenna C., Ait Saada M., Chikh S., Tadrist L. Investigation of thermo-capillary flow inside an evaporating pinned water droplet // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 2015, Vol. 3, № 2, P. 185-201, <https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2015013344>.
264. Xu X., Luo J. Marangoni flow in an evaporating water droplet // *Applied Physics Letters*, 2007, Vol. 91, № 12, P. 124102, <https://doi.org/10.1063/1.2789402>.
265. Larson R.G. Transport and deposition patterns in drying sessile droplets // *AIChE Journal*, 2014, Vol. 60, № 5, P. 1538-1571, <https://doi.org/10.1002/aic.14338>.
266. Josyula T., Wang Z., Askounis A., Orejon D., Harish S., Takata Y., Mahapatra P.S., Pattamatta A. Evaporation kinetics of pure water drops: Thermal patterns, Marangoni flow, and interfacial temperature difference // *Physical Review E*, 2018, Vol. 98, № 5, P. 052804, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.052804>.
267. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. – Изд. АН СССР, 1958. – 93 р.
268. Popov Y.O. Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit // *Physical Review E*, 2005, Vol. 71, № 3, P. 036313, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036313>.
269. Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Elimination of wetting study flaws in unsaturated vapors based on Laplace fit parameters // *Surface Innovations*, 2022, Vol. 10, № 1, P. 21-24, <https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00012>.
270. Vinš V., Fransen M., Hykl J., Hrubý J. Surface Tension of Supercooled Water Determined by Using a Counterpressure Capillary Rise Method // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, Vol. 119, № 17, P. 5567-5575, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b00545>.
271. Asada S., Sotani T., Arabas J., Kubota H., Matsuo S., Tanaka Y. Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, Vol. 14, № 44, P. 11447-11452, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/498>.
272. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4 т. / отв. ред. В.П. Глушко. 3-е изд., перераб. и расшир. – Москва: Наука, 1978
273. Heydari G., Thormann E., Järn M., Tyrode E., Claesson P.M. Hydrophobic Surfaces: Topography Effects on Wetting by Supercooled Water and Freezing Delay // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, Vol. 117, № 42, P. 21752-21762, <https://doi.org/10.1021/jp404396m>.
274. Kavuri S., Sharma C.S., Karapetsas G., Sahu K.C. Evaporation of Sessile Drops on a Heated Superhydrophobic Substrate // *Langmuir*, 2025, Vol. 41, № 34, P. 23003-23014, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c02672>.
275. Sefiane K., Bennacer R. An expression for droplet evaporation incorporating thermal effects // *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, Vol. 667, P. 260-271, <https://doi.org/10.1017/S0022112010005446>.

276. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М. Наука, 1984. 232 с.
277. Murray B.J., Broadley S.L., Wilson T.W., Atkinson J.D., Wills R.H. Heterogeneous freezing of water droplets containing kaolinite particles // *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, Vol. 11, № 9, P. 4191-4207, <https://doi.org/10.5194/acp-11-4191-2011>.
278. Pruppacher H.R., Klett J.D. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1997.
279. Toshev S., Gutzow I. Time Lag in Heterogeneous Nucleation due to Nonstationary Effects // *physica status solidi (b)*, 1967, Vol. 21, № 2, P. 683-691, <https://doi.org/10.1002/pssb.19670210229>.
280. Collins F.C. Time Lag in Spontaneous Nucleation Due to Non-Steady State Effects // *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1955, Vol. 59, № 5, P. 404-407, <https://doi.org/10.1002/bbpc.19550590515>.
281. Kashchiev D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics // *Surface Science*, 1969, Vol. 14, № 1, P. 209-220, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90055-7).
282. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. *Таблицы математической статистики*. – Изд. 3-е. – М. : Физматлит, 1983.
283. Marcolli C., Gedamke S., Peter T., Zobrist B. Efficiency of immersion mode ice nucleation on surrogates of mineral dust // *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, Vol. 7, № 19, P. 5081-5091, <https://doi.org/10.5194/acp-7-5081-2007>.
284. Fokin V.M., Yuritsyn N.S., Zanutto E.D., Schmelzer J.W.P., Cabral A.A. Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, Vol. 354, № 32, P. 3785-3792, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.011>.
285. Stöckel P., Weidinger I.M., Baumgärtel H., Leisner T. Rates of Homogeneous Ice Nucleation in Levitated H₂O and D₂O Droplets // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, Vol. 109, № 11, P. 2540-2546, <https://doi.org/10.1021/jp047665y>.
286. Murray B.J., Broadley S.L., Wilson T.W., Bull S.J., Wills R.H., Christenson H.K., Murray E.J. Kinetics of the homogeneous freezing of water // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, Vol. 12, № 35, P. 10380-10387, <https://doi.org/10.1039/c003297b>.
287. Faraday M. On certain conditions of freezing water. A discourse // *Experimental Researches In Chemistry And Physics*. 2003. P. 264.
288. James Thomson III. Note on Professor Faraday's recent experiments on "regelation." // *Proceedings of the Royal Society of London*, 1862, Vol. 11, P. 198-204, <https://doi.org/10.1098/rspl.1860.0041>.
289. Boinovich L., Emelyanenko A. To the problem of first order phase transition at the fluid–fluid interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, Vol. 300, № 3, P. 321-326, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.031>.
290. Boinovich L., Emelyanenko A. Shift of triple point in confined systems with curved interfaces // *Molecular Physics*, 2009, Vol. 107, № 17, P. 1745-1753, <https://doi.org/10.1080/00268970903048776>.

291. Sloutskin E., Bain C.D., Ocko B.M., Deutsch M. Surface freezing of chain molecules at the liquid–liquid and liquid–air interfaces // *Faraday Discuss.*, 2005, Vol. 129, P. 339-352, <https://doi.org/10.1039/B405969G>.
