

УДК 532.64:667.6

**ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ИСПАРЯЮЩИХСЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА
СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

© 2025 г. К. А. Емельяненко*, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**E-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com*

Поступила 24.04.2025 г.

После доработки 15.05.2025 г.

Принято к публикации 16.05.2025 г.

Выполнен теоретический анализ изменения температуры испаряющейся капли на супергидрофобной поверхности с учетом тепловых потоков различных типов. Полученные результаты показывают, что дополнительный охлаждающий эффект испарения может привести к существенному охлаждению и даже кристаллизации сидящих капель при положительных температурах. Однако с понижением температуры окружающей среды эффективность этого дополнительного охлаждения уменьшается. Предложен метод непрерывного контроля температуры испаряющейся капли на основе измеренных термодинамических параметров сидящих капель. Экспериментальные исследования, проведенные при температурах чуть выше и ниже нуля градусов Цельсия, продемонстрировали удовлетворительную корреляцию между результатами теоретического анализа и экспериментально измеренным переохлаждением капель воды. Обсуждается, что одной из ключевых причин отклонения расчетных и экспериментальных значений переохлаждения является отклонение формы капли от сферической.

Ключевые слова: испарение капли, тепловые потоки, супергидрофобность, испарительное охлаждение, обледенение

SUPERCOOLING OF EVAPORATING WATER DROPLETS ON SUPERHYDROPHOBIC SURFACES AT LOW TEMPERATURES

© 2025 г. K. A. Emelyanenko, A. M. Emelyanenko, L. B. Boinovich

A theoretical analysis of the temperature change of an evaporating droplet on a superhydrophobic surface is performed taking into account heat fluxes of various types. The results show that the additional cooling effect of evaporation can lead to significant cooling and even crystallization of sessile droplets at positive temperatures. However, with a decrease in the ambient temperature, the efficiency of this additional cooling decreases. A method for continuous monitoring of the temperature of an evaporating droplet based on the measured thermodynamic parameters of sessile droplets is proposed. Experimental studies conducted at temperatures slightly above and below zero degrees Celsius demonstrated a satisfactory correlation between the results of the theoretical analysis and the experimentally measured supercooling of water droplets.

Keywords: drop evaporation, heat fluxes, superhydrophobicity, evaporative cooling, icing

ВВЕДЕНИЕ

Испарительное охлаждение капель воды в атмосферных условиях при влажности менее 100% играет важную роль во многих фундаментальных явлениях, таких как тепло- и массоперенос на границах раздела и внутри капли, торможение испарения капли, переохлаждение капли относительно окружающей среды и т.д. [1–6]. Кроме того, такое охлаждение имеет большое значение для многих технологических приложений, например, для распылительного охлаждения [7–8]. Наконец, знание точной температуры испаряющейся капли необходимо для корректной характеристики смачиваемости материалов [9]. В то же время, как обсуждалось в литературе [10], точное измерение температуры испаряющейся капли без ее возмущений, вызванных самим измерением, является нетривиальной задачей. Кроме того, многие современные методы дистанционного измерения температуры дают высокую точность относительных измерений температуры, но демонстрируют низкую точность абсолютного значения измеряемой температуры. Именно поэтому невозмущающее измерение температуры малой капли жидкости востребовано для решения многих фундаментальных и технологических задач.

Наименее исследованной и одновременно актуальной задачей является оценка реальной температуры испаряющихся переохлажденных капель воды. Например, очень большое значение имеет влияние испарения капли воды на вероятность поддержания капли на поверхности супергидрофобной поверхности в глубоко переохлажденном жидком состоянии без ее быстрой кристаллизации, поскольку работа значительной доли противобледенительных покрытий базируется на задержке кристаллизации переохлажденных капель на таких поверхностях [11]. Основная цель настоящей работы связана с разработкой теоретического подхода для оценки величины дополнительного переохлаждения капель за счет их испарения при низких температурах окружающей среды. Наши недавние исследования [5] показали, что время задержки кристаллизации для капель

воды, осаждающихся на поверхности материалов, работающих при низких отрицательных температурах в открытой атмосфере, сильно зависит от влажности окружающей среды. При низкой влажности время задержки кристаллизации становится значительно короче, чем при 100% влажности. Наблюдаемые явления согласуются с анализом, выполненным в более ранних исследованиях [10, 12]. Для экспериментальной оценки температуры медленно испаряющихся капель при недосыщении водяных паров в окружающей атмосфере мы разработали невозмущающий метод исследования, основанный на измерении поверхностного натяжения капель. Мы покажем, что при низкой влажности окружающей атмосферы испарительное охлаждение капель воды приводит к заметному дополнительному переохлаждению капель, а реальные температуры кристаллизации капель могут быть значительно ниже температуры окружающей среды.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчет реальной температуры капли в условиях ее испарения

Сложность теоретического анализа температуры испаряющейся капли, сидящей на поверхности подложки, определяется многообразием процессов, происходящих одновременно. В целом, как было отмечено в литературе, для точного прогнозирования процесса испарения капли до ее полного высыхания необходимо учитывать взаимозависимые распределения концентрации пара и температуры в окружающем воздухе [13, 14], распределение температуры в подложке [15–17] и капле [2]. Кроме того, следует учитывать зависимость концентрации пара вблизи капли от температуры ее поверхности и формы капли [10, 18]. В этой связи особенно важно учитывать, как форма капли [19], в частности, ее угол смачивания [18, 20–23] и несферичность [24] влияют на поток испарения с поверхности капли. Для плотных ансамблей капель наличие соседних капель также изменяет поток испарения и, таким образом, должно быть принято во внимание [22, 25, 26].

Значительное влияние на испарение оказывают тепловые потоки за счет излучения [27]. Кроме того, неравномерное охлаждение поверхности сидящей капли вызывает появление градиентов поверхностного натяжения жидкости, что, в свою очередь, приводит к активации неустойчивости Марангони и термокапиллярному течению [28–31], формированию конвективных потоков в капле и в паре [32].

Однако эта сложная взаимосвязь между параметрами системы может быть существенно упрощена для ряда частных случаев, которые широко встречаются на практике. В данной работе мы рассмотрим систему, которая позволяет получать практически полезные результаты даже при упрощенном анализе.

Рис. 1. Схематическое изображение испаряющейся капли на супергидрофобной металлической подложке и соответствующих тепловых потоков.

Рассмотрим каплю, нанесенную на металлическую подложку с супергидрофобным слоем (см. Рис. 1). Поскольку металлы характеризуются высокой теплопроводностью, мы можем обоснованно полагать, что температура объемной части металлической подложки однородна и имеет температуру окружающей среды. При этом текстурированный поверхностный слой такой подложки с супергидрофобным покрытием при контакте с каплей воды, имеющей температуру, отличную от температуры подложки, частично препятствует теплопередаче за счет воздушных пузырьков, захватываемых во впадины рельефа. Напомним, что стабильность таких воздушных пузырьков обеспечивается гетерогенным режимом смачивания супергидрофобного покрытия [33]. Поскольку теплопроводность супергидрофобного слоя (т.е. слоя воздушных пузырьков во впадинах рельефа) значительно ниже теплопроводности воды, то в условиях медленного внешнего охлаждения через атмосферу, капля оказывается в некоторой степени теплоизолирована по

всей поверхности: как по внешней границе, так и на границе капля/подложка. В таких условиях, можно ожидать, что в самой капле градиенты температур будут малы, а при постоянной температуре окружающей среды состояние капли можно рассматривать, как квазистационарное. Экспериментальные данные о постоянстве поверхностного натяжения при длительной выдержке испаряющейся капли при постоянной температуре, с одной стороны, и то, что форма капли хорошо описывается лапласовой кривой с одинаковым поверхностным натяжением по всей поверхности, с другой, подтверждают это соображение. Отметим при этом, что температуры капли и окружающей среды могут отличаться друг от друга.

