

三相线钉扎的大液滴蒸发实验*

赵栋栋^{1,2} 朱志强¹ 刘秋生^{1,2}
秦 军^{1,2} 陶跃群¹

1(中国科学院力学研究所 微重力重点实验室 北京 100190)

2(中国科学院大学工程科学学院 北京 100049)

摘 要 利用实践十号返回式科学实验卫星蒸发对流箱,开展了三相线处于钉扎状态且接触半径大于毛细长度的无水乙醇大滴在加热 PTFE 表面蒸发的地基科学实验。实验发现,液滴体积随时间线性递减,但钉扎大液滴蒸发过程中没有出现恒定接触角(CCA)阶段。与小液滴蒸发的恒定接触半径(CCR)阶段相同,大液滴的平均蒸发速率也与初始体积无关,表明受重力影响明显的大液滴蒸发主要发生在三相线附近区域。瞬时蒸发速率经历了迅速上升和之后的长时间内保持稳定两个阶段。与数值模拟结果对比分析发现,准静态扩散模型低估了三相线处于钉扎状态的大液滴瞬时蒸发速率,而同时考虑蒸气扩散与空气中自然对流经验模型的准确性取决于实验所用工质。

关键词 三相线钉扎,附壁大液滴,地基科学匹配实验,蒸发速率

中图分类号 V524

Experimental Investigation of Large Sessile Droplet Evaporation with Pinned Triple Line

ZHAO Dongdong^{1,2} ZHU Zhiqiang¹ LIU Qiusheng^{1,2}
QIN Jun^{1,2} TAO Yuequn¹

1(National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

2(School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The in-depth study on the evaporation of large sessile liquid droplets has important scientific significance and engineering application value. Using the evaporation-convection box in SJ-10 scientific experimental satellite, the scientific matching experiments of large sessile ethanol droplets evaporation on heated PTFE are conducted on the ground, in which the triple line of the liquid droplet is pinned and the contact radius is greater than capillary length. In present experiments, it is found that the volume of the large sessile droplet with pinned triple decreases linearly with time, but the CCA mode

* 国家自然科学基金项目资助(U1738119, 11532015)

2021-03-22 收到原稿, 2021-12-30 收到修定稿

E-mail: zhaodongdong@imech.ac.cn. 通信作者 朱志强, E-mail: zhuzhiqiang@imech.ac.cn

during evaporation is not observed. The average evaporation rate is also focused on, and it is found to be independent on initial volume of the large sessile pinned droplet with the same contact radius, which is similar in the tendency for small evaporating liquid drop, indicating that evaporation occurs most violently near the triple line. The instant evaporation rate is observed to increase firstly and then keep stable until the end of the lifetime. Comparisons between the present experimental results and the results predicted by the empirical models are also performed. It is deduced that the diffusion-limited evaporation model is appropriate for the small droplet, but underestimates evaporation rate of the large sessile pinned liquid droplet, while the accuracy of an empirical model considering both diffusion and natural convection depends on the experimental working medium.

Key words Pinned triple line, Large sessile droplet, Scientific matching experiment on the ground, Evaporation rate

0 引言

液滴蒸发在 DNA 微观序列的沉积^[1]、直接喷墨打印^[2,3]、透明导电薄膜制造^[4]、喷剂干涸、液滴中颗粒物在固体表面的沉积、液滴式热交换的快速冷却、薄膜镀层^[5]、定量表征材料吸湿性能^[6]等工程应用中起着重要作用。同时,液滴蒸发涉及气液固三相间的相互作用,包含扩散、热毛细对流、浮力对流等多种作用机理,对热质输运耦合机理的理论发展具有重要科学意义。

液滴蒸发通常会经历三个阶段^[7]:①接触半径 R 保持恒定,接触角 θ 逐渐减小的恒接触半径(Constant Contact Radius, CCR)阶段;② θ 保持不变, R 不断减小的恒接触角(Constant Contact Angle, CCA)阶段;③ R 和 θ 同时减小的混合阶段^[8]。Birdi等^[9]发现,小水滴在光滑玻璃表面(初始接触角 $\theta_0 < 90^\circ$)蒸发时处于 CCR 模式,蒸发速率恒定且线性正比于 R ;而 $\theta_0 > 90^\circ$ 的水滴在 Teflon 表面蒸发时处于 CCA 模式,蒸发速率是非线性的。Rowan等^[10]则发现,微水滴在 PMMA 上的蒸发速率正比于液滴高度 H 而非接触半径 R 。Gelderblom等^[11]发现,大接触角下瞬时蒸发速率会逐渐减小,而小接触角下瞬时蒸发速率几乎不变。