292. Gang O., Wu X.Z., Ocko B.M., Sirota E.B., Deutsch M. Surface freezing in chain molecules. II. Neat and hydrated alcohols // *Physical Review E*, 1998, Vol. 58, № 5, P. 6086-6100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.6086>.
293. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Forces due to dynamic structure in thin liquid films // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, Vol. 96, № 1-3, P. 37-58, [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00074-4).
294. Wilen L.A., Wettlaufer J.S., Elbaum M., Schick M. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice // *Physical Review B*, 1995, Vol. 52, № 16, P. 12426-12433, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.12426>.
295. Elbaum M., Schick M. Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice // *Physical Review Letters*, 1991, Vol. 66, № 13, P. 1713-1716, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1713>.
296. Fiedler J., Boström M., Persson C., Brevik I., Corkery R., Buhmann S.Y., Parsons D.F. Full-Spectrum High-Resolution Modeling of the Dielectric Function of Water // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, Vol. 124, № 15, P. 3103-3113, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00410>.
297. Thiyam P., Fiedler J., Buhmann S.Y., Persson C., Brevik I., Boström M., Parsons D.F. Ice Particles Sink below the Water Surface Due to a Balance of Salt, van der Waals, and Buoyancy Forces // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, Vol. 122, № 27, P. 15311-15317, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02351>.
298. Ryzhkin I.A., Ryzhkin M.I., Sinitsyn V.V., Klyuev A.V. Model of a Surface Liquid-Like Layer of Ice // *JETP Letters*, 2017, Vol. 106, № 11, P. 760-764, <https://doi.org/10.1134/S0021364017230114>.
299. Li H., Bier M., Mars J., Weiss H., Dippel A.-C., Gutowski O., Honkimäki V., Mezger M. Interfacial premelting of ice in nano composite materials // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, Vol. 21, № 7, P. 3734-3741, <https://doi.org/10.1039/C8CP05604H>.
300. Morishige K. Influence of Pore Wall Hydrophobicity on Freezing and Melting of Confined Water // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, Vol. 122, № 9, P. 5013-5019, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00538>.
301. Engemann S., Reichert H., Dosch H., Bilgram J., Honkimäki V., Snigirev A. Interfacial Melting of Ice in Contact with SiO₂ // *Physical Review Letters*, 2004, Vol. 92, № 20, P. 205701, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.205701>.
302. Liljeblad J.F.D., Furó I., Tyrode E.C. The premolten layer of ice next to a hydrophilic solid surface: correlating adhesion with molecular properties // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, Vol. 19, № 1, P. 305-317, <https://doi.org/10.1039/C6CP05303C>.
303. Gay J.-M., Suzanne J., Dash J.G., Fu H. Premelting of ice in exfoliated graphite; a neutron diffraction study // *Journal of Crystal Growth*, 1992, Vol. 125, № 1-2, P. 33-41, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90317-C](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90317-C).
304. Deschamps J., Audonnet F., Brodie-Linder N., Schoeffel M., Alba-Simionesco C. A thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic

- nanoscopic confinement // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, Vol. 12, № 7, P. 1440-1443, <https://doi.org/10.1039/B920816J>.
305. Schreiber A., Ketelsen I., Findenegg G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, Vol. 3, № 7, P. 1185-1195, <https://doi.org/10.1039/b010086m>.
306. Findenegg G.H., Jähnert S., Akcakayiran D., Schreiber A. Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores // *ChemPhysChem*, 2008, Vol. 9, № 18, P. 2651-2659, <https://doi.org/10.1002/cphc.200800616>.
307. Endo A., Yamamoto T., Inagi Y., Iwakabe K., Ohmori T. Characterization of Nonfreezable Pore Water in Mesoporous Silica by Thermoporometry // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, Vol. 112, № 24, P. 9034-9039, <https://doi.org/10.1021/jp8016248>.
308. Бардасов С.А., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Зависимость толщин незамерзающих прослоек воды от кривизны поверхности частиц кремнезема и температуры. // *Коллоидный журнал*, 1991, Т. 53, № 6, С. 996-1002.
309. Wei X., Miranda P.B., Zhang C., Shen Y.R. Sum-frequency spectroscopic studies of ice interfaces // *Physical Review B*, 2002, Vol. 66, № 8, P. 085401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.085401>.
310. Yamaguchi S., Suzuki Y., Nojima Y., Otsu T. Perspective on sum frequency generation spectroscopy of ice surfaces and interfaces // *Chemical Physics*, 2019, Vol. 522, P. 199-210, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.03.005>.
311. Schmidt R., Hansen E.W., Stoecker M., Akporiaye D., Ellestad O.H. Pore Size Determination of MCM-51 Mesoporous Materials by means of ¹H NMR Spectroscopy, N₂ adsorption, and HREM. A Preliminary Study // *Journal of the American Chemical Society*, 1995, Vol. 117, № 14, P. 4049-4056, <https://doi.org/10.1021/ja00119a021>.
312. Hansen E.W., Stöcker M., Schmidt R. Low-Temperature Phase Transition of Water Confined in Mesopores Probed by NMR. Influence on Pore Size Distribution // *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, Vol. 100, № 6, P. 2195-2200, <https://doi.org/10.1021/jp951772y>.
313. Takamuku T., Yamagami M., Wakita H., Masuda Y., Yamaguchi T. Thermal Property, Structure, and Dynamics of Supercooled Water in Porous Silica by Calorimetry, Neutron Scattering, and NMR Relaxation // *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, Vol. 101, № 29, P. 5730-5739, <https://doi.org/10.1021/jp9631238>.
314. Christenson H.K. Confinement effects on freezing and melting // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, Vol. 13, № 11, P. R95-R133.