В условиях квазистационарности процесса испарения капли, в любой момент времени тепловой поток к капле за счет теплопроводности воздуха, излучения и контакта с подложкой должен уравниваться тепловыми потерями, связанными с испарением воды из капли. При этом, из-за наличия подложки, поток пара оказывается неравномерным по поверхности капли.

В работе [20] для интегрального массового потока от всей поверхности капли J , в предположении сферической формы капли, было выведено соотношение:

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

где \tilde{R} и D – радиус контакта капли с подложкой и коэффициент диффузии воды в воздухе соответственно; c_{∞} и c_{sat} – фактические концентрации водяного пара в атмосфере и концентрация, соответствующая насыщенному пару при заданной температуре на границе раздела вода/воздух $T_{\text{w/air}}$, θ – угол смачивания подложки каплей,

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

Учитывая, что радиус капли (радиус кривизны межфазной границы вода–воздух) $R = \tilde{R}/\sin(\theta)$ и подставляя Ур. (2) в (1), получим для полного потока пара от капли, имеющей произвольный угол смачивания θ :

$$J = \pi R \sin(\theta) D (c_{\text{sat}}(T_{w/\text{air}}) - c_{\infty}) \cdot \tan \frac{\theta}{2} + 8 \int_0^{\infty} \frac{\cosh^2 \theta \tau}{\sinh 2\pi \tau} \tanh(\tau(\pi - \theta)) d\tau. \quad (3)$$

Когда угол смачивания стремится к π , $g(\theta) \sim (\pi - \theta)^3 \ln(2)$ (см соотношение (11) в [20]); $\sin(\theta) \sim \pi - \theta$ и Ур. (1) можно записать в виде:

$$J \sim \pi R (\pi - \theta) D (c_{\text{sat}}(T_{w/\text{air}}) - c_{\infty}) \frac{(\pi - \theta)^3 \ln 2}{\left(1 + \left(-1 + \frac{1}{2}(\pi - \theta)^2\right)\right)^2} \quad (4)$$

или

$$J \sim 4 \ln 2 \cdot \pi R D (c_{\text{sat}}(T_{w/\text{air}}) - c_{\infty}). \quad (5)$$

Как следует из Ур. (5), выражение для потока пара с капли воды на супергидрофобной поверхности с $\theta = 180^\circ$ отличается от выражения, полученного Максвеллом для аэрозольной капли, окруженной однородным бесконечным пространством [10], на фактор $f = \ln 2 \approx 0.7$. Этот фактор для несмачиваемых поверхностей можно рассчитать численно. Например, для $\theta = 90^\circ$, 120° и 150° , такие расчеты дают $f = 0.5$, 0.6 и 0.67 , соответственно. Такая слабая зависимость от угла смачивания оказывается ожидаемой, поскольку, как было показано ранее в [20], для высокогидрофобной поверхности вклад потока с поверхности капли вблизи зоны трехфазного контакта (площадь которой зависит от θ) значительно меньше потока с вершины капли.

В условиях квазистационарного состояния капли, соответствующего постоянству ее температуры при испарении, потери тепла, связанные с испарением Q_{evap} , компенсируются тепловыми потоками, связанными с теплопроводностью пара Q_{air} и подложки Q_{sub} , а также радиационным потоком Q_{rad} :

$$Q_{\text{evap}} = Q_{\text{air}} + Q_{\text{rad}} + Q_{\text{sub}}. \quad (6)$$

Первые два члена в правой части Ур. (6) можно оценить по соотношениям, предложенным Фуксом [10]:

$$Q_{\text{air}}(T_{\infty}, T_{\text{w/air}}) = 4\pi\kappa R(T_{\infty} - T_{\text{w/air}}) \cdot \frac{1 - \cos\theta}{2}, \quad (7)$$

$$Q_{\text{rad}}(T_{\infty}, T_{\text{w/air}}) = 4\pi R^2 \sigma_{\text{SB}}(T_{\infty}^4 - T_{\text{w/air}}^4), \quad (8)$$

где κ и σ_{SB} – коэффициенты теплопроводности воздуха и константа Стефана–Больцмана, T_{∞} и $T_{\text{w/air}}$ – как и ранее, температуры окружающей среды и поверхности капли, соответственно. Отметим, что присутствие подложки искажает равномерное распределение температуры газовой фазы вокруг капли, что приводит к некоторой недооценке значения Q_{air} по Ур. (7). В то же время, в Ур. (8) используется выражение для абсолютно черного тела, однако, поскольку для воды интегральный коэффициент излучательной способности близок к единице, это приближение целесообразно (переоценка этого теплового потока оказывается порядка 2%).

При расчете Q_{sub} необходимо учитывать, что благодаря высокой теплопроводности металлической подложки на квазистационарной фазе испарения капли температуру подложки можно принять равной T_{∞} . Учитывая термоизолирующие свойства поверхностного супергидрофобного слоя между каплей и объемной подложкой, для квазистационарного состояния капли, соответствующего однородной температуре капли, тепловой поток через супергидрофобный слой можно рассчитать следующим образом:

$$Q_{\text{sub}} = S \cdot \kappa \frac{T_{\infty} - T_{\text{w/air}}}{l}, \quad (9)$$

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

Полагая, что $Q_{\text{evap}} = J\lambda$, где λ – теплота испарения, и используя (3) и (7)–(9), Ур. (6) можно записать в виде:

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

$$= 4\pi k R (T_{\infty} - T_{\text{w/air}}) \cdot \frac{1 - \cos \theta}{2} + 4\pi R^2 \sigma_{\text{SB}} (T_{\infty}^4 - T_{\text{w/air}}^4) + S \cdot \kappa \frac{T_{\infty} - T_{\text{w/air}}}{l}. \quad (10)$$

Используя это соотношение, можно численно оценить испарительное переохлаждение капли, используя характерные параметры рассматриваемой системы, такие, как поверхностное натяжение и объем капли, с одной стороны, и температура окружающей среды и толщина воздушной прослойки l , с другой стороны. Здесь следует подчеркнуть, что полученные соотношения были выведены в предположении сферической формы капли. Критерием выполнимости такого предположения является число Бонда Bo . Анализ, выполненный в работе [34], показал, что выполнение неравенства $\frac{\Delta \rho g R^2}{2\sigma} = \frac{Bo}{2} \leq 0.25$ уже соответствует малости гравитационного вклада в форму капли (здесь $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкости и воздуха, σ – поверхностное натяжение жидкости). Таким образом, полученное здесь соотношение (10) корректно использовать для оценки испарительного переохлаждения сидящих капель воды с радиусом $R \leq 1.8$ мм. В то же время, как будет показано ниже, для надежного экспериментального определения испарительного переохлаждения необходимо работать с сидящими каплями, имеющими большой объем и большой радиус кривизны в апексе. Поэтому полученные уравнения были в дальнейшем использованы для расчета и качественного сравнения с температурной зависимостью переохлаждения капель воды в условиях эксперимента, проведенного при различных температурах и влажностях окружающей среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы для изучения испарительного переохлаждения капель воды

Для анализа поверхностного натяжения сидящих капель воды и фактической температуры поверхности капель мы использовали подложки из алюминиево-магниевого

сплава АМГ2 (ООО «Нева Металл», Россия) с супергидрофобным покрытием. Такое покрытие было изготовлено, как описано ранее [35] на основе наносекундного лазерного текстурирования и химического осаждения из паровой фазы триметокси- $\{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силана в качестве гидрофобного агента. Проведенный ранее анализ [36] показал, что наибольшая точность определения поверхностного натяжения сидящих капель соответствует каплям с объемами, превышающими 40 мкл и краевыми углами, стремящимися к 180° . Поэтому мы использовали подложки с углами смачивания для капель воды, превышающими 170° при комнатных температурах.

