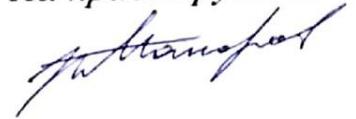


На правах рукописи



Макаров Петр Георгиевич

**ТЕРМОГИДРОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ КАПЕЛЬ,
ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ ОСАДОЧНЫХ СТРУКТУР**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре низких температур Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Научный руководитель: **Дмитриев Александр Сергеевич**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры низких температур
ФГБОУ ВО «Национальный
исследовательский университет «МЭИ»

Официальные оппоненты: **Терехов Виктор Иванович,**
доктор технических наук, профессор,
заведующий отделом гидрогазодинамики
ФГБУН «Институт теплофизики им.
С.С. Кутателадзе Сибирского отделения
Российской академии наук»

Некрасов Дмитрий Анатольевич,
кандидат технических наук, доцент кафедры
термодинамики и неравновесных процессов
переноса ФГБОУ ВО «Московский
политехнический университет»

Ведущая организация: ФГБУН «Институт физической химии и
электрохимии имени А. Н. Фрумкина
Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 17 ноября 2017 года в 10 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.157.04 при ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.17, корпус Т, кафедра Инженерной теплофизики им. В.А. Кириллина, ауд. Т-209.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» и на сайте www.mpei.ru.

Автореферат разослан «__»_____ 2017 года

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах) с подписями, заверенными печатью учреждения, просим выслать по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.17, корпус Т, Ученый совет ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.157.04
кандидат технических наук



Ястребов А.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Актуальность темы исследований связана с активным развитием интереса к термогидродинамике и теплофизике испарения ограниченных объемов коллоидных жидкостей (т.е. жидких объемов, содержащих нерастворимые частицы различных размеров и формы). Казавшиеся поначалу исключительно фундаментальными исследования испарения коллоидных капель в настоящее время вылились в широкую гамму прикладных исследований и новых технологий. Исследования в данной области могут оказаться полезными в целом ряде приложений: принтерная печать, в том числе при нанесении рисунков электронных компонент для гибкой электроники; 3D-принтинг для изготовления LED (светодиоды) и OLED (органические светодиоды) структур из квантовых точек; создание медицинских и биологических меток; медицинский анализ, в т.ч. в криминалистике, капель крови по структуре высыхания; разработка новых методов испарительной литографии; решение проблем смачивания и растекания капель коллоидных жидкостей; получение фотонных кристаллов для нанофотоники; исследование образования нежелательных отложений рабочих жидкостей в энергетике, в т.ч. при создании систем охлаждения электронных устройств капельно-оросительным методом; технология нанесения функциональных покрытий и т.п.

Проведены исследования коалесценции капель, что важно для разработки перспективных технологий 2D и 3D печати на гибких подложках, создания новых методик анализа в биологии и медицине, исследований и повышения энергоэффективности теплообменных поверхностей с отложениями окислов и солей, решения задач испарительной литографии для электроники и т.д. Отдельно рассмотрены задачи управления коллоидными каплями с помощью их взаимодействия с лазерным излучением. Показано, что такое воздействие может оказывать заметное влияние, как на процессы испарения коллоидных капель, так и на механизмы устойчивости капель и формирования отложений нужной структуры.

Степень разработанности проблемы

Изучение процессов испарения капель жидкостей с коллоидными частицами микро- и наноразмеров ведутся более 15 лет. За это время было проведено значительное число экспериментальных исследований и проведено аналитическое и численное моделирование происходящих процессов (группы Дигана, Анифантакиса, Ларсона, Парка, Высоцкого, Ралдугина, Тарасевича и др.). Практически по каждому из вышеуказанных приложений проводились и проводятся самостоятельные работы. Можно сказать, что до недавнего времени исследования носили достаточно разрозненный характер, т.е. каждая отдельная научная группа работала в узкоспециализированной области.

Несмотря на заметное число публикаций в этой области исследований, в последние годы сложились новые принципиальные представления, существенно изменившие картину динамики испарения жидкости и

образования осадочных структур. Возникает необходимость объединения результатов в единую систему, составления так называемой карты режимов высыхания капель коллоидных растворов. Влияющими факторами могут быть внешние параметры (влажность, наличие конвекции в окружающем каплю газе и т.д.); состав коллоидного раствора и концентрация отдельных компонент; теплофизика испарения (температура подложки, скорость подвода тепла, наличие конвективных потоков в капле и вокруг нее); наличие поверхностно-активных веществ в капле или полимерных добавок и пр. Существенное внимание уделяется изучению влияния температурных режимов и скорости нагрева и испарения на формирование отложений.

Цели и задачи

Целью работы является исследование теплофизических и термогидродинамических процессов, происходящих при испарении нанокolloидных капель применительно к современным и перспективным задачам энергетики, биологии и медицины, принтерным технологиям с целью повышения их эффективности и расширения возможных областей приложения.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- разработка и модификация измерительных блоков для изучения термогидродинамики испарения капель нанокolloидных растворов, в том числе для исследования влияния температуры подложки на динамику высыхания и морфологию осаждающихся структур;
- разработка и использование спектрометрических методов изучения динамики и геометрии высыхающих капель нанокolloидов;
- изучение коалесценции нанокolloидных капель и формирования коалесцентных структур, влияния на них тепловых и термогидродинамических факторов;
- исследование влияния внешних воздействий, в частности, лазерного излучения, на нанокolloидные и гибридные (нанокolloид + мифросферы) мезоструктуры, изучение новых физических явлений при таком воздействии.
- разработка и создание простых моделей протекающих термогидродинамических процессов;
- сравнение результатов, получаемых в рамках этих моделей, с полученными в работе экспериментальными данными.

Научная новизна

Научная новизна исследований, проведенных в рамках данной работы, состоит в следующем:

- разработана методика спектрометрического исследования динамики испарения коллоидных капель, позволившая проанализировать изменение концентрации наночастиц в процессе высыхания;
- впервые выделены три стадии процесса испарения нанокolloидных капель с точки зрения светопропускания;
- проведен анализ изменения морфологии осадений, остающихся после высыхания капель коллоидных растворов наночастиц Fe_2O_3 и SiO_2 в

зависимости от теплофизических условий; обнаружена и экспериментально обоснована сильная температурная зависимость размеров осадений, остающихся после испарения жидкой фазы;

- разработана методика исследования высыхания массивов капель нанокolloидных растворов; проведены измерения времен высыхания в режиме коалесценции, а также проанализированы характерные морфологические структуры, образующиеся в этом режиме;

- впервые обнаружена и количественно оценена возможность управляемого перемещения капель коллоидных и мультиколлоидных капель, содержащих металлические микросферы, в том числе против действия силы тяжести;

- обнаружен эффект сильного термогидродинамического воздействия лазерного излучения на коллоидные капли, вплоть до фонтанирования тонких струй и выброса микрокапель и микропузырьков из коллоидных капель;

- предложена новая модель высыхания нанокolloидных капель; проведенное сравнение результатов показало хорошее согласование с полученными в работе экспериментальными данными;

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы:

- изучение закономерностей термогидродинамики испарения капель жидкостей, содержащих коллоидные наночастицы;

- исследование возможностей управления формированием структур различной морфологии под влиянием варьируемых теплофизических факторов;

- применение нестандартных методик наблюдений (оптических и спектрометрических) для анализа процессов высыхания ограниченных объемов жидкостей;

- разработка и апробация моделей испарения нанокolloидных капель и формирования осадочных структур различной морфологии.

