КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 3, с. 305–316

УДК 539.612:624.143.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИЛОЖЕНИЯ СДВИГОВОЙ НАГРУЗКИ НА ИЗМЕРЯЕМУЮ ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИИ ЛЬДА К СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

© 2024 г. К. А. Емельяненко[1, *], А. М. Емельяненко[1], Л. Б. Бойнович[1]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**e-mail: emelyanenko.kirill@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.10.2023
После доработки 30.10.2023
Принята к публикации 02.11.2023

Несмотря на значительный интерес исследователей, обледенение летательных аппаратов, автотранспорта, судов и оборудования при морской нефтедобыче остается актуальной проблемой. В данной работе рассматриваются факторы, способствующие снижению прочности контакта льда с поверхностью при приложении сдвиговой нагрузки. Основное внимание уделено изучению влияния скорости изменения сдвиговых напряжений на разрушение межфазного контакта льда с супергидрофобными покрытиями. Для измерения прочности адгезионного контакта в условиях контролируемого изменения приложенной нагрузки использовалась методика, основанная на отрыве льда с поверхности под действием центробежной силы. Исследование проводилось для больших ансамблей образцов в диапазоне температур от −5 до −20°C, что позволило качественно оценить влияние квазижидкого слоя и эффекта Ребиндера на понижение сдвиговой адгезионной прочности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разрушение контакта льда с супергидрофобным покрытием происходит по смешанному вязко-хрупкому механизму. При этом при снижении температуры или увеличении скорости возрастания нагрузки происходит переход от вязкого к хрупкому разрушению. Эти результаты указывают на потенциальное ускорение сбрасывания льда при увеличении скорости изменения сдвиговых напряжений.

Ключевые слова: льдофобность, супергидрофобность, сдвиговая адгезионная прочность, динамическая нагрузка, вязко-хрупкое разрушение

DOI: 10.31857/S0023291224030012, **EDN:** BMUYQH

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительные усилия исследователей, работающих в области физики атмосферного обледенения и технологии создания противообледенительных покрытий, проблема дальнейшего совершенствования защиты от атмосферного обледенения остается достаточно острой. По-прежнему регулярно появляется информация об авиационных происшествиях, связанных с обледенением летательных аппаратов и их аппаратуры. Обледенение лобовых стекол и конструкционных частей автотранспорта значительно усложняет работу персонала в странах с холодным климатом и в ряде случаев приводит к сбою работы транспорта и повышению аварийности. В судоходстве и при морской нефтедобыче те же проблемы вызывают, с одной стороны, значительные экономические потери, с другой, также приводят к авариям с человеческими жертвами. Исследования последних лет позволили выделить ряд факторов, способствующих снижению накопления льда на твердых поверхностях и определить основные характеристики поверхностей, позволяющих снизить степень обледенения материала в различных условиях открытой атмосферной эксплуатации.

Одной из таких важнейших характеристик является адгезия льда к исследуемой поверхности [1, 2]. В общем случае работа, которую необходимо затратить на отрыв льда, имеющего некоторую площадь контакта с твердой поверхностью, может значительно превышать работу, затрачиваемую на отрыв капли переохлажденной жидкости с той же площадью контакта [1, 2]. При этом практически невозможно разорвать контакт лед – подложка в обратимом процессе. В связи с этим адгезию льда характеризуют не работой адгезии, а прочностью адгезионного контакта или силой, необходимой для сдвига льда относительно первоначального

положения. Факторы, которые влияют на прочность адгезионного контакта льда к различным материалам, были детально рассмотрены в наших недавних обзорах [1, 2], и мы не будем здесь на них останавливаться. Отметим лишь, что одним из наиболее эффективных методов снижения прочности адгезионного контакта между материалом и льдом является применение супергидрофобных покрытий. Здесь причиной значительного снижения прочности адгезионного контакта является резкое снижение площади реального контакта между твердой подложкой и льдом, при условии сохранения гетерогенного режима смачивания. Например, если рекалесцентный этап кристаллизации водной фазы на супергидрофобной поверхности происходит в отсутствии значительного пересыщения паров в атмосфере вокруг льда, наблюдается гетерогенный режим смачивания поверхности льдом. Это способствует сохранению реальной площади контакта лед – подложка на уровне процентов от кажущейся контактной площади подо льдом [3].

Кроме того, гидрофобные поверхности характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием и с водой, и со льдом, что, в свою очередь, снижает локальную прочность адгезионного контакта льда с подложкой в местах реального контакта льда с твердым телом. При умеренно низких температурах окружающей среды между льдом и гидрофобной твердой поверхностью формируется квазижидкая водная прослойка, выполняющая роль смазки при сдвиговом удалении льда [1].

Наконец, при определенных термодинамических условиях льдообразование происходит в двухэтапном процессе, когда на первом этапе формируются капли переохлажденной воды, а на втором этапе происходит их кристаллизация. В такой ситуации, благодаря большим углам смачивания водой, прилегающий к твердому телу слой льда оказывается разуплотненным из-за формы кристаллизующихся капель и большой доли воздуха, остающегося между каплями с выпуклой поверхностью. Конечно, дальнейшее формирование льда уже поверх первого слоя кристаллизовавшейся воды вызовет уплотнение льда, однако ближайший к поверхности слой по-прежнему будет оставаться разуплотненным, и, следовательно, его адгезия к поверхности с водоотталкивающими свойствами будет понижена.

Здесь следует подчеркнуть, что хотя данные по величинам прочности адгезионного контакта, полученные в разных лабораториях для одного и того же материала, указывают на низкую адгезию льда к супергидрофобным материалам, сами величины прочности адгезионного контакта могут отличаться на порядки величины. Так, при температуре образования и отрыва льда $T = -10$°C в процессе сдвигового отрыва прочность адгезии льда к супергидрофобным покрытиям с большими углами смачивания может варьироваться в очень широких пределах от 250 до 0.5 кПа [4–8]. Как многократно обсуждалось в литературе [9–14], наблюдаемые расхождения в экспериментально измеренных значениях могут быть связаны с рядом факторов. К таким факторам относятся условия формирования льда, влияющие на его морфологию, размер образующихся кристаллитов, время, прошедшее от момента кристаллизации льда до измерения адгезии, особенности метода, используемого для измерения прочности адгезионного контакта.