Параметры неподвижной капли, включая угол смачивания, отношение поверхностного натяжения к плотности, диаметр контакта капли с подложкой и объем капли, измерялись с использованием разработанной в лаборатории экспериментальной установки [9], показанной на Рис. 2а. Эта установка оснащена оптической системой с высоким пространственным разрешением на основе телецентрического объектива E55-350 MVO (Edmund Optics, Германия) и цифровой камерой PL-B621MU (Pixelink, Канада) с цветовым разрешением 256 уровней серого и пространственным разрешением 1280×1024 пикселей с размером пикселя 5.2×5.2 мкм. Форма неподвижной капли воды анализировалась путем цифровой обработки изображения капли и нахождения координат края капли [9]. Оптимизационная процедура подгонки кривой Лапласа, подробно описанная в [9], позволяет получить 4 различных параметра тестируемой капли, таких, как две координаты вершины капли, радиус кривизны вершины капли и отношение $\sigma/\Delta\rho$ поверхностной свободной энергии жидкости, σ , к разности плотностей жидкости и воздуха $\Delta\rho$. По измеренным нами и литературным [37] данным изменения поверхностного натяжения воды с температурой ($\sigma_w(T)$) и литературным данным о температурной зависимости плотности воды и воздуха ($\rho_w(T)$, $\rho_{\text{air}}(T)$) [38, 39] можно рассчитать и

табулировать 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 получить уникальную возможность оценить фактическую температуру поверхности капли. Такое измерение температуры капли можно считать невозмущающим методом. Точность оценки температуры определяется температурным градиентом поверхностного натяжения капли. Этот градиент был рассчитан на основе данных для $\sigma/\Delta\rho$, измеренных в широком диапазоне температур в условиях насыщенных водяных паров. 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 $\sigma/\Delta\rho(T)$, полученных для диапазона температур от +25 до -20°C в условиях насыщенных паров, мы можем оценить точность измерения температуры в $\pm 0.7^{\circ}\text{C}$.

Рис. 2. (а) Общий вид помещенной в климатическую камеру Binder МК-53

экспериментальной установки для определения параметров сидящей капли. (б)

Экспериментальная ячейка с супергидрофобной подложкой (серый образец). Представлен вид сверху. В центр образца помещается большая капля воды объемом 30–60 мкл. В лунки на правом и левом краях подложки помещаются маленькие капли объемом 5–7 мкл.

На боковые стенки ячейки и на крышку помещаются смоченные водой беззольные фильтры. Мелкие капли и смоченные фильтры позволяют поддерживать 100% влажность внутри экспериментальной ячейки в течение всего многочасового эксперимента. (в)

Экспериментальная ячейка, приготовленная для изучения испарения капли при пониженной влажности. В ячейке отсутствуют мелкие капли и влажные фильтры.

Цилиндрическая кювета с оранжевыми стенками заполняется отождённым силикагелем

для адсорбции водяных паров. Металлический дископодобный сенсор на рис. 2б и 2в используется для регистрации текущей температуры внутри экспериментальной кюветы.

Что касается упомянутого выше ограничения на объем капель для исследований, то оно связано с длительностью выхода на квазистационарный режим испарения и наблюдения за параметрами такой капли при установлении требуемого режима. Применение капель большего объема позволяет, даже в процессе продолжительной экспозиции, сопровождаемой испарением, сохранить на изображении капли достаточное количество (более 1200 координат) детектируемых граничных точек. Такое количество измеряемых точек необходимо, чтобы с достаточно высокой точностью проводить оптимизационный поиск параметров Лапласовой кривой, описывающей поверхность капли, и обеспечить надёжное определение отношения поверхностного натяжения к разности плотностей.

Как будет показано ниже, используя соотношения, полученные в предыдущей секции, можно приближенно оценивать влажность, устанавливающуюся внутри экспериментальной ячейки.

Измерение изменения параметров сидящей капли (угол смачивания, объем капли и т. д.) как при длительном контакте капли с подложкой, так и при снижении температуры до отрицательных значений проводилось с использованием самодельной двухстенной ячейки, показанной на Рис. 2б, 2в. Эта ячейка позволяет в течение длительного эксперимента либо сохранять условия 100% влажности, либо поддерживать желаемую влажность. Для точного поддержания температуры в экспериментальной ячейке она помещалась внутрь климатической камеры Binder MK53 с пространственной вариацией температуры, не превышающей 1.0°C. Температура внутри экспериментальной ячейки измерялась регистратором температуры (iButton DS1922L-F5, Maxim Integrated, США), имеющим

разрешение 0.06°C и точность $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Для подавления вибраций капли, возникающих при работе компрессора климатической камеры, использовалась антивибрационная платформа. Это позволяло сохранить высокую точность определения параметров капли.

В условиях недосыщения атмосферы вокруг сидящей капли водяными парами было проведено два типа экспериментов. В экспериментах первого типа исследовали испарение капли при температуре ячейки, немного превышающей 0°C и относительной влажности водяных паров, близкой к 35–40%. Для снижения влажности использовался высокочистый силикагель (Merck), помещаемый в цилиндрическую открытую кювету рядом с каплей на супергидрофобной подложке (Рис. 2в). Протокол проведения экспериментов включал помещение капли воды на супергидрофобную подложку внутри экспериментальной ячейки при комнатной температуре, внесение кюветы с силикагелем, плотное закрытие экспериментальной ячейки и последующее быстрое охлаждение климатической камеры до $T = +1.4^{\circ}\text{C}$. Далее климатическая камера с экспериментальной ячейкой поддерживалась при постоянной температуре до достижения стационарного значения экспериментально определяемого отношения $\sigma/\Delta\rho$ для сидящей капли. Параметры капли определялись в течение всего эксперимента.

