

超疏水表面结构对凝结露生长现象影响的研究

余春浩

(中油国际管道公司,北京 100029)

摘 要 超疏水表面可以抑制或者防止结露,但不同的结构其作用效果也不同。通过研究对比 3 种不同结构的超疏水表面的凝结露情况,观察三者在相同条件下表面冷凝液滴的生长规律以及液滴在表面的传热情况,来探讨液滴生长的影响因素,进而筛选出最佳的结构来抑制或者减少冷凝液滴的形成和生长。

关键词 超疏水,结构,结露,生长,传热

Study on the growth of condensation water on super-hydrophobic surface

Yu Chunhao

(SINO-Pipeline International Company Limited,Beijing 100029)

Abstract Researchers try to use bionic technology to make a surface which has the same structure as the lotus leaves to protect the metal surface from condensation. Even the super-hydrophobic surface people get, but different surface structure has different functions to prevent its condensation. Gives a comparison of these 3 different structure surface's condensation was given, mainly focus on the condensation water's growth pattern and the heat transfer between water in the air and surface. According to the conclusion, the best structure can be choosed to prevent metal surface from condensation. The condensation water's growth phenomenon was pointed in two direction mentioned above.

Key words super-hydrophobicity, structure, condensation, growth, heat-transfer

固体表面的结露在生活当中是很常见的一种现象,例如当金属处在一定的湿度和温度环境条件下,这种结露的现象尤为突出。金属表面的结露会带来一系列的问题,例如会导致金属的腐蚀生锈造成资源的浪费,也会导致飞机的机翼在高空出现结冰使发动机空中停车^[1]等。因此,科研人员将较多的注意力集中在如何通过研究金属表面的凝结露生长现象来解决其表面的结露问题。自 20 世纪 70 年代科学家发现并提出了“荷叶效应”^[2]以来,科研人员便利用仿生衍生技术^[3]来研究超疏水表面的结构,进而研究如何更好地减少或防止冷凝液滴的生成。本实验主要研究液滴在超疏水表面的生长、消失的整个过程,以及在固体表面冷凝后固-液之间的传热对液滴凝结露生长的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

疏水纳米溶液试剂 KF99(97%以上),日本信

越化学工业株式会社;丙酮(分析纯),中国天津大茂化学试剂厂;酒精(95wt%),山东新泰润生医疗用品公司;浓硫酸(98wt%),江苏泰州陇腾仪器试剂厂;过氧化氢(30wt%),江苏南京市康克化工有限公司。

恒温干燥箱(202-00A 型,控温 10~250℃),河南省施耐德电热设备有限公司;加湿器(PHJT03LA 型),广东百奥电器有限公司;显微镜(TJ-4400 型),奥林巴斯深圳工业有限公司;高速摄像机(Phantoms v2511 型,400fps 以及 640×480 像素),美国 Phantoms 公司。

1.2 实验过程

通过激光刻蚀技术^[4],在硅片上得到不同宽度和高度的柱像面后,用去离子水清洗,然后放入盛有食人鱼溶液(浓硫酸与过氧化氢溶液按照体积比 7:3 混合均匀)的容器中,置于 90℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中 30min 后取出;用去离子水冲洗干净,再次放在干燥箱中进行烘干,然后取出放入另外一个

基金项目:国家自然科学基金项目(11272176);新能源电力系统国家重点实验室对外开放基金(LAPS14018)

作者简介:余春浩(1989-),男,硕士,工程师,主要研究方向为微尺度下的液体流动,现从事长距离管道集输的管理工作。

装有 0.1 mL 的 OTS($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) 和 25 mL 十六烷($C_{16}H_{34}$) 混合溶液的容器中,在烘箱中烘干 25 min 后取出;然后浸泡在纳米溶液中 10 min,用去离子水冲洗完毕,再次放入 150℃ 的干燥箱中烘干,即得到微纳结构样品。微米结构样品则由激光刻蚀出相同规格的方柱,经烷基化处理后洗净干燥制得。纳米结构样品则不进行刻蚀,将硅片直接烷化处理后在纳米溶液浸泡处理即得到。3 种结构样品皆由躺滴法测得静态接触角 $>150^\circ$,滚动角 10° ^[5]。其中微纳结构样品的超疏水 SEM 图见图 1,由图可知,微纳结构不仅有方柱结构[图 1(b)],且方柱上有图 1(c)所示的粗糙微结构组成的二级结构。而微米结构样品则只有方柱结构,纳米结构样品只有粗糙微结构,称之为单级结构^[5]。