315. Lupi L., Hudait A., Peters B., Grünwald M., Gotchy Mullen R., Nguyen A.H., Molinero V. Role of stacking disorder in ice nucleation // *Nature*, 2017, Vol. 551, № 7679, P. 218-222, <https://doi.org/10.1038/nature24279>.
316. Boinovich L.B. Boundary layers and surface forces in pure nonaqueous liquids // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2019, Vol. 44, P. 85-93, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.10.002>.
317. Kholodov V.A., Milanovskiy E.Y., Konstantinov A.I., Tyugai Z.N., Yaroslavl'tseva N.V., Perminova I.V. Irreversible sorption of humic substances causes a decrease in wettability of clay surfaces as measured by a sessile drop contact angle method // *Journal of Soils and Sediments*, 2018, Vol. 18, № 4, P. 1327-1334, <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1639-3>.

318. Uchida S., Fujiwara K., Shibahara M. Structure of the Water Molecule Layer between Ice and Amorphous/Crystalline Surfaces Based on Molecular Dynamics Simulations // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, Vol. 125, № 33, P. 9601-9609, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03763>.
319. Knight C.A. Experiments on the contact angle of water on ice // *Philosophical Magazine*, 1971, Vol. 23, № 181, P. 153-165, <https://doi.org/10.1080/14786437108216369>.
320. Thiévenaz V., Josserand C., Séon T. Retraction and freezing of a water film on ice // *Physical Review Fluids*, 2020, Vol. 5, № 4, P. 041601, <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.041601>.
321. Boinovich L.B. Long-range surface forces and their role in the progress // *Russian Chemical Reviews*, 2007, Vol. 76, № 5, P. 471-488, <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692>.
322. Lecadre F., Kasuya M., Harano A., Kanno Y., Kurihara K. Low-Temperature Surface Forces Apparatus to Determine the Interactions between Ice and Silica Surfaces // *Langmuir*, 2018, Vol. 34, № 38, P. 11311-11315, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01902>.
323. Barer S.S., Churaev N.V., Derjaguin B.V., Kiseleva O.A., Sobolev V.D. Viscosity of nonfreezing thin interlayers between the surfaces of ice and quartz // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, Vol. 74, № 1, P. 173-180, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90180-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90180-0).
324. Bahadur V., Mishchenko L., Hatton B., Taylor J.A., Aizenberg J., Krupenkin T. Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces // *Langmuir*, 2011, Vol. 27, № 23, P. 14143-14150. <https://doi.org/10.1021/la200816f>
325. Dou R., Chen J., Zhang Y., Wang X., Cui D., Song Y., Jiang L., Wang J. Anti-icing Coating with an Aqueous Lubricating Layer // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, Vol. 6, № 10, P. 6998-7003, <https://doi.org/10.1021/am501252u>.
326. Meuler A.J., Smith J.D., Varanasi K.K., Mabry J.M., McKinley G.H., Cohen R.E. Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, Vol. 2, № 11, P. 3100-3110, <https://doi.org/10.1021/am1006035>.
327. Chen D., Gelenter M.D., Hong M., Cohen R.E., McKinley G.H. Icephobic Surfaces Induced by Interfacial Nonfrozen Water // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, Vol. 9, № 4, P. 4202-4214, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13773>.
328. Budnevich S.S., Derjaguin B.V. On the slip of solids on ice // *Progress in Surface Science*, 1994, Vol. 45, № 1-4, P. 262-276, [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0079-6816(94)90059-0).
329. Chen J., Liu J., He M., Li K., Cui D., Zhang Q., Zeng X., Zhang Y., Wang J., Song Y. Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion // *Applied Physics Letters*, 2012, Vol. 101, № 11, P. 111603, <https://doi.org/10.1063/1.4752436>.
330. Jung S., Tiwari M.K., Poulikakos D. Frost halos from supercooled water droplets // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, Vol. 109, № 40, P. 16073-16078, <https://doi.org/10.1073/pnas.1206121109>.
331. Alizadeh A., Yamada M., Li R., Shang W., Otta S., Zhong S., Ge L., Dhinojwala A., Conway K.R., Bahadur V., Vinciguerra A.J., Stephens B., Blohm M.L. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces // *Langmuir*, 2012, Vol. 28, № 6, P. 3180-3186, <https://doi.org/10.1021/la2045256>.

332. Yin L., Xia Q., Xue J., Yang S., Wang Q., Chen Q. In situ investigation of ice formation on surfaces with representative wettability // *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, № 22, P. 6764-6769, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.086>.
333. Залесский Б. В., Флоренский В. П. О некоторых основных предпосылках испытаний каменных строительных материалов на морозоустойчивость // *Труды Института геологических наук Академии наук СССР*. 1952. В. 146. Петрографическая серия (№ 42). С. 39–50.
334. Wolfe J., Bryant G., Koster K.L. What is ‘unfreezable water’, how unfreezable is it and how much is there? // *CryoLetters*, 2002, Vol. 23, № 3, P. 157-166.
335. Heydari G., Tyrode E., Visnevskij C., Makuska R., Claesson P.M. Temperature-Dependent Deicing Properties of Electrostatically Anchored Branched Brush Layers of Poly(ethylene oxide) // *Langmuir*, 2016, Vol. 32, № 17, P. 4194-4202, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00671>.
336. Lee H., Alcaraz M.L., Rubner M.F., Cohen R.E. Zwitter-wettability and antifogging coatings with frost-resisting capabilities // *ACS nano*, 2013, Vol. 7, № 3, P. 2172-2185, <https://doi.org/10.1021/nn3057966>.
337. Yeong Y.H., Wang C., Wynne K.J., Gupta M.C. Oil-infused superhydrophobic silicone material for low ice adhesion with long-term infusion stability // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, Vol. 8, № 46, P. 32050-32059, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11184>.
