

冷铜表面上水滴冻结时的变形^{*}

王皆腾 刘中良^{**} 勾昱君 张新华 程水源

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要 研究了水滴和花生油液滴在冷铜表面的冻结过程. 实验中观察到水滴冻结时与冷表面接触的底面形状不变, 但在垂直于底面的方向上发生明显生长. 冻结的末尾阶段水滴顶部出现小的突出, 但花生油冻结时几乎不发生形状变化且无突出产生. 提出了对此现象的解释, 认为形状变化和突出的形成是冻结过程中相变造成的体积膨胀和表面张力共同作用所致. 采用这一理论建立了相应的数学模型, 计算出的水滴冻结后的形状与实验结果能够很好地吻合. 对实验中观察到的液滴突出部霜的生长快于其他位置的现象进行了分析.

关键词 结霜 水滴 冻结 突出形成 表面张力

结霜是低温、制冷和空调工程中的常见现象. 采用热力除霜的换热设备每次完成除霜操作后要经历一个温度逐渐下降的过程. 这时, 湿空气与低于露点温度的冷表面相接触, 空气中的水蒸气凝结并黏附在冷表面上, 形成直径很小的液滴, 随着凝结的进行, 液滴逐渐长大, 且相互之间发生团聚, 形成更大的液滴. 冷表面温度继续降低到冰点以下时, 水滴发生冻结. 然后, 霜在其表面上开始生长. 结霜会对换热器产生不良影响, 例如, 增加传热热阻和流动阻力损失, 降低其传热能力. 严重时可能堵塞空气通道, 损坏换热设备.

Hayashi等人^[1]把结霜分成三个阶段: 霜晶生长阶段、霜层生长阶段和霜层充分生长阶段. 目前, 结霜研究大都集中在霜层生长阶段和充分生长阶段以及电场^[2]和表面性能对结霜的影响等方面^[3~5], 关于初始阶段内冷表面上水滴冻结过程的研究, 特别是水滴冻结过程中发生变形的理论和实验研究相对较少. 冻结所需的时间非常短, 在初始阶段中只占一个很小的时间段, 常被研究者忽视. 但水滴的冻结不仅是结霜的起点, 而且是结霜过程数值模拟的初始条件. 它还与成

收稿日期: 2006-03-22; 接受日期: 2006-06-17

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号: 50376001)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G2005CB724201)和北京市拔尖创新人才选拔计划项目资助

^{**} 联系人, E-mail: liuzhl@bjut.edu.cn

核、相变等问题密切相关, 因此, 对水滴冻结进行研究具有重要的意义。

Feuillebois 等人^[6]对过冷状态下圆球状液滴的冻结过程进行了传热分析。Richard 和 Mochel^[7]对液滴相变的热力学问题进行了详细分析。Tabakova 等人^[8]假设水滴表面温度始终等于周围气体温度, 研究了过冷状态下的水滴冻结。上述研究针对球状液滴, 也没有涉及到相变所导致的体积变化和突出的形成。这与结霜条件下球缺状水滴冻结过程中会发生变形有很大不同。实际上冷表面上的液滴为球缺状, 在冻结过程中发生变形并在顶部有突出形成。Hindmarsh 等人^[9]研究了单个水滴的冻结过程, 他们将黏附于热电偶上的小水滴放置于冷空气中冷却, 发现冻结后水滴不再呈现规则的球形, 在上部某一位置有突出形成, 他们认为这是由于体积的膨胀所致, 并认为冻结过程中产生的气泡使水滴表现出不透明的特性。Wang 等人^[10]对水蒸气在冷表面的凝结长大过程进行了分析, 发现水滴的数量随相对湿度增大而增加, 当水滴直径超过临界尺寸(80 μm)时, 观察到了六角形的结构。但没有详细研究单个水滴冻结过程的形状变化, 也没有涉及到突出的形成。Isao 等人^[11]的水滴冻结实验中也未发现突出的形成。Ismail 和 Salinas^[12]为霜层的生长建立了较为完整的数学模型, 但不包括水滴冻结时的形状变化。Kawanami 等人^[13]观察了冷表面上液滴的冻结过程并采用朗道理论进行了数值模拟。但他们没有研究突出的形成, 计算结果在水滴的顶部与实验存在明显差别。Hoke^[14]采用高速摄像的方法研究了冷表面上水滴的冻结过程, 观察到了水滴在冻结过程中的形状变化, 发现在冻结的末尾阶段有突出形成并猜测它是由于水滴表面的对流和冰与水的比容不同造成的。它只在疏水性表面观察到了突出的形成, 而在亲水性表面则无突出。