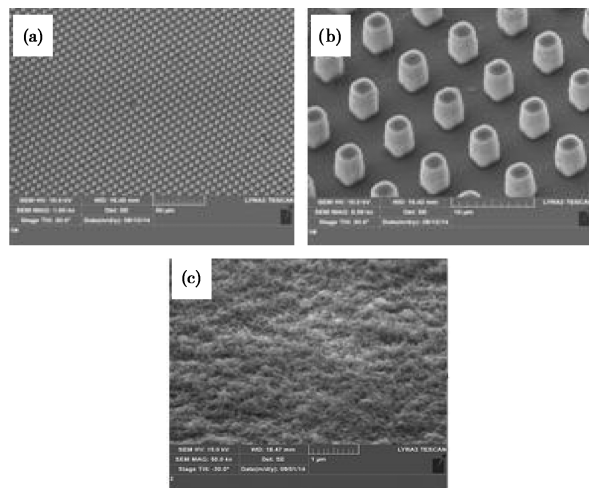


图 1 微纳结构超疏水样品的 SEM 图

[(a) $\times 1000$; (b) $\times 8000$; (c) $\times 50000$]

使用图 2 的实验装置来观察超疏水样品表面液滴冷凝的整个生长过程。由经验公式(1)可得到露点温度(T_d)^[6]:

$$T_d = T_E - \frac{100 - \varphi}{5} \quad (1)$$

式中, T_d 为露点温度,℃; T_E 为环境温度,℃; φ 为相对湿度, %。

实验过程中采用透明的玻璃罩将半导体冷台和实验样品与外界隔离开来;通过加湿器控制环境相对湿度(φ)以及半导体冷台,来控制壁面温度(T_w),使得液滴能够在超疏水样品表面结露;整个结露过程由电脑控制的高速数码相机拍摄,每次采集约 10 min;分别测试和记录不同结构的超疏水样品的表面凝露过程。

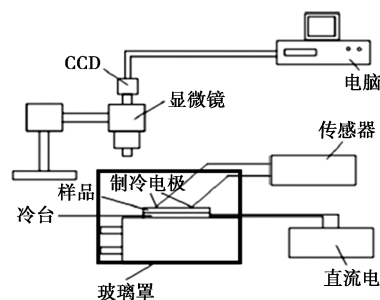


图 2 凝结露实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 不同结构对超疏水表面冷凝液滴生长规律的影响

用高速摄像机观察微米结构、微纳结构和纳米结构 3 种不同结构的超疏水样品表面图像,见图 3。然后将它们依次放置在如图 2 所示的实验装置上,控制 $T_w = 8^\circ\text{C}$, $T_E = 27.3^\circ\text{C}$, $\varphi = 43\%$,分别记录 10 min 时间内不同结构表面的露珠冷凝过程,结果如图 4 所示。

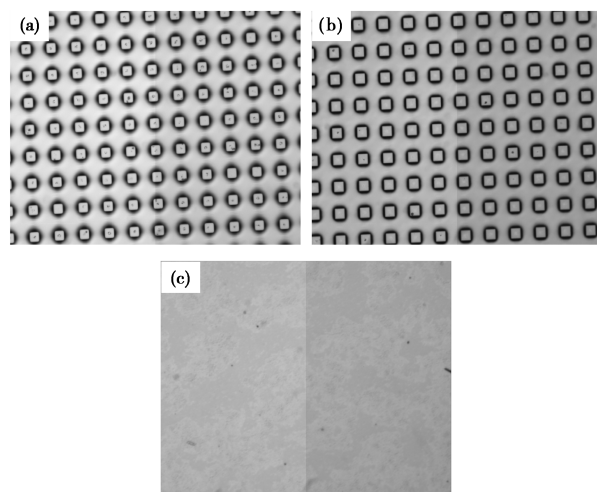


图 3 高速摄像机相机下的超疏水表面结构图

[(a) 微米结构; (b) 微纳结构; (c) 纳米结构]