以往的研究侧重于特征尺度小于毛细长度的小液滴蒸发,此时重力效应的影响可忽略,气液界面在表面张力作用下呈球冠状,研究结果印证了 Hu 等^[12]提出的准静态扩散蒸发模型。文献^[13-15]发展了综合考虑扩散和自然对流的经验模型。

尽管小液滴蒸发规律已被大量研究,但对于特征

尺度大于毛细长度且三相线处于钉扎状态的大液滴蒸发规律^[13,16,17]仍需要开展深入研究。本文利用实践十号返回式科学实验卫星上的液滴蒸发实验系统,开展了 $R = 5.7 \sim 5.9 \text{ mm}$ 、初始体积 $V_0 = 30.0 \sim 120.0 \mu\text{L}$ 的无水乙醇大滴在加热 PTFE 表面的蒸发实验,对应 Bond 数为 12。一方面是为了探索三相线钉扎附壁大液滴的蒸发规律,另一方面也是作为实践十号空间附壁大液滴的地基科学匹配实验,通过与空间大液滴的科学数据对比分析,揭示重力对附壁大滴蒸发的影响。

1 实验系统

图 1 是实践十号附壁液滴蒸发实验系统,主要包含注液系统、光学观测系统、温度监测及控制系统以及环境监测与控制系统等。实验液体为无水乙醇,其物性参数列于表 1。蒸发基座选择直径 12.0 mm 且

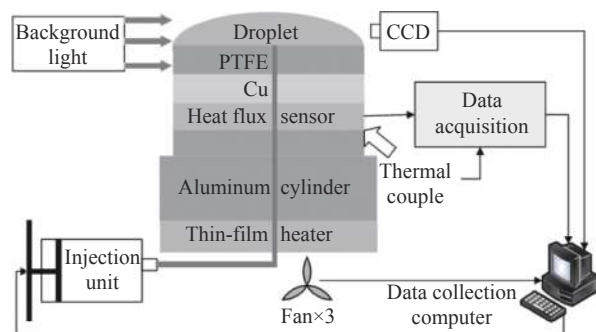


图 1 附壁液滴蒸发实验系统

Fig. 1 Experimental setup of sessile droplet evaporation

厚度为 100 μm 的 PTFE 薄膜。PTFE 薄膜、铜台、直径 10.0 mm 的热流量传感器与导热铝块之间通过 3 M300 LSE 双面胶粘接。使用 2 个热电偶反馈测量蒸发台面温度, 由于 PTFE 很薄且铜的导热性很好, 忽略热电偶与基座表面间的热阻。通过 PID 调节加热片功率使蒸发台到达预设温度 T_s 后, 驱动电机推动活塞注出指定体积的液滴, 记录 CCD 相机拍摄到的液滴形貌图片。整个实验过程记录热流量变化、蒸发台面温度及环境压力。实验结束后, 开启风扇清理环境中的蒸气并使基座降温。设定的液滴初始体积 V_0 范围为 30.0 ~ 120.0 μL , 实验过程中保持基座温度 $T_s = 45.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 环境温度 $T_a = 18.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 液滴几何参量演化

不同液滴在蒸发过程中呈现恒接触角 CCA、恒接触半径 CCR 或 CCA 与 CCR 均出现的情况, 如图 2 所示^[8], 本文研究的大液滴三相线处于钉扎状态, 即图 2(a) 所示的 CCR 阶段。

液滴尺度大小与其受到重力效应或表面张力效应的影响紧密相关, 衡量重力和表面张力相对大小的 Bond 数以及毛细长度 L_c 的定义分别为

$$Bo = \frac{\Delta\rho g R^2}{\sigma}, \quad (1)$$

$$L_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}}. \quad (2)$$

其中, ρ 为密度, g 为重力加速度, σ 为表面张力。对于 $Bo < 1$ 即 $R < L_c$ 的小液滴, 重力可忽略, 表面张力效应占据主导; 而对于 $Bo > 1$ 即 $R > L_c$ 的大液滴, 液滴内部重力效应诱发的浮力对流不可忽略。