在研究自然对流条件下霜层生长时, 我们发现冻结后的水滴表面上霜的生长速度并不相等^[15]。球缺的顶部生长速度更快, 合适条件下很快能形成一个冰柱, 这常被学者称为冰柱生长。图 1 所示为实验进行 15 min 时的情况, 进一步的观察发现属于亲水性的铜表面上水滴冻结时也会在顶部形成小的突出。而冰柱生长总是随后发生在该位置上。

1 实验装置和步骤

1.1 实验装置

本研究的目的是采用实验和理论分析手段对水滴的冻结以及该过程中的形状变化进行分析和研究, 以探讨突出形成的机理。实验装置如图 2 所示。冷表面 4 被固定在制冷头 3 上, 其温度可以通过自动控制装置调节。冷表面采用紫铜板制作, 大小为 150 mm×52 mm×6 mm。在铜板的两侧各钻两个孔, 直径 0.5 mm, 深度 13 mm, 分别放置铜-康铜热电偶(5)以测量铜板表面温度。平板大小及热电偶位置如图 2(a)所示。铜板连同制冷头可水平也可垂直放置以便于研究对流对水滴

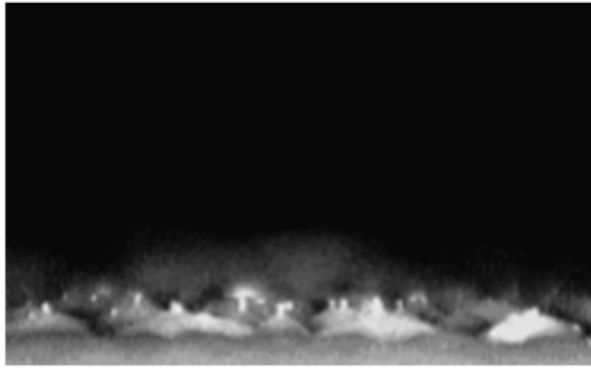


图 1 水滴冻结后霜的柱状生长 [15]

空气 $t_a = 19.3^\circ\text{C}$, 湿度 $\phi = 69\%$, 壁温 $t_w = -9.3^\circ\text{C}$

形状变化的影响. 采用天津中环电子制冷技术应用研究所生产的半导体制冷装置, 其最低工作温度可达 -26°C . 流过冷却水供水管 12 和出水管 13 内的冷却水把热量带走以保证设备 2 和 3 正常工作. 北京玻璃仪器厂生产的共聚焦显微镜 7, 摄像头 8 以及 CCD 9 共同组成观察和测量系统, 显微镜放大倍数为 7~112.5 倍. 获得的图像能够记录在计算机 10 的硬盘上. 图像记录软件(Boser BS602)可以对水滴的变化过程进行录像. 采用图像处理软件(MrVnt300)对获得的图像进行分析并测量所需要的尺寸, 使用前已利用显微测微尺(最小刻度 0.01 mm)对其进行了标定. 空气和冷表面的温度通过数据采集系统(Agilent 34907A)获得. 水滴与冷表面的接触角用接触角测量仪(FTA125)测得. 实验时必需的照明由冷光源提供. 可以采用有机玻璃罩和周围的空气隔绝, 从上部充入纯度为 99.999%的氮气将空气从玻璃罩与基板的接触缝中推出. 这样能避免空气中的水蒸气对实验的影响, 如图 2(b)所示.