在高速相机拍摄的 600 s 内,随机选择样品表面的一块固定区域统计冷凝液滴面积所占选定区域面积的分数 ϕ 随时间的变化并做出相应曲线,见图 5。由图可见,3 种不同结构的超疏水表面凝结露的整个过程中,都有两个阶段(图 5 中的阶段 I 和阶段 II)。这两个阶段合起来称作选定区域冷凝液滴的生长周期^[7]。阶段 I,液滴在固定区域上的液滴数量和液滴的面积都在不停的增加,这是因为在冷凝的初期,超疏水表面有新的冷凝液滴在生成,且部分生成的液滴之间有聚并和弹跳^[8];阶段 II 的冷凝液滴在数量上大量减少,这是因为此时超疏水表面基

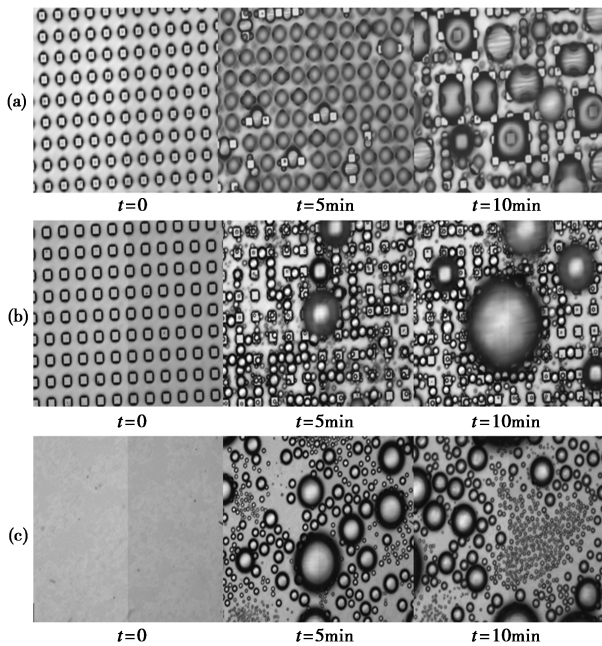


图4 CCD相机下的液滴凝结露全过程

[(a)微米结构;(b)微纳结构;(c)纳米结构]

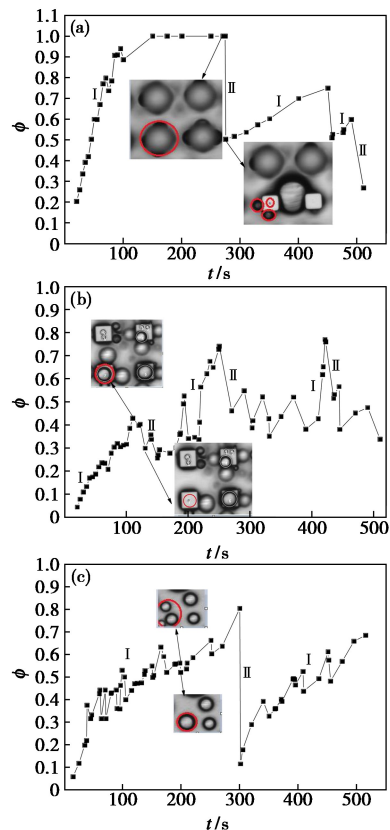


图5 选定区域液滴面积系数随时间变化的曲线

[(a)微米结构;(b)微纳结构;(c)纳米结构]

本上已被大大小小的液滴全覆盖,很难有新的液滴在其表面生成,因此附着在表面的液滴生长只能通过和周围的液滴发生聚并来实现,液滴的数量会慢慢减少而直径却慢慢增大;当液滴的体积到达脱离