接触半径 R 可以反映加热基座上液滴的受热面积; 接触角 θ 反映了液滴的润湿性能, 其能够对某一时刻的液滴形貌进行定量表达, 从而在液滴蒸发建模过程中得到广泛应用。利用自研的液滴形貌分析软件^[18-20], 对液滴蒸发过程中的体积 V 、接触半径 R 和接触角 θ 进行提取并使用初始值 (V_0 , R_0 , θ_0) 进行归一化, 结果如图 3 所示。

从 $V/V_0 = 1$ 到 $V/V_0 = 0$ 所需时间定义为液滴的蒸干时间 t_f 。对于在 PTFE 表面的无钉扎无水乙醇小液滴 ($V_0 = 5.0 \mu\text{L}$, $R_0 = 1.8 \text{ mm}$) 的蒸发^[21], 当 $t/t_f = 0.61$ 时, $R/R_0 = 0.38$; 而在本实验中, 当 $t/t_f = 0.85$ 时, $R/R_0 = 0.96$, 表明本实验中液滴大部分蒸发时间内处于钉扎状态, 未出现 CCA 阶段。类似于 $R < L_c$ 的小液滴蒸发的 CCR 阶段^[12], 大液滴的体积 V 随时间线性递减, 表明三相线处于钉扎状态的大液滴在整个蒸发过程中保持恒定的蒸发速率, 几何上导致接触角 θ 随时间减小的速率逐渐增大。

2.2 初始体积对蒸干时间的影响

对于一定体积的液滴, t_f 可以直观反映液滴蒸发的快慢: t_f 越小, 液滴蒸发越快; t_f 越大, 液滴蒸发越慢。 t_f 大小与液体工质、基座表面材料、基座温度、环境温度等相关, 此外其还与液滴的蒸发模式有

表 1 无水乙醇物性参数 ($T_a = 20.0^\circ\text{C}$, $p_a = 0.101325 \text{ MPa}$)

Table 1 Physical properties of ethanol ($T_a = 20.0^\circ\text{C}$, $p_a = 0.101325 \text{ MPa}$)

Liquid	Density $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	Dynamic viscosity $\mu/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	Diffusion coefficient $D/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Capillary length L_c/mm	Saturated vapor pressure p_{sat}/Pa
Ethanol	780	1.3×10^{-3}	13	1.7	5812

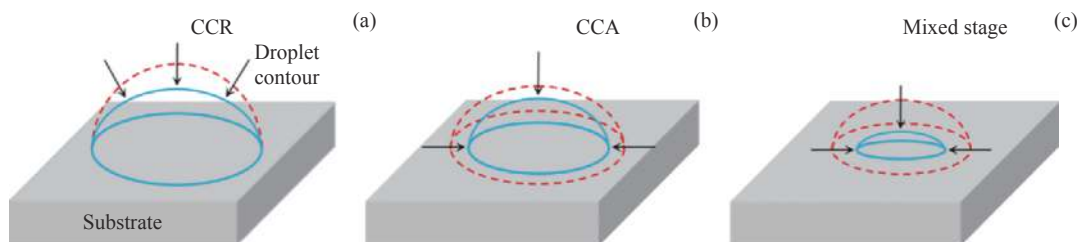


图 2 液滴蒸发三个阶段

Fig. 2 Three stages during sessile droplet evaporation

关^[21,22]。这里测量了不同初始体积 V_0 下的 t_f , 结果如图 4 所示。由于液滴蒸发后期形成难以辨认的液膜, 实验中对 t_f 的获得通过体积 V 随时间 t 的变化外延来实现。

从图 4 可以看到, 拟合直线过原点, $t_f \propto V_0$ 。每个初始体积 V_0 下, V_0/t_f 的值相等, 这表明对于拥有相同接触半径 R 且三相线处于钉扎状态的大液滴, 平均蒸发速率 V_0/t_f 与 V_0 无关。三相线被钉扎时, V_0 的增大主要表现为气液界面面积的增大, 同时三相线的形状及周长保持不变。但是气液界面面积的增大并没有显著加速蒸发, 说明与小液滴的情况相同^[12], 受重力影响明显的大液滴的蒸发也主要发生在三相线附近区域。

