第 58 卷 第 4 期 2007 年 4 月	Journal of	化 Chemical	工 Industry	学 and	报 Engineering	(China)	Vol. 58 April	No. 4 2007
W have con								
研究论文	滴状冷凝初始液滴的形成机理							

刘天庆,穆春丰,夏松柏,孙相彧 (大连理工大学化工学院化学工程系,辽宁大连116012)

摘要: 滴状冷凝初始液滴形成机理一直是悬而未决的问题。鉴于镁能与热水(冷凝液)反应,反应后镁表面的 化学成分将发生变化,采用金属镁作为冷凝表面,在实验中通过控制过冷度和冷凝时间而实现蒸汽在镁表面的 初始冷凝。然后应用电子探针(EPMA)技术分析冷凝前后试件表面化学成分的变化,用于推断蒸汽的初始冷 凝状态。实验结果表明,镁表面氧元素的含量随着过冷度和冷凝时间增加而明显增加,并且氧元素在镁表面的 分布是不均匀的。这些结果说明在固体表面上发生初始冷凝时凝液是成核状态的,而不是成膜状态。因此,滴 状冷凝初始液滴形成机理符合成核中心假说。

关键词:滴状冷凝;初始液滴;电子探针;纳米;机理;镁
 中图分类号:TQ 021.3
 文献标识码:A

**文章编号:** 0438-1157 (2007) 04-0821-08

# Mechanism of initial droplet formation in dropwise condensation

LIU Tianqing, MU Chunfeng, XIA Songbai, SUN Xiangyu

(Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

**Abstract:** The mechanism of the formation of initial condensate droplets for dropwise condensation is still not clear. Magnesium was used as condensation surface in this study since it can react with hot water (condensate) and thus make the chemical composition of the surface changed. In the experiments, the initial condensation of steam on the magnesium surface was achieved in the designed apparatus by controlling subcooling and condensation time. Then, the test surface was scanned with an electron probe microanalyzer (EPMA) for the variation of the chemical composition of the surface before and after the initial condensation, which can be used to deduce the state of the initially formed condensate, whether in nuclei or in thin film. The results showed that the oxygen contents on the test surface increased with subcooling and condensation time obviously after initial condensation. And the oxygen on the test surface was not distributed uniformly. It indicated that the initial condensate was formed in nuclei on the solid surface, but not in thin film. Therefore, the mechanism of the formation initial condensate droplets for dropwise condensation accords with the hypothesis of surface nucleation sites.

Key words: dropwise condensation; initial condensate nuclei; EPMA; nanometer; mechanism; magnesium

引言

滴状冷凝具有很高的传热系数,比常见的膜状

2006-04-10 收到初稿, 2006-08-07 收到修改稿。 联系人及第一作者:刘天庆(1959-),男,博士,教授。 基金项目:国家自然科学基金项目(50376006)。 冷凝传热系数高几十倍。冷凝传热在石油化工和发 电等工业生产中以及空调和制冷等过程中被大量采 用,如果能在这些过程中均实现滴状冷凝,必定会

Received date: 2006-04-10.

Corresponding author: Prof. LIU Tianqing. E-mail: liutq@ dlut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50376006).

大大减少换热设备的面积与尺寸,降低能源消耗, 从而带来显著的社会和经济效益。

• 822 •

自从 20 世纪 30 年代, Schmidt 等<sup>[1]</sup> 发现滴状 冷凝这种高效的换热方式以来, 对滴状冷凝的研究 已有 70 多年的历史。Tanasawa<sup>[2]</sup>, Rose<sup>[3-5]</sup>, Westwater<sup>[6]</sup>和 Griffith 等<sup>[7]</sup>在滴状冷凝的理论及 实验研究方面做了长期和大量的工作。虽然如此, 对于滴状冷凝的研究仍然存在许多问题和困难。