Практическая значимость работы состоит в возможном применении разработанных методик и полученных результатов:

- для улучшения технологии струйной печати, в частности, на гибких непроницаемых подложках;

- в медицине и биологии, а также в криминалистике, для анализа биоактивных жидкостей, например крови, для выявления патологий путем количественного и качественного анализа концентрации компонент, включая протеины и ДНК;

- при разработке и модификации функциональных элементов электроники и оптоэлектроники, в частности, для испарительной литографии, управляемых жидких линз и пр.;

- в энергетике для изучения отложений на теплообменных трубах, на поверхностях теплообмена (испарителях и конденсаторах);

- в спектроскопии летучих нанокомпонентов для измерения характеристик состава капель и пленок в различные моменты времени и т.п.

Методология и методы исследования

Основным методологическим подходом, реализованным в диссертационной работе, является экспериментальное обоснование всех теоретических выводов и расчетных результатов. При проведении экспериментальных исследований использовались как известные, так и специально разработанные методики: оптическое измерение геометрических параметров процессов смачивания и растекания жидкостей на твердых подложках; применение спектрометрических приборов для определения изменения концентрации взвешенных частиц внутри ограниченного объема жидкости; оптическая микроскопия для изучения как динамики испарения и сушки капель нанокolloидов, так и для изучения морфологии отложений; скоростная видеосъемка; нагрев образцов с помощью полупроводниковых пленок путем подвода разности потенциалов к ним. Кроме того, были применены методики лазерного воздействия на коллоидные растворы, а также управляемого координатного дозирования капель.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований динамики высыхания капель коллоидных растворов по изменению геометрических параметров (высота капли, краевой угол смачивания, размеры осаждаемых структур) показали линейный характер изменения с течением времени, что довольно точно соответствует результатам моделирования.

2. С точки зрения изменения концентрации взвешенных в капле коллоидных наночастиц по мере испарения жидкой фазы процесс высыхания капель исследуемых коллоидов можно разбить на три стадии. Это разбиение справедливо для диапазона температур подложки ниже температуры кипения. Основное формирование осадений происходит в течение самой короткой последней стадии.

3. С увеличением температуры подложки доля взвешенных коллоидных частиц, осаждающихся вдоль контактной линии капли, растет. Соответственно, объем осадений внутри кольца уменьшается.

4. Сформулированы возможные варианты образования осадочных структур при высыхании капель коллоидного раствора Fe_2O_3 в режиме коалесценции. Капли вторичного массива высыхают в среднем в 1,32 раза быстрее капель первичного массива.

5. Разработана методика и создан экспериментальный комплекс для исследования воздействия лазерного излучения на контактную линию капель. Обнаружена и объяснена возможность бесконтактного управляемого перемещения капель коллоидных растворов.

6. Разработана модель испарения капель нанокolloидных растворов, лежащих на нагретых подложках, описывающие протекающие во время высыхания термогидродинамические процессы, проведено сравнение результатов, получаемых в рамках этих моделей, с полученными в работе экспериментальными данными.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии на экспериментальных стендах кафедры низких температур НИУ «МЭИ». Автором проведены:

- разработка и выбор всех описанных диагностических методик;
- модификация и конструирование исследовательских установок, примененных в рамках данной работы;
- эксперименты по изучению термогидродинамики капель согласно описанным методикам;
- обработка и исследование свойств высыхающих нанокolloидных капель;
- изучение морфологии структур отложений оптической микроскопии;
- анализ результатов исследований и их интерпретация.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов исследований обусловлена использованием современных методов измерений, оценками ошибок полученных результатов, сравнением результатов с имеющимися данными и корреляциями других исследователей. Результаты диссертационной работы представлены в рамках работы 17 конференций, в т.ч. четырех зарубежных.

Публикации

Материалы по теме диссертационной работы изложены в

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения и содержит 176 страниц машинописного текста, 119 рисунков, 7 таблиц и 69 формул. Список литературы включает 132 наименования

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.т.н. проф. Дмитриеву Александру Сергеевичу за помощь при написании диссертации и за формирование автора, как ученого; Иванову Валерию Антоновичу, Огородникову Владимиру Павловичу и Рыжкову Вадиму Александровичу за мудрые советы; Эльбуз Мустафе Али и Алтухову Павлу Игоревичу за те эксперименты, что были проведены совместно; своим родителям за всестороннюю поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, раскрыты ее научная и практическая значимость, новизна работы, сформулированы задачи исследования, дано краткое содержание диссертации.

В первой главе проведен обзор современного состояния исследований по тематике диссертационной работы. Раздел 1.1. посвящен особенностям испарения жидкости из ограниченных объемов. Приведены существующие

физические модели описания термогидродинамики и массообмена при высыхании капель коллоидных растворов. В разделе 1.2. проведен обзор результатов работ других авторов по исследованию типовых морфологий осаждающихся структур и зависимости их геометрических параметров от температуры. Раздел 1.3. посвящен особенностям испарения капель биологических жидкостей и тому, как исследования в области анализа осадений могут быть полезны в медицине и криминалистике. В разделе 1.4. рассмотрены возможные области применения результатов исследований коалесценции капель коллоидных растворов, в частности, в технологиях печати. В разделе 1.5. проведен обзор различных методик, направленных на подавление образования кольцеобразных осадений, также известного как эффект кофейных колец. В разделе 1.6. приведены существующие теоретические представления и модели испарения коллоидных капель на подложке. В конце главы приведены выводы.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых объектов, подложек, экспериментальных методик, примененных при исследованиях, а также приборов и устройств, использованных для проведения измерений. Внешние условия соответствовали комнатным: давление атмосферное, влажность воздуха менялась в диапазоне 30–45%, температура окружающей среды составляла 20–23 °С.

В разделах 2.1 и 2.2 описаны исследуемые в работе жидкости и подложки. Основная часть экспериментов проводилась над каплями коллоидного раствора наночастиц оксида железа Fe_2O_3 со средним диаметром около 4 нм (рисунок 1а). Базовой жидкостью второго коллоидного раствора была дистиллированная вода, в которую был добавлен концентрат золь диоксида кремния SiO_2 (рисунок 1б).