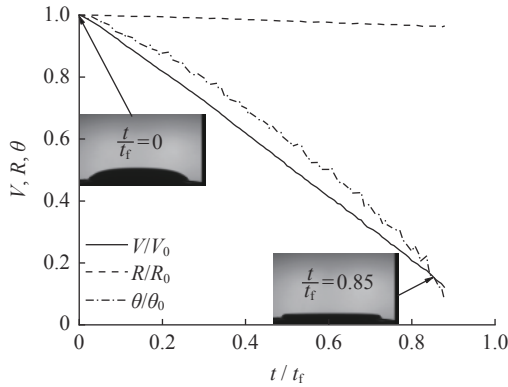


图 3 体积 V 、接触半径 R 、接触角 θ 随时间的演化过程 ($V_0 = 95.5 \mu\text{L}$)

Fig. 3 Droplet volume, contact radius and contact angle evolution when $V_0 = 95.5 \mu\text{L}$

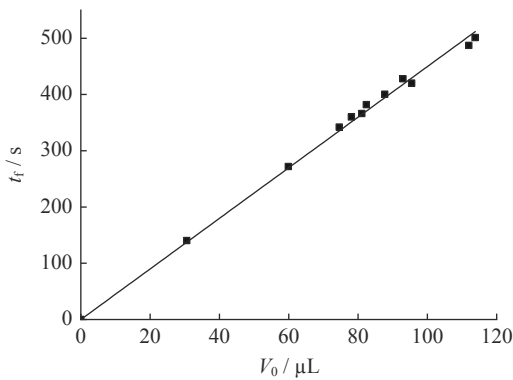


图 4 三相线钉扎状态下不同体积 (V_0) 的液滴蒸发时间 t_f

Fig. 4 Dependence of t_f on V_0 when triple line is pinned (the straight line represents a linear fit)

2.3 瞬时蒸发速率演化

在使用附壁液滴蒸发进行热管理的工程应用中, 液滴瞬时蒸发速率的演化可以直接反映热管理的稳定性。无钉扎小液滴蒸发时, 三相线会相继经历钉扎与去钉扎阶段, 体积没有在整个蒸发过程中线性递减^[23], 即瞬时蒸发速率无法在整个蒸发过程中保持恒定。

Hu 等^[12] 使用准静态扩散蒸发模型给出了瞬时蒸发速率的预测, 即

$$-\rho \frac{dV}{dt} = \pi R D c_{\text{sat}} (0.27\theta^2 + 1.30). \quad (3)$$

式中, D 为扩散系数, c_{sat} 为饱和蒸气浓度, 计算由如下 Clausius-Clapeyron 方程以及理想气体假设给出:

$$\ln \frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{ref}}} = -\frac{M_v \mathcal{L}}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right), \quad (4)$$

$$c_{\text{sat}} = \frac{p_{\text{sat}} M_v}{\bar{R} T_s}. \quad (5)$$

其中, p_{sat} 、 p_{ref} 、 M_v 、 $\mathcal{L}$ 、 $\bar{R}$ 、 T_{ref} 、 T_s 分别代表饱和蒸气压、参考压强、蒸气相对分子质量、蒸发潜热、普适气体常数、参考温度和蒸发壁面温度。

Kelly-Zion 等^[13] 发现准静态扩散模型会低估附壁大液滴的瞬时蒸发速率, 在同时考虑蒸气扩散和空气中自然对流的情况下, 提出如下经验公式:

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{4DM_v p_a R}{\bar{R} T_s \rho} \ln \frac{1}{1 - p_{\text{sat}}/p_a} \left\{ 1 + 0.310 \left[\frac{p_{\text{sat}} M_v g}{(p_a - p_{\text{sat}}) M_a v_a^2} \right]^{0.216} R^{0.648} \right\}. \quad (6)$$

其中, p_a 、 ρ 、 g 、 M_a 、 v_a 分别代表环境压力、密度、重力加速度、空气平均相对分子质量、空气运动学粘度。

Carle 等^[14,15] 只考虑扩散和蒸气对流, 忽略热对流对瞬时蒸发速率的贡献, 修正了 Kelly-Zion 等^[13] 的经验公式, 有

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{4DM_v p_{\text{sat}} R}{\bar{R} T_s \rho} \left\{ 1 + 0.333 \left[\frac{p_{\text{sat}} M_v g R^3}{(p_a - p_{\text{sat}}) M_a v_a^2} \right]^{0.186} \right\}. \quad (7)$$

将实验获得的钉扎大液滴瞬时蒸发速率与 Hu 模型^[12]、Kelly-Zion 和 Carle 的经验模型^[13-15] 进行比较, 结果如图 5 所示。Hu 的准静态扩散模型初始时低估了实验瞬时蒸发速率约 16%, 且这一差异随时间的推移不断扩大, 到 $0.85t_f$ 时, Hu 的预测低估了约