В эксперименте второго типа, проводимого также при низких температурах, вначале измерялись параметры капли воды в условиях насыщения и при $T = 20^{\circ}\text{C}$. Такие измерения позволяли проверить чистоту капли и отсутствие ПАВ на ее поверхности. Затем из экспериментальной ячейки удаляли смоченные водой фильтры, создававшие 100% влажность, ячейку плотно закрывали и медленно охлаждали вместе с каплей, помещенной на супергидрофобную подложку. Целевая температура в эксперименте этого типа менялась в интервале от -11 до -17°C , при скорости охлаждения $2^{\circ}/\text{ч}$ от комнатной до целевой температуры. Далее капля выдерживалась при постоянной целевой температуре до достижения стационарного значения $\sigma/\Delta\rho$. Эволюция формы капли и ее параметров

изучалась как на стадии охлаждения, так и при дальнейшей длительной выдержке в квазистационарном состоянии. Отметим, что в процессе охлаждения экспериментальной ячейки происходило снижение влажности за счет конденсации паров на стенки ячейки, которые в процессе охлаждения оказывались холоднее капли. Кристаллизация конденсата на стенках приводила к тому, что при постоянной температуре давление водных паров в ячейке задавалось давлением насыщенных паров надо льдом. Также следует подчеркнуть, что после исследования параметров капель при различных целевых температурах, камера вновь нагревалась до $T = + 20^{\circ}\text{C}$, в экспериментальную ячейку помещались смоченные фильтры и измерялось текущее поверхностное натяжение капли. Это позволяло проверить чистоту капли на протяжении всего эксперимента по совпадению начального (перед охлаждением) и конечного значений поверхностного натяжения тестовой капли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переохлаждение капли в сухих условиях

Рассмотрим вначале эволюцию параметров капли при $T = + 1.4^{\circ}\text{C}$ в эксперименте первого типа, когда осушитель помещался в экспериментальную ячейку рядом с водной каплей при комнатной температуре и затем капля с ячейкой охлаждались. Изменение температуры внутри ячейки при охлаждении климатической камеры, показанное на Рис. 3 сплошной зеленой линией, указывает на вначале постепенное снижение с последующим установлением стационарного значения температуры в пространстве вокруг капли. Эволюция параметров капли в процессе снижения температуры в ячейке представлена на Рис. 3б, 3в. Из сравнения представленных на Рис. 3б значений $\sigma/\Delta r$ для участка, соответствующего стационарному состоянию при $T = +1.4^{\circ}\text{C}$ в осушенной атмосфере (голубые квадраты) и значений для капли, находящейся в ячейке при той же температуре, но в условиях $\text{RH} = 100\%$ (Рис. 3б, красная сплошная линия) следует, что испаряющаяся в

сухих условиях капля значительно переохлаждена. Рассчитанные из экспериментально измеренного отношения $\sigma/\Delta\rho$ в условиях осушенной атмосферы значения температуры капли показаны зелеными точками на Рис. 3а. Представленные данные для температуры газовой фазы внутри экспериментальной ячейки значительно отличаются от поверхностной температуры испаряющейся капли. Максимальное отличие температуры капли от температуры окружающей газовой фазы $T = +1.4$ °С в сухой атмосфере для стационарного участка температур достигает $\approx 5^\circ$.

Рис. 3. Эволюция параметров испаряющейся водной капли при ее охлаждении до $T = +1.4$ °С в условиях сухой атмосферы с последующей выдержкой при постоянной температуре. (а) Сравнение температуры внутри экспериментальной ячейки (сплошная зеленая линия), определенной с помощью терморегистратора и температуры испаряющейся капли (зеленые точки), оцененное по отношению $\sigma/\Delta\rho$. (б) Сравнение отношения $\sigma/\Delta\rho$ для водных капель, испаряющихся при влажности $RH \approx 35\text{--}40\%$ (голубые квадраты) и испаряющихся при $RH \approx 100\%$ (красная линия). (в) Изменение угла смачивания (коричневые треугольники) и контактного диаметра (розовые кружки) для сидящей водной капли в экспериментальной ячейке с силикагелем, используемым, как адсорбент водных паров.

Что касается изменения угла смачивания капли и ее контактного диаметра, то эксперимент показывает, что оба параметра смачивания демонстрируют поведение прилипания/проскальзывания на временных интервалах, соответствующих испарению либо с постоянным диаметром контакта, либо с постоянным углом смачивания (Рис. 3в).

Чтобы количественно сравнить результаты расчетов испарительного переохлаждения капли по Ур. (10) с полученными здесь экспериментальными

результатами, необходимо выбрать эффективную толщину воздушной прослойки между сидящей каплей и подложкой. РЭМ изображение поперечного сечения супергидрофобной подложки, используемой в этой работе, показанное на Рис. 4, позволяет грубо оценить эту эффективную толщину, как имеющую порядок сотни микрон. Расчеты по Ур. (10) для капель с параметрами, определенными из эксперимента (Рис. 3) показали, что при варьировании эффективной толщины воздушной прослойки в интервале 100–500 мкм рассчитанная величина переохлаждения капли будет изменяться в интервале 3.5–4.1°C. Полученная оценка оказывается несколько ниже величины переохлаждения, определенного экспериментально $\Delta T \approx 4.9$ °C (Рис. 3а).

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения супергидрофобной подложки, использованной в этом исследовании. На основе этого изображения можно рассчитать эффективную толщину воздушного слоя на границе раздела капля/поверхность как толщину пористого слоя, умноженную на долю белых пикселей в этом слое. Изменение вышеуказанной доли вдоль покрытия позволяет оценить эффективную толщину воздушного слоя в диапазоне от 100 до 150 мкм.

При сравнении результатов экспериментов с расчетами необходимо учесть следующие факторы. Это, во-первых, отклонение формы капель, исследованных в экспериментах, от сферической. Наши исследования при температуре $T = + 1.4$ °C проводились с водными каплями объемом 30–35 мкл. При таком объеме, согласно величине числа Бонда, форма капель уже значительно отличается от сферической и описывается лапласовой кривой, учитывающей влияние гравитации. Во-вторых, точность терморегистратора и точность определения температуры по отношению $\sigma/\Delta\rho$ (± 0.7 °C) оказываются недостаточно высокими. В-третьих, сама пористая текстура, состоящая из

оксида алюминия, а не только слой захваченного воздуха, является теплоизолятором, что не учитывалось в Ур. (10). Наконец, определение эффективной толщины воздушной прослойки, опирающееся на толщину текстурированного слоя, также не очень точное. При этом значения угла смачивания и контактного диаметра на квазистационарном участке испарения претерпевают лишь незначительные изменения, не влияя существенным образом на точность расчетов. Учитывая возможное влияние перечисленных факторов, и близость расчетных и экспериментальных значений, точность численной оценки испарительного переохлаждения по соотношению (10) можно считать удовлетворительной. В частности, например, для $T = + 1.4^{\circ}\text{C}$ и теоретические оценки, и экспериментальные исследования указывают на то, что за счет испарения в сухих условиях температура капли может опуститься ниже температуры тройной точки воды и, следовательно, возможна индуцированная испарением кристаллизация капли при положительных температурах.

Переохлаждение капель при низких отрицательных температурах

Второй тип эксперимента, когда влажность атмосферы понижалась за счет конденсации пара на более холодных на стадии охлаждения стенках экспериментальной ячейки, проводился при $T = -11.4^{\circ}\text{C}$ и $T = -17.4^{\circ}\text{C}$. Эти эксперименты, в связи с их длительностью, составляющей десятки часов, проводились с каплями объемом 50–70 мкл. При таком начальном объеме в течение всего эксперимента последний оставался для испаряющейся капли не менее 45 мкл, что сохраняло возможность определять отношение $\sigma/\Delta r$ с указанной выше точностью. Цель этой части исследований состояла в измерении реальных температур метастабильных переохлажденных капель воды на супергидрофобных подложках в условиях недосыщенных водяных паров. Возможность сохранения переохлажденного состояния водных капель, помещаемых на

супергидрофобную подложку при низких температурах, широко обсуждалась в литературе [5, 40–43]. Физический механизм этого явления основан на повышении энергетического барьера нуклеации для фазового перехода вода/лед с повышением угла смачивания подложки льдом в присутствии воды [44].