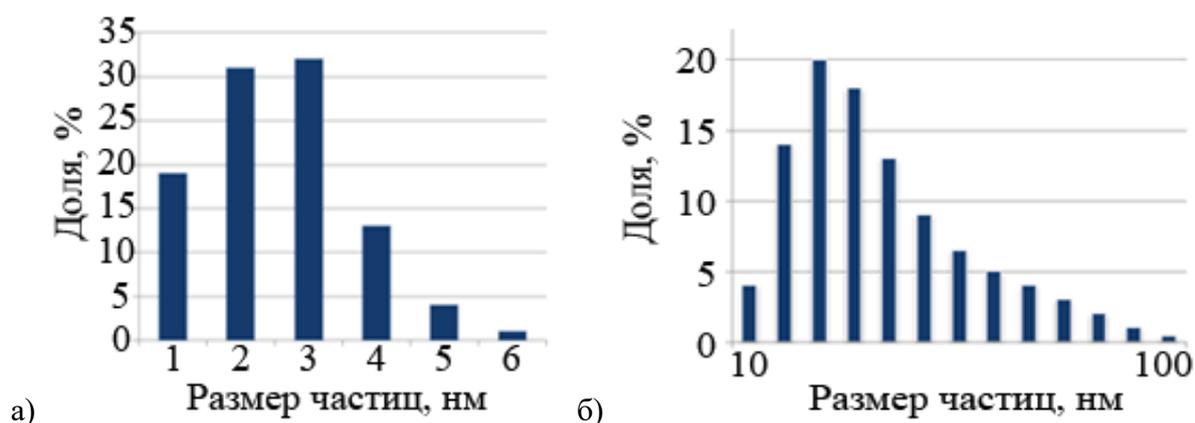


Рисунок 1. Распределение наночастиц коллоидов по размерам: а) Fe_2O_3 ; б) SiO_2

В качестве подложек в работе применялись стандартные лабораторные предметные стекла для оптической микроскопии. Их размеры составляют (25.4×76.2) мм², толщина 0.7-1,0 мм. Для обеспечения нагрева исследуемых объектов со стороны подложки с сохранением прозрачности всей системы стеклянные пластины с одной стороны были покрыты 190 нм слоем полупроводникового материала ИТО – оксида индия- олова.

Разделы 2.3. и 2.4. посвящены описанию экспериментальных методик и приборов для исследования высыхания свободно лежащих капель и воздействия лазерного излучения на капли коллоидов. Определение динамики высыхания капель производилось тремя разными методами, результаты которых в дальнейшем сопоставлялись. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, очевидным является изменение геометрии капли в силу уменьшения ее объема. Изменения фиксировались по снимкам профилей, сделанным в разные моменты времени. Для этих целей была применена установка KRÜSS EasyDrop DSA25, оснащенная видеокамерой и способная производить измерения краевого угла смачивания, длины контактной линии, площади соприкосновения и прочих параметров.

С другой стороны, т.к. речь идет о коллоидных растворах, справедливо ожидать, что по мере испарения жидкости будет происходить изменение концентрации взвешенных частиц в силу их постепенной седиментации. В таком случае, измеряя с помощью спектрофотометра (в работе применялся прибор AvaSpec-2048XL) интенсивность проходящего через каплю света, можно оценить динамику высыхания капель. Свет от источников (в работе использовались галогенная и дейтериевая лампы) направлялся по оптическому волокну, оснащеному собирающей линзой, к подложке с каплей на ней. Луч света ориентировался по нормали к поверхности подложки соосно центру капли. С обратной стороны луч, прошедший сквозь каплю и подложку, попадал через линзу в оптическое волокно, ведущее к спектрофотометру (рисунок 2):



Рисунок 2. Схема размещения элементов установки относительно исследуемого образца

В-третьих, как показано в главе 1, высыхание ограниченных объемов коллоидных растворов сопровождается образованием осадений различной морфологии, поэтому третья методика направлена на визуальное изучение капли «сверху» с помощью оптического микроскопа Motic DM-1802 и цифровой видеосъемки.

При изучении коалесценции капель коллоидных растворов установка KRÜSS EasyDrop DSA25 была модифицирована двухкоординатным предметным столиком. Аналогичная платформа применялась и при изучении воздействия на капли лазерного излучения, источником которого служил бытовой лазер мощностью ~1 Вт с длиной волны 450 нм.

В конце главы приведены оценка неопределенностей и выводы.

В третьей главе приводятся описание проведения экспериментов по изучению процессов испарения и морфологии осадочных структур в нанокolloидах и их результаты. В первом разделе проводится постановка экспериментальных задач.

Раздел 3.2. посвящен оптическому исследованию высыхания капель коллоидных растворов и регистрации изменения высоты капли и краевого угла смачивания. На основе снимков профиля капель двух жидкостей (пример изображен на рисунке 3) были построены графики изменения контактного угла (рисунок 4а) и высоты капли (рисунок. 4б), которые были сравнены с результатами работ других авторов.

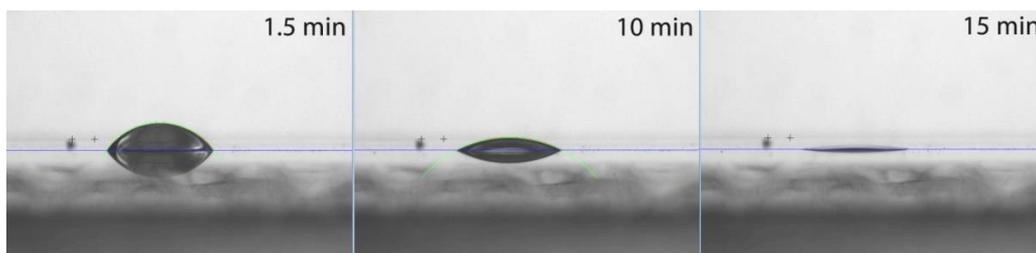


Рисунок 3. Высыхание капли коллоидного раствора наночастиц SiO₂ при комнатной температуре

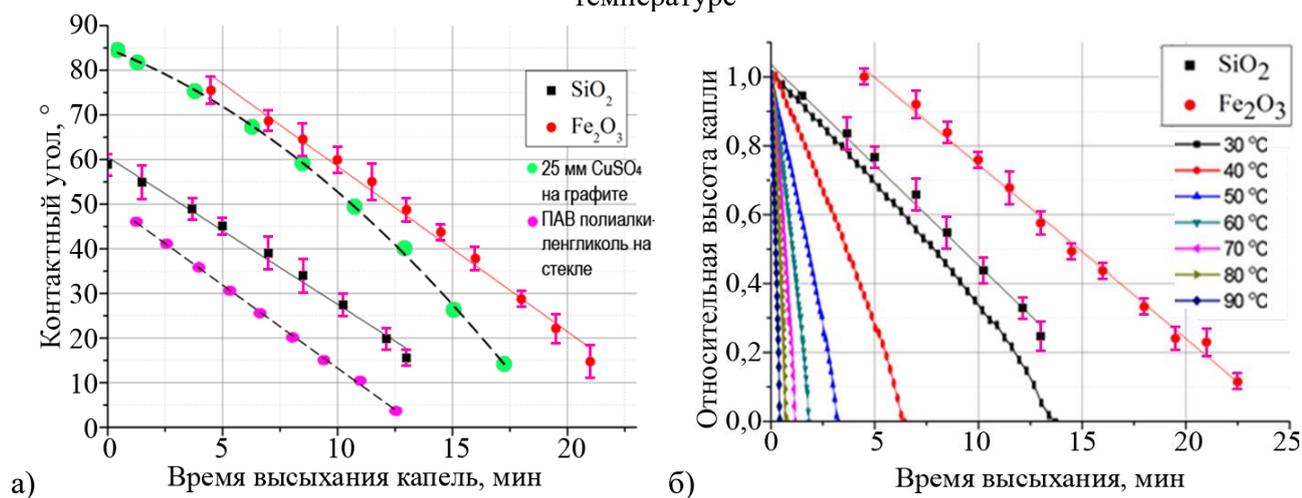


Рисунок 4. Изменение геометрических параметров капель коллоидных растворов при комнатной температуре: а) контактного угла; б) высоты капли. Оригинальные результаты – в рамке.