338. Golovin K., Kobaku S.P.R., Lee D.H., DiLoreto E.T., Mabry J.M., Tuteja A. Designing durable icephobic surfaces // *Science Advances*, 2016, Vol. 2, № 3, P. e1501496, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501496>.
339. Donadei V., Koivuluoto H., Sarlin E., Niemelä-Anttonen H., Varis T., Vuoristo P. The effect of mechanical and thermal stresses on the performance of lubricated icephobic coatings during cyclic icing/deicing tests // *Progress in Organic Coatings*, 2022, Vol. 163, P. 106614, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106614>.
340. Höhne S., Hoch C., Böhm C., Winkler R., Bittrich E., Uhlmann P. A New Measuring System for the Determination of the Ice Adhesion Strength on Smooth Surfaces // *Langmuir*, 2020, Vol. 36, № 16, P. 4465-4476, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03791>.
341. Chen J., Dou R., Cui D., Zhang Q., Zhang Y., Xu F., Zhou X., Wang J., Song Y., Jiang L. Robust Prototypical Anti-icing Coatings with a Self-lubricating Liquid Water Layer between Ice and Substrate // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, Vol. 5, № 10, P. 4026-4030, <https://doi.org/10.1021/am401004t>.
342. Derjaguin B.V., Bazaron U.B., Zandanova K.T., Budaev O.R. The complex shear modulus of polymeric and small-molecule liquids // *Polymer*, 1989, Vol. 30, № 1, P. 97-103, [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90389-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90389-3).
343. Derjaguin B.V., Bazaron U.B., Lamazhapova Kh.D., Tsidypov B.D. Shear elasticity of low-viscosity liquids at low frequencies // *Physical Review A*, 1990, Vol. 42, № 4, P. 2255-2258, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.2255>.
344. Badmaev B., Dembelova T., Damdinov B., Makarova D., Budaev O. Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, Vol. 383, № 1-3, P. 90-94, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.036>.

345. Noirez L., Baroni P. Identification of a low-frequency elastic behaviour in liquid water // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, Vol. 24, № 37, P. 372101, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/37/372101>.
346. Патент № 26917. Приспособление для предохранения летательных аппаратов от обледенения: заявл. 10.09.1930 : опубл. 30.06.1932 / С.С. Бургасов.
347. Geer W.C., Scott M. The Prevention of the Ice Hazard on Airplanes. NACA Technical Note 345. National Advisory Committee for Aeronautics, 1930..
348. Rothrock A.M., Selden R.F. Adhesion of Ice in Its Relation to the De-icing of Airplanes. NACA Technical Note 723. National Advisory Committee for Aeronautics, 1939
349. Rehfeld N., Brassard J.-D., Yamazaki M., Sakaue H., Balordi M., Koivuluoto H., Mora J., He J., Pervier M.-L., Dolatabadi A., Asenath-Smith E., Järn M., Hou X., Stenzel V. Round-Robin Study for Ice Adhesion Tests // *Aerospace*, 2024, Vol. 11, № 2, P. 106, <https://doi.org/10.3390/aerospace11020106>.
350. Schulz M., Sinapius M. Evaluation of Different Ice Adhesion Tests for Mechanical Deicing Systems. SAE Technical Paper 2015-01-2135. SAE International, 2015 <https://doi.org/10.4271/2015-01-2135>
351. Kasaai M.R., Farzaneh M. A Critical Review of Evaluation Methods of Ice Adhesion Strength on the Surface of Materials // *Proceedings of the ASME 2004 23rd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. Vancouver, British Columbia, Canada. Vol. 3. ASME, 2004. P. 919-926.
352. Rønneberg S., He J., Zhang Z. The need for standards in low ice adhesion surface research: a critical review // *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2020, Vol. 34, № 3, P. 319-347, <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1679523>.
353. Loughborough D.L., Haas E.G. Reduction of the Adhesion of Ice to De-Icer Surfaces // *Journal of the Aeronautical Sciences*, 1946, Vol. 13, № 3, P. 126-134, <https://doi.org/10.2514/8.11328>.
354. Laforte C., Beisswenger A. Icephobic material centrifuge adhesion test. // *Proceedings of the 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, 2005.
355. Fortin G., Beisswenger A., Perron J. Centrifuge Adhesion Test to Evaluate Icephobic Coatings // *AIAA Atmospheric and Space Environments Conference*. – Toronto, Ontario, Canada: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010.
356. Wang Y., Yao X., Chen J., He Z., Liu J., Li Q., Wang J., Jiang L. Organogel as durable anti-icing coatings // *Science China Materials*, 2015, Vol. 58, № 7, P. 559-565, <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0069-7>.
357. Subramanyam S.B., Rykaczewski K., Varanasi K.K. Ice Adhesion on Lubricant-Impregnated Textured Surfaces // *Langmuir*, 2013, Vol. 29, № 44, P. 13414-13418, <https://doi.org/10.1021/la402456c>.
358. Sojoudi H., McKinley G.H., Gleason K.K. Linker-free grafting of fluorinated polymeric cross-linked network bilayers for durable reduction of ice adhesion // *Materials Horizons*, 2015, Vol. 2, № 1, P. 91-99, <https://doi.org/10.1039/C4MH00162A>.

359. Oksanen P. Friction and adhesion of ice : VTT publications / Technical Research Centre of Finland. – Espoo: Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, 1983. – No. 10. – 36 p.
360. Terashima T. Comparative Experiments On Various Adfreeze Bond Strength Tests Between Ice And Materials // WIT Transactions on Engineering Sciences, 1997, Vol. 14, <https://doi.org/10.2495/CON970211>.