要实现稳定的滴状冷凝,必须对初始液滴的形成机理有透彻的了解,这样才能有目的地对固体表面进行有效改性。关于滴状冷凝初始液滴的生成机理,目前仍存在两种不同的假说,即液膜破裂假说和固定成核中心假说。液膜破裂假说是 Jakob<sup>[8]</sup>于1936 年提出的,该假说认为:蒸汽在冷凝表面上首先形成一层冷凝液膜,随着蒸汽冷凝的进行,液膜不断增厚,当达到临界厚度时,液膜将发生破裂,且在表面张力的作用下,冷凝液膜碎片收缩成小液滴。该假说曾得到 Ruckenstein 等<sup>[9]</sup>,Haraguchi<sup>[10]</sup>的支持,其中 Ruckenstein 等<sup>[9]</sup>算出临界膜厚为 0.27  $\mu$ m,达到临界膜厚度的时间大约为 10<sup>-2</sup> s。Haraguchi<sup>[10]</sup>应用显微镜技术观察到液滴的大小为 1  $\mu$ m,液膜破裂的临界厚度为 0.1~0.3  $\mu$ m。

固定成核中心假说是由 Tammann 等<sup>[11]</sup>首先提 出的,该假说认为,在冷凝表面上存在着随机分布 的凝结核心,滴状冷凝是一种成核现象。 McCormick等<sup>[12-13]</sup>,Peterson等<sup>[14]</sup>,Griffith等<sup>[7]</sup> 对该假说提供了有力的支持,并且通过显微实验观 察及理论分析确定了液滴的分布和大小。

关于滴状冷凝初始液滴形成机理的研究很多, 但是前人试图证明这两种假说的实验所采用的方法 主要是显微镜及高速摄影等技术,且都只能是在微 米数量级上进行观测和研究<sup>[7,10,12-18]</sup>(尺度大于 0.1 μm)。然而从形成新相的热力学计算可知,若 冷凝过程的初始状态为核状,则初始液核的尺度在 纳米数量级。因此,若想证明固定成核中心假说是 对的,则应该检测到纳米尺度的初始液核,并且证 实该尺度的液核长大到微米再到最终脱落;若想证 明液膜破裂假说为正确,则应该检测到初始厚度为 纳米的液膜,并且该液膜增厚至微米数量级的临界 液膜厚度(0.1~0.3 μm<sup>[10]</sup>)后再破裂。无论要证 明哪种机理为正确,都必须设法检测到纳米数量级 的初始液相的状态,即在纳米到 0.1 μm 范围内蒸 汽冷凝状态的测定结果成为滴状冷凝初始液滴形成 机理的关键。由于目前已有的纳米尺度的测量设备 难以对冷凝过程进行在线观测,从纳米到微米尺度 的初始冷凝过程没有实验结果,必须另辟新路才有 可能检测到纳米尺度的初始冷凝状态。

本研究首先制备能与水蒸气冷凝液进行反应的 镁表面,然后在冷凝实验设备上通过控制水蒸气与 镁表面的接触时间和过冷度,实现镁表面上水蒸气 的初始冷凝。由于冷凝液温度较高,可以与镁反应 生成氢氧化镁,使材料表面的化学成分发生改变, 从而在冷凝表面留下初始冷凝状态的"痕迹"。在 冷凝实验结束后采用电子探针(EPMA)技术来分 析冷凝前后试件表面化学成分的变化以推断蒸汽的 初始冷凝状态。

1 实验装置及实验方法

#### 1.1 实验原理

镁能与热水反应,即

 $Mg + 2H_2O(热水) = Mg(OH)_2 + H_2$  ↑ 而镁与气态的水蒸气反应很慢,短时间内可以忽略 不计。若以金属镁为冷凝表面,则水蒸气冷凝后热 的冷凝液将与镁反应,于是冷凝液生成处表面的化 学成分就发生了变化。此外,通过控制冷凝时间 (水蒸气与镁表面的接触时间) 和镁表面与水蒸气 之间的过冷度,可以实现镁表面上滴状冷凝状态的 初始液滴形成过程。这样,如果初始液滴形成机理 为固定成核中心假说,则镁表面上只有形成初始液 核和液滴的地方才发生反应和化学成分的改变,而 在没有液滴形成的地方化学成分将不改变,即完成 初始冷凝后的镁表面上的氧元素的分布是不均匀 的。而如果初始液滴形成机理服从液膜破裂假说, 则由于镁表面上形成了薄液膜,表面上的化学反应 将是均匀进行的,即氧元素的分布是均匀的。因 此,可以在冷凝后通过测定镁表面上氧元素的分布 状态来推断初始液滴形成的机理。