Если исследуется прочность контакта льда с полимерной пленкой, то материальные (модуль Юнга, температура стеклования и т.д.) и геометрические параметры пленки (толщина) также имеют значительное влияние на измеряемую прочность адгезионного контакта при сдвиге [15]. Однако недавние исследования [15] показали, что значительное влияние на измеряемую прочность контакта оказывает и скорость приложения сдвиговой нагрузки. Так, при фиксированной $T = -10$°C и толщине пленки эластомера Sylgard 184 изменение скорости движения толкателя, сдвигающего ледяной цилиндр с поверхности пленки с нарушением адгезионного контакта лед – эластомер, с 0.1 до 0.025 мм/с приводит к снижению измеряемой прочности адгезионного контакта на 15–42%.

В связи с обнаруженной в работе [15] зависимостью прочности адгезионного контакта льда с полимерными пленками от скорости приложения сдвиговой нагрузки представляется важным оценить роль этого фактора также для прочности адгезионного контакта с супергидрофобными поверхностями. В данной работе будут представлены результаты таких исследований с применением установки [6], использующей центробежную силу для разрушения адгезионного контакта льда с супергидрофобным покрытием. Будет показано, что при различных температурах эксперимента наблюдается универсальное явление зависимости величины прочности адгезионного контакта от углового ускорения вращающегося на центрифуге льда. Наблюдаемый эффект имеет большое значение для объяснения поведения противообледенительных покрытий при различных скоростях воздушного потока с переохлажденным водным аэрозолем, многократно упоминаемого в литературе [16–18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечалось выше, исследование сдвиговой прочности адгезионного контакта льда в данной работе проводилось с применением недавно разработанной нами установки [6]. Установка позволяет в условиях точного контроля температуры и влажности окружающей среды как в момент формирования льда, так и в момент его отрыва, в одном эксперименте определять адгезию к тестируемым

поверхностям одновременно для 24 образцов льда. Супергидрофобные образцы из алюминиевого сплава Д16 имели размеры 60 × 10 × 3 мм. Методика изготовления супергидрофобных покрытий на алюминиевом сплаве, основанная на лазерном текстурировании поверхности с последующим осаждением $CF_3(CF_2)_7CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ из паров, была детально описана в нашей работе [6]. Углы смачивания изготовленных образцов исследовались по методике [19] с применением цифровой обработки изображения сидящей капли [20], углы скатывания определялись на установке, описанной в [21].

Остановимся вкратце на процедуре измерений прочности адгезионного контакта льда к исследуемым образцам. Двенадцать образцов, каждый из которых имел по два участка для формирования столбика льда и измерения его адгезии к образцу, закреплялись по периметру вращающегося диска, размещенного в климатической камере. На каждый из участков помещалась полипропиленовая втулка с открытым верхом, в которую при комнатной температуре заливалось 250 мкл деионизированной воды. Гидрофобные свойства втулки и супергидрофобное состояние подложки обеспечивали герметичность пространства внутри втулки, так что залитая во втулку вода не вытекала за счет капиллярного давления в зазоре между втулкой и подложкой. Площадь контакта льда с супергидрофобной поверхностью в такой втулке составляла 6.36×10^{-5} м^2. Всего в одном эксперименте использовалось 24 втулки, определение моментов отрыва которых оказывалось возможным благодаря стробоскопическому типу освещения вращающихся образцов [6]. Температуру в климатической камере понижали до −27°C, выдерживали до момента кристаллизации воды, далее температуру поднимали до целевой для конкретного эксперимента. Отметим, что для многочисленных проведенных нами экспериментов моменты кристаллизации воды в разных втулках отличались не более, чем на семь минут.

После достижения целевой температуры образцы выдерживались при фиксированной температуре в течение 2 часов. Такой двухэтапный процесс кристаллизации позволял быстро кристаллизовать воду при низких отрицательных температурах даже на супергидрофобной подложке. Напомним здесь, что супергидрофобное состояние твердых поверхностей приводит к значительной, до многих десятков часов, задержке кристаллизации воды при температурах $T > -15$°C, однако дальнейшее понижение температуры до −20°C снижает время задержки кристаллизации уже до десятков минут [2]. Именно это обстоятельство и было причиной двухэтапного процесса кристаллизации при необходимости исследовать особенности отрыва льда от супергидрофобных подложек при не очень низких отрицательных температурах. Последующая длительная выдержка при целевой температуре позволяла в значительной степени решить две задачи. Это возможность достичь релаксации напряжений, возникающих на межфазной границе лед – супергидрофобное покрытие в процессе кристаллизации при сильных переохлаждениях [22, 23] и снижение площади контакта лед – подложка за счет сублимации метастабильных ледяных мостиков, формирующихся во впадинах рельефа покрытия на рекалесцентной стадии кристаллизации [6].

В момент отрыва втулки со льдом от поверхности вращающегося образца суммарная сила, действующая со стороны образца на подложку, определяется суммой тангенциального и нормального ускорений. Отметим, что нормальное ускорение определяет центробежную силу F_c, приложенную к единице массы втулки. При малых угловых ускорениях, когда тангенциальная составляющая силы много меньше нормальной составляющей, именно центробежная сила будет определять сдвиговую прочность адгезионного контакта. При этом знание тангенциального ускорения вращения диска с образцами и определение частот вращения центрифуги, при которых происходит отрыв каждого из образцов, позволяет определить полное значение сдвиговой прочности адгезионного контакта со льдом для каждого из образцов. При анализе результатов эксперимента в данной работе учитывались только те значения, которые соответствовали отрыву образцов по межфазной границе. Случаи когезионного разрушения ледяного столбика не принимались в расчет. Пример обработки данных эксперимента приведен в Приложении. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что механическое поведение льда зависит от скорости деформации как в объеме [24–27], так и на межфазной границе [13, 28]. На используемой нами установке скорость приложения нагрузки определяется угловым ускорением центрифуги, которое задается перед каждым экспериментом. Для подтверждения зависимости измеряемой сдвиговой прочности адгезионного контакта от скорости приложения нагрузки к межфазному контакту измерения проводились при различных угловых ускорениях центрифуги с ледяными образцами на супергидрофобных подложках в интервале значений ускорения 0.27–19.5 рад/с^2. Во всех экспериментах, проводимых при трех температурах (−5, −10 и −20°C), влажность внутри климатической камеры поддерживалась в интервале значений RH = 45–60%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная морфология поверхности супергидрофобных образцов, используемых в данном исследовании, представлена на рис. 1. Обработка