Кроме того, слабое испарение капель в условиях высокой влажности приводит лишь к небольшому дополнительному переохлаждению водных капель, что также будет способствовать сохранению метастабильного жидкого состояния и, следовательно, должно увеличивать время задержки кристаллизации. Такое поведение хорошо согласуется с данными работы [5], в которой было показано, что задержка кристаллизации при низких отрицательных температурах тем меньше, чем выше влажность атмосферы. Именно благодаря этому обстоятельству стало возможным исследование квазистационарного испарения переохлажденных капель воды при $T = -11.4$ и -17.4°C .

Результаты исследования параметров водных капель, находящихся в квазистационарном состоянии при $T = -11.4$ и -17.4°C представлены на Рис.5. Экспериментальные данные для измеренного отношения $\sigma/\Delta\rho$ для капель, испаряющихся в условиях недосыщения водных паров (точки) и капель, находящихся в насыщенных парах (сплошные линии), представлены на Рис. 5а. Из измеренных значений $\sigma/\Delta\rho$ были определены реальные температуры поверхности капель в недосыщенных парах (точки) а линиями показаны соответствующие температуры в газовой фазе, измеряемые терморегистратором. Отметим, что при насыщении атмосферы водяными парами, подавляющем испарение, экспериментально определяемые по $\sigma/\Delta\rho$ температуры хорошо согласуются с температурами газовой фазы.

Рис. 5. 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.

Полученные результаты позволяют заключить, что хотя величина дополнительного переохлаждения, связанного с испарением капель при низких температурах, невелика, она может быть надежно измерена. Так, среднеквадратичное отклонение для определенных $\sigma/\Delta\rho$ при $T = -17.4$ °C составляет 0.04 мкН м²/кг, а при температуре $T = -11.4$ °C – 0.03 мкН м²/кг, в то время, как разница между отношениями $\sigma/\Delta\rho$, измеренными для капли в насыщенных и ненасыщенных парах, оказывается на порядки больше.

Анализ поведения угла смачивания для квазистационарного состояния капель, испаряющихся при исследованных отрицательных температурах, указывает на установление при испарении режима с постоянным углом смачивания. Это позволяет рассчитать величину переохлаждения капель при испарении по соотношению (10), выбрав эффективную толщину воздушной прослойки l между каплей и подложкой.

Отметим, что предсказываемая на основе соотношения (10) закономерность по понижению величины дополнительного переохлаждения водных капель за счет испарительного охлаждения при снижении температуры, находится в хорошем согласии с экспериментально измеренным дополнительным переохлаждением (Рис. 6). В то же время, сами величины дополнительного переохлаждения, теоретически рассчитанного по соотношению (10), оказываются значительно ниже экспериментальных значений. Отличие рассчитанных и измеренных значений при температурах -11.4 и -17.4 °C оказывается

значительно больше, чем при температуре $+1.4^{\circ}\text{C}$, что мы связываем, в первую очередь, со значительно большими объемами водных капель, используемых в эксперименте, а значит, и большим отклонением потока пара от рассчитываемого для сферической капли. Учитывая, что увеличение объема капли лапласовой формы значительно повышает площадь верхней части капли с интенсивным испарением и снижает долю нижней, с пониженной скоростью испарения, повышение величины дополнительного переохлаждения для больших капель, по сравнению с малыми сферическими, согласуется с анализом, представленным в теоретической части работы.

Рис. 6. Изменение отношения $\sigma/\Delta p$, измеренного при пониженной влажности (голубые точки) и при $RH=100\%$ (голубая линия) с падением температуры. Красными ромбами показано понижение температуры капли, испаряющейся при недосыщении, по отношению к температуре капли, выдерживаемой в насыщенных парах. Зелеными точками показаны переохлаждения, рассчитанные по соотношению (10) для сферических капель и влажности, соответствующей насыщенному давлению надо льдом при соответствующей температуре. Коричневыми точками показано переохлаждение при влажности 70% от насыщенного давления надо льдом. Подчеркнем, что при каждой температуре в экспериментальной ячейке испаряющаяся капля выдерживалась 2–3 ч до достижения квазистационарного состояния и лишь после этого измерялось отношение $\sigma/\Delta p$.

ВЫВОДЫ

В данной работе на основе рассмотрения тепловых потоков различной природы мы теоретически рассчитали отклонение температуры испаряющейся капли, сидящей на супергидрофобной подложке, от температуры окружающей среды. Было показано, что

дополнительное испарительное охлаждение водной капли может приводить к значительному охлаждению и даже кристаллизации сидящих капель при положительных температурах. При этом со снижением отрицательных температур окружающей среды величина дополнительного испарительного переохлаждения падает. В то же время, результаты расчетов показывают, что в условиях недосыщенных водяных паров время задержки кристаллизации капель на супергидрофобных подложках будет ниже, чем при влажностях, близких к 100%, именно из-за более низкой реальной температуры испаряющейся капли. На основе представленного выше анализа и полученных соотношений, связывающих величину испарительного переохлаждения с параметрами сидящих капель, было предложено два метода оценки температуры испаряющейся капли. Первый метод, основанный на расчете дополнительного переохлаждения по соотношению (10), может быть корректно использован лишь для малых сферических капель. Второй, экспериментальный метод невозмущающего измерения температуры испаряющейся капли, опирается на измерение отношения поверхностного натяжения капли к разности плотностей жидкости и пара в процессе испарения капли. Было показано, что точность экспериментальной оценки реальной температуры испаряющейся капли определяется точностью измерения отношения поверхностного натяжения жидкости к разности плотностей жидкости и пара $\sigma/\Delta\rho$, а также температурным градиентом поверхностного натяжения жидкости.

Проведенные здесь экспериментальные исследования при температурах несколько выше и значительно ниже 0°C показали удовлетворительное согласие результатов теоретического анализа и экспериментально измеренных переохлаждений водных капель. Обнаруженное отклонение расчетных переохлаждений от данных реального эксперимента можно связать с рядом причин и, в первую очередь, с отклонением формы больших капель воды от сферической.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schofield F.G.H., Wilson S.K., Pritchard D., Sefiane K.* The lifetimes of evaporating sessile droplets are significantly extended by strong thermal effects // *J. Fluid Mech.* 2018. V. 851. P. 231–244.

<https://doi.org/10.1017/jfm.2018.496>

2. *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. V. 34. № 23. P. 6955–6962.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03862>

3. *Misyura S.Y., Kuznetsov G.V., Volkov R.S., Morozov V.S.* Droplet evaporation on a structured surface: The role of near wall vortexes in heat and mass transfer // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2020. V. 148. P. 119126.

<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119126>

4. *Gibbons M.J., Di Marco P., Robinson A.J.* Local heat transfer to an evaporating superhydrophobic droplet // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2018. V. 121. P. 641–652.