1.2 实验步骤

用注射器将直径约 1 mm 的实验液滴放置到冷表面上合适位置, 设置要达到的表面温度. 调节显微镜和图像采集系统到能够正常工作. 实验时, 测得空气的温度均为 17.0°C , 实验分三部分:

(i) 变温表面的水滴冻结过程. 冷表面的温度首先设定为 0°C , 并达到稳定状态, 放置一个水滴. 随后冷板温度的设定值调整为 -10°C , 这时会发生一个逐渐降温的过程. 水滴降温和冻结过程发生在一个不断变化的基板温度下, 基板温度随时间而变化, 实验测得它与时间的关系可以表示为

$$t_w = -10.31 + 10.09 \exp(-0.00794\tau), \quad (1)$$

其中, τ 表示时间, 单位 s; t_w 表示铜板表面温度, 单位 $^\circ\text{C}$.

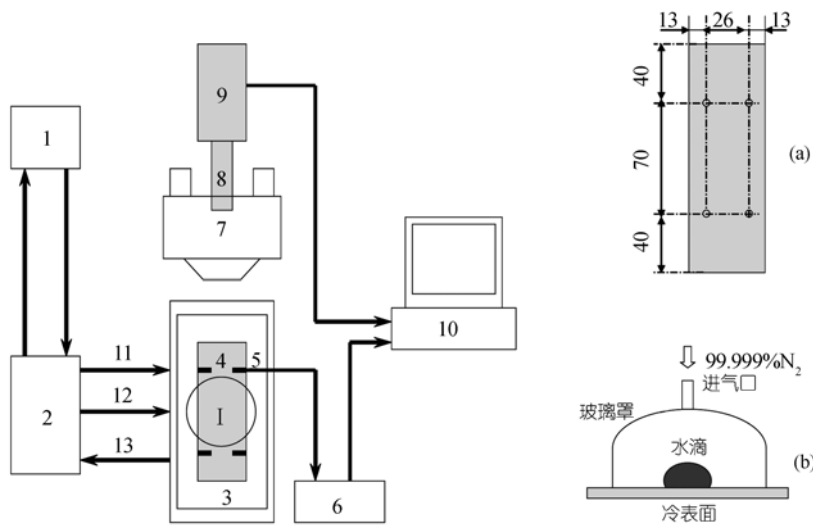


图 2 实验装置示意图

1 示水源, 2 示制冷电源, 3 示制冷头, 4 示冷表面, 5 示热电偶, 6 示数据采集卡, 7 示显微镜, 8 示摄像镜头, 9 示 CCD, 10 示计算机, 11 示电缆, 12 示冷却水供水管, 13 示冷却水出水管

(ii) 定温表面的水滴冻结过程. 冷表面的温度首先设定为 -10.0°C , 达到稳态后, 在冷表面上放置一水滴. 因此, 水滴冻结过程是在一个温度为定值的冷表面上完成的.

(iii) 花生油液滴及隔绝湿空气下的水滴冻结过程. 在与实验(1)相同的条件下, 以花生油液滴替代水滴进行相同的实验, 为了消除空气中水蒸汽的影响, 采用氮气隔绝湿空气, 进行水滴的冻结实验.

2 实验现象及分析

2.1 实验现象观察

变温表面水滴冻结: 放置在 0°C 表面上的液滴, 在表面张力的作用下, 冻结前的初始形状为球缺状, 与冷表面接触角为 72° , 实测底面直径为 0.75 mm . 图 3 给出了冻结过程的一组照片. 水滴冻结前透光性良好, 如图 3(a)所示. 随着温度的进一步降低, 当表面温度降低到 -7°C 左右时, 水滴的透光性突然变差, 呈乳白色, 如图 3(b)所示. 这一变化进行很快, 小于摄像机相邻两帧之间的时间间隔 0.08 s . 靠近冷表面的部分首先冷却变成冰, 可以看到模糊的冻结锋面(图中箭头所指). 随后冻结锋面不断向水滴的顶部移动. 最后整个水滴完全冻结, 冻结的末尾阶段在顶部形成一个小的乳状突起, 如图 3(c)所示. 整个冻结过程的时间约为 0.96 s . 冻结完成后, 在突起处首先长霜, 约 15 min 后, 不仅突起处有霜, 球表面