В разделе 3.3. приведены результаты спектрофотометрического исследования высыхания капель коллоидных растворов. Основная идея заключается в том, что при произвольно протекающем процессе высыхания капли изменяются как минимум два независящих друг от друга параметра – высота капли и концентрация взвешенных частиц. Оба параметра напрямую влияют на интенсивность пропускания капли: высота с точки зрения оптики является оптической длиной пути излучения внутри жидкости, а концентрация взвешенных частиц определяет мутность жидкости. В результате измерения относительной интенсивности проходящего через каплю света были получены графики ее изменения, которые в дальнейшем сопоставлялись с внешним видом капли «сверху», описание получения изображений которого приведено в разделе 3.4 (рисунок 5):

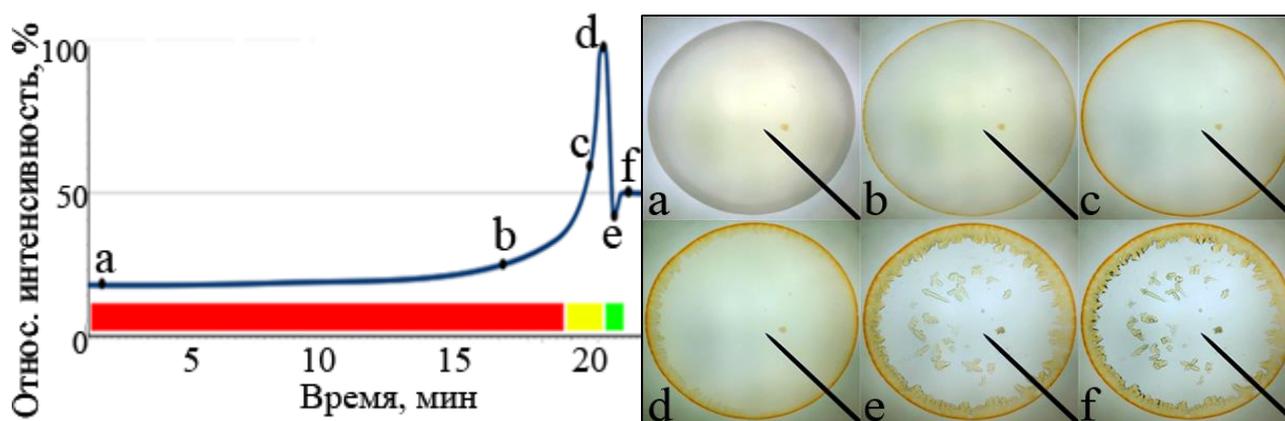


Рисунок 5. Зависимость интегральной интенсивности проходящего через каплю коллоидного раствора Fe_2O_3 света от времени; a-f: раскадровка съемки изображения, получаемого с помощью оптического микроскопа

Как видно, график изменения интенсивности можно условно разделить на три стадии. Предложена следующая интерпретация: красная зона (приблизительно a-c) соответствует равномерному испарению жидкой фазы (воды) при сохранении изначальной концентрации наночастиц внутри остающегося в капле раствора относительно неизменной в силу относительно большого объема. В таком случае за медленный рост интенсивности проходящего света отвечают в основном геометрические изменения формы капли. Желтая зона (c-d) соответствует такой стадии, когда концентрация наночастиц в растворе по-прежнему относительно постоянна, а профиль капли, вследствие значительного уменьшения высоты, геометрически перестает быть сегментом сферы, превращаясь в тонкую пленку коллоида малого объема. Основное формирование буртика вдоль периметра изначальной капли происходит именно в это время. Зеленая зона (d-f) является критической с точки зрения образования осадений: свет, попадая в тонкий слой капли, характеризующийся значительно возросшей концентрацией наночастиц, испытывает внутреннее рассеяние, тем самым уменьшая интенсивность излучения, доходящего до «анализатора». В итоге пространство внутри окружности оказывается заполненным кристаллами соли с осевшими на них кристаллами соли и наночастицами оксида железа.

Проведен анализ влияния наночастиц на внешний вид осадений. Обе жидкости оставили после себя осадок в форме окружности. Вещество осадка – наночастицы, взвешенные в коллоидном растворе. Плотность оседания частиц в обоих случаях выше у краев окружности, таким образом, были сформированы буртики из наночастиц. Общая картина, наблюдаемая для обеих наножидкостей, соответствует эффекту, в зарубежной литературе именуемому «*coffee-ring*». Включение наночастиц оксида железа в состав физиологического раствора изменяет структуру осадений: кристаллы соли NaCl приобретают дендритную форму с другой морфологией и геометрией. Высыхание капель нанокolloида SiO_2 и образование осадений характеризуется растрескиванием буртика на соизмеримые по длине сегменты.

В разделе 3.5. рассмотрено влияние нагрева подложки на термогидродинамику испарения и морфологию осадочных структур. Получено,

что при варьировании температуры подложки последовательность трех стадий, сформулированных в разделе 3.3, и их характер остаются неизменными. Сравнение времен полного испарения жидкостей показало, что при температуре поверхности до 50 градусов коллоидный раствор испаряется ощутимо быстрее, чем вода. Однако при более высоких температурах разница становится менее заметной.

Выявлено, что с ростом температуры подложки ширина кольцевых осадений на периферии изначальной капли уменьшается, а высота, напротив, увеличивается, причем с большей скоростью (рисунок 6а). Это приводит к выводу об увеличении среднего поперечного сечения буртика (при условии пиннинга контактной линии – и объема) с ростом температуры (рисунок 6б). Была произведена оценка изменения доли частиц, осаждающихся вдоль буртика капли: чем выше температура подложки, тем больше взвешенных и растворенных веществ осаждается вдоль периметра изначальной капли и меньше – внутри кольца.