#### 1.2 实验装置

本实验所用实验装置如图1所示,由冷凝室、 空气加热、蒸汽发生、氮气保护及数据采集和控制 系统几个部分组成。

(1)冷凝室 其结构如图2所示,主要由一个隔板和前后两个盖板组成。隔板和盖板的材质分别 是聚四氟乙烯和聚碳酸酯。冷凝室外部直径15 cm,厚度5 cm。隔板上开有4个直径1 cm的孔,



第4貫





图 2 冷凝室的结构图



用于镶嵌 3 mm 厚的镁冷凝试件。在每个试件的背面钻有直径 0.3 mm 的孔,用于安装热电偶,使其插入孔内并紧贴冷凝表面以测量冷凝表面的温度。 冷凝室前部和后部分别有空气、蒸汽、氮气的进口 和出口。空气从冷凝室后部流过,蒸汽和氮气从冷 凝室前部流过。冷凝室内蒸汽的冷凝情况可透过前 部盖板进行观察。

(2)加热空气部分 室温空气经过气体泵和流量计后被电加热器加热,通过改变加热器的输入功率可控制空气的出口温度。经加热的空气进入冷凝室的后部,与安装于冷凝室内的冷凝试件的背面接触,使试件的表面温度升高到设定温度。试件表面的设定温度低于蒸汽的温度从而可得到所需的过冷

度。热空气离开冷凝室后部之后排入大气。

(3) 蒸汽发生部分 容积为 1L 的三口烧瓶内加入 80%水后放到电加热套内,控制电加热套的加热功率可产生一定量的水蒸气,蒸汽经汽液分离器后进入冷凝室前部,在冷凝试件上一部分蒸汽形成初始冷凝,其余蒸汽经排气阀流出冷凝室。

(4)氮气保护部分 将氮气由气瓶引出并低流 量流经冷凝室,以保护镶嵌在冷凝室内的镁试件在 没有与蒸汽接触时不被空气氧化。

(5)数据采集和控制部分 安装于冷凝试件上的热电偶及相关电磁阀均通过数据采集控制板连接 到计算机内,由 Visual Basic 语言编写的程序控制 电磁阀开启及温度采集。

#### 1.3 初始冷凝实验方法及有关参数

将冷凝试件镁片安装到冷凝室内之后,开始向 冷凝室前部通入氮气,开启空气泵及其加热器,并 使加热空气流经冷凝室后部,当镁片的表面温度达 到实验前设定的温度且系统稳定后,关闭氮气阀, 按照事先设定的冷凝时间向冷凝室通入水蒸气,然 后再切换成氮气,从而完成冷凝试件上不同冷凝温 差及不同冷凝时间的初始冷凝。本研究所进行的冷 凝实验的有关参数如表1所示。

表 1 初始冷凝前后镁表面的氧含量及实验参数

 
 Table 1
 Experimental parameters and oxygen contents on magnesium surfaces before and after initial condensation

Coupon No.	Preparing method	Average subcooling /℃	Condensation time/s	Oxygen content /%(mass)	
1#	MCS	_	_	0	
2#	mechanical polishing			4.58	
3 #	mechanical polishing	7.1	20	18.52	
4 #	mechanical polishing	6.2	40	20.96	
5 #	mechanical polishing	5.6	60	32.70	
6 #	mechanical polishing	4.5	5	7.7	
7 #	mechanical polishing	5.2	5	6.7	
8#	mechanical polishing	1.7	10	8.2	
9 #	MCS	2.7	10	5.27	
10#	MCS	4.6	10	9.04	
11#	MCS	4.9	10	11.17	
12#	MCS	4.6	20	11.56	
13#	MCS	6.1	60	16.11	
14#	MCS	9.3	30	20.57	
15#	MCS	2.1	5	2.21	
16#	MCS	0.8	10	3.45	
17#	MCS	1.9	10	3.56	