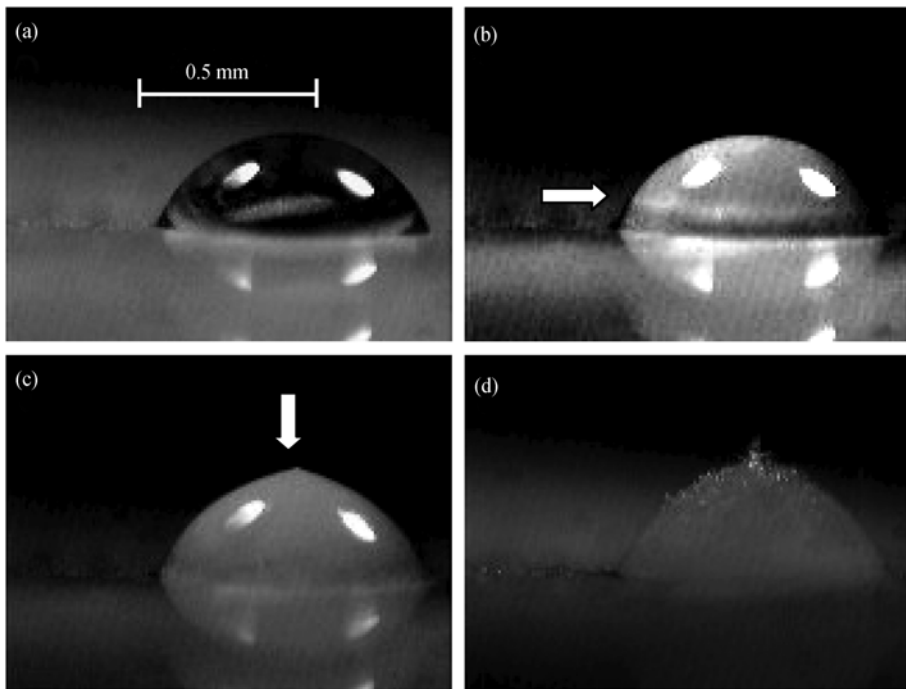


图 3 水滴在变壁温条件下的冻结过程

$t_a = 17.0^\circ\text{C}$, $\varphi = 10\%$, t_w 如(1)式

的其他位置也可以观察到霜的萌芽, 如图 3(d)所示.

恒壁温表面水滴冻结: 当向 -10°C 的冷表面放置初始温度等于室温 17°C 的水滴时, 可以看到, 与实验 (i) 相比, 水滴更接近于球形, 接触角更大. 冻结时存在较为清晰的液、固相分界面. 分界面以上水透光性良好, 以下为冰, 透光性较差, 如图 4(a)所示. 冻结面随时间向上推移. 冻结后的形状如图 4(b)所示. 整个冻结过程需要 2.56 s, 较实验 (i) 明显变长, 突起更加明显. 在随后的霜层生长过程中, 霜在突出位置的生长速度较快, 而其他位置的生长速度明显低于突出位置.

花生油液滴及隔绝湿空气下的水滴冻结过程: 以花生油替代水作为实验材料时进行了相同的冻结实验, 它冻结时没有明显的变形和突出形成. 花生油冻结前后的比较如图 5 所示. 可见, 冻结完成后(图 5(b))与冻结前的形状(图 5(a))相比没有发生明显的变形和突出出现, 只能看到液滴的透光性能明显变差. 采用氮气隔绝湿空气中的水蒸气进行的水滴冻结实验结果表明, 有无氮气对水滴的形状变化没有明显的影响. 实验中观察到无论平板水平放置还是垂直放置, 变形基本上是相同的, 突出也总是出现在离冷表面最远的球缺形水滴的顶部位置.