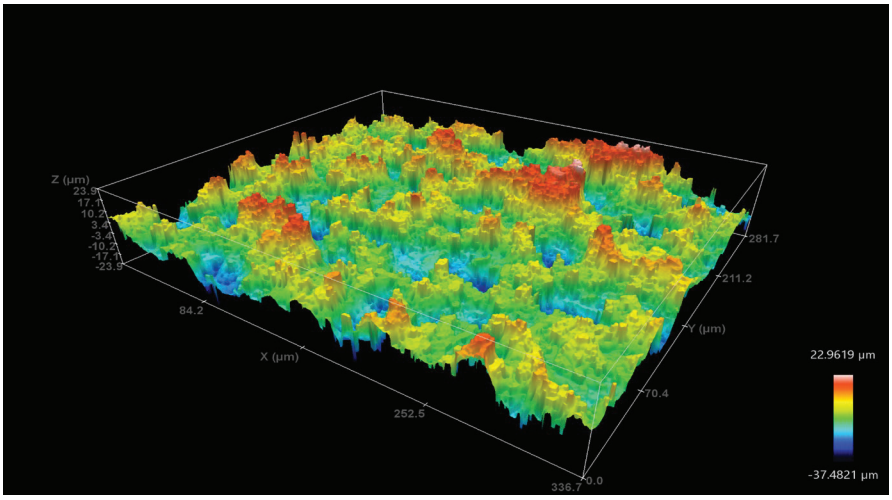


Рис. 1. Изображение профиля поверхности супергидрофобного образца, полученное с применением конфокального микроскопа.

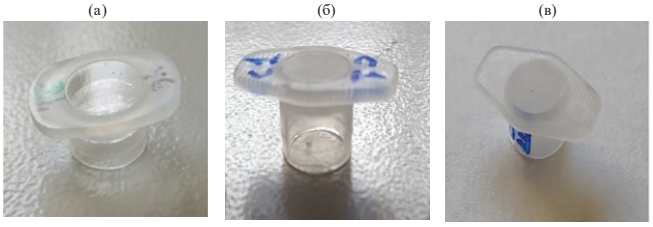


Рис. 2. Образцы льда во втулках после отрыва от гладкой гидрофобной (а) и супергидрофобной (б, в) поверхностей.

изображений, полученных с применением конфокального микроскопа, дает следующие параметры шероховатости поверхности, согласно ISO 25179: $S_{ratio} = 3.09$; $S_z = 104$ мкм; $S_a = 9.8$ мкм. Представленное изображение и типичный профиль поверхности подтверждает иерархический (многомодальный) характер текстуры, сформированной на поверхности в результате взрывной лазерной абляции.

Исследования смачивания подложек, используемых в экспериментах, показали хорошую воспроизводимость углов смачивания и скатывания для большого набора образцов. Так, значения углов смачивания на 12 свежеприготовленных образцах, используемых в данных экспериментах, варьировались от 170.9° до 172.3°, а углы скатывания не превышали 1.8°. После проведения полной серии экспериментов, в которой от каждого из образцов лед отрывался 60 раз, средний угол смачивания по всем образцам составлял 170.2 ± 0.5°, а средний угол скатывания возрос до 5.1 ± 1.7°.

Визуальное исследование льда в полипропиленовой втулке после ее отрыва от образца (рис. 2) показало, что хотя столбик льда в объеме оставался прозрачным, сама поверхность, контактировавшая с супергидрофобной подложкой, была матовой из-за шероховатости (рис. 2б, 2в). Отметим, что после отрыва от гладкой гидрофобной подложки поверхность льда оставалась прозрачной (рис. 2а).

Более детальный анализ с применением оптической микроскопии подтвердил, что при кристаллизации воды поверхность льда после его отрыва от супергидрофобного образца в значительной степени воспроизводит рельеф шероховатой подложки. При этом отрыв льда происходит за счет распространения трещины вдоль межфазной поверхности лед – подложка, что обеспечивает сохранение шероховатости льда при отрыве. Аналогичное сохранение отпечатка текстуры подложки на поверхности льда при адгезионном разрушении контакта ранее уже отмечалось в литературе при отрыве льда от плетеной стальной сетки [29]. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что значительное (но не полное) воспроизведение рельефа супергидрофобной подложки происходит при кристаллизации воды за счет десублимации пересыщенных водяных паров в водоотталкивающие поры рельефа. Такое пересыщение вокруг жидкого мениска возникает на этапе рекалесцентной кристаллизации, когда за счет быстрого выделения тепла при образовании зародышей температура капли оказывается значительно выше температуры окружающей среды [3, 6]. Поскольку возникающее пересыщение и лед, формирующийся во впадинах рельефа в условиях этого пересыщения, оказываются метастабильными при выравнивании температур подложки и льда, после окончания кристаллизации начинается процесс спонтанной сублимации льда из ледяных менисков и пор рельефа