361. Jellinek H.H.G. Adhesive Properties of Ice. Part II. SIPRE Research Report 62. U.S. Army Snow, Ice and Permafrost Research Establishment, 1960
362. Епифанов В.П., Глазовский А.Ф. Акустические характеристики как индикатор особенностей движения льда в ледниках // Криосфера Земли, 2010, Т. 14, № 4, С. 42-55.
363. Бойнович Л.Б., Жевненко С.Н., Емельяненко А.М., Гольдштейн Р.В., Епифанов В.П. Адгезионная прочность контакта льда с супергидрофобным покрытием // Доклады Академии наук, 2013, Т. 448, № 6, С. 675-679, <https://doi.org/10.7868/S0869565213060108>.
364. Huang J., Li D., Peng Z., Zhang B., Yao Y., Chen S. A new method based on the shear lag model for accurate determination of ice adhesion shear strength on solid surface // Science China Technological Sciences, 2023, Vol. 66, № 4, P. 987-997, <https://doi.org/10.1007/s11431-022-2202-2>.
365. Graeber G., Dolder V., Schutzius T.M., Poulikakos D. Cascade Freezing of Supercooled Water Droplet Collectives // ACS Nano, 2018, Vol. 12, № 11, P. 11274-11281, <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05921>.
366. Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent? // Langmuir, 2011, Vol. 27, № 1, P. 25-29, <https://doi.org/10.1021/la104277q>.
367. Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces // Applied Surface Science, 2011, Vol. 257, № 14, P. 6264-6269, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.057>.
368. Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Boinovich L.B. Deep Undercooling of Aqueous Droplets on a Superhydrophobic Surface: The Specific Role of Cation Hydration // The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, Vol. 11, № 8, P. 3058-3062, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00609>.
369. Bezdomnikov A.A., Emel'yanenko A.M., Emel'yanenko K.A., Boinovich L.B. Delay in the Freezing of Supercooled Water Drops on Superhydrophobic Surfaces of Silicone Rubber at Negative Temperatures // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2018, Vol. 92, № 1, P. 178-184, <https://doi.org/10.1134/S0036024418010077>.
370. Schmid R., Miah A.M., Sapunov V.N. A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: values and some applications (enthalpy–entropy compensation and Born radii) // Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, Vol. 2, № 1, P. 97-102, <https://doi.org/10.1039/a907160a>.
371. Collins K.D. The behavior of ions in water is controlled by their water affinity // Quarterly Reviews of Biophysics, 2019, Vol. 52, P. e11, <https://doi.org/10.1017/S0033583519000106>.
372. Creux P., Lachaise J., Graciaa A., Beattie J.K. Specific Cation Effects at the Hydroxide-Charged Air/Water Interface // The Journal of Physical Chemistry C, 2007, Vol. 111, № 9, P. 3753-3755, <https://doi.org/10.1021/jp070060s>.

373. Dzubiella J., Fyta M., Horinek D., Kalcher I., Netz R.R., Schwierz N. Ion-Specificity: From Solvation Thermodynamics to Molecular Simulations and Back // *Specific Ion Effects*. – WORLD SCIENTIFIC, 2009. – P. 231-265.
374. Ricci M., Spijker P., Voitchovsky K. Water-induced correlation between single ions imaged at the solid–liquid interface // *Nature Communications*, 2014, Vol. 5, № 1, P. 4400, <https://doi.org/10.1038/ncomms5400>.
375. Trewby W., Faraudo J., Voitchovsky K. Long-lived ionic nano-domains can modulate the stiffness of soft interfaces // *Nanoscale*, 2019, Vol. 11, № 10, P. 4376-4384, <https://doi.org/10.1039/C8NR06339G>.
376. MacLeod C.A., Radke C.J. Surfactant Exchange Kinetics at the Air/Water Interface from the Dynamic Tension of Growing Liquid Drops // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, Vol. 166, № 1, P. 73-88, <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1273>.
377. Himmelen J.R. The elimination of errors due to evaporation of the solute in the determination of surface tensions // *Journal of Colloid Science*, 1959, Vol. 14, № 4, P. 385-400, [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(59\)90003-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(59)90003-0).
378. Boinovich L., Emelyanenko A.M. The Analysis of the Parameters of Three-phase Coexistence in the Course of Long-term Contact between a Superhydrophobic Surface and an Aqueous Medium // *Chemistry Letters*, 2012, Vol. 41, № 10, P. 1241-1243, <https://doi.org/10.1246/cl.2012.1241>.
379. Petit T., Yuzawa H., Nagasaka M., Yamanoi R., Osawa E., Kosugi N., Aziz E.F. Probing Interfacial Water on Nanodiamonds in Colloidal Dispersion // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, Vol. 6, № 15, P. 2909-2912, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00820>.
380. Petit T., Puskar L., Dolenko T., Choudhury S., Ritter E., Burikov S., Laptinskiy K., Brzustowski Q., Schade U., Yuzawa H., Nagasaka M., Kosugi N., Kurzyp M., Venerosy A., Girard H., Arnault J.-C., Osawa E., Nunn N., Shenderova O., Aziz E.F. Unusual Water Hydrogen Bond Network around Hydrogenated Nanodiamonds // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, № 9, P. 5185-5194, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00721>.
381. Batsanov S.S., Dan'kin D.A., Gavrilkin S.M., Druzhinina A.I., Batsanov A.S. Structural changes in colloid solutions of nanodiamond // *New Journal of Chemistry*, 2020, Vol. 44, № 4, P. 1640-1647, <https://doi.org/10.1039/C9NJ05191K>.
382. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Effect of diamond on structure and properties of confined water // *Chemical Physics Letters*, 2016, Vol. 651, P. 8-12, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.03.007>.