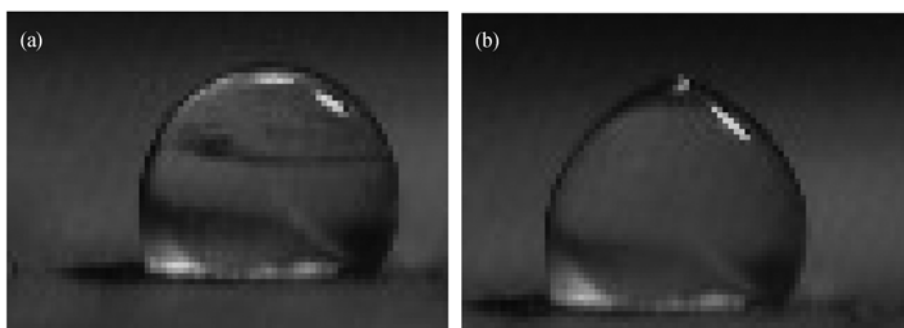


图 4 水滴在恒壁温条件下的冻结过程

$$t_a = 17.0^\circ\text{C}, \varphi = 10\%, t_w = -10^\circ\text{C}$$

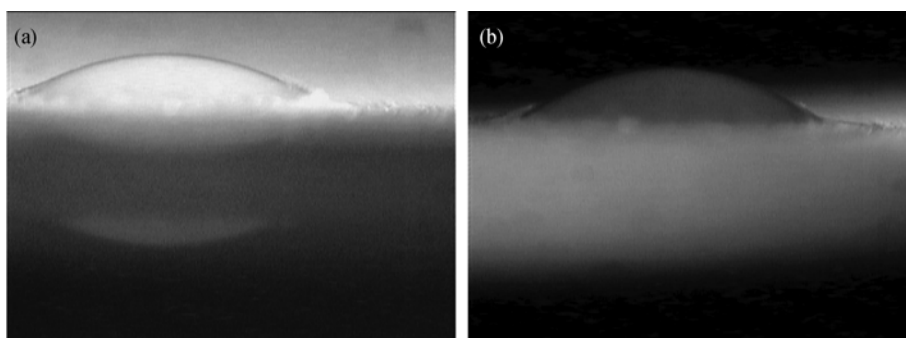


图 5 花生油液滴冻结前后的形状比较

$$t_a = 17.0^\circ\text{C}, \varphi = 10\%, t_w \text{ 如(1)式}$$

2.2 现象分析

实验(i)中,水滴在基板温度为 0°C 或稍低于 0°C 时并没有发生相变,相变一般发生在 $-5^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$, 这一温度不恒定是因为水滴处于不稳定的过冷状态所致. 近壁面的水相变为固态的冰时,体积发生膨胀引起的震动可在过冷状态的水滴中迅速产生大量的晶芽,使其透光性下降. 我们采用变形系数 s 来衡量冻结过程中水滴的形状变化:

$$s = H / H_i,$$

其中, H 为某时刻液滴的高度, H_i 为液滴初始时刻的高度. 图 6 给出了实验测定的变形系数随时间的变化关系. 可以看出,在初始阶段,变形系数增长较慢,而在末尾阶段,变形系数随着时间急剧增大. 中间阶段,变形系数随时间的变化接近直线. 整个水滴完全冻结后不再发生变形,变形系数保持一定值.

实验(ii)时,水滴温度高于 0°C 的部分不可能相变,因此不会瞬间在整个水滴内产生晶芽. 可以看到一个清晰的分界面,在分界面两侧,靠近冷壁面一侧透光性较差,而另一侧透光性良好. 整个过程不仅包括水滴的冻结,也包括降温过

程,所需的时间也更长.

众所周知,大部分液体冻结时体积减小或保持不变,而水具有在冻结时比体积增大的特性.突出的真正成因是冻结时的体积变化,与液滴内的对流无关,也不是由于空气中的水蒸气凝结或液滴表面的霜层生长所致.

3 数学模型

为了分析问题简便,做如下假设: (i) 在整个冻结过程中,水滴的密度发生变化,总质量守恒; (ii) 不考虑重力的影响,水滴在冻结前为理想的球缺状,已冻结部分不变形; (iii) 未冻结部分在表面张力作用下时刻保持为球体的一部分,球心、半径随冻结过程不断变化; (iv) 相界面在水滴外表面上的移动速度处处相等. 这样,水滴的冻结就简化成了一个自由边界问题. 建立如图 7 所示的坐标系,球缺的底面直径为 $2a_0$, 圆心 $O(0, 0, 0)$ 为坐标原点,垂直于底面的方向为 z 轴,整个水滴为绕 z 轴的对称形状.