### 1.4 镁表面的制备

• 824 •

本实验采取机械抛光和磁控溅射(MCS)两 种方法制备冷凝试件镁表面。金属镁原材料的纯度 为 99. 999%。试样的机械抛光在 M-2A 型金相试 样预磨机和 P-2B 型金相试样抛光机(重庆机械设 备制造公司制造)上完成。首先用 2000 号金相砂 纸在打磨机上对镁表面进行打磨,然后在抛光机上 进行抛光,所用抛光膏为 W0.5 型金刚石研磨膏, 抛光时直至试样表面具有镜面光亮为止。

磁控溅射是一种新型的高速、低温溅射镀膜方法,本实验采用中科院沈阳仪器厂的超高真空多功 能磁控溅射系统在单晶硅衬底上制备镁膜。镀膜前 严格根据基片清洗工艺对单晶硅基片进行清洗。金 属镁靶的纯度为 99.999%,靶直径 60 mm,工作 气压 0.5 Pa,基片温度为室温,溅射功率 100 W。 在镀膜前先对靶材表面进行 20 min 的溅射清洗, 渡膜溅射时间为 1.5 h。

## 1.5 镁表面形貌的表征

两种方法制备的镁表面的表面形貌和平均粗糙 度通过原子力显微镜(PicoPlus,美国 Molecular Imaging公司)技术来表征和测量,用电子探针 (EPMA-1600,日本岛津公司)测量出磁控溅射制 备的镁膜厚度。

#### 1.6 冷凝试件表面化学成分的检测

采用日本岛津公司制造的 EPMA-1600 型电子 探针,在镁试件表面随机选择分析微区,可定量分 析检测冷凝前后镁表面上镁和氧等元素含量的变 化。同时通过电子探针的面扫描,可测出冷凝前后 试件表面上镁和氧元素的分布,从而可以确定在什 么位置发生了镁与冷凝液的反应。试样的扫描分析 微区最小可以达到 1 μm×1 μm。

2 实验结果与分析

#### 2.1 镁表面的形貌和粗糙度

机械抛光法制备的镁表面的表面形貌和平均粗 糙度的原子力显微镜图片如图 3 所示。从图 3 可以 看出镁表面比较粗糙,粗糙度超过 100 nm。因为 金属镁硬度低,所以用机械抛光很难制备高光洁度 的镁表面。

图 4 是采用磁控溅射法在单晶硅衬底上制备的 镁膜表面原子力显微镜图片。从图 4 可以看出镁膜 是由尺寸约为 50~100 nm 的镁粒子在单晶硅衬底 上沉积形成的。镁膜致密并且均匀,平均粗糙度是



(a) surface topography



(b) amplitude figure
 图 3 2<sup>#</sup>表面原子力显微镜图片(平均粗糙度 104 nm)
 Fig. 3 AFM photographs of 2<sup>#</sup> surface in

Table 1 (average roughness 104 nm)



(a) surface topography



(b) amplitude figure
图 4 1<sup>#</sup>表面原子力显微镜图片(平均粗糙度 23 nm)
Fig. 4 AFM photographs of 1<sup>#</sup> surface in
Table 1 (average roughness 23 nm)

23 nm。用电子探针对单晶硅衬底和镁膜截面进行 扫描可测量出镁膜的厚度为 21 μm,这说明单晶硅 衬底完全被镁覆盖。所以磁控溅射法制备的镁膜能 更好满足冷凝实验后电子探针面扫描的要求。

## 2.2 冷凝前后镁表面氧元素含量的变化

在不同的过冷度和冷凝时间条件下,机械抛光 和磁控溅射两种方法制备的镁表面冷凝前后表面氧 元素含量的表化如表1所示。可见冷凝后镁表面上 氧元素的含量明显增加,这表明冷凝液确实与镁发 生了反应。此外由表1中数据可以看出,在相近的 初始冷凝条件下机械抛光镁表面上的氧含量要高于 磁控溅射制备的镁表面。这主要是由于前者的表面 粗糙度大,提供了更多的表面活化中心或初始冷凝 时的成核位置。另外,磁控溅射制备的镁表面其氧 元素含量在冷凝实验前几乎为零, 而机械抛光制备 的镁表面在冷凝实验之前就存在少量的氧,这是因 为磁控溅射法制备镁表面是在真空条件下进行的, 而机械抛光法制备镁表面的过程则是在大气中,镁 表面会部分被氧化。尽管如此,机械抛光法制备的 镁表面在冷凝后其氧元素的含量也明显进一步增 加了。