383. Derjaguin B.V., Dzyaloshinsky I.E., Koptelova M.M., Pitayevsky L.P. Molecular-surface forces in binary solutions // *Discussions of the Faraday Society*, 1965, Vol. 40, P. 246-252, <https://doi.org/10.1039/df9654000246>.
384. Moazzami Gudarzi M., Aboutalebi S.H. Self-consistent dielectric functions of materials: Toward accurate computation of Casimir–van der Waals forces // *Science Advances*, 2021, Vol. 7, № 22, P. eabg2272, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abg2272>.
385. Hough D.B., White L.R. The calculation of hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena // *Advances in Colloid and Interface Science*, 1980, Vol. 14, № 1, P. 3-41, [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)80006-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)80006-6).

386. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting behaviour and wetting transitions of alkanes on aqueous surfaces // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vols. 147-148, P. 44-55, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.007>.
387. Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials // *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997, Vol. 70, P. 125-169, [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1).
388. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, Vol. 606, P. 556-566, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.030>.
389. Boinovich L.B., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. The mechanisms of anti-icing properties degradation for slippery liquid-infused porous surfaces under shear stresses // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, Vol. 609, P. 260-268, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.169>.
390. Petrovic J.J. Review mechanical properties of ice and snow. // *Journal of Materials Science*, 2003, Vol. 38, № 1, P. 1-6, <https://doi.org/10.1023/A:1021134128038>.
391. Saletti D., Georges D., Gouy V., Montagnat M., Forquin P. A study of the mechanical response of polycrystalline ice subjected to dynamic tension loading using the spalling test technique // *International Journal of Impact Engineering*, 2019, Vol. 132, P. 103315, <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2019.103315>.
392. Schulson E.M. Brittle failure of ice // *Engineering Fracture Mechanics*, 2001, Vol. 68, № 17-18, P. 1839-1887, [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00037-6).
393. Churaev N.V., Sobolev V.D. Disjoining Pressure of Thin Unfreezing Water Layers between the Pore Walls and Ice in Porous Bodies // *Colloid Journal*, 2002, Vol. 64, № 4, P. 508-511, <https://doi.org/10.1023/A:1016884407413>.
394. Luengo-Márquez J., Izquierdo-Ruiz F., MacDowell L.G. Intermolecular forces at ice and water interfaces: Premelting, surface freezing, and regelation // *The Journal of Chemical Physics*, 2022, Vol. 157, № 4, P. 044704, <https://doi.org/10.1063/5.0097378>.
395. Boström M., Kuthe S., Carretero-Palacios S., Estes V., Li Y., Brevik I., Gopidi H.R., Malyi O.I., Glaser B., Persson C. Understanding ice and water film formation on soil particles by combining density functional theory and Casimir-Lifshitz forces // *Physical Review B*, 2023, Vol. 108, № 12, P. 125434, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.125434>.
396. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, Vol. 383, № 1-3, P. 10-16, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020>.
397. Silin D., Virnovsky G. A Variational Model of Disjoining Pressure: Liquid Film on a Nonplanar Surface // *Transport in Porous Media*, 2010, Vol. 82, № 3, P. 485-505, <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9424-z>.
398. Lambley H., Graeber G., Vogt R., Gaugler L.C., Baumann E., Schutzius T.M., Poulikakos D. Freezing-induced wetting transitions on superhydrophobic surfaces // *Nature Physics*. 2023. Vol. 19, No. 5. P. 649-655 <https://doi.org/10.1038/s41567-023-01946-3>.

399. Tian Z., Fan P., Zhu D., Wang L., Zhao H., Chen C., Peng R., Li D., Zhang H., Zhong M. Anti-ice-pinning superhydrophobic surfaces for extremely low ice adhesion // *Chemical Engineering Journal*, 2023, Vol. 473, P. 145382, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145382>.
400. Щукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. – Москва: Нобель Пресс, 2015. – 680 p.
401. Rebinder P.A., Shchukin E.D. Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // *Soviet Physics Uspekhi*, 1973, Vol. 15, № 5, P. 533-554, <https://doi.org/10.1070/PU1973v015n05ABEH005002>.
402. Wang C., Gupta M.C., Yeong Y.H., Wynne K.J. Factors affecting the adhesion of ice to polymer substrates // *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, Vol. 135, № 24, P. 45734, <https://doi.org/10.1002/app.45734>.
403. Veiko V.P., Odintsova G.V., Gazizova M.Y., Karlagina Y.Y., Manokhin S.S., Yatsuk R.M., Vasilkov S.D., Kolobov Y.R. The influence of laser micro- and nanostructuring on the wear resistance of Grade-2 titanium surface // *Laser Physics*, 2018, Vol. 28, № 8, P. 086002, <https://doi.org/10.1088/1555-6611/aac05a>.
404. Xue X., Qiang G., Feng Y., Luo T. Experimental Study on the Adhesion Strength of the Frozen Ice for Aircraft Moving Parts // *Aerospace*, 2022, Vol. 9, № 10, P. 589, <https://doi.org/10.3390/aerospace9100589>.
405. Parsegian V.A. Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 380 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511614606>.
406. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Van der Waals forces in free and wetting liquid films // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, Vol. 269, P. 357-369, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.013>.
407. Ninham B.W., Parsegian V.A. van der Waals Forces across Triple-Layer Films // *The Journal of Chemical Physics*, 1970, Vol. 52, № 9, P. 4578-4587, <https://doi.org/10.1063/1.1673689>.
408. Masuda T., Matsuki Y., Shimoda T. Spectral parameters and Hamaker constants of silicon hydride compounds and organic solvents // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 340, № 2, P. 298-305, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.028>.
409. Smith J.D., Dhiman R., Anand S., Reza-Garduno E., Cohen R.E., McKinley G.H., Varanasi K.K. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces // *Soft Matter*, 2013, Vol. 9, № 6, P. 1772-1780, <https://doi.org/10.1039/C2SM27032C>.