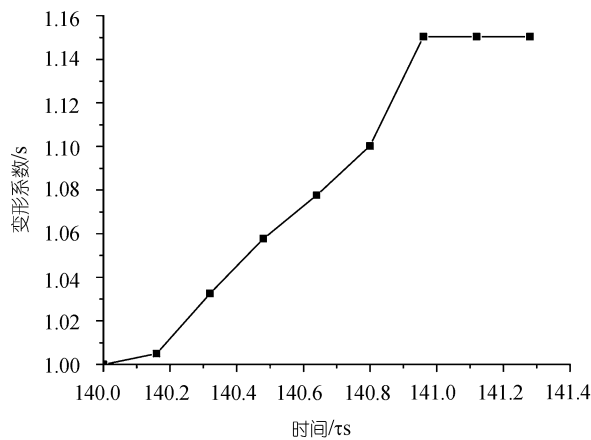


图 6 变形系数随时间的变化关系

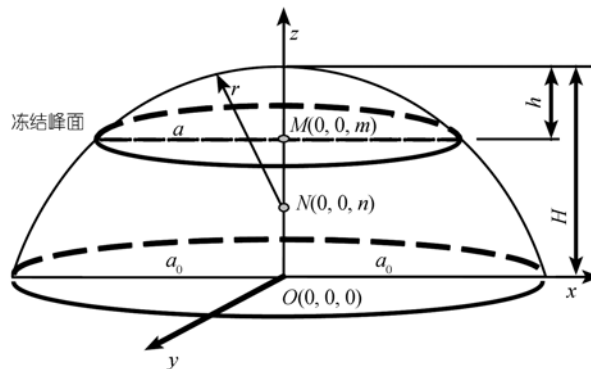


图 7 坐标系示意图

设某一时刻, 液滴中冻结锋面(通过相界面与水滴表面交线的平面)到达的位置为

$$z = m, \quad (2)$$

其中, 表示的平面与 z 轴的交点为 $M(0, 0, m)$, 该平面的位置随时间而逐渐向上移动, 直到整个水滴冻结完成. 实际上, 由于水滴的形状使得冰-水相界面(0°C 的等温面)并不是一平行于冷表面的平面, 而是一个曲面. 两侧的相界面移动速度大于中心的移动速度, 靠近水滴外表面的部分先于其内部冻结, 这使得其内部的水在相变过程中只能往顶部发生膨胀, 水滴不再保持球缺形. 液滴 $z < m$ 的部分冻结时形状不随时间变化. 而 $z > m$ 的部分, 由于冻结时相变部分的体积发生膨胀, 表面向外扩展. 在表面张力作用下, 始终保持为球面的一部分, 底部为冻结峰面. 该球面的球心点为 $N(0, 0, n)$, 球面的半径 r 可以通过计算求得. 冻结峰面不断向上推移, 最终在顶部形成突出.

无论固相和液相, 导热方程为

$$\rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \nabla^2 t + q_v, \quad (3)$$

其中, 液相与固相的密度 ρ 、比热 c 与导热系数 λ 均不相同; 冷却时, 温度 t 随坐标和时间变化, 冻结面位置也随时间变化, q_v 为相变界面上放出的相变潜热. 某一时刻冻结峰面的位置 m 可以通过求解方程(3)得到. 液滴上表面 s 与周围空气的对流换热可表示为

$$-\lambda \left. \frac{\partial t}{\partial u} \right|_s = \alpha (t - t_a)_s, \quad (4)$$

其中, λ 为液滴的导热系数, u 表示该表面的外法线方向, α 为空气与液滴外表面之间的对流换热系数, t_a 为空气温度. 水滴的初始温度为 0°C , 冷表面的温度按(1)式变化.