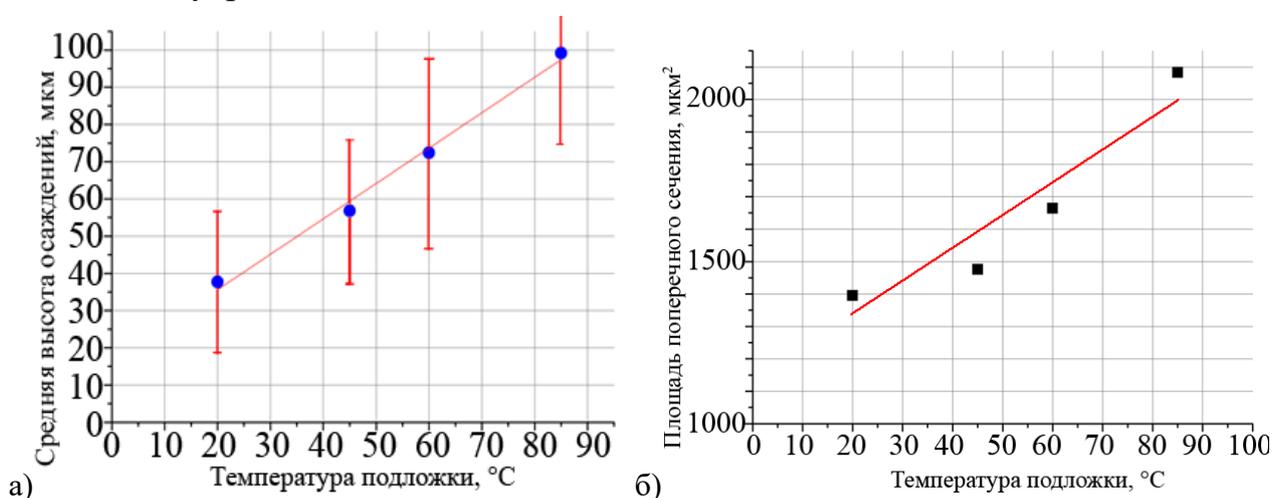


Рисунок 6. Изменение а) высоты осаждаемых структур от температуры подложки; б) их сечения

Раздел 3.6. посвящен изучению формирования осадочных структур при высыхании массивов капель нанокolloидов на примере массивов 3x3. При этом капли вторичного массива наносились после полного высыхания капель первичного ровно между ними по схеме, изображенной на рисунке 7:

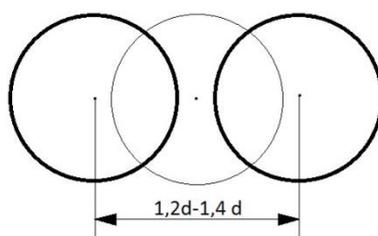


Рисунок 7. Схема нанесения капель. Жирной линией изображены первые две капли, тонкой линией - третья, наносимая между ними

Было получено, что границы капель первичного массива в местах, перекрытых каплями вторичного, всегда размывались. Однако далее были зафиксированы два возможных варианта: либо граница третьей капли проявлялась (рисунок 8б), либо две капли (одна из первичного и одна из вторичного массивов) сливались в один неразделенный осадок (рисунок 8в).

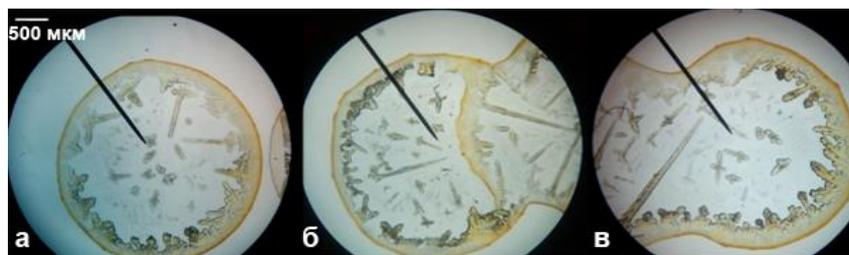


Рисунок 8. Осаждения, оставшиеся после полного испарения жидкости а) из одиночной капли; б) из третьей капли (она справа); в) из третьей капли (она слева)

Измерение времен высыхания капель показало, что капли вторичного массива в среднем высыхает за 76% времени, которое требуется для высыхания свободных капель. Вероятно, это вызвано растеканием этих капель по осадениям, оставшимся от первого массива.

В конце главы приведены основные выводы по проведенным экспериментам.

В четвертой главе описаны результаты экспериментов по изучению взаимодействия лазерного излучения с коллоидными каплями и по реализации метода термогидродинамического управления морфологией осадений. Этот метод основывается на неоднородном нагреве капли лазерным лучом с дальнейшим изучением поведения граничного слоя жидкости.

В разделе 4.1. сформулированы экспериментальные задачи

В разделе 4.2. приведены результаты экспериментов, которые показали, что жидкости, прозрачные в видимом диапазоне света (смеси дистиллированной воды и глицерина в различных концентрациях, а также 0,9% водный раствор NaCl), не реагируют на воздействие лазера. Смена исследуемой жидкости на коллоидный раствор, содержащий примеси наночастиц алмаза, базовой жидкостью которой являлся физиологический раствор NaCl, показала, что при воздействии перпендикулярно ориентированного лазерного луча наблюдается разбрызгивание мелких капель по всей поверхности подложки. Предположительно это вызвано тем, что на наночастицах алмаза происходит локальный перегрев и вскипание жидкости, вследствие чего пузырьки высвободившегося кислорода начинают увеличиваться в объеме, а затем схлопываются. Структура осадений также меняется. После изменения жидкости на раствор щелочи с нанокolloидными частицами Al_2O_3 и воздействия на него лазерным лучом в течение 3-4 минут было замечено, что поверхность капли начинает интенсивно высыхать и трескаться. Высохшая без стороннего воздействия капля данной жидкости оставляет равномерно распределенное осадение.

Обнаружено, что в случае ранее исследованного коллоидного раствора наночастиц Fe_2O_3 с физиологическим раствором NaCl в роли базовой жидкости, но большей концентрации – 40 г/л, воздействие лазерного луча приобретает решающий характер. Как при горизонтальной, так и при вертикальной ориентации лазера (в последнем случае – при перемещении лазерного пучка как на рисунке 9) было замечено перемещение контактной линии в сторону лазерного луча, что вело за собой увеличение площади покрытия капли и перемещение объема жидкости.



Рисунок 9. Схематическое изображение движения контактной линии капли при движении вертикально ориентированного луча лазера по плоскости основания капли

В таком случае внешний вид капли сверху кардинально менялся: от капли словно отходил «хвост», соизмеримый по размерам с диаметром изначальной капли (рисунок 10). Ширина «хвоста» зависела от ширины воздействующего пучка. Аналогичное поведение обнаружено и в случае воздействия лазерного излучения на капли кофе.