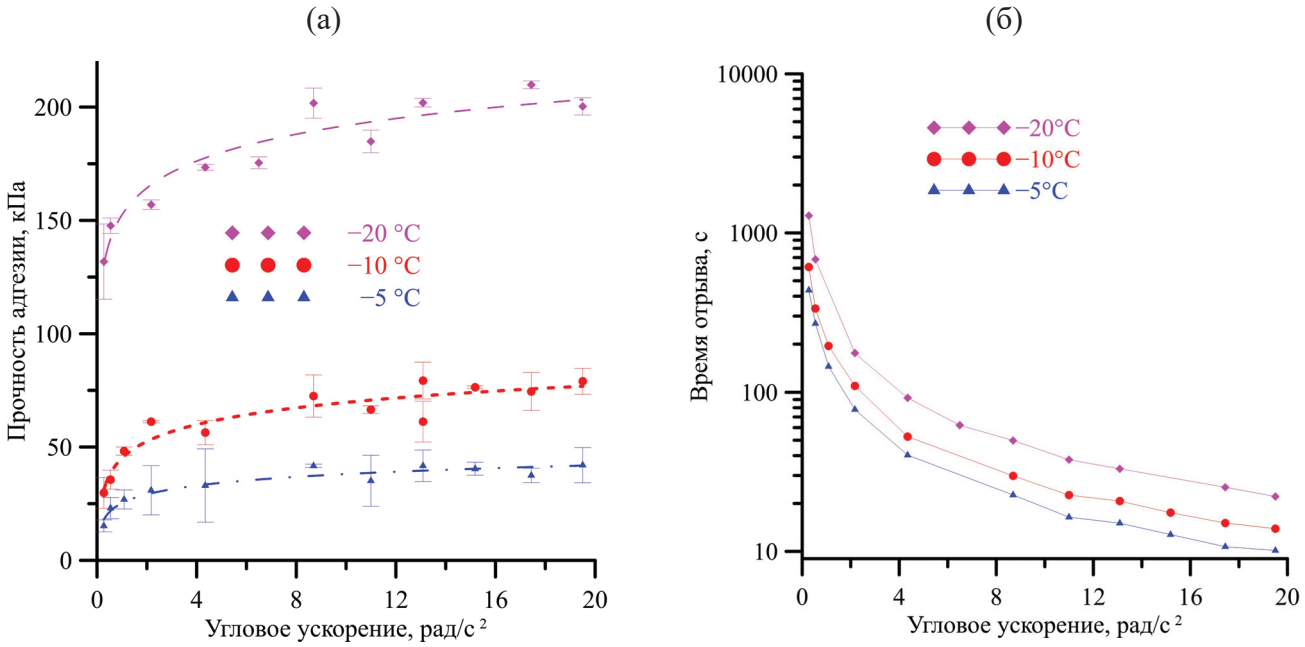


Рис. 3. Зависимости измеренной прочности адгезионного контакта льда к супергидрофобной поверхности (а) и среднего времени отрыва (т.е. времени от начала вращения до момента разрушения адгезионного контакта) для 24 образцов (б) от величины углового ускорения центрифуги.

с соответствующим снижением прочности адгезионного контакта [6, 30].

Рассмотрим теперь экспериментально обнаруженное нами влияние скорости приложения нагрузки на разрушение межфазного контакта лед – супергидрофобная поверхность. Здесь следует упомянуть два механизма удаления льда с подложки. С одной стороны, это может быть медленное скольжение льда по квазижидкому слою, существующему на межфазной поверхности лед – подложка при не очень низких отрицательных температурах и толщинах жидкого слоя порядка высоты текстуры [1]. При этом сценарии удаления льда с поверхности прочность адгезионного контакта оказывается малой, поскольку определяется в значительной степени трением льда о подложку через квазижидкую прослойку в режиме гидродинамической смазки. Здесь важно отметить, что для поверхностей с иерархической шероховатостью, как правило, высота рельефа составляет микроны и десятки микрон, а это значит, что гидродинамический режим смазки может иметь место при температурах, не ниже −1°C, когда толщина квазижидкого слоя велика. С другой стороны, разрыв молекулярных контактов через межфазную границу и движение разного рода дефектов вблизи этой границы под действием приложенной сдвиговой нагрузки и возникающих во льду упругих напряжениях ведут к распространению трещин. Когда размер трещин достигает критических “гриффитсовских” размеров [31], происходит отрыв льда от подложки.

Экспериментально измеренная зависимость сдвиговой прочности адгезионного контакта от углового ускорения центрифуги, которое характеризует скорость приложения нагрузки (скорость изменения центробежной силы) к втулке со льдом, представлена на рис. 3а. Данные были получены при трех температурах на одних и тех же образцах. Здесь следует отметить, что слабая деградация супергидрофобного состояния, обнаруженная по изменению смачивания на образцах после завершения экспериментов по отрыву льда, могла приводить к увеличению прочности адгезионного контакта с увеличением числа отрывов льда от поверхности. Однако в наших экспериментах значимого возрастания адгезии не наблюдалось. На это указывал тот факт, что измерения при одинаковых угловых ускорениях и температурах проводились многократно, и результаты измерения, например, на первом, 20-м и 57-м циклах отрыва не отличались в пределах разброса, определяемого по 24 образцам в одном цикле отрыва.

Самые низкие значения сдвиговой прочности адгезионного контакта для каждой исследованной температуры отрыва наблюдались при самых низких угловых ускорениях. Одновременно времена отрыва льда при низких скоростях возрастания приложенной нагрузки оказывались самыми длительными (рис. 3б). Кроме того, представленные

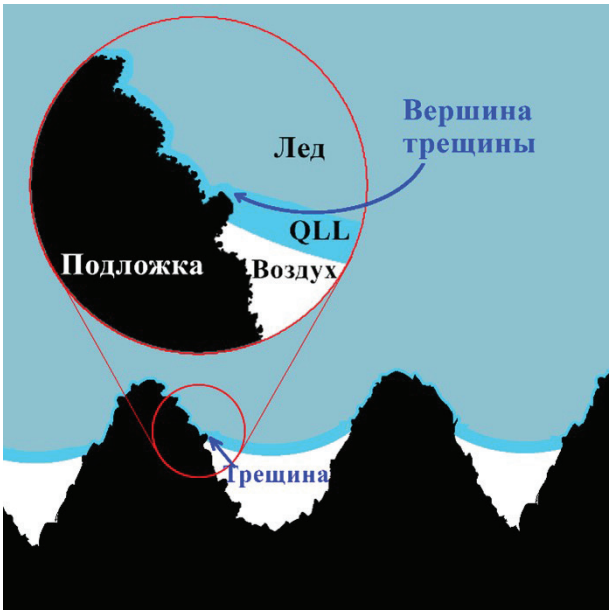


Рис. 4. Схема к обсуждению механизма формирования трещины на межфазной границе лед – подложка. Здесь QLL обозначает квазижидкий водный слой.

данные указывают на то, что как прочность адгезионного контакта льда с супергидрофобной поверхностью, так и время разрушения контакта увеличиваются с понижением температуры. При этом для температур, более близких к температуре тройной точки, в нашем случае при –5°C, прочность адгезии практически перестает зависеть от углового ускорения диска с образцами уже при сравнительно небольших скоростях изменения нагрузки, соответствующих угловым ускорениям 2 рад/с^2. При понижении температуры зависимость от скорости изменения сдвиговой нагрузки проявляется на бóльшем интервале ускорений, и при температуре –20°C прочность адгезии практически перестает возрастать с ростом углового ускорения уже при ускорениях, превышающих 8 рад/с^2. При этом время разрушения межфазного контакта продолжает уменьшаться. Обнаруженное в этой работе влияние скорости возрастания приложенной нагрузки на сдвиговую прочность адгезии хорошо согласуется с отмечавшимся в литературе ранее влиянием скорости нагружения на прочность объемного льда при растяжении, сжатии и сдвиге [25, 32, 33]. Таким образом, полученные здесь экспериментальные данные (рис. 3б) указывают на ожидаемое ускорение сбрасывания льда с супергидрофобной поверхности летательного аппарата при его разгоне.