表面的临界状态时液滴便会“消失”,发生这种现象主要是由于液滴的表面张力所致^[9]。阶段Ⅰ和阶段Ⅱ以所选定区域中的冷凝液滴所占面积系数的最大值为分割点。

从图5的曲线可以直观的得出,在600s的拍摄时间内,微米结构[图5(a)]的超疏水表面冷凝液滴的生长周期最少(2个),而且在这个周期内冷凝液滴在150s左右的时间内占据整个微米结构超疏水表面,而其他两种结构的超疏水表面均出现较多的周期,而且冷凝液滴占据固体表面的面积分数(ϕ)的最大值 ≤ 0.8 。周期数多表明冷凝液滴在其表面的脱落频率^[10]高,液滴无法在超疏水结构的表面长期停留,从而到达疏水目的。但是纳米结构[图5(c)]和微纳结构[图5(b)]结构的曲线也有所不同,纳米结构在规定的时间内不能使冷凝液滴在选定的区域内的覆盖面积大量减少,反而在时间的末端大量增加;但微纳结构这种复合结构却能很好的在较短的时间内使液滴的覆盖面积尽可能得减小。通过上述对比分析可发现,复合结构的微纳结构抗结露性能(疏水性)要比单级结构的纳米结构优良。

从图4中也可发现,在微米结构、微纳结构的柱状微结构上和方柱与方柱之间都长满了冷凝的液滴,并且随着时间的延长,柱上的液滴在不断长大,当液滴的体积达到某一临界值时会从表面消失;也有另外一部分液滴会与其相邻方柱上的液滴接触融合形成“桥”覆盖几个方柱,如图6所示。这些液滴由于是和存在于沟槽里的空气直接接触形成了Cassie-Baxter^[11]状态,但在后来的时间段里观察,并没有发现Narhe和Beysens^[12]所形容的覆盖在方柱上的液滴下沉流入到沟槽里和沟槽里生长的液滴融合在一起,完全润湿方柱的底部形成Wenzel^[13]状态。恰恰相反,而是沟槽里生长的液滴被“吸”到覆盖在方柱表面的液滴中去了。Yu等^[14]认为,在静态情况下液滴能够下沉到沟槽中去,是因为液滴拉普拉斯压力和转换到稳定的Wenzel的动力所

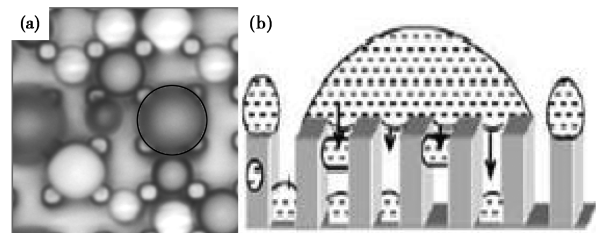


图6 微纳结构在96s时的实图(a)

及其示意图(b)

致,但这种沟槽里的液滴被“吸”到方柱表面的现象只能在沟槽的液滴还在很小的时候发生;而当液滴的自身重力增大至大于“吸”过去的动力时,液滴只能在沟槽中慢慢长大至填满整个空隙从而形成 Wenzel 状态。

2.2 传热对超疏水表面液滴冷凝生长的影响

本实验是在超疏水表面可以结露的条件下设定壁面温度,随着时间的推移在固体表面慢慢有液滴冷凝。不同的表面结构上液滴呈现出不同的状态,由图 4 可知,在微米结构表面液滴在方柱上为 W 状态(完全润湿状态),而在微纳结构表面呈现为 S^[15] 状态(悬浮固体表面),纳米结构表面则为 PW^[16] (部分润湿状态)。由以往的研究成果可知,不论液滴在表面是呈 PW 还是 S 状态,都显示出较好的疏水效果,尤其是当液滴在外力(重力、震动等)情况下能够轻易地从表面脱落,从而到达较好的传热效果。Miljkovic 等^[17] 提出,在液滴的生长过程中,这些微米结构和纳米结构对壁面热量的传递影响较大,单个 PW 型液滴的热量传递效率是 S 液滴的 4~6 倍,而 W 型则更高。这是因为样品表面结露归根结底是由于空气中的水蒸汽与固体表面发生了热量的交换,而与表面首先换热的部位正是液滴底部,结露时间的快慢则由它们之间换热量的快慢来决定的。为此,Bahadur^[18] 等提出了一个液滴在壁面传热的模型,如图 7 所示。当液滴与固体表面接触时,若液滴温度大于固体表面温度($T_{\text{drop}} > T_{\text{substrate}}$),此时热量