410. Костюшко В.А., Тимашова Л.В., Мерзляков А.С., Назаров И.А., Михайлов С.М. Снижение потерь мощности на корону на воздушных линиях электропередачи переменного тока // *Энергия Единой Сети*, 2016, Т. 4(27), С. 43-53.
411. Костюшко В.А. Расчет потерь мощности на корону на воздушных линиях электропередачи переменного тока различных классов напряжения // *Энергия Единой Сети*, 2016, Т. 3(26), С. 41-47.
412. Бакай Е.О. Экономико-статистический анализ потерь при передаче электроэнергии по высоковольтным проводам в России // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Экономика и менеджмент*, 2017, Т. 11, № 4, С. 117-125.

413. Jiang X., Sun C., Cao L., Law N.-F., Loo K.H. Semi-decentralized energy routing algorithm for minimum-loss transmission in community energy internet // *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2022, Vol. 135, P. 107547, <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2021.107547>.
414. Doukas H., Karakosta C., Flamos A., Psarras J. Electric power transmission: An overview of associated burdens // *International Journal of Energy Research*, 2011, Vol. 35, № 11, P. 979-988, <https://doi.org/10.1002/er.1745>.
415. Shahid M.A., Khan T.M., Zafar T., Hashmi M.F., Amir F. Novel Health Diagnostics Schemes Analyzing Corona Discharge of Operational Aerial Bundled Cables in Coastal Regions // *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2021, Vol. 36, № 1, P. 84-91, <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2020.2974751>.
416. Shevchenko S., Olubakinde E., Danylchenko D., Nazarenko I., Savchenko N., Shylkova L. Devising a method for reducing active power corona losses based on changing the structural parameters of a power transmission line // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2022, Vol. 1, № 8(115), P. 18-25, <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.253384>.
417. Mueller C.E., Keil S.I., Bauer C. Underground cables vs. overhead lines: Quasi-experimental evidence for the effects on public risk expectations, attitudes, and protest behavior // *Energy Policy*, 2019, Vol. 125, P. 456-466, <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.10.053>.
418. Eichhorn M., Thylmann M., Peters W., Kinast P., Thrän D., Bauschmann M., Seitz S., Ponitka J. Spatial Distribution of Overhead Power Lines and Underground Cables in Germany in 2016 // *Data*, 2018, Vol. 3, № 3, P. 34, <https://doi.org/10.3390/data3030034>.
419. Aggarwal R.K., Johns A.T., Jayasinghe J.A.S.B., Su W. An overview of the condition monitoring of overhead lines // *Electric Power Systems Research*, 2000, Vol. 53, № 1, P. 15-22, [https://doi.org/10.1016/S0378-7796\(99\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7796(99)00037-1).
420. Miyajima K., Tanabe K. Evaluation of audible noise from surface processing conductors for AC overhead transmission line // *Electrical Engineering in Japan*, 2007, Vol. 159, № 3, P. 19-25, <https://doi.org/10.1002/eej.20509>.
421. Farzaneh M. (ed.). *Atmospheric Icing of Power Networks*. Dordrecht: Springer, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8531-4>
422. Maruvada P.S., Bisnath S. *Corona in transmission systems: theory, design and performance*. – Johannesburg, South Africa: Crown Publications, 2011.
423. Zhang X., Lian C., Emersic C., Cotton I. Acoustic noise emitted from overhead line conductors with superhydrophobic coating // 2019 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Calgary, AB, Canada. IEEE, 2019. P. 87-90.
424. Zhang X., Emersic C., Lian C., Cotton I. Corona Discharge Characteristics of a Single Water Droplet under an AC Electric Field // 2020 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Knoxville, TN, USA. IEEE, 2020. P. 383-386.
425. Lian C., Zhang X., Emersic C., Lowndes R., Cotton I. Long-term Durability of Stearic Acid Silicon Dioxide Nanoparticle Superhydrophobic Coating on Aluminium Alloy Overhead Line Conductors // 2019 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Calgary, AB, Canada. IEEE, 2019. P. 238-241.

426. Lian C., Zhang X., Emersic C., Cotton I. Ageing Behaviours of Superhydrophobic and Icephobic Coatings on Overhead Line Systems // 2020 IEEE 3rd International Conference on Dielectrics (ICD). Valencia, Spain. IEEE, 2020. P. 138-141.
427. Lian C., Emersic C., Rajab F.H., Cotton I., Zhang X., Lowndes R., Li L. Assessing the Superhydrophobic Performance of Laser Micropatterned Aluminium Overhead Line Conductor Material // IEEE Transactions on Power Delivery, 2022, Vol. 37, № 2, P. 972-979, <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2021.3074946>.
428. Swart M., Mallon P.E. Hydrophobicity recovery of corona-modified superhydrophobic surfaces produced by the electrospinning of poly(methyl methacrylate)-graft-poly(dimethylsiloxane) hybrid copolymers // Pure and Applied Chemistry, 2009, Vol. 81, № 3, P. 495-511, <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-08-15>.
429. Arshad A., Momen G., Farzaneh M., Nekahi A. Properties and applications of superhydrophobic coatings in high voltage outdoor insulation: A review // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, Vol. 24, № 6, P. 3630-3646, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006725>.
430. Wang X., Li X., Lei Q., Li W., Wu Y. Influence of alternating current (AC) corona discharge on the superhydrophobicity of SiO₂/fluorosilicon resin nano-composite coating // Applied Surface Science, 2019, Vol. 478, P. 642-650, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.224>.
431. Yan Z., Liang X., Gao Y., Liu Y. Aging and self-healing properties of superhydrophobic silicone rubber // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, Vol. 23, № 6, P. 3531-3538, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2016.005962>.