Обсудим механизмы наблюдающегося изменения прочности адгезионного контакта льда с супергидрофобными покрытиями при вариации температуры и скорости нагружения. В случае приложения сдвиговой нагрузки к образцу льда, контактирующего с супергидрофобной поверхностью, элементы текстуры подложки, непосредственно контактирующие со льдом, являются концентраторами напряжений (рис. 4).

При этом участки трехфазного контакта, возникающие на супергидрофобных поверхностях за счет гетерогенного характера смачивания текстуры водой/льдом, можно рассматривать, как вершины естественных микро/нанотрещин на межфазной границе. Как указывалось выше и многократно отмечалось в литературе, при не очень низких отрицательных температурах на межфазных поверхностях лед – паровая фаза и лед – подложка формируется квазижидкий слой [1, 34], толщина которого зависит от температуры и определяется поверхностными силами [35–39]. Кроме того, поскольку величина и знак поверхностных сил в тонких жидких прослойках зависит от кривизны поверхности, при одинаковой температуре толщина жидкой прослойки будет различаться на выпуклых и вогнутых элементах текстуры [40–42]. Теоретический анализ показал, что на выпуклых поверхностях жидкие пленки менее устойчивы и толщина их меньше, чем на плоских. Напротив, на вогнутых поверхностях толщина равновесных жидких пленок больше. Это позволяет предположить, что из-за высокой кривизны элементов текстуры супергидрофобного покрытия толщина квазижидкого слоя на вершинах выступов, контактирующих со льдом, будет значительно меньшей, чем на ледяных менисках во впадинах текстуры и чем на боковых стенках текстуры. Таким образом, благодаря возможности формирования молекулярных контактов между льдом и подложкой из-за малой толщины квазижидкого слоя, наибольшая удельная прочность адгезионного контакта льда с текстурой подложки будет наблюдаться именно на вершинах. Что касается впадин рельефа, то там в ряде сценариев кристаллизации лед не образуется.

Экспериментальные исследования [3, 12, 43] показали, что заполняемость впадин льдом зависит от степени переохлаждения жидкости при кристаллизации, влажности атмосферы и от времени, прошедшего после кристаллизации мениска. Таким образом, не заполненная льдом часть поверхностного рельефа играет роль микротрещин, формирующихся еще до приложения сдвиговой нагрузки. Важно отметить, что иерархичность поверхностного рельефа, неодновременность кристаллизации воды вдоль всей межфазной границы с подложкой и значительное возрастание объема воды при фазовом переходе вода – лед приводят к возникновению напряжений вблизи вершин элементов текстуры уже на этапе кристаллизации. Создание сдвиговой нагрузки под действием центробежной силы способствует дальнейшему росту трещин,

которые будут распространяться вдоль пути с наибольшими напряжениями, т.е. вдоль выступов текстуры. Наличие квазижидкого слоя и воздушных зазоров между льдом и поверхностью текстуры во впадинах рельефа снижает энергетические затраты на отрыв льда по кажущейся поверхности контакта. Очевидно, что при температурах ниже температур существования квазижидкого слоя площадь контакта лед – текстура возрастает.

Еще один важный аспект влияния квазижидкого слоя на прочность контакта между твердыми телами был рассмотрен П. А. Ребиндером [44] и носит название эффекта Ребиндера. Было показано, что контакт твердой подложки с жидкой средой, близкой к данному материалу по своей молекулярной природе, приводит к понижению энергии границ в системе, поскольку граница твердое тело – пар заменяется на границу твердое тело – жидкая пленка, т.е. жидкость на твердой поверхности близкой природы ведет себя, как поверхностно-активное вещество. Такое снижение межфазной энергии, в свою очередь, вызывает понижение прочности и повышение пластичности материала, контактирующего с активной средой. Следовательно, наличие даже мономолекулярного квазижидкого слоя способствует понижению сдвиговой прочности контакта супергидрофобной поверхности со льдом. Очевидно, что разупрочняющий эффект квазижидкого слоя должен падать с переходом от слоя полимолекулярной толщины к монослою, поскольку будет иметь место переход от эффекта гидродинамической смазки между льдом и текстурой, разделенных полимолекулярным жидким слоем, к пластифицированию поверхностного слоя льда с монослоем квазижидкой воды.

В процессе роста трещин под действием внешней нагрузки различают две стадии: достаточно медленного роста трещины до критической длины и быстрого роста критической, так называемой гриффитсовской трещины [31]. При сравнительно небольших средних сдвиговых напряжениях для всего образца вблизи концентраторов напряжений локальные напряжения могут быть на порядки величины больше, приводя к вязкому росту небольшой трещины.

Согласно Ребиндеру, при вязком росте трещин под действием сдвиговых напряжений τ максимальная длина трещины L может быть приближенно описана соотношением [44]:

$$L = \beta\tau^2 d^2 / G\sigma, \qquad (1)$$

где G – модуль сдвига, d – характерный параметр структуры, отвечающей максимальному расстоянию в плоскости скольжения, в пределах которого идет формирование дислокационных неоднородностей, β – безразмерный коэффициент, характеризующий долю упругой энергии, накапливаемой в области формирующейся микронеоднородности, которая при развитии трещины реализуется как работа образования новой поверхности. Таким образом, для вязкого разрушения (роста трещины) нужно возрастание напряжения сдвига, а рост температуры и падение σ будут также способствовать этому процессу.

Однако начальный вязкий рост трещины переходит в хрупкое разрушение, когда постепенно растущее растягивающее напряжение превысит критическое значение [44]:

$$\tau_{cr} = \alpha\left(G \cdot \sigma / L_{cr}\right)^{1/2}, \qquad (2)$$

где α – безразмерный коэффициент порядка единицы [44].

В качестве параметра σ в формулах (1) и (2) фигурирует либо поверхностная энергия льда, если образуется сухая трещина, либо межфазная энергия лед/вода, если температура формирования трещины близка к температуре тройной точки воды и на поверхности льда формируется полимолекулярный квазижидкий слой. Поскольку межфазная энергия зависит от толщины квазижидкого слоя воды на льду, изменение толщины этого слоя должно приводить к изменению межфазной энергии и в конечном итоге к изменению критического значения сдвиговой нагрузки для хрупкого разрушения.