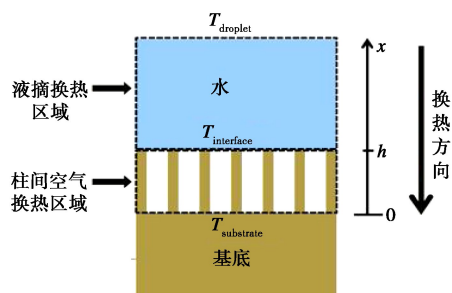


图 7 液滴与超疏水表面热量传递示意图

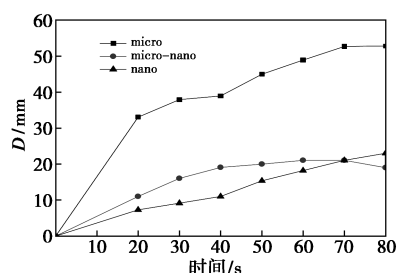


图 8 3 种不同结构表面单个液滴在 80s 内直径随时间的变化曲线

将由液滴传至固体表面,而这部分能量传递的阻力主要来自液滴和固体表面接触的部分。因为在 S 型状态下液滴没有直接与固体表面接触而是悬浮在固体表面的空气上,可知空气的热阻 $\lambda_{\text{空}} \ll \lambda_{\text{固}}$,因此 S 型状态下的液滴热量传递的阻力比较大,在相同换热面积条件下,该结构表面的结露时间就比较长。而传热效率低导致固-气接触面不会持续地保持较低的温度(具体在本实验中 $T_w = 8^\circ\text{C}$)继续结露或者结露的速率降低,因此其液滴的数量和直径都不会增长太多。相反, W 型和 PW 型由于导热效率高,因此其固-液接触面会保持比较低的温度而继续结露。该结论可以在图 8 得到验证。因此,为了更好地提高固体表面的疏水性,可以尽可能地通过改变表面结构增大固-液接触面的热阻,即降低它的热量传递效率,从而提高固体表面的疏水性,避免其表面出现大的液滴。

3 结论

不同结构表面的结露现象表明,液滴的生长既有类似的规律也体现出一定的差异性。相同点:在一定的时间内,超疏水表面凝结露的液滴出现的生长周期越多、液滴覆盖固体表面的面积系数越小,表明该结构的表面防结露效果越好。不同点:①本实验中由于样品的表面结构不同(主要是几何结构方柱的物理参数)导致其表面结构凝结露情况不同,具体体现在由于液滴在固体结构表面一般表现出 W、PW 和 S 型 3 种状态,导致其液滴与接触面的热传递效率不同从而影响冷凝液滴的生长;②3 种不同的表面结构带来不同的疏水特性,已有研究表明 PW 型和 S 型有着比较好的疏水特性(液滴的接触角很大、滚动角很小),易在外力的作用下脱离固体表面。

综上所述,要使固体表面保持比较好的防结露特性需从两方面来着手:一是改变液滴与接触面的传热类型;二是使其具有较好的疏水特性,从而使冷凝液滴容易从固体表面脱落。而要实现以上目标需要改变固体表面的几何结构参数,具体影响还需进一步进行相关的定量研究。

参考文献

- [1] 冯杰,卢津强,秦兆倩,等.超疏水表面抗结冰性能研究[J].材料研究学报,2005,26(2):4-9.
- [2] Barthlott W,Neinhuis C.Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces[J].Planta,1997,202(1):1-8.