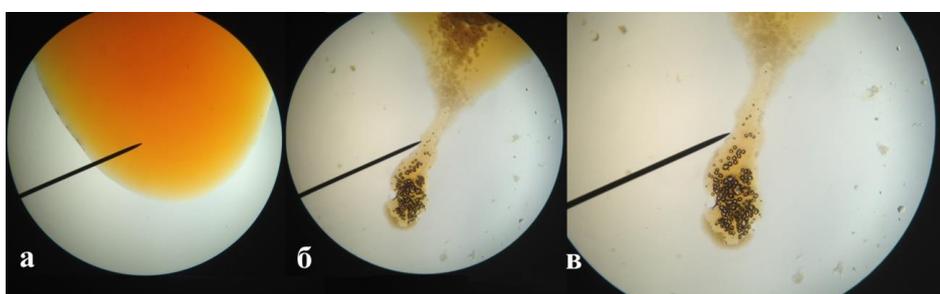


Рисунок 10. Вид каплей сверху: а) Фотография исследуемой капли раствора наночастиц Fe_2O_3 , увеличение 4x; б) снимок границы капли Fe_2O_3 со стороны воздействия лазерным лучом, увеличение 4x; в) снимок границы капли Fe_2O_3 со стороны воздействия лазерным лучом, увеличение 10x

Произведена количественная оценка степени перемещения контактной линии. Для полноты картины эксперименты проводились над каплями, лежащими на предметном столе с возможностью регулировки угла наклона (рисунок 11).

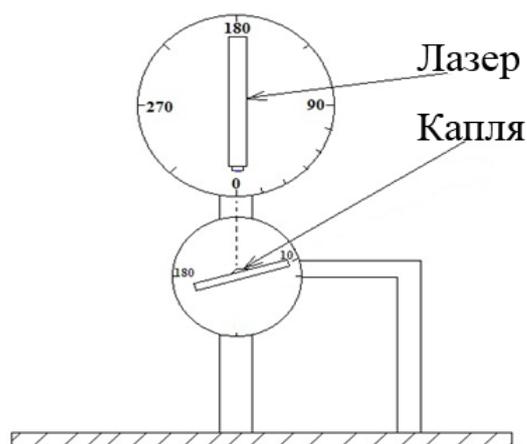


Рисунок 11. Схематическое изображение установки с повернутым предметным столиком

Проведена серия экспериментов по измерению длины пройденного каплей пути при разных углах наклона предметного столика. При этом перемещение пучка лазера, а, следовательно, и ожидаемое движение капли проводилось в направлении, обратном направлению наклона предметного

столика, т.е. против действия силы тяжести. Результаты экспериментов представлены на рисунке 12:

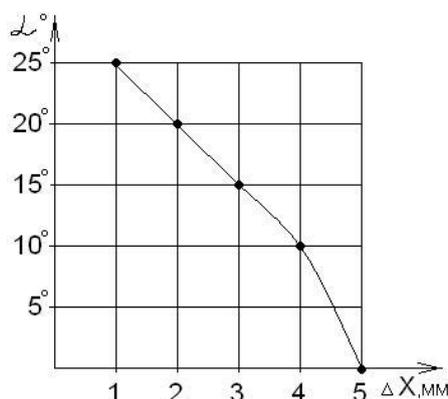


Рисунок 12. График зависимости следа капли от угла наклона предметного столика после прохождения лазерного луча через каплю

Показано, что сил, генерируемых лазерным лучом и действующих на коллоидный раствор Fe_2O_3 концентрацией 40г/л, хватает, чтобы противодействовать силе тяжести, действующей на каплю. При наклоне предметного столика больше чем на 25° , капля раствора скатывалась со стеклянной подложки.

В разделе 4.3 рассмотрен эффект фонтанирования капли концентрата коллоидного раствора наночастиц оксида железа при воздействии перпендикулярного лазерного излучения снизу. Показано, что этот эффект, заключающийся в разбрызгивании мелких капель жидкости, начинается практически сразу после включения лазера, светящего снизу через прозрачную подложку в центр капли, и заканчивается после полного разбрызгивания капли по подложке. Морфология осадений, остающихся после полного высыхания области, где находилась изначальная капля, приобретает тороидальную форму.

В разделе 4.4 приведены результаты дополнительных исследований воздействия лазерного излучения на капли. Так, исследование поведения капель как воды, так и нанокolloида Fe_2O_3 , покрытых слоем свинцовых микросфер, показало, что такие системы также реагируют на лазерное воздействие перемещением контактной линии, объема жидкой фазы и, следовательно, и механической примеси. После серии экспериментов с лазерным лучом, параллельным подложке, было замечено, что микросферы двигались вместе с потоком жидкости. Продолжалось это до тех пор, пока монослой из микросфер не ложился на подложку (рисунок 13).

Изменение ориентированности лазерного луча на вертикальную показало складывание микросфер в два слоя внутри капли. При такой самоорганизации микросфер в центре капли оставалось пространство, не покрытое микросферами.

В обоих случаях после высыхания капли, микросферы довольно сильно “приклеивались” к стеклянной подложке. Вероятнее всего, это вызвано адгезионными силами и кристаллизацией соли. Этот эффект можно использовать для создания многослойных микроструктур.

Далее свинцовые микросферы помещались на каплю дистиллированной воды. Эта система подвергалась облучению лазером, ориентированным параллельно подложке. В результате проведения эксперимента оказалось, что капля воды с микросферами в результате воздействия лазерного излучения, ориентированного параллельно поверхности подложки, увеличила площадь контакта с подложкой в направлении прохождения луча. Также было замечено, что микросферы приходят в движение, «расходясь» в стороны от лазерного луча. На протяжении всего времени работы лазера, наблюдалось интенсивное испарение воды в капле. Эти результаты позволяют сделать вывод, что лазерное излучение, помимо наночастиц Fe_2O_3 , воздействует и на микросферы.

Раздел 4.5 посвящен рассмотрению моделей взаимодействия капель нанокolloидов с лазерным излучением.

В конце главы приведены выводы.

В пятой главе рассмотрены существующие модели испарения нанокolloидных капель и формирования морфологии отложений на поверхности. В разделе 5.1. проведен разбор моделей испарения капель, лежащих на подложках. В соответствии с моделями построены графики зависимости массового потока от безразмерной координаты основания капли для различных краевых углов смачивания (рисунок 13). Показано, что массовый поток сильно неоднороден вдоль радиуса капли: с приближением к краю капли (к границе контактной линии) он сильно возрастает.