<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.007>

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. V. 13. № 4. P. 4335–4346.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>

6. *Yamada Y., Isobe K., Horibe A.* Analysis of evaporation of droplet pairs by a quasi-steady-state diffusion model coupled with the evaporative cooling effect // *Langmuir.* 2023. V. 39. № 44. P. 15587–15596.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01893>

7. Ni Q., Lu W., Liu B., He J., Ling X. New insights into intermittent spray cooling for high-power electronics applications // *Appl. Therm. Eng.* 2025. V. 261. P. 125148.

<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2024.125148>

8. Navaei I., Rajabi Zargarabadi M., Rashidi S. The effects of water spray characteristics on the performance of a photovoltaic panel // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2024. V. 149. P. 14373–14387.

<https://doi.org/10.1007/s10973-024-13761-w>

9. 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 // *Surf. Innov.* 2022. V. 10. № 1. P. 21–24.

<https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00012>

10. Fuchs N.A. Evaporation and droplet growth in gaseous media. Pergamon Press, London, 1959.

11. 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>

12. Jung S., Tiwari M.K., Doan N.V., Poulikakos D. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 615.

<https://doi.org/10.1038/ncomms1630>

13. Bhardwaj R. Analysis of an evaporating sessile droplet on a non-wetted surface // *Colloid Interface Sci. Commun.* 2018. V. 24. P. 49–53.

<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.02.004>

14. Albernaz D.L., Amberg G., Do-Quang M. Simulation of a suspended droplet under evaporation with Marangoni effects // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2016. V. 97. P. 853–860.

<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.073>

15. Nagornov O.V., Starostin N.V. Influence of substrate properties on evaporation of the sessile drop. In: Mastorakis, N., Yau, J. D., Sokolov, V. et al. (Eds.). *Advances in Engineering Mechanics and Materials*. University Press: Shortlands, Hammersmith, London, UK, 2014. P. 98–100. <http://universitypress.org.uk/library/2014/santorini/bypaper/mechanics/mechanics-15.pdf> (accessed on August 25, 2021).

16. Dunn G.J., Wilson S.K., Duffy B.R., David S., Sefiane K. The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation // *J. Fluid Mech.* 2009. V. 623. P. 329–351.

<https://doi.org/10.1017/S0022112008005004>

17. Стерлягов А.Н., Низовцев М.И. Экспериментальное исследование испарения капель воды и наножидкости на поверхности материалов с разной теплопроводностью // *Коллоидн. журн.* 2023. Т. 85. № 1. С. 85–92. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600511> [Sterlyagov A.N., Nizovtsev M.I. The Experimental study of evaporation of water and nanofluid droplets on the surfaces of materials with different thermal conductivities // *Colloid J.* 2023. V. 85. №1. P. 80–86.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X22600543>

18. McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., Erbil H.Y. Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 24. P. 11053–11060.

<https://doi.org/10.1021/la0518795>

19. Kim J.Y., Hwang I.G., Weon B.M. Evaporation of inclined water droplets // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 42848.

<https://doi.org/10.1038/srep42848>

20. Stauber J.M., Wilson S.K., Duffy B.R., Sefiane K. Evaporation of droplets on strongly hydrophobic substrates // *Langmuir.* 2015. V. 31. № 12. P. 3653–3660.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00286>

21. *Picknett R.G., Bexon R.* The evaporation of sessile or pendant drops in still air // *J. Colloid Interface Sci.* 1977. V. 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)

22. *Li G., Flores S.M., Vavilala C., Schmittl M., Graf K.* Evaporation dynamics of microdroplets on self-assembled monolayers of dialkyl disulfides // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 23. P. 13438–13447.

<https://doi.org/10.1021/la901422v>

23. *Dash S., Garimella S.V.* Droplet evaporation dynamics on a superhydrophobic surface with negligible hysteresis // *Langmuir.* 2013. V. 29. № 34. P. 10785–10795.

<https://doi.org/10.1021/la402784c>

24. *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 // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 14783.

<https://doi.org/10.1038/ncomms14783>

25. *Mehr S.M., Businaro L., Habibi M., Moradi A.R.* Collective behavior of evaporating droplets on superhydrophobic surfaces // *AIChE J.* 2020. V. 66. № 8. P. e16284.

<https://doi.org/10.1002/aic.16284>

26. *Левашов В.Ю., Крюков А.П., Шишкова И.Н.* Влияние гомогенной нуклеации на интенсивность процессов испарения/конденсации // *Коллоидн. журн.* 2024. Т. 86. № 2. С. 218–226. <https://doi.org/10.31857/S0023291224020061> [*Levashov V.Y., Kryukov A.P., Shishkova I.N.* Influence of homogeneous nucleation on the intensity of evaporation/condensation processes // *Colloid J.* 2024. V. 86. № 2. P. 232–240.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X23601361>

27. *Чан К.Т., Дмитриев А.С., Макаров П.Г., Михайлова И.А.* Экспериментальное исследование процесса испарения капель наножидкостей на подложке под действием

солнечного излучения // Коллоидн. журн. 2023. Т. 85. № 6. С. 837–848.

<https://doi.org/10.31857/S0023291223600761> [Tran, Q.T., Dmitriev, A.S., Makarov, P.G. et al.

Experimental study of evaporation of nanofluid droplets on substrates under solar radiation //

Colloid J. 2023. V. 85. № 6. P. 1014–1025.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X23600902>

28. Schatz M.F., Neitzel G.P. Experiments on thermocapillary instabilities // Annu. Rev. Fluid Mech. 2001. V. 33. P. 93–127.

<https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.33.1.93>

29. Bouchenna C., Saada M.A., Chikh S., Tadriss L. Investigation of thermo-capillary flow inside an evaporating pinned water droplet // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2015. V. 3. № 2. P. 185–201.

<https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2015013344>

30. Xu X., Luo J. Marangoni flow in an evaporating water droplet // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 12. P. 124102.

<https://doi.org/10.1063/1.2789402>

31. Larson R.G. Transport and deposition patterns in drying sessile droplets // AIChE J. 2014. V. 60. № 5. P. 1538–1571.

<https://doi.org/10.1002/aic.14338>

32. 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 // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. P. 052804.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.052804>

33. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 7. P. 619–638.

<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>

34. *Popov Y. O.* Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E.* 2005. V. 70. P. 036313.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036313>

35. *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 // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 397. P. 125993.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>

36. *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](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00585-4)

37. *Vinš V., Fransen M., Hykl J., Hrubý J.* Surface tension of supercooled water determined by using a counterpressure capillary rise method // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 17. P. 5567–5575.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00545>

38. *Asada S., Sotani T., Arabas J., Kubota H., Matsuo S., Tanaka Y.* Density of water at subzero temperature under high pressure: Measurements and correlation // *J. Phys. Cond. Mat.* 2002. V. 14. P. 11447–11452.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/498>

39. *Гурвич Л.В., Вейц И.В. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. Отв. ред. Глушко В.П. Москва: Наука, 1978.

40. *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. V. 31. № 17. P. 4807–4821.

<https://doi.org/10.1021/la502586a>

41. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Anti-icing potential of superhydrophobic coatings // *Mendelev Commun.* 2013. V. 23. № 1. P. 3–10.

<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.002>

42. *Heydari G., Thormann E., Jarn M., Tyrode E., Claesson P.M.* Hydrophobic surfaces: Topography effects on wetting by supercooled water and freezing delay // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 42. P. 21752–21762.

<https://doi.org/10.1021/jp404396m>

43. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Bezdomnikov A.A., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A.* Reinforced superhydrophobic coating on silicone rubber for longstanding anti-icing performance in severe conditions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 28. P. 24210–24219.