体系的总质量 M 不变, 冻结峰面以下部分的质量 M_1 , 冻结峰面以上部分的质量 M_2 , 上、下两部分的质量和等于总质量.

$$\begin{aligned} M_2 &= M - M_1 \\ &= M - \pi \int_0^m \rho x^2 dy, \end{aligned} \quad (5)$$

由球缺的体积公式:

$$M_2 = \rho \frac{\pi}{6} h (3a^2 + h^2). \quad (6)$$

考虑到实际情况, 方程(6)只有一个实根, 可得

$$h = \left(-\frac{6M_2}{2\pi\rho} + p \right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\frac{6M_2}{2\pi\rho} - p \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

其中， $p=\sqrt{\left(\frac{6M_2}{2\pi\rho}\right)^2+a^3}$.

水滴未冻结表面为以点 $N(0,0,n)$ 为球心, r 为半径的球表面, 其方程可表示为

$$x^2+y^2+(z-n)^2=r^2, \tag{8}$$

其中,

$$r=\frac{h^2+a^2}{2h}, \tag{9}$$

$$n=m+h-r. \tag{10}$$

数值模拟中采用的物性如表 1 所示.

表 1 冰和水的物性参数表^{a)}

相	密度/kg·m ⁻³	导热系数/kJ·℃ ⁻¹	比热/kJ·kg ⁻¹ ·℃ ⁻¹
水	1000	0.6	4.182
冰	915	2.219	-0.01812+0.00781 <i>T</i>

a) 温度 T 以 K 为单位, 相变潜热为 333 kJ/kg

4 结果讨论

应用上述数学模型, 对底面直径为 0.75 mm, 接触角为 72°的水滴冻结过程进行了数值模拟. 结果发现, 除底表面外其他部分均发生变形(如图 8 所示), 最终的水滴高度大于初始值. 图中虚线表示水滴冻结前的形状, 实线表示计算得到的冻结后的形状. 可以看出计算结果能够和实验数据(图中以点表示)很好地吻合. 图 9 给出了计算出的水滴顶部的细微特征, 可见, 顶部产生一个乳状突出, 这是在冻结的终了阶段产生的.

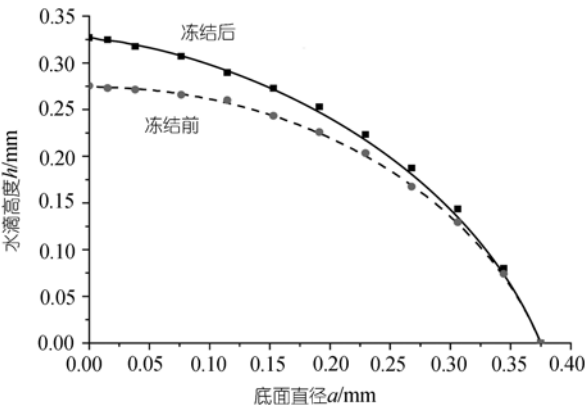


图 8 水滴冻结前后的形状变化

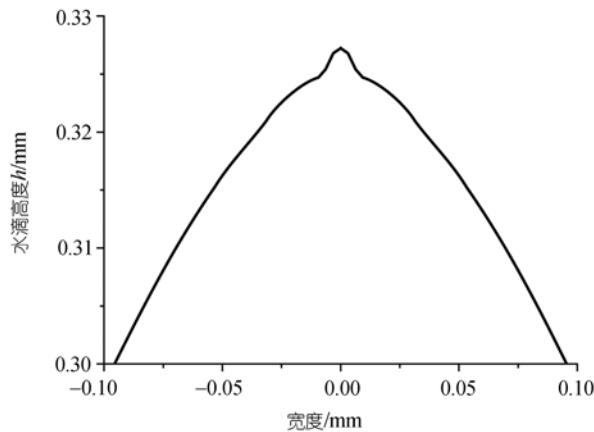


图 9 水滴冻结后顶部的细微特征

根据异相成核的理论^[16]可知, 临界半径、成核势垒可分别表示为

$$r_c = -\frac{2\sigma}{g_v}, \quad (11)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3g_v} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}, \quad (12)$$

其中, g_v 表示当前相(水)与冻结后的相(冰)的自由能差值, σ 表示界面能, 接触角 θ 越小, 成核势垒 ΔG_c 越小, 成霜就越容易. 由于冻结后所形成的突出部的临界半径和成核势垒都小于其他位置, 该区域霜层生长较快.