更重要的是冷凝后镁表面氧元素的含量的增加 明显与过冷度和冷凝时间相关,如图 5 所示,表面 氧含量明显地随着过冷度和冷凝时间的增加而增 加。由于冷凝液与镁之间的化学反应只发生在镁表 面,电子探针也只检测表面的化学成分,因此上述 结果揭示冷凝液与镁表面之间的接触面积是随着过 冷度和冷凝时间的增加而增加的,这也就揭示了初 始冷凝不是呈膜状,否则整个冷凝表面都会被冷凝 液所覆盖,冷凝液与镁表面之间的接触面积就不会 发生改变,表面氧含量就不会与过冷度和冷凝时间 有关系。

然而,初始冷凝的表面成核机理却和上面的实 验结果相符合。由于液核数目和液滴尺寸都随着过 冷度和冷凝时间的增加而增加,因此冷凝液与镁表 面的接触面积在增大,从而使得表面氧元素的含量 与过冷度和冷凝时间正相关。

## 2.3 冷凝前后镁表面氧元素的分布

本文还采用电子探针面扫描方式对机械抛光和 磁控溅射制备的镁表面,在不同过冷度和冷凝时间 条件下初始冷凝实验前后表面氧元素的分布进行了 测定。其中在微米尺度下的扫描结果如图 6 和图 7 所示。由图 6 可见没有进行初始冷凝的 2<sup>#</sup> 表面上 只有少量氧且分布均匀。但是,在冷凝实验之后的 试件表面上其氧含量明显增加,并且分布不均匀。



图 5 过冷度和冷凝时间对镁表面氧元素含量的影响 Fig. 5 Influence of subcooling and condensation time on contents of oxygen on magnesium surfaces



图 6 机械抛光镁表面上氧和镁在微米尺度下的分布 (电子探针扫描区域为 60 μm×60 μm; 浅颜色, 氧; 深颜色, 镁) Fig. 6 Distributions of oxygen and magnesium on mechanically polished surfaces in micro-scale (EPMA scanned area 60 μm×60 μm; light color, oxygen; dark color, magnesium)

图 7 的结果也说明了反应后氧元素不均匀地分布在 镁表面,并且氧含量随着过冷度和冷凝时间的增加 而增加(表1中9<sup>#</sup>~14<sup>#</sup>)。

为了在纳米尺度下观察到更为初始的冷凝之后 镁表面上氧元素的分布,需要在更低过冷度和更短



(电子探针扫描区域为 60 µm×60 µm; 浅颜色, 氧; 深颜色, 镁) Fig. 7 Distributions of oxygen and magnesium on MCS surfaces in micro-scale

(EPMA scanned area 60  $\mu$ m×60  $\mu$ m; light color, oxygen; dark color, magnesium)

冷凝时间条件下实现镁表面的滴状冷凝。然后在镁 表面上选取 1  $\mu$ m×1  $\mu$ m 的区域用电子探针进行面 扫描,再用 Photoshop 软件在电子探针面扫描图片 上任意选取 10<sup>-2</sup>  $\mu$ m<sup>2</sup> 区域放大 10 倍,从而可获得 初始液核的大小和分布。部分典型的结果如图 8 所 示。可见初始冷凝液核的大小在 3~10 nm 之间, 这与形成新相的热力学计算结果相吻合。

以上测量结果表明,初始冷凝前后镁表面上氧 元素的分布有了明显改变。实验前的镁表面上氧的 分布要么以低含量均匀分布(机械抛光表面),要 么几乎没有氧(磁控溅射表面)。但是在冷凝实验 后,氧则以不规则的形状、不均匀地分布在表面 上。氧元素在表面上分布的不均匀性和随机性正反 映了初始凝液在表面上的形成状态,即初始凝液不 是均匀地在表面上按膜状生成的,而是不规则地在 成核中心位置形成的。因此,本文的实验结果否定 了膜破裂假说,阐明了初始冷凝时液滴的形成和生 长是成核状态的,即滴状冷凝初始冷凝时液滴形成 机理符合固定成核假说。

# 3 结 论

本文采用磁控溅射和机械抛光的方法制备了表



(EPMA scanned area 1 μm×1 μm; light color, oxygen; dark color, magnesium)