432. Zhakiyev N., Tynyshtykbayev K., Norem J., Insepov Z. Highly effective anti-corona coatings on aluminium wires by surface modification // Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, Vol. 53, № 1, P. 015503, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab431d>.
433. Тыныштыкбаев К.Б., Иманбаев Г.Ж., Айнабаев А.М., Инсепов З.А. Снижение потерь мощности в коронном разряде в условиях осадков // Письма в журнал технической физики, 2018, Т. 44, № 12, С. 89-95, <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46296.17247>.
434. Sepsi M., Jawabreh A., Nemcsik G., Barkóczy P. The Effect Of Surface Treatment On The Audible Noise Of A High Voltage Conductor // Hungarian Materials and Chemical Sciences and Engineering, 2023, Vol. 47, № 1, P. 63-71, <https://doi.org/10.32974/mse.2022.006>.
435. Moridi Mahdiah Z., Shekarri S., Afshar Taromi F., Montazer M. Obtention of 74:26 polyester/cellulose fabric blend with super-hydrophobic and super-hydrophilic properties by air corona discharge treatment and their characterization // Carbohydrate Polymers, 2018, Vol. 198, P. 17-25, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.007>.
436. Xu P., Ma Y., Zhu J., Zhao L., Shen B., Bian X. Effect of TiO₂ coating on the surface condition and corona characteristics of positive DC conductors with particle matters // High Voltage, 2022, Vol. 7, № 1, P. 147-157, <https://doi.org/10.1049/hve2.12128>.
437. Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Evolution of Superhydrophilic Aluminum Alloy Properties in Contact with Water during Cyclic Variation in Temperature // Materials, 2022, Vol. 15, № 7, P. 2447, <https://doi.org/10.3390/ma15072447>.

438. Gong Z., Su Z., Liu X., Pan D., Liu J., Zheng H., Joo S.W. Boosting Electrically Actuated Manipulation of Water Droplets on Lubricated Surfaces through a Corona Discharge // *Langmuir*, 2021, Vol. 37, № 1, P. 400-405, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03048>.
439. Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Platonov P.S., Kochenkov P.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The durability of superhydrophobic and slippery liquid infused porous surface coatings under corona discharge characteristic of the operation of high voltage power transmission lines // *Energy Reports*, 2022, Vol. 8, P. 6837-6844, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.05.035>.
440. Zhang X., Cotton I., Li Q., Rowland S.M., Emersic C., Lian C., Li W. Experimental verification of the potential of superhydrophobic surfaces in reducing audible noise on HVAC overhead line conductors // *High Voltage*, 2022, Vol. 7, № 4, P. 692-704, <https://doi.org/10.1049/hve2.12200>.
441. Chen L., MacAlpine J.M.K., Bian X., Wang L., Guan Z. Comparison of methods for determining corona inception voltages of transmission line conductors // *Journal of Electrostatics*, 2013, Vol. 71, № 3, P. 269-275, <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2012.11.020>.
442. Megala V., Pugazhendhi Sugumaran C. Enhancement of Corona Onset Voltage Using PI/MWCNT Nanocomposite on HV Conductor // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2020, Vol. 48, № 4, P. 1122-1129, <https://doi.org/10.1109/TPS.2020.2979843>.
443. Megala V., Pugazhendhi Sugumaran C. Application of PI/MWCNT Nanocomposite for AC Corona Discharge Reduction // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2019, Vol. 47, № 1, P. 680-687, <https://doi.org/10.1109/TPS.2018.2877581>.
444. Xu Z., Li R. Research on the Anti-corona Coating of the Power Transmission Line Conductor // *Energy and Power Engineering*. 2013. Vol. 5, No. 4B. P. 148-150. <https://doi.org/10.4236/epe.2013.54B028>.
445. Pfeiffer M., Franck C.M. Impact of Conductor Surface Type and Rain Intensity on HVDC Corona Losses // *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2015, Vol. 30, № 5, P. 2284-2292, <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2015.2424315>.
446. Abakumova G.M., Gorbarenko E.V., Nezval E.I., Shilovtseva O.A. Fifty years of actinometrical measurements in Moscow // *International Journal of Remote Sensing*, 2008, Vol. 29, № 9, P. 2629-2665, <https://doi.org/10.1080/01431160701767500>.
447. Sataeva N.E., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser Treatment of Aluminum Alloys for Fabrication of Weather-Resistant Superhydrophobic Coatings // *Nanotechnologies in Russia*, 2020, Vol. 15, № 2, P. 141-145, <https://doi.org/10.1134/S1995078020020172>.
448. Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The Influence of Prolonged High-Concentration Ozone Exposure on Superhydrophobic Coatings in Static and High-Speed Flow Atmospheres // *Materials*, 2022, Vol. 15, № 16, P. 5725, <https://doi.org/10.3390/ma15165725>.
449. Kolobov Y.R., Smolyakova M.Y., Kolobova A.Y., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., Zayarny D.A., Ligachev A.E. Superhydrophobic textures fabricated by femtosecond laser pulses on sub-micro- and nano-crystalline titanium surfaces // *Laser Physics Letters*, 2014, Vol. 11, № 12, P. 125602, <https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/12/125602>.

450. Boinovich L., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties under Continuous Contact with Water // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, Vol. 2, № 6, P. 1754-1758, <https://doi.org/10.1021/am100241s>.
451. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Water and Ice Adhesion to Solid Surfaces: Common and Specific, the Impact of Temperature and Surface Wettability // *Coatings*, 2020, Vol. 10, № 7, P. 648, <https://doi.org/10.3390/coatings10070648>.
452. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и жидкими водными средами // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84, вып. 3. С. 274-300. <https://doi.org/10.31857/S002329122203003X>.