Здесь следует подчеркнуть различный характер связи между сдвиговым напряжением и длиной растущей трещины. При вязком разрушении, согласно соотношению (1), для роста трещины требуется повышение напряжений вблизи межфазной границы, в то время как при хрупком разрушении после достижения критического значения τ_{cr} рост трещины происходит без изменений условий нагружения.

Таким образом, представленный здесь анализ показывает, что при сдвиге льда с супергидрофобной поверхности возможно как смешанное разрушение, когда вязкое разрушение завершается переходом материала в хрупкое состояние при больших скоростях возрастания приложения нагрузки, так и хрупкое разрушение при низких температурах и низкой пластичности льда. Данные, представленные на рис. 3а, указывают, что при малых угловых ускорениях, когда сдвиговая нагрузка возрастает медленно, вязкий рост трещины приводит к достижению ею критического размера, переводящего процесс разрушения в быстрый, по хрупкому механизму. При $T = -5$°C при малых угловых ускорениях полимолекулярный квазижидкий слой успевает распространяться к вершине трещины, что значительно снижает межфазную энергию. Поскольку степень снижения межфазной энергии зависит от соотношения времен роста трещины

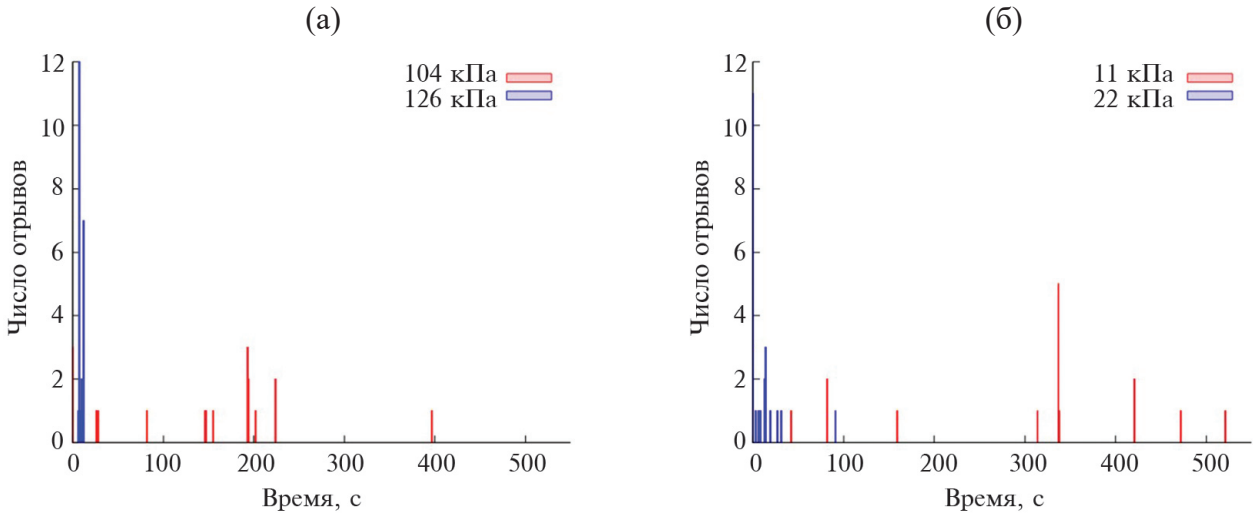


Рис. 5. Распределение моментов отрыва льда во времени воздействия постоянной сдвиговой нагрузки при температурах –20°C (а) и –5°C (б). Нагрузка в 104 кПа соответствует 60%, а 126 кПа – 72% от средней сдвиговой прочности отрыва льда при непрерывном увеличении нагрузки с угловым ускорением 4.35 рад/сек^2 для температуры –20°C; 11 и 22 кПа составляют 33.5 и 67% от соответствующей величины для –5°C.

и формирования квазижидкого слоя, при медленном росте трещины критическое значение сдвиговой нагрузки оказывается более низким (рис. 3а), а время, необходимое для разрушения межфазного контакта, бóльшим (рис. 3б), чем в случае раскрытия трещины с формированием поверхности лед – паровая фаза.

Увеличение углового ускорения способствует быстрому раскрытию трещины, при этом квазижидкий слой не успевает распространяться к вершине трещины и не происходит понижения прочности, связанного с заменой поверхностной энергии льда на межфазную лед – вода. Это способствует увеличению прочности адгезионного контакта, соответствующей критическому напряжению сдвига. При достаточно больших угловых ускорениях центрифуги (> 2 рад/с^2) прочность адгезионного контакта при $T = -5$°C оказывается практически постоянной величиной, не зависящей от ускорения. Для низких температур, например для $T = -20$°C, квазижидкий слой имеет толщину порядка монослоя [1]. При таких толщинах понижение поверхностной энергии льда оказывается незначительным, а пластические деформации, способствующие вязкому разрушению, очень незначительны. Эти факторы приводят к росту величины критического напряжения сдвига даже при малых скоростях увеличения сдвиговой нагрузки и усилению роли механизма хрупкого разрушения межфазного контакта.

Однако необходимо подчеркнуть, что вязкий рост трещин имеет место и для высоких, и для низких температур при достаточно высоких приложенных сдвиговых нагрузках. Для подтверждения этого вывода нами были проведены дополнительные исследования времен разрушения межфазного контакта при температурах $T = -20$°C и $T = -5$°C в условиях постоянства приложенной нагрузки, величина которой оказывалась значительно ниже среднего значения прочности адгезионного контакта при соответствующей температуре и угловом ускорении центрифуги 4.35 рад/сек^2 (см. данные, представленные на рис. 3а). В этих экспериментах диск с образцами разгонялся с угловым ускорением 4.35 рад/сек^2 до требуемой угловой скорости, соответствующей фиксированному значению центробежной силы, и далее вращался с этой скоростью. Результаты эксперимента показали, что даже если сдвиговая нагрузка на межфазную границу составляла 33% при $T = -5$°C и 60% при $T = -20$°C от соответствующей средней сдвиговой прочности отрыва льда, происходил вязкий рост трещин. При этом при $T = -5$°C в течение 10 мин вращения центрифуги все муфты со льдом отрывались от супергидрофобной подложки, в то время как при $T = -20$°C для 35% образцов разрушения межфазного контакта не происходило. Повышение сдвигового напряжения до 75% от средней сдвиговой прочности отрыва льда (рис. 5а) приводило к быстрому, для бóльшей части образцов хрупкому, разрушению при $T = -20$°C. Для $T = -5$°C при сдвиговом напряжении 67% от средней сдвиговой прочности отрыва льда, хотя разрушение межфазного контакта происходит быстрее, характер отрыва льда указывает на все еще вязкий начальный этап разрушения межфазного контакта

(рис. 5б). Таким образом, даже при сдвиговых нагрузках, значительно меньших, чем критические, соответствующие быстрому разрушению по межфазной границе, лед удаляется с супергидрофобных поверхностей при длительном воздействии, что находится в хорошем согласии с ранее представленными нами данными [45].

