

垂滴法测量 CO_2 与不锈钢表面的接触角

裴念强*, 郭开华*, 刘杰, 李廷勋

中山大学工学院, 广州 510275;

上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200030

* 联系人, E-mail: guokh120@163.com

2007-08-20 收稿, 2007-12-14 接受

科技部国际科技合作重点项目(批准号: 2003DF000050)、国家重点基础研究发展计划前期研究专项(批准号: 2006CB708613)、广东省自然科学基金(批准号: 05003274)资助项目

摘要 为测量 CO_2 与固体表面的接触角, 研制了一台可视化的高压测试釜, 并搭建一套完整的恒温控制系统. 实验中使用垂滴法表现不同温度液体 CO_2 在其蒸气环境中与不锈钢表面的接触角. 液滴图像被工业摄像机采集到计算机中, 利用 3 次样条的主动轮廓线法计算接触角的大小. 根据实验结果给出了一组可靠的接触角测试数据, 实验数据表明 CO_2 对不锈钢表面具有良好的浸润性, 而且该方法可以作为高压液体与固体表面接触角测量的一套标准测试方法.

关键词
垂滴法
 CO_2
不锈钢
接触角

CO_2 作为制冷工质的历史可以追溯到 100 多年前^[1,2], 然而随着 CFCs 制冷剂的兴起, CO_2 作为制冷剂的应用一度停止. 1987 年, 24 个国家和欧共体联合签署了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》, 用以限制臭氧破坏物的生产, 并提出要全面禁止使用 CFCs. 从环境的长期安全看, 应尽量避免使用那些最终会排放到生物圈中并影响生态平衡的非自然工质, 现阶段采用 CFCs, HCFCs 或它们的混合物为替代工质仍只是过渡方案, 自然工质才是最终的替代物. Lorentzen 于 1995 年提出了在制冷空调领域采用自然工质的长远设想, 并认为 CO_2 是最优良的工质^[3].

现阶段 CO_2 是制冷界研究热点, 汽车空调、热泵^[4-6]已经开始 CO_2 制冷循环研究. 作为技术领先的航空界也在逐步舍弃氟利昂, 转而在两相冷却中尝试使用 CO_2 . 预计于 2008 年发射进入国际空间站的磁谱探测器热控系统决定采用 CO_2 作为工质, 这是第一次以 CO_2 为两相冷却工质在太空进行应用. 该系统如图 1 所示.

太空的特点是重力非常小, 因此地面中的次级力毛细力发挥了重要作用, 毛细力的大小与界面特性相关, 接触角是表征液固界面特征的重要物理

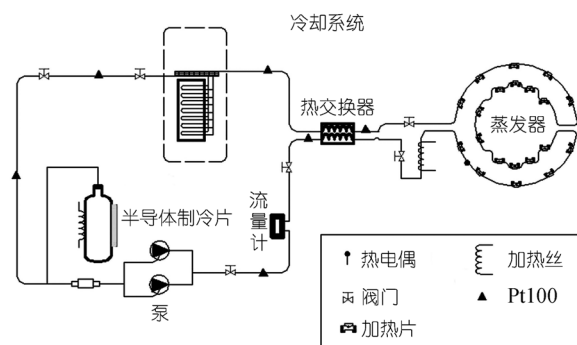


图 1 Alpha 磁谱探测器热控系统图

量^[7,8]. 通过接触角可以揭示液-固-气之间作用力大小及液体在相关固体表面浸润能力的强弱. 此外, 接触角还可提供许多信息, 包括表面的亲疏水性、固体表面异质、表面粗糙度、固体的表面能、液体线张力等^[9-11], 因此精确地测量接触角是一项至关重要的工作. CO_2 在金属表面的接触角还没有进行过实验研究, 这是因为 CO_2 在常温下成为液体需要一个高压密封环境, 如果要测量接触角还需要可视化及稳定的实验环境, 有一定的困难. 本文设计研制了一台可视化且温度可控的高压釜, 通过垂滴法测量了液滴在不锈钢表面的前进角与后退角.