<https://doi.org/10.1021/acsami.7b05549>

44. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashinin A.S.* Effect of wettability on sessile drop freezing. When the superhydrophobicity stimulates extreme freezing delay // *Langmuir.* 2014. V. 30. № 6. P. 1659–1668.

<https://doi.org/10.1021/la403796g>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Схематическое изображение испаряющейся капли на супергидрофобной металлической подложке и соответствующих тепловых потоков.

Рис. 2. (а) Общий вид помещенной в климатическую камеру Binder MK-53 экспериментальной установки для определения параметров сидящей капли. (б) Экспериментальная ячейка с супергидрофобной подложкой (серый образец). Представлен вид сверху. В центр образца помещается большая капля воды объемом 30–60 мкл. В лунки на правом и левом краях подложки помещаются маленькие капли объемом 5–7 мкл. На боковые стенки ячейки и на крышку помещаются смоченные водой беззольные фильтры. Мелкие капли и смоченные фильтры позволяют поддерживать 100% влажность внутри экспериментальной ячейки в течение всего многочасового эксперимента. (в) Экспериментальная ячейка, приготовленная для изучения испарения капли при пониженной влажности. В ячейке отсутствуют мелкие капли и влажные фильтры. Цилиндрическая кювета с оранжевыми стенками заполняется отождённым силикагелем для адсорбции водяных паров. Металлический дископодобный сенсор на рис. 2б и 2в используется для регистрации текущей температуры внутри экспериментальной кюветы.

Рис. 3. Эволюция параметров испаряющейся водной капли при ее охлаждении до $T = + 1.4$ °C в условиях сухой атмосферы с последующей выдержкой при постоянной температуре. (а) Сравнение температуры внутри экспериментальной ячейки (сплошная зеленая линия), определенной с помощью терморегистратора и температуры испаряющейся капли (зеленые точки), оцененное по отношению $\sigma/\Delta\rho$. (б) Сравнение отношения $\sigma/\Delta\rho$ для водных капель, испаряющихся при влажности $RH \approx 35\text{--}40\%$ (голубые квадраты) и испаряющихся при $RH \approx 100\%$ (красная линия). (в) Изменение угла смачивания (коричневые треугольники) и контактного диаметра (розовые кружки) для сидящей водной

капли в экспериментальной ячейке с силикагелем, используемым, как адсорбент водных паров.

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения супергидрофобной подложки, использованной в этом исследовании. На основе этого изображения можно рассчитать эффективную толщину воздушного слоя на границе раздела капля/поверхность как толщину пористого слоя, умноженную на долю белых пикселей в этом слое. Изменение вышеуказанной доли вдоль покрытия позволяет оценить эффективную толщину воздушного слоя в диапазоне от 100 до 150 мкм.

Рис. 5. 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.

Рис. 6. Изменение отношения $\sigma/\Delta\rho$, измеренного при пониженной влажности (голубые точки) и при $\text{RH}=100\%$ (голубая линия) с падением температуры. Красными ромбами показано понижение температуры капли, испаряющейся при недосыщении, по отношению к температуре капли, выдерживаемой в насыщенных парах. Зелеными точками показаны переохлаждения, рассчитанные по соотношению (10) для сферических капель и влажности, соответствующей насыщенному давлению надо льдом при соответствующей температуре. Коричневыми точками показано переохлаждение при влажности 70% от насыщенного давления надо льдом. Подчеркнем, что при каждой температуре в

экспериментальной ячейке испаряющаяся капля выдерживалась 2–3 ч до достижения квазистационарного состояния и лишь после этого измерялось отношение $\sigma/\Delta\rho$.

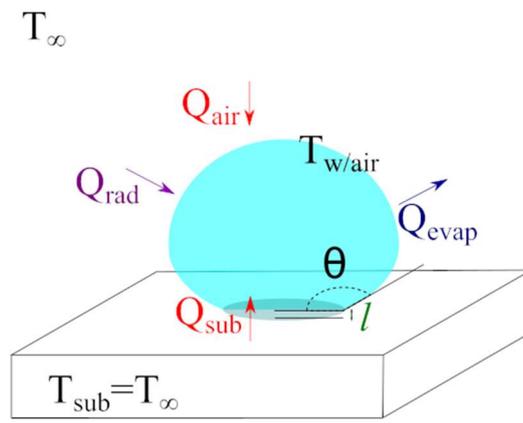
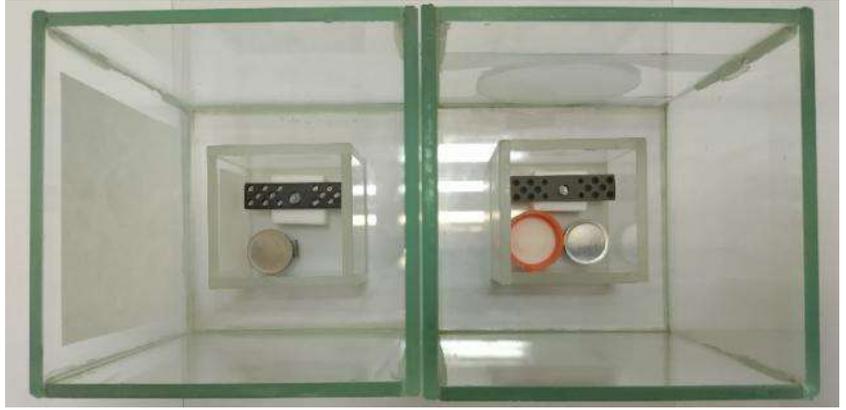