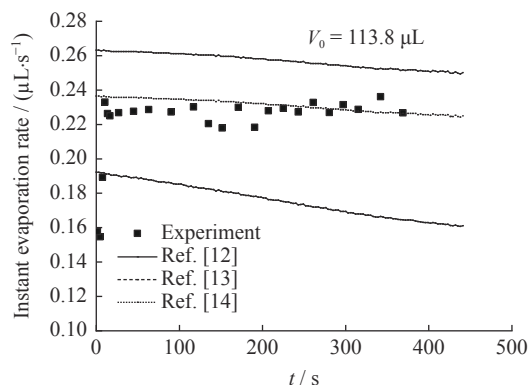


图5 瞬时蒸发速率的实验与理论结果对比

Fig. 5 Comparison of experiment and model prediction of instant evaporation rate evolution

29%。这是由于 Hu 的准静态扩散模型忽略了浮力对流的贡献,而浮力对流有利于液滴内的能量输运,因而低估了基座传输到气液界面的热量,瞬时蒸发速率预测值偏小。

Kelly-Zion 模型预测值高于本实验测量值约 15%,而 Carle 模型预测值与本实验结果符合很好。这是由于经验模型中的拟合系数依赖于实验所使用的工质^[15],Carle 使用与本实验相同的无水乙醇,Kelly-Zion 使用相对分子质量比无水乙醇要高的烷烃类工质,这种烷烃类工质在相同 R 下的浮力对流更加强烈,从而使得 Kelly-Zion 模型预测值高于实验值。

实验中瞬时蒸发速率基本维持一个恒定值,而三个模型对瞬时蒸发速率的预测值均随着蒸发的进行而逐渐减小。Hu 模型对蒸发速率的预测与 θ 呈正相关,Kelly-Zion 和 Carle 模型对蒸发速率的预测与 R 正相关,本实验中 R 的减小非常缓慢,因而 Kelly-Zion 和 Carle 模型预测值随着蒸发的进行变化很小。

实验中瞬时蒸发速率经历了短时间内迅速上升(当 $V_0 = 113.8 \mu\text{L}$ 时,这一阶段耗时约 10 s)和之后的长时间内基本保持稳定两个阶段,而 Carle 模型只预测了第二阶段的存在。基座底部注出的液体初始温度低于 T_s ,形成最大液滴时,基座提供热量的一部分需供给最后流入的液体升温,温度稳定后基座供热才基本上全部用于蒸发。因此瞬时蒸发速率开始时出现跃升,之后长时间基本保持稳定,这是无水乙醇滴在低热导率 PTFE 上蒸发时的一种非稳态效应^[24]。由于 PTFE 很薄,非稳态效应持续时间很短,因此瞬时