1 实验方法及设备

1.1 测量方法

在密封高压釜中测量液、固体表面的接触角方法可分为直接法与间接法^[12]。间接法如狭缝法、毛细管法等，均利用毛细力作用下液体的爬升高度计算接触角大小，如下式：

$$\rho gh = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}, \quad (1)$$

式中 ρ 为液体密度， g 为重力加速度， h 为上升高度， γ 为液体黏度， r 为毛细结构半径， θ 为液体与固体表面的接触角。

间接法对于表面张力小、浸润性好的液体计算误差较大，这是因为接触角小，相应的接触角余弦的斜率就大。因此即使微小的高度测量误差也会带来接触角接近 10° 的误差。 CO_2 的表面张力很小，在 0 时是水表面张力的 1/16，接触角会比较小，因此用间接法计算误差偏大；直接法有躺滴法、垂滴法、Whilmy 板法等，直接法能够通过肉眼直接观察到接触线，因此可使用工业摄像机采集照片，再利用图像识别技术得到精确的接触角。接触角有滞后现象，为了得到前进角与后退角，躺滴法与 Whilmy 平板法必须调整固体表面角度，由于不知道接触角大小需要不断调整角度，在封闭容器中难以实现，因此在实际测量中使用了垂滴法，当液体刚刚在固体表面凝结时液滴接触角最小为后退角，随着液滴增大，接触角随着变大，当液滴即将滴落的瞬间，接触角最大为前进角。因此只要准确地控制液滴凝结的速度，使过程非常缓慢即可同时测得前进角与后退角。为了在密闭容器中得到液滴，实验中使用热管将外部冷源导入实验件，然后控制冷源温度使凝结只产生一个液滴且液滴下落过程足够缓慢。

1.2 实验设备

CO_2 在 $-40 \sim 25$ 的饱和压力为 1.0~6.4 MPa，为了测量液态 CO_2 接触角，必须研制加工一个高压釜，并且能够实现可视化，以便在高压釜外可以用高倍率摄像机记录液滴滴落过程。高压测试釜(如图 2)由釜体、两个圆形可视视窗、两个长条形液位视窗、可拆卸法兰、压力表、阀门等组成。

高压釜内接入 Pt100 及热电偶，分别测量液体温度和固体表面温度；进液管上接压力传感器，用于测量釜内压力，精度为 0.01 MPa。恒温系统包括两部分：

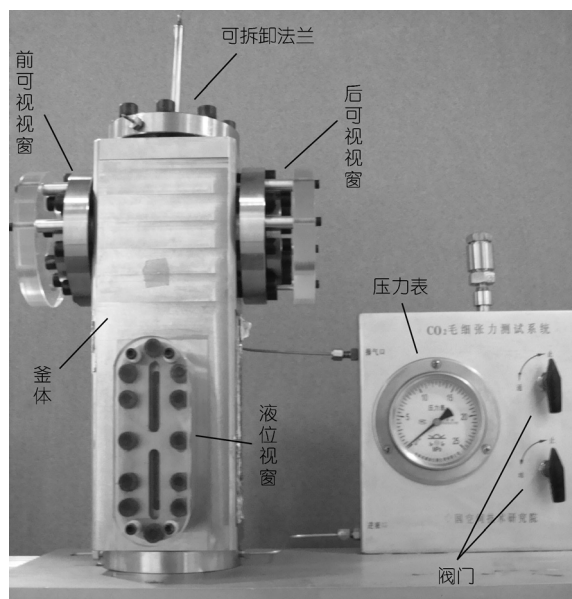


图 2 高压测试釜

一是为高压釜提供的恒温环境，由于高压釜体积较大(尺寸约为 300 mm × 300 mm × 400 mm)，而且有不锈钢管与抽真空与充气系统相连，此外还有数字成像系统，因此恒温环境没有采用恒温水浴，而是采用 ESPEC 环境气候箱作为可控恒温环境，其控温范围为 $-40 \sim 85$ ，控温精度为 ± 0.5 。二是控制液滴冷凝的冷源，冷源使用制冷恒温槽，温度范围 $-40 \sim 95$ ，控温精度 ± 0.01 。为了将冷量导入釜内并增强换热效果，在法兰盖焊接入一个热管，热管的蒸发端黏结不锈钢试件，冷凝端在釜外套在一个换热套内。换热套内工质强制循环带走热量，连接管路外包保温材料。为了得到稳定的冷凝液滴，调节恒温槽的温度使釜内 CO_2 液体与不锈钢表面的温差小到刚好产生一个液滴缓缓下落。

本 CO_2 毛细特性测试系统还包括抽真空及充气、数据采集和图像采集。整体的测试系统如图 3 所示。数据采集使用 Fluke 公司的 2680A 多通道数据采集仪，可以提供 5 位半的分辨率，0.02% 的误差。压力传感器与 Pt100、热电偶都通过数据采集仪再与计算机连接。对实验进行监视及拍照是一项重要的工作，实验采用了陕西维视公司的 MV-2000UC 工业数字摄像机，最大分辨率 200 万像素，像素尺寸 4.2 μm ，动态监视 15 帧/s。镜头使用日本 Computar 百万像素定焦镜头，背光采用冷反射定向照明。数字摄像机使用一个支架固定，可以三维调节，通过 USB 接口连接到计算机。