Рисунок 1



а



б

в

Рисунок 2

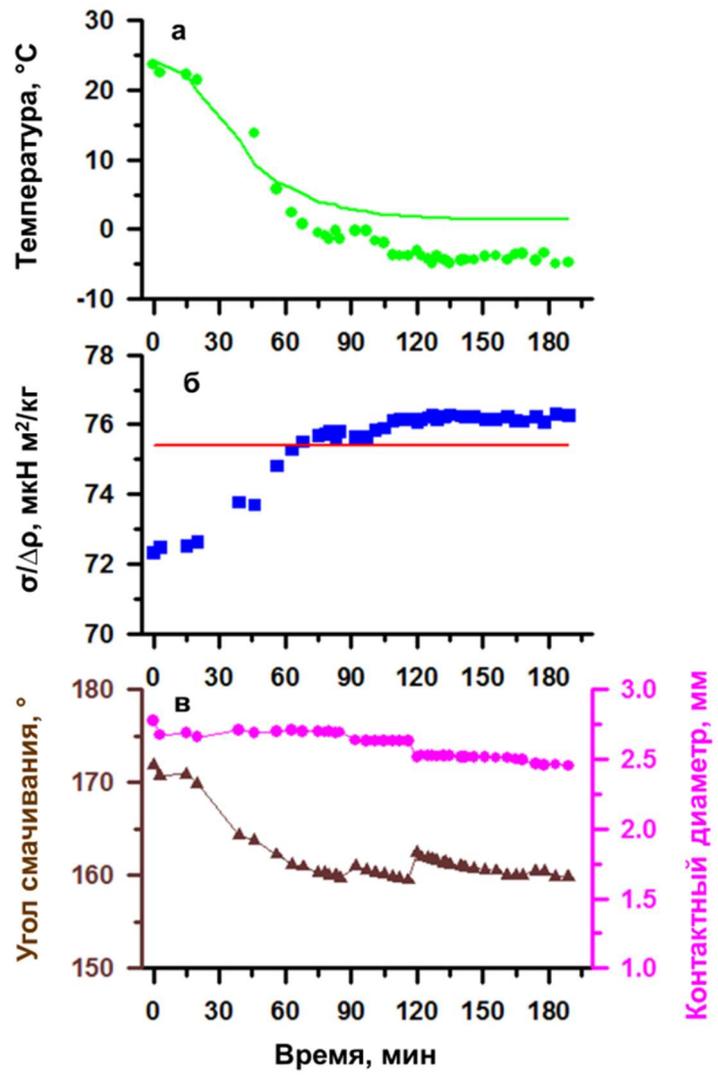


Рисунок 3

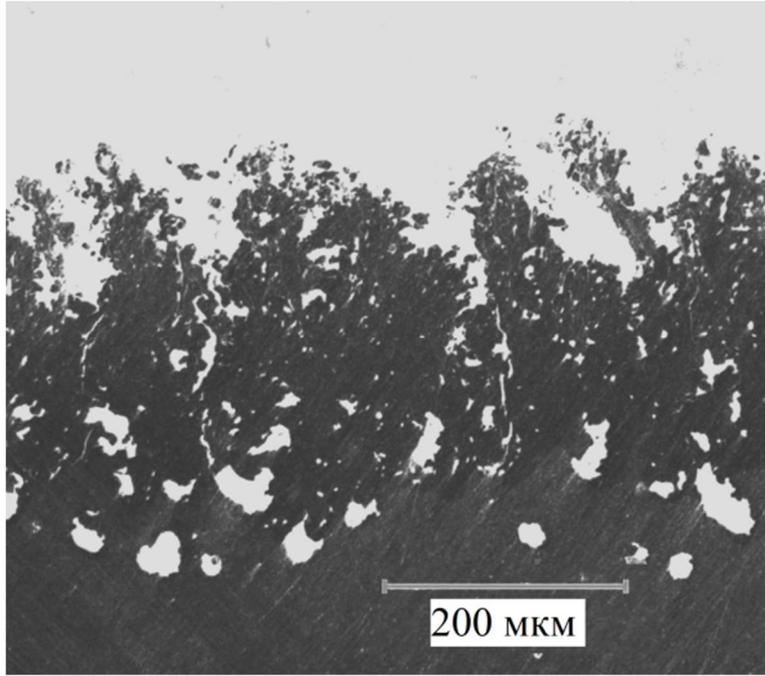


Рисунок 4

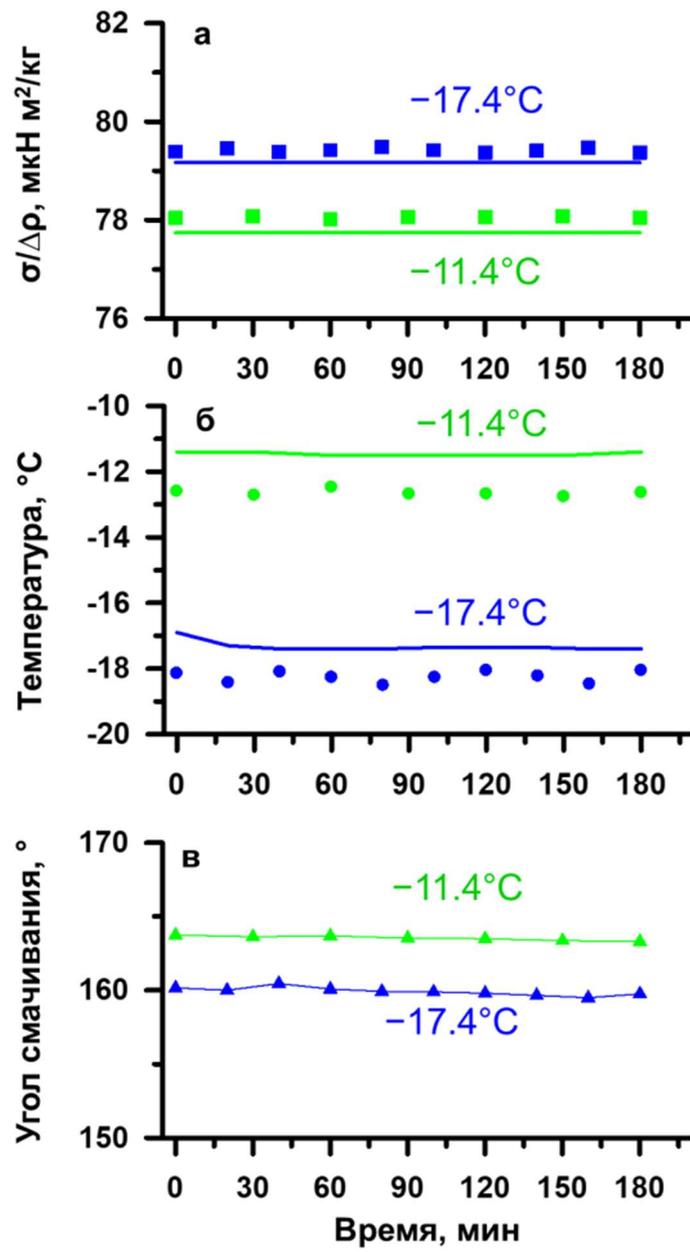


Рисунок 5

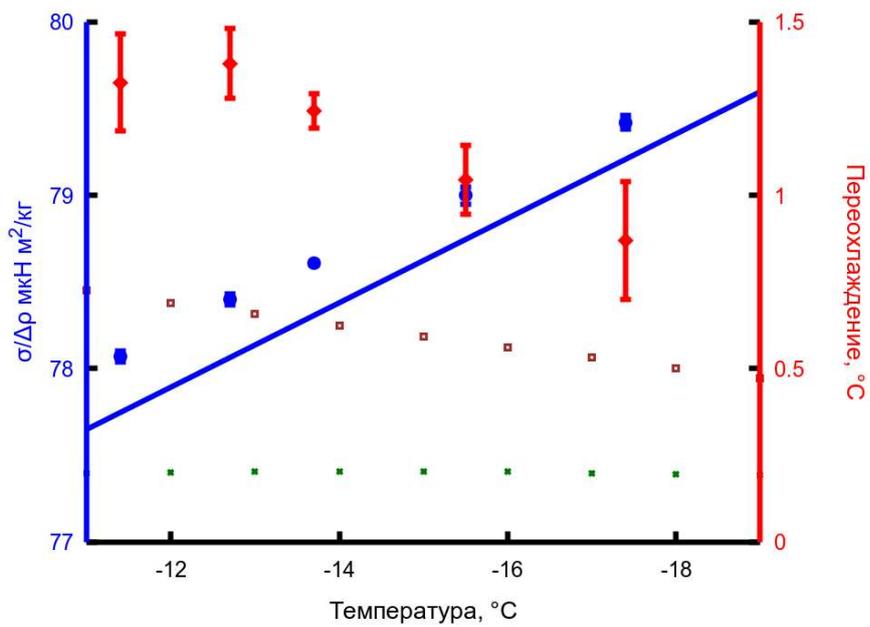


Рисунок 6