5 结论

结霜的初始阶段, 冷表面上的水滴冻结时会发生形状变化不再保持原来的球缺状, 其底部仍保持原来形状, 但在垂直于冷表面方向上发生生长. 其最终的变形系数约为 1.15~1.20. 冻结时水滴处于过冷状态, 轻微的干扰会在整个液滴的内部几乎同时产生大量的晶芽使其透明性丧失. 冻结时冻结锋面从底部往顶部移动, 在冻结的后期, 水滴的顶部突起, 整个水珠呈现出一个类似于桃形尖部的形状. 发生这种现象的原因不是冻结后霜层的生长所致, 也不是空气中所含的水蒸气在液滴顶部凝结所致, 而在于已经冻结的部分不能发生形状变化, 未冻结部分在冻结时体积发生膨胀所导致的必然结果. 由于突出部具有最小的成核势垒, 所以冻结后最容易在其上面发生霜的生长, 且其生长速度快于其他位置.

参 考 文 献

- Hayashi Y, Aoki A, Adachi S, et al. Study of frost properties correlating with frost formation types. ASME J Heat Transfer, 1997, 99: 239—245
- Wang C C, Huang R, Sheu E J, et al. Some observations of the frost formation in free convection: with and

- without the presence of electric field. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47: 3491—3505 [\[DOI\]](#)
- 3 Shin J, Tikhonov A V, Kim C. Experimental study on frost structure on surfaces with different hydrophilicity: density and thermal conductivity. *ASME J of Heat Transfer*, 2003, 125: 84—94 [\[DOI\]](#)
 - 4 Lee H, Shin J, Ha S, et al. Frost formation on a plate with different surface hydrophilicity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47: 4881—4893 [\[DOI\]](#)
 - 5 Min J C, Webb R L, Benmisdarfer C J. Long-term performance of dehumidifying heat exchangers with and without hydrophilic coatings. *Int J Heating, Ventilating, Air Conditioning & Refrigeration Research*, 2000, 6(3): 257—272
 - 6 Feuillebois F, Lasek A, Creismas P, et al. Freezing of a subcooled liquid droplet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 169: 90—102 [\[DOI\]](#)
 - 7 Richard R V, Mochel J M. Thermodynamics of melting and freezing in small particles. *Surface Sciences*, 1995, 341: 40—50 [\[DOI\]](#)
 - 8 Tabakova S, Feuillebois F. On the solidification of a supercooled liquid droplet lying on a surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272: 225—234 [\[DOI\]](#)
 - 9 Hindmarsh J P, Russell A B, Chen X D, et al. Experimental and numerical analysis of the temperature transition of a suspended freezing water droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46: 1199—1213 [\[DOI\]](#)
 - 10 Wang C C, Huang R T, Sheu W J, et al. Some observation of frost formation in free convection with and without electric field. *Internal Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47: 3491—3505 [\[DOI\]](#)
 - 11 Isao S, Kazuyoshi F, Hashimoto Y. Freezing of a water droplet due to evaporation—heat transfer dominating the evaporation - freezing phenomena and the effect of boiling on freezing characteristic. *International Journal of Refrigeration*, 2002, 25: 226—234 [\[DOI\]](#)
 - 12 Ismail K A R, Salinas C S. Modeling of frost formation over parallel cold plates. *International Journal of Refrigeration*, 1999, 22: 425—441 [\[DOI\]](#)
 - 13 Kawanami T, Yamada M, Fukusako S, et al. Solidification characteristics of a droplet on a horizontal cooled wall. *Heat Transfer-Japanese Research*, 1997, 26(7): 469—483 [\[DOI\]](#)
 - 14 Hoke J L. The interaction between the substrate and frost layer through condensate distribution. Doctoral Thesis, University of Illinois at Urbana Champaign. The Graduate College, 2000. 10
 - 15 Zhang X H, Liu Z L, Wang J T, et al. Experimental investigations on the influences of electric fields on frost layer growth under natural convection conditions. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(4): 410—415 [\[DOI\]](#)
 - 16 Byeongchul N, Ralph L W. A fundamental understanding of factors affecting frost nucleation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46: 3797—3808 [\[DOI\]](#)