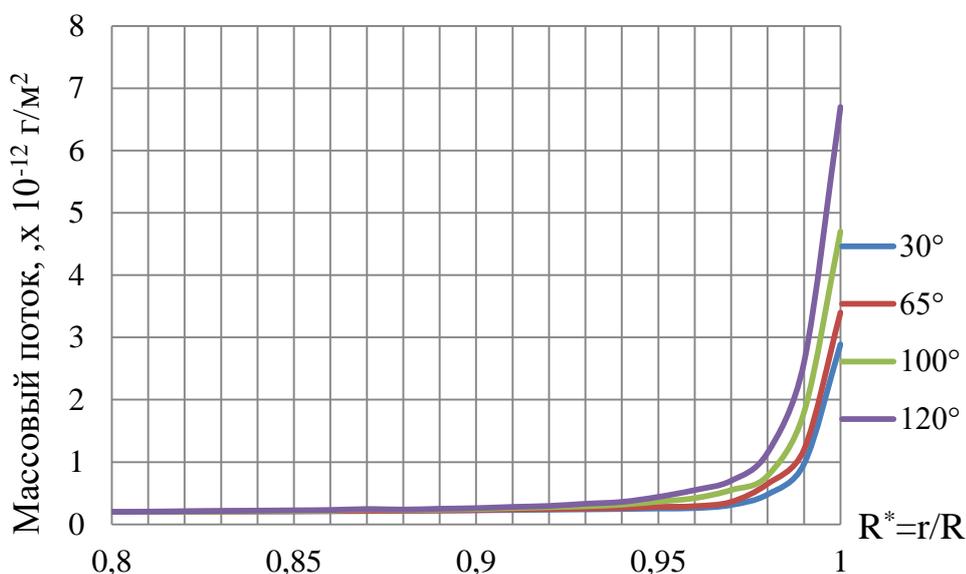


Рисунок 13. Массовый поток как функция безразмерного радиуса капли

В разделе 5.2. разобраны особенности испарения капель нанокolloидов, обусловленные малым размером взвешенных частиц. Показано, что в режиме постоянства (пиннинга) контактной линии и переменности контактного угла опытные данные по скорости высыхания капли нанокolloида хорошо соответствуют существующим моделям. На рисунке 14 приведены расчетные графики времен испарения капель воды и исследуемого коллоидного раствора наночастиц Fe_2O_3 концентрацией 1 г/л и соответствующие результаты опытов.

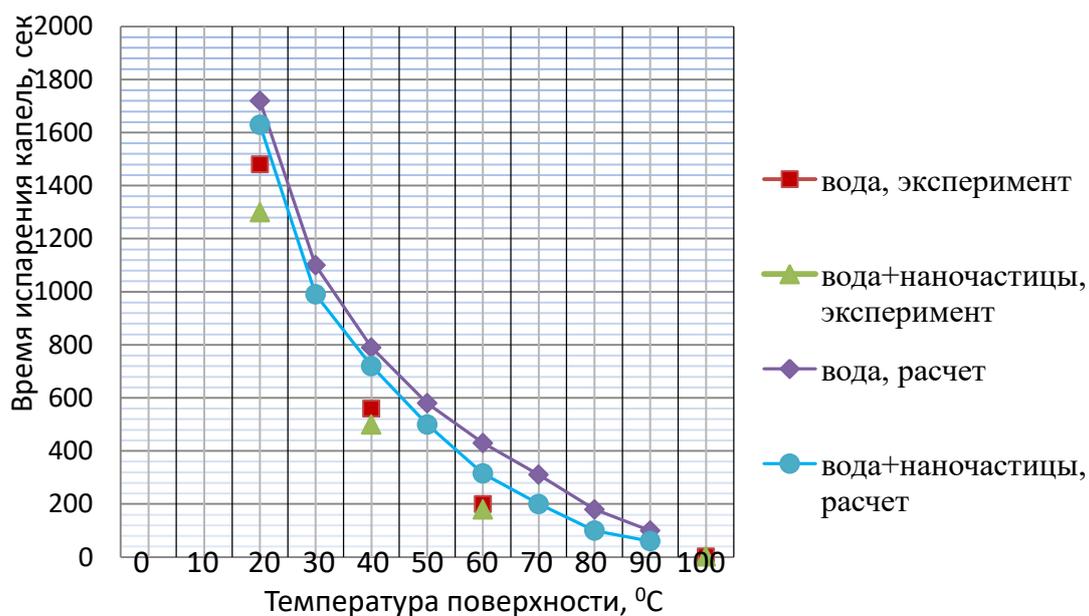


Рисунок 14. Экспериментальные и расчетные результаты времени высыхания капель в зависимости от температуры подложки

В разделе 5.3. рассмотрены существующие модели формирования морфологий и разрушения структур в процессе высыхания капель нанокolloидов. Несмотря на большое их количество, практически все они основаны на первоначальной модели Дигана, в которой поток частиц всегда параллелен поверхности и отложения формируются последовательно за счет капиллярных течений при испарении жидкости вблизи контактной линии в условиях постоянства контактной линии. Анализ последних экспериментальных исследований показал, что такая модель далеко не всегда отвечает результатам экспериментов.

В силу этого в разделе 5.4 предложена новая модель испарения нанокolloидных капель, лежащих на нагретых подложках. Согласно ей на определенном этапе вязкое течение через нанокolloидные частицы не может осуществляться в силу высокой плотности расположения частиц и, как итог, большого сопротивления. В этом случае, течение должно перестроиться поверх отложений наночастиц у края капли.

Согласно предлагаемой модели суммарный поток коллоидной жидкости в капле можно представить, как $\vec{j}(r) = \vec{j}_D(r) + \vec{j}_\Gamma(r)$, где $\vec{j}_D(r)$ – часть потока за счет течения Дарси, $\vec{j}_\Gamma(r)$ – часть потока за счет движения вблизи поверхности. В таком случае рост отложений у краев капли в высоту можно выразить, после проведения соответствующих вычислений, как

$$h_p(x) \approx \frac{\phi_i \langle j_\Gamma \rangle w}{\rho_p (dR/dt)} \left\{ 1 + \frac{2 \langle j_\Gamma \rangle x}{\rho_l w \sin \theta} \right\},$$

где ϕ_i – начальная объемная концентрация коллоидных частиц, $\langle j_\Gamma \rangle$ – усредненный поток жидкости над слоем отложений, за счет которого происходит перенос коллоидных частиц на вершину буртика, w – величина пространственного масштаба, на котором меняется характер динамики отложений, ρ_p – эффективная плотность материала отложений. Также в разделе

приведены графики зависимости ширины образующихся отложений от температуры подложки, согласно которым экспериментальные данные показали хорошее соответствие расчетным.

В конце главы приведены выводы

В заключении сформулированы основные результаты:

1. Разработан и применен ряд экспериментальных методик исследования динамики высыхания капель, в том числе спектрофотометрическая, визуально-оптическая и геометрическая. Продуманы принципы сопоставления их результатов. Разработана и подготовлена система контролируемого нагрева стеклянных подложек с сохранением их прозрачных свойств на основе полупроводникового покрытия ITO.

2. Выявлено, что экспериментально полученные графики изменения высоты капли, ее объема и краевого угла смачивания по мере высыхания имеют линейный характер. Причем для обоих нанокolloидов (с наночастицами Fe_2O_3 и SiO_2) скорость их изменения приблизительно одинаковая.

3. Обнаружено, что метод изучения динамики испарения коллоидных растворов путем анализа светопропускающей способности капель позволяет судить об изменении средней концентрации взвешенных частиц в объеме капли. С этой точки зрения процесс высыхания капель исследуемых растворов можно разбить на три стадии, каждая из которых описывается характерной концентрацией взвешенных частиц и рисунком осадений. При увеличении температуры подложки разделение процесса испарения на стадии остается прежним.