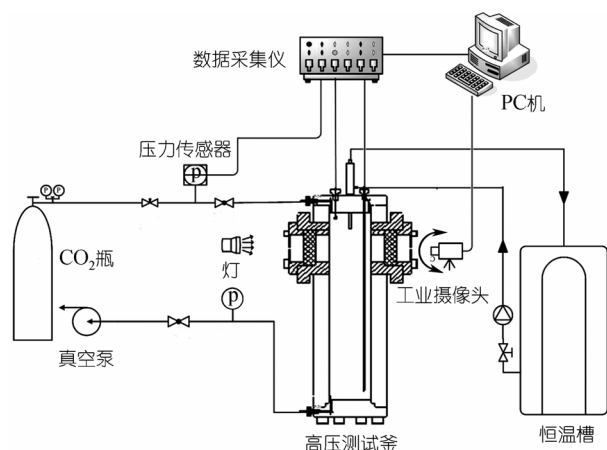


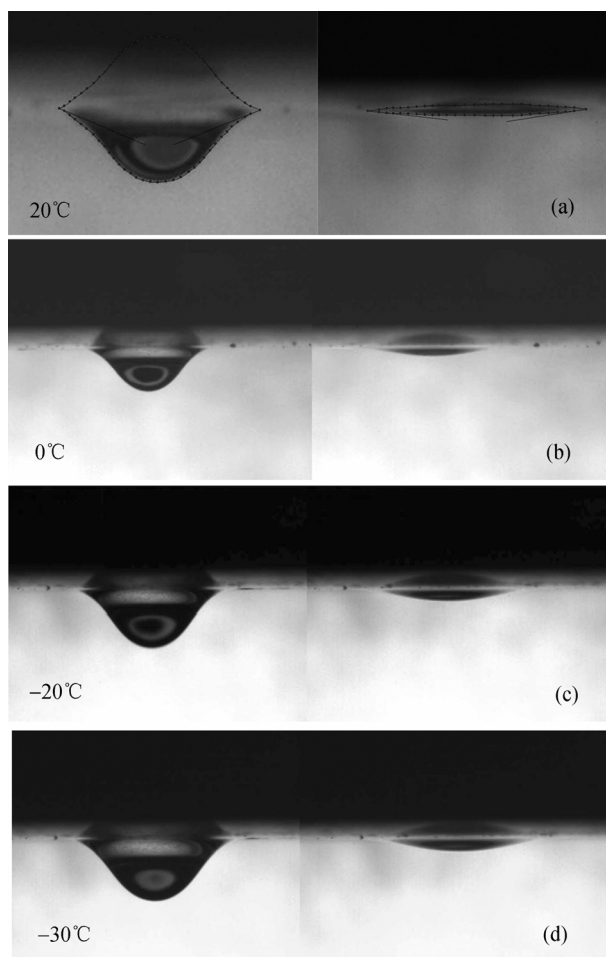
图3 测试系统图

1.3 实验步骤

实验固体表面选用 316L 不锈钢片(由中国 540 厂提供), 表面粗糙度 $R_a=0.005$ 。首先, 使用丙酮对 316L 不锈钢片及导热铜板、螺栓、螺帽进行清洗、浸泡 2 h, 用放大镜头观察不锈钢表面无可观测到的污染物, 然后将不锈钢片放入烘箱在 120 烘干 1 h。用导热铜板将热管的冷端夹紧, 用螺栓固定, 不锈钢片贴在铜板的底部。将带热管的法兰安装在高压釜上, 法兰与釜体间用聚四氟乙烯垫密封。调整高度使不锈钢片的位置在视窗正中, 用螺栓将高压釜法兰压紧。然后, 用氮气测试高压釜的泄漏率, 在恒温情况下, 釜内压力为 4.5 MPa 时, 24 h 的压力降不超过 0.02 MPa。为减少空气杂质的影响, 用抽速为 2 L/s 的真空泵对高压釜系统抽真空至 20 Pa, 然后充入 99.99%浓度的 CO_2 气体至 1 MPa。重复抽真空及充气步骤不少于 4 次。然后调节 CCD 镜头对准视窗, 调节焦距及光线强弱, 将 CCD 相机固定; 向高压釜充入 CO_2 并液化, 当 CO_2 液体约 100 mm 高度, 关闭充注阀门。实验开始时环境气候箱的温度控制在 20 , 待高压釜内液体温度达到稳定后开启低温恒温槽, 调节恒温槽温度比 CO_2 温度低 3 ; 开启磁力驱动泵, 循环冷却液体, 观察是否有液滴冷凝, 调节低温恒温槽的温度使得刚好有一个液滴在不锈钢表面缓慢滴落, 用 CCD 记录实验过程。一个温度的实验完成后, 逐级降低环境气候箱的温度(每次降 10)重复以上实验步骤直到 -35 。