ВЫВОДЫ

В данной работе было исследовано влияние скорости изменения и величины сдвиговой нагрузки на разрушение межфазного контакта льда с супергидрофобными покрытиями. Для измерения прочности адгезионного контакта здесь использовался метод отрыва образцов под действием центробежной силы, а для изменения скорости увеличения сдвиговой нагрузки меняли угловое ускорение вращения центрифуги в широких пределах. Обнаруженное в данной работе влияние скорости нагружения на величину прочности межфазного контакта коррелирует с данными для эластомерных покрытий типа Sylgard 184 [15], полученными в литературе ранее методом динамометрического толкателя [46].

Выполненное нами исследование для широкой области отрицательных температур от –5 до –20°C позволило качественно оценить роль квазижидкого слоя и адсорбционного понижения прочности на скорость и характер разрушения межфазного контакта. В целом, разрушение контакта лед – супергидрофобное покрытие происходит по смешанному вязко-хрупкому механизму. При этом переход от вязкого разрушения к хрупкому происходит как при снижении температуры, так и при значительном увеличении углового ускорения центрифуги. Представленные данные позволяют заключить, что при разгоне летательного аппарата с супергидрофобным покрытием ожидается ускорение сбрасывания льда в периодических процессах формирования и сбрасывания ледяных отложений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-73-10283, https://rscf.ru/project/21-73-10283/.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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 // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 274–300. https://doi.org/10.31857/S002329122203003X
2. *Boinovich L.B., Emelyanenko, A.M.* Recent progress in understanding the anti-icing behavior of materials // Adv. Colloid Interface Sci. 2024. V. 323. P. 103057. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103057
3. *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. V. 19. P. 649–655. https://doi.org/10.1038/s41567-023-01946-3
4. *Wang Y., Zhang J., Dodiuk H., Kenig S., Ratto J.A., Barry C., Mead J.* The reduction in ice adhesion using controlled topography superhydrophobic coatings // J. Coat. Technol. Res. 2023. V. 20. № 2. P. 469–483. https://doi.org/10.1007/s11998-022-00682-2
5. *Kulinich S.A., Farzaneh M.* On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // Cold Reg. Sci. Technol. 2011. V. 65. № 1. P. 60–64. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.001
6. *Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M.* Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 606. P. 556–566. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.030
7. *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 Appl. Mater. Interfaces 2016. V. 8. № 46. P. 32050–32059. https://doi.org/10.1021/acsami.6b11184
8. *Ouyang M., Guo R., Fan Y., Zhou Y., Wu C., Chen L., Huang S., Tian X.* Ultralow-adhesion icephobic surfaces: Combining superhydrophobic and liquid-like properties in the same surface // Nano Research. 2023. V. 16. № 1. P. 589–598. https://doi.org/10.1007/s12274-022-4746-z
9. *Work A., Lian Y.* A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates // Prog. Aerosp. Sci. 2018. V. 98. P. 1–26. https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2018.03.001
10. *Rønneberg S., Laforte C., Volat C., He J.Y., Zhang Z.* The effect of ice type on ice adhesion // AIP Adv. 2019. V. 9. № 5. P. 055304. https://doi.org/10.1063/1.5086242
11. *Rønneberg S., Zhuo Y., Laforte C., He J., Zhang Z.* Interlaboratory study of ice adhesion using different techniques // Coatings. 2019. V. 9. № 10. P. 678. https://doi.org/10.3390/coatings9100678
12. *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 // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 609. P. 260–268. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.169