4. Разработана методика исследования воздействия лазерного излучения на капли, лежащие на твердой поверхности. Впервые выявлено перемещение капель, содержащих микро- и наноразмерные включения, при подобном воздействии, в том числе при наклоне подложки; фонтанирование при облучении капель растворов высокой концентрации вертикально снизу, при этом расчетное время закипания достаточно хорошо совпадает с экспериментально измеренным.

5. Разработана методика и создан стенд для исследования высыхания массивов капель. Исследован случай коалесценции капель двух массивов. Капли вторичного массива в среднем высыхают за 76% времени высыхания капель первичного массива. Основной вклад в это вносит увеличение площади поверхности жидкости из-за растекания.

6. Выявлено, что с увеличением температуры подложки средняя ширина буртика осадений уменьшается, а средняя высота, напротив, увеличивается. Показано, что при этом в случае пиннинга контактной линии объем осаждаемой структуры на периферии капли увеличивается, внутри кольца доля взвешенных и растворенных веществ уменьшается.

7. Составлены модели расчета полного времени высыхания капель, среднего массового потока с поверхности, благодаря чему произведена оценка переноса взвешенных частиц при испарении. Подтверждено, что массовый поток при высыхании капли сильно возрастает от центра к краю капли независимо от величины контактного угла.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, Web of Science:

1. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров. Об испарении жидкости из капель коллоидных растворов наночастиц SiO_2 и Fe_2O_3 . *Коллоидный журнал*, № 2, 2015, с.144-151.
2. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, М.А.Эльбуз. О новом режиме пузырькового кипения в мезоструктурах микросфер (эффект прыгающих пузырей). *Письма в Журнал технической физики*, т.41, вып.6, С.67-72, 2015.
3. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, М.А.Эльбуз. Исследование пузырькового кипения в мезоструктурах микросфер (режим «прыгающих» пузырей). *Естественные и технические науки*, № 1(79), 2015, С. 12-15.
4. A.S. Dmitriev, P. G. Makarov. Optical Methods for Studying the Drying Dynamics of Fe_2O_3 Nanocolloid Droplets Depending on Variation of Substrate Temperature. *Applied Mechanics and Materials*. (Volumes 789-790), 2015, pp.33-37.

Статьи в трудах, материалах международных и всероссийских конференций, в сборниках научных трудов:

1. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров. Исследование эффекта coffee-ring, возникающего при высыхании капель наножидкостей SiO_2 и Fe_2O_3 . XX Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиотехника, электроника и энергетика». 27 - 28 февраля 2014 г., М., Издательский дом МЭИ. 2014. С.75.
2. A.S. Dmitriev, P. G. Makarov. Drying of Fe_2O_3 and SiO_2 nanocolloid droplets. Coffee ring effect. *7th Conference of the International Marangoni Association, Vienna University of Technology, June 23–26, 2014, p.87.*
3. A.S. Dmitriev, P. G. Makarov. Study of dynamics of drying processes in Fe_2O_3 and SiO_2 nanocolloid droplets. *10th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Orlando, Florida, 14 - 16 July 2014, p.1966-1970.*
4. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, М.А.Эльбуз. Об особенностях эффектов пузырькового кипения в мезоструктурах микросфер (эффект прыгающих пузырей). *Труды Шестой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-6), 27-31 октября 2014 года, Москва, стр. 29-30.*
5. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров. О процессах теплообмена и образовании микроструктур в нанокolloидных системах. *Труды РНКТ-6, 27-31 октября 2014 года, Москва.*
6. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, М.А.Эльбуз. О кипении жидкостей на плоских поверхностях, покрытых слоем монодисперсных металлических микросфер, в режиме «прыгающих пузырей». *Всероссийская конференция XXXI Сибирский теплофизический семинар, посвященный 100-летию со дня рождения С.С.Кутателадзе. 17-19 ноября 2014 г. Новосибирск, С.180.*
7. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, М.А.Эльбуз. Кипение в режиме «прыгающих пузырей»: механизмы, теплообмен, гидродинамика. XXII МНТК студентов и аспирантов «Радиотехника, электроника и энергетика». 26 - 27 февраля 2015 г., М. Изд. Дом МЭИ. 2015. С.365.

8. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров. Исследование механизмов растрескивания кольцеобразного следа, остающегося после высыхания капель коллоидных растворов. *XXI МНТК студентов и аспирантов. Радиотехника, электроника и энергетика. 26-27 февраля 2015 г., М. Изд. Дом МЭИ. 2015. С.363-364.*
9. A.S. Dmitriev, P. G. Makarov. Optical Methods for Studying the Drying Dynamics of Fe_2O_3 Nanocolloid Droplets Depending on Variation of Substrate Temperature. *International Conference on Fluid Dynamics (ICFD 2015), April, 6-7, 2015, Orlando, USA. D24.*
10. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, И.А. Михайлова. О влиянии температуры подложки на высыхание капель коллоидного раствора наночастиц Fe_2O_3 . *Пятая Международная конференция «Теплообмен и гидродинамика в закрученных потоках», Россия, Казань, 19-22 октября 2015 г., С. 565-572.*
11. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров. Исследование высыхания массивов капель коллоидных растворов. *XXII МНТК студентов и аспирантов. Радиотехника, электроника и энергетика. 25-26 февраля 2016г. М. Изд.Д. МЭИ. Т.3. 2016.С.82.*
12. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров. Особенности испарения жидкости из малых капель коллоидных растворов и образования осадочных структур различной морфологии. *XV Минский международный форум по теплообмену, Минск, 23-26 мая 2016.*
13. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, М.А.Эльбуз. Мезоскопический слой металлических микросфер как условие кипения жидкости в режиме «прыгающих пузырей». *XV Минский международный форум по теплообмену, Минск, 23-26 мая 2016.*
14. П.Г. Макаров. О воздействии сфокусированного синего лазерного излучения на капли различных жидкостей. *VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи, 2016, С.588-589*
15. А.С. Дмитриев, П.Г. Макаров, П.И. Алтухов. Исследование влияния ориентированности лазерного излучения на одиночные капли. *XXIII МНТК студентов и аспирантов «Радиотехника, электроника и энергетика». 2-3 марта 2017 г. Т. 3. М. Издательский дом МЭИ, 2017. 448 с., С.87.*
16. А.С. Дмитриев, Макаров П.Г., Михайлова И.А. Термогидродинамическая модель высыхания и впитывания капель крови на мезопористой подложке: динамические режимы контактных углов. *XXX Международная научная конференция. Математические Методы в Технике и Технологиях ММТТ- 30; 30 мая – 2 июня 2017 г., СПбГТИ(ТУ), СПбПУ, СПИИРАН, Санкт-Петербург*
17. А.С. Дмитриев, Макаров П.Г., Михайлова И.А. Математические модели и особенности конструкции биотермочипа для анализа крови и других биоактивных жидкостей. *XXX Международная научная конференция Математические Методы в Технике и Технологиях ММТТ- 30; 30 мая – 2 июня 2017 г., СПбГТИ(ТУ), СПбПУ, СПИИРАН, Санкт-Петербург*