面光洁度较高的镁表面,通过原子力显微镜对两种 方法制备的镁表面进行表征,两种镁表面的平均粗 糙度分别为 22 nm 和 100 nm 左右,满足初始冷凝 实验的要求。

本文还进一步进行了不同冷凝时间和不同过冷

度条件下镁表面上的初始滴状冷凝实验。电子探针 在不同尺度下对表面化学成分的分析结果表明,水 蒸气初始冷凝时,凝液仅在固体表面的某些位置处 形成,液滴分布不均匀,形成的初始液核尺度在 3~10 nm,这与热力学的计算结果相互吻合。表 面上生成的初始凝液的状态不是呈薄膜状,而是呈 核状。液核数随着过冷度的增加而增多,液核尺度 随着冷凝时间的加长而增大。所有结果均表明滴状 冷凝初始液滴的形成符合成核中心假说。

## References

- Schmidt E, Schurig W, Sellschop W. Versuche uber die kondensation von wasserdampf in film-and tropemform. *Tech. Mech. Thermodyn.*, 1930, 1: 53-63
- [2] Tanasawa I. Recent advances in condensation heat transfer//Proceedings of the 10th International Heat Transfer Conference. Brighton, England, 1994, 1: 197-212
- [3] Rose J W. Dropwise condensation theory and experiment: a review. Proc. Instn. Mech. Engrs., Part A: J. Power and Enery, 2002, 216: 115-128
- [4] Rose J W. Interphase matter transfer, the condensation coefficient and dropwise condensation//Proceedings of the 11th International Heat Transfer Conference. Kyongju, Korea, 1998, 1: 89-104
- [5] Rose J W. Dropwise condensation theory. Int. J. Heat Mass Transfer, 1981, 24: 191-194
- [6] Westwater J W. Condensation, heat transfer in energy problems//US-Japan Cooperative Science Program. Tokyo, Japan: Hemisphere Publ. Corp., 1983: 81-92
- Umer A, Griffith P. Mechanism of dropwise condensation.
   J. Heat Transfer, 1965, 87: 275-282
- [8] Jakob M. Heat transfer in evaporation and condensation. Mech. Eng., 1936, 58: 729-739
- [9] Ruckenstein E, Metiu H. On dropwise condensation on the solid surface. Chem. Eng. Sci., 1965, 20: 173-179
- [10] Haraguchi T. Microscope observations of the initial droplet formation mechanism in dropwise condensation. *Heat Transfer Japanese Research*, 1992, **21** (6): 573-585
- [11] Tammann G, Boehme W. Die Zahl der wassertrepfehen bei der kondensation auf verschiedenen festen stiffen. Ann. Physik, 1935, 5: 77-80
- [12] McCormick J L, Westwater J W. Nucleation sites for drcpwise condensation. Chem. Eng. Sci., 1965, 20 (12): 1021-1031
- [13] McCormick J L, Westwater J W. Drop dynamics and heat transfer during dropwise condensation of water vapor.

Chem. Engng. Prog. Symp. Ser., 1966, 62 ( 64 ): 120-134

- [14] Peterson A C, Westwater J W. Dropwise condensation of ethylene glycol. Chem. Engng. Prog. Symp. Ser., 1966, 62 (64): 135-142
- [15] Graham C, Griffith P. Drop size distributions and heat transfer in dropwise condensation. Int. J. Heat Transfer, 1973, 16: 337-346
- [16] Song Yongji (宋永吉), Xu Dunqi (徐敦颀), Lin Jifang (林纪方). Study on dropwise condensation mechanism.

Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 1990, 4 (3): 240-246

- [17] Tanaka H. Measurements of drop-size distributions during transient drowise condensation. Transfer ASME J. Heat Transfer, 1975, 97: 341-346
- [18] Peter C, Wayner Jr. Nucleation, growth and surface movement of a condensing sessile droplet. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 206: 157-165

# 《化工学报》赞助单位

四川大学化工学院

浙江大学化学工程与生物工程学系

大连理工大学化工学院

浙江工业大学化工学院

湘潭大学化工学院

上海化工研究院

上海交通大学化学化工学院

华南理工大学化工学院

武汉工程大学