2 实验结果

实验部分结果如图 4 所示, 当液滴刚刚形成时, 液滴与固体表面的接触角是后退角, 而液滴临近滴

图4 不同温度 CO_2 下垂液滴图片

(a)~(d)分别为 20 , 0 , -20 , -30 的下垂液滴图片

落的一瞬间与固体表面的接触角为前进角。

利用图像识别中通常使用的 Snake 方法测量所采集的液滴图像接触角, 可以同时测量得到液滴的前进角与后退角。为了减少控制点的个数、提高控制点的灵活性以及减小运算量, 引入了 3 次 B 样条作为 Snake 的轮廓线。实验的误差由两部分引入, 一是固体表面水平误差, 与实验平板的平面度、表面粗糙度相关, 本实验不锈钢表面采用水准仪测量水平偏差小于 $\pm 0.2^\circ$; 第二是与图像质量即图像噪声及提取边缘平滑半径有关, 根据文献[13]误差小于 $\pm 0.3^\circ$, 因此本实验综合误差精度约为 $\pm 0.5^\circ$ 测量结果整理为表 1。

从接触角的实验数据可以看出, CO_2 在不锈钢表面的接触角随温度的降低而升高, 这是因为 CO_2 的表面张力随温度的降低而增加造成的。实验结果表明

表 1 不同温度的前进角和后退角

温度 /	前进角/(°)			后退角/(°)		
	左前进角	右前进角	前进角	左后退角	右后退角	后退角
20	22.4	22.3	22.4	7.0	8.3	7.0
10	25.5	27.0	27.0	14.1	15.0	14.1
0	30.1	30.0	30.1	16.4	17.0	16.4
-10	29.1	32.2	32.2	19.8	19.2	19.2
-20	33.8	34.0	34.0	20.6	23.1	20.6
-30	34.5	34.9	34.9	22.5	23.4	22.5
-35	34.2	36.2	36.2	23.8	24.3	23.8

后退角在 20 时约为 7.0°, 当温度降低到-35 时, 后退角升高到 23.8°; 同样前进角也随温度的降低而增加, 当温度 20 时前进角约为 22.4°, 当温度降低到-35 时, 前进角升高到 36.2°。根据实验结果可以

看出, 在 20~-35 温度范围内, 测量得到的前进角与后退角差值在 12.4°~15.4°之间。

3 结论

本文通过下垂液滴实验, 测量得到了不同温度下液态 CO₂ 与不锈钢表面的接触角数据。由测量结果可以看出, 温度高时 CO₂ 在不锈钢表面的浸润性非常好, 随着温度降低接触角逐渐增加。本文实验方法和测试设备具有普遍的适用性, 不但适用于高压液体的浸润性研究, 而且可用于常温下不同液体浸润性测试。由于空气中的接触角与物质蒸气中的接触角是有区别的, 因此通过该方法也可以得到多种液体在其蒸气中与固体表面的浸润性数据。

参考文献

- Bhatti M S. A critical look at R-744 and R-134a mobile air-conditioning systems. SAE Congress Proceeding, 1997, 106(1): 781—805
- Thevenot R. A history of refrigeration throughout the world. Paris: International Institute of Refrigeration, 1997
- Lorentzen G. The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament. Int J Refrig, 1995, 18(3): 190—197^[DOI]
- Tamura T, Yakumaru Y, Nishiwaki F. Experimental study on automotive cooling and heating air conditioning system using CO₂ as a refrigerant. Int J Refrig, 2005, 28(8): 1302—1307^[DOI]
- Stene J. Residential CO₂ heat pump system for combined space heating and hot water heating. Int J Refrig, 2005, 28(8): 1259—1265^[DOI]
- Sarkar J, Bhattacharyya S, Gopal M R. Simulation of a transcritical CO₂ heat pump cycle for simultaneous cooling and heating applications. Int J Refrig, 2006, 29(5): 735—743^[DOI]
- 程传煊. 表面物理化学. 北京: 科学技术文献出版社, 1995. 124—147
- Lazghab M, Saleh K, Pezron I, et al. Wettability assessment of finely divided solids. Powder Technol, 2005, 157(1-3): 79—91^[DOI]
- Hanumanthu R, Stebe K J. Equilibrium shapes and locations of axisymmetric, liquid drops on conical, solid surfaces. Colloids Surf A: Physicochemical Eng Aspects, 2006, 282: 227—239^[DOI]
- Amirfazlia A, Kwoka D Y, Gaydos J. Line tension measurements through drop size dependence of contact Angle. J Colloid Interf Sci, 1998, 205(1): 1—11^[DOI]
- Chibowski E, Rafael P C. Problems of contact angle and solid surface free energy determination. Adv Colloid Interf Sci, 2002, 98(2): 245—264^[DOI]
- 亚当森 A W. 顾惕人译. 表面的物理化学. 北京: 科学出版社, 1984. 351—357
- Stalder A F, Kulik G, Sage D, et al. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. Colloids Surf A: Physicochemical Eng Aspects, 2006, 286(1-3): 92—103^[DOI]