蒸发速率的跃升十分迅速。文中三个模型均未考虑非稳态效应,因此无法预测第一阶段的存在。

3 结论

在重力环境下开展了一系列三相线处于钉扎状态的大体积附壁无水乙醇滴在等温 PTFE 上的蒸发实验,主要结论如下。

(1)与小液滴蒸发的 CCR 阶段相同,钉扎大液滴的体积随时间线性递减,蒸发过程中没有出现小液滴蒸发过程中的 CCA 阶段。

(2)对于拥有相同接触半径且三相线处于钉扎状态的大液滴,平均蒸发速率与初始体积无关。与小液滴的情况相同,受重力影响明显的大液滴蒸发主要发生在三相线附近区域。

(3)准静态扩散模型低估了钉扎大液滴的瞬时蒸发速率,这是由于没有考虑自然对流的贡献。同时考虑蒸气扩散与空气中自然对流的经验模型的准确性依赖于实验所用工质。

(4)瞬时蒸发速率经历了短时间内迅速上升和之后的长时间稳定两个阶段。

参考文献

- [1] FANG X H, LI B Q, PETERSEN E, *et al.* Drying of DNA droplets[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(14): 6308-6312
- [2] LI W B, LAN D, WANG Y R. Exploration of Direct-Ink-Write 3D printing in space: droplet dynamics and patterns formation in microgravity[J]. *Microgravity Science and Technology*, 2020, **32**(5): 935-940
- [3] LI W B, JI W J, SUN H H, *et al.* Pattern formation in drying sessile and pendant droplet: interactions of gravity settling, interface shrinkage, and capillary flow[J]. *Langmuir*, 2019, **35**(1): 113-119
- [4] CHEN C T, Zhang Z H. Low-pressure droplet-evaporation deposition forming transparent conductive films of graphene and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate[J]. *Thin Solid Films*, 2021, **719**: 138493
- [5] CUMMINGS J, LOWENGRUB J, SUMPTER B G, *et al.* Modeling solvent evaporation during thin film formation in phase separating polymer mixtures[J]. *Soft Matter*, 2018, **14**(10): 1833-1846
- [6] SHUKLA P, JAGDHARI T, FUGARO A P, *et al.* Characterizing hygroscopic materials via droplet evaporation[J]. *Langmuir*, 2020, **36**(8): 1871-1877
- [7] BOURGES-MONNIER C, SHANAHAN M E R. Influence of evaporation on contact angle[J]. *Langmuir*, 1995, **11**(7): 2820-2829

- [8] LEE C Y, ZHANG B J, PARK J, *et al.* Water droplet evaporation on Cu-based hydrophobic surfaces with nano- and micro-structures[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, **55**(7/8): 2151-2159
- [9] BIRDI K S, VU D T. Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1993, **7**(6): 485-493
- [10] ROWAN S M, MCHALE G, NEWTON M I, *et al.* Evaporation of microdroplets of three alcohols[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**(8): 1265-1267
- [11] GELDERBLOM H, MARÍN Á G, NAIR H, *et al.* How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate[J]. *Physical Review E*, 2011, **83**(2): 026306
- [12] HU H, LARSON R G. Evaporation of a sessile droplet on a substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(6): 1334-1344
- [13] KELLY-ZION P L, PURSELL C J, VAIDYA S, *et al.* Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2011, **381**(1/2/3): 31-36
- [14] CARLE F, SOBAC B, BRUTIN D. Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(6): 061603
- [15] CARLE F, SEMENOV S, MEDALE M, *et al.* Contribution of convective transport to evaporation of sessile droplets: empirical model[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016, **101**: 35-47
- [16] CHEN X, ZHU Z Q, LIU Q S, *et al.* Thermodynamic behaviors of macroscopic liquid droplets evaporation from heated substrates[J]. *Microgravity Science and Technology*, 2015, **27**(5): 353-360
- [17] XU Guofeng, ZHU Zhiqiang, LIU Qiusheng, *et al.* Analyses on ground-based results of evaporation-convection box experiment prepared for SJ-10 satellite[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2016, **36**(4): 508-512 (徐国峰, 朱志强, 刘秋生, 等. 实践十号卫星蒸发对流箱地面科学实验结果分析[J]. *空间科学学报*, 2016, **36**(4): 508-512)
- [18] ZHOU Xiaobo, YU Qiang, CAI Shijie. Lossless compression algorithm for droplet images in space droplet evaporation experiment[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2010, **30**(3): 283-288 (周晓波, 于强, 蔡世界. 空间液滴蒸发实验中液滴图像的无损压缩算法[J]. *空间科学学报*, 2010, **30**(3): 283-288)
- [19] NING Qiao, ZHU Zhiqiang, LV Xutao, *et al.* Determine the surface tension and contact angle of drop by image processing method[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2008, **28**(1): 74-79 (宁乔, 朱志强, 吕旭涛, 等. 图像法求液滴表面张力和接触角[J]. *空间科学学报*, 2008, **28**(1): 74-79)
- [20] YU Qiang, NING Qiao, ZHU Zhiqiang, *et al.* Image feedback control system in the space drop evaporation experiment[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2008, **28**(1): 64-68 (于强, 宁乔, 朱志强, 等. 蒸发液滴空间实验研究的图像反馈控制系统[J]. *空间科学学报*, 2008, **28**(1): 64-68)
- [21] SHANAHAN M E R, SEFIANE K, MOFFAT J R. Dependence of volatile droplet lifetime on the hydrophobicity of the substrate[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(8): 4572-4577
- [22] STAUBER J M, WILSON S K, DUFFY B R, *et al.* On the lifetimes of evaporating droplets[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2014, **744**: R2
- [23] SEFIANE K, WILSON S K, DAVID S, *et al.* On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water[J]. *Physics of Fluids*, 2009, **21**(6): 062101
- [24] MAATAR A, CHIKH S, SAADA M A, *et al.* Transient effects on sessile droplet evaporation of volatile liquids[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, **86**: 212-220

(责任编辑: 宋雅娜)