13. *Rønneberg S., He J., Zhang Z.* The need for standards in low ice adhesion surface research: A critical review // J. Adhes. Sci. Technol. 2020. V. 34. № 3. P. 319–347. https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1679523
14. *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. V. 11. № 2. P. 106. https://doi.org/10.3390/aerospace11020106
15. *Wang C., Gupta M.C., Yeong Y.H., Wynne K.*J. Factors affecting the adhesion of ice to polymer substrates // J. Appl. Polymer Sci. 2018. V. 135. № 24. P. 45734. https://doi.org/10.1002/app.45734
16. *Piscitelli F.* Characterization in relevant icing conditions of two superhydrophobic coatings // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 8. P. 3705. https://doi.org/10.3390/app12083705
17. *Mora J., García P., Carreño F., Montes L., López-Santos C., Rico V., Borras A., Redondo F., González-Elipe A.R., Agüero A.* Could superhydrophobic surfaces be a realistic solution for running-wet areas? // SAE Technical Paper. 2023. № 2023–01–1446. https://doi.org/10.4271/2023–01–1446
18. *Yeong Y.H., Sokhey J., Loth E.* Ice Adhesion on Superhydrophobic Coatings in an Icing Wind Tunnel. In: Wohl, C., Berry, D. (eds). Contamination Mitigating Polymeric Coatings for Extreme Environments. Advances in Polymer Science, V. 284. Springer, Cham. 2018. P. 99–121. https://doi.org/10.1007/12_2017_32
19. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Application of dynamic thresholding of video images for measuring the interfacial tension of liquids and contact angles // Instrum. Exp. Tech. 2002. V. 45. № 1. P. 44–49. https://doi.org/10.1023/A:1014544124713
20. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* The role of discretization at the video image processing of sessile and pendant drop profiles // Colloids Surf. A. 2001. V. 189. № 1–3. P. 197–202. https://doi.org/10.1016/S0927–7757(01)00585–4
21. *Кузина Е.А., Омран Ф.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* О важности подбора режима гидрофобизации для получения стойких супергидрофобных покрытий // Коллоидн. журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 63–70. https://doi.org/10.31857/S0023291222600614
22. *Jin P., Yan X., Hoque M.J., Rabbi K.F., Sett S., Ma J., Li J., Fang X., Carpenter J., Cai S., Tao W., Miljkovic N.* Ultra-low ice-substrate adhesion and self-deicing during droplet impact freezing // Cell Rep. Phys. Sci. 2022. V. 3. № 5. P. 100894. https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100894
23. *Fang W.Z., Zhu F., Zhu L., Tao W.Q., Yang C.* Self-peeling of frozen water droplets upon impacting a cold surface // Commun. Phys. 2022. V. 5. № 1. P. 51. https://doi.org/10.1038/s42005-022-00827-0
24. *Deng K., Feng X., Tan X., Hu Y.* Experimental research on compressive mechanical properties of ice under low strain rates // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. P. 101029. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101029
25. *Petrovic J.J.* Review mechanical properties of ice and snow // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 1–6. https://doi.org/10.1023/A:1021134128038
26. *Song Z., Chen R., Guo D., Yu C.* Experimental investigation of dynamic shear mechanical properties and failure criterion of ice at high strain rates // Int. J. Impact Eng. 2022. V. 166. P. 104254. https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2022.104254
27. *Potekaev A.I., Parvatov G.N., Skripnyak V.V., Skripnyak V.A.* Physical and mechanical behavior of ice under dynamic loading // Russ. Phys. J. 2021. V. 64. № 6. P. 1060–1066. https://doi.org/10.1007/s11182-021-02466-4
28. *Spiegel S.* Recent advances in applied polymer science // J. Appl. Polymer Sci. 2018. V. 135. № 24. P. 46279. https://doi.org/10.1002/app.46279
29. *Wood M.J., Brock G., Servio P., Kietzig A.M.* Leveraging solidification dynamics to design robust ice-shedding surfaces // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 33. P. 38379–38387. https://doi.org/10.1021/acsami.2c10656
30. *Boinovich L., Emelyanenko A.M.* Role of water vapor desublimation in the adhesion of an iced droplet to a superhydrophobic surface // Langmuir. 2014. V. 30. № 42. P. 12596–12601. https://doi.org/10.1021/la503447f
31. *Щукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Лекции по физико-химической механике. М.: Nobel Press, 2015. 679 с.
32. *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 // Int. J. Impact Eng. 2019. V. 132. P. 103315. https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2019.103315
33. *Schulson E.M.* Brittle failure of ice // Eng. Fract. Mech. 2001. V. 68. № 17–18. P. 1839–1887. https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00037-6
34. *Slater B., Michaelides A.* Surface premelting of water ice // Nat. Rev. Chem. 2019. V. 3. № 3. P. 172–188. https://doi.org/10.1038/s41570-019-0080-8
35. *Churaev N.V., Sobolev V.D.* Disjoining pressure of thin unfreezing water layers between the pore walls and ice in porous bodies // Colloid J. 2002. V. 64. P. 508–511. https://doi.org/10.1023/A:1016884407413
36. *Fiedler J., Boström M., Persson C., Brevik I., Corkery R., Buhmann S.Y., Parsons D.F.,* Full-spectrum high-res-

olution modeling of the dielectric function of water // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 15. P. 3103–3113. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c00410

37. *Elbaum M., Schick M.* Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 13. P. 1713. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1713
38. *Luengo-Márquez J., Izquierdo-Ruiz F., MacDowell L.G.* Intermolecular forces at ice and water interfaces: Premelting, surface freezing, and regelation // J. Chem. Phys. 2022. V. 157. № 4. P. 044704. https://doi.org/10.1063/5.0097378
39. *Boström M., Kuthe S., Carretero-Palacios S., Esteso 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 // Phys. Rev. B. 2023. V. 108. № 12. P. 125434. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.125434
40. *Starov V.M., Churaev N.V.* Thickness and stability of liquid films on nonplanar surfaces // Colloid J. 1978. V. 40. № 5. P. 757–761.
41. *Boinovich L., Emelyanenko A.* The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // Colloids Surf. A. 2011. V. 383. № 1–3. P. 10–16. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.020
42. *Silin D., Virnovsky G.* A variational model of disjoining pressure: Liquid film on a nonplanar surface // Transp. Porous Med. 2010. V. 82. P. 485–505. https://doi.org/10.1007/s11242–009–9424-z
43. *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 // Chem. Eng. J. 2023. V. 473. P. 145382. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145382
44. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure // Sov. Phys. Usp. 1973. V. 15. № 5. P. 555. https://doi.org/10.1070/PU1973v015n05ABEH005006
45. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Anti-icing potential of superhydrophobic coatings // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. № 1. P. 3–10. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.002
46. *Jellinek H.H., Kachi H., Kittaka S., Lee M., Yokota R.* Ice releasing block-copolymer coatings // Colloid Polymer Sci. 1978. V. 256. P. 544–551. https://doi.org/10.1007/BF01639199

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пример расчета величины прочности адгезионного контакта при $T = -10$°C и угловом ускорении 2.2 рад/с^2.

Образец	Количество воды, мкл	Масса втулки, г	Полная масса втулки со льдом, кг	Площадь контакта, м. кв.	Радиус вращения образца, м	Частота вращения при отрыве, об/мин	Время отрыва, с	Прочность адгезионного контакта, кПа
1–1	250	0.3553	6.053×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	52.56
1–2	250	0.3645	6.145×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.36
2–1	250	0.3733	6.233×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	54.13
2–2	250	0.3539	6.039×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	52.44
3–1	250	0.3543	6.043×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2308	111	63.81
3–2	250	0.3409	5.909×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	51.31
4–1	250	0.3648	6.148×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2138	103	55.71
4–2	250	0.3462	5.962×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2263	109	когезия
5–1	250	0.3585	6.085×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2308	111	64.26
5–2	250	0.3662	6.162×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.51
6–1	250	0.3540	6.040×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2325	112	64.72
6–2	250	0.3470	5.970×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	51.84
7–1	250	0.3673	6.173×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.61
7–2	250	0.3652	6.152×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.42
8–1	250	0.3675	6.175×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2263	109	62.69
8–2	250	0.3678	6.178×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.65
9–1	250	0.3635	6.135×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.28
9–2	250	0.3596	6.096×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	52.94
10–1	250	0.3711	6.211×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2138	103	56.28
10–2	250	0.3649	6.149×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.40
11–1	250	0.3357	5.857×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2235	108	58.00
11–2	250	0.3462	5.962×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2263	109	60.53
12–1	250	0.3597	6.097×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2235	108	60.37
12–2	250	0.3616	6.116×10^{-4}	6.362×10^{-5}	0.115	2093	101	53.11
						Среднее		56.23
						Среднекв. откл.		3.76