

超疏水表面上 PW-Cassie 冷凝液滴轮廓与合并弹跳研究^①董 健^{②*} 赵逸平* 胡光辉* 李志鑫* 陆泗光* 胡建良*

(* 浙江工业大学机械工程学院 杭州 310023)

(** 传感技术国家重点实验室 上海 200050)

摘 要 为了更好地理解部分润湿 Cassie(PW-Cassie)冷凝液滴的传热机理,本文研究单个 PW-Cassie 液滴在超疏水表面上的轮廓。基于能量最小原理,通过非线性优化算法将液滴轮廓进行可视化,并研究 PW-Cassie 液滴在超疏水表面的合并弹跳。结果表明,超疏水表面上的 PW-Cassie 液滴形状并不是球帽形,而是球帽和倒圆锥台的组合。本文提出的 PW-Cassie 液滴剖面的三参数(接触圆半径、接触角和臂长)解析模型,与数值模拟的结果吻合较好。使用这个解析模型,可以从液滴的演化过程中截取显微镜图像来估计 PW-Cassie 液滴的体积和接触角。该研究为 PW-Cassie 冷凝液滴在超疏水表面的形态提供新的认识,并为进一步准确研究 PW-Cassie 冷凝液滴的传热机理提供基础。

关键词 液滴形状;超疏水表面;部分润湿 Cassie(PW-Cassie);能量最小原理

0 引 言

滴状冷凝可以在超疏水表面稳定连续地发生,然后自然地去除^[1-2],从而获得比传统膜状冷凝更高效的传热性能^[3]。研究超疏水表面的冷凝液滴形态是冷凝传热机理中的一个基本问题。这对于在除雾^[4]、发电^[5]、制冷^[6]、热管理^[7]和集水^[8]等重要的传热过程中的应用具有重要意义。

早期的研究中,超疏水表面上的冷凝液滴被近似认为是沉积液滴,具有球状的 Cassie 或 Wenzel 的接触角。文献[9]提出一个重力环境影响下的液滴形状的方程描述,之后文献[10]在 Adams 的重液滴模型的基础上提出一种轴对称液滴形状分析方法,还有文献[11]应用自由能最小的方法,假设冷凝液滴为椭球形,研究重力作用下冷凝液滴在光滑的固体基底上水平铺展开的模型。但是上述的液滴模型都认为是球形或椭球形,然而在实际观察中很多冷凝液滴的形状并不是标准的球形或椭球形,单以球

或椭球来描述冷凝液滴形状就显得比较狭隘。

文献[12,13]注意到许多非球形的润湿冷凝液滴,并将它们命名为部分润湿的 Cassie(PW-Cassie)液滴,PW-Cassie 液滴固定在基底上的颈部会局部润湿基底。在相同的体积下,PW-Cassie 液滴的接触圆半径比 Wenzel 液滴要小。PW-Cassie 液滴的环境扫描电子显微镜图像显示,PW-Cassie 液滴的轮廓更像一个气球的形状。

本文工作的目的是研究一个用于确定 PW-Cassie 液滴在超疏水表面上轮廓的理论模型。基于最小界面自由能理论,然后使用直接离散数值方法和非线性优化方法,建立无重力条件下 PW-Cassie 液滴分布的数值模型和解析模型,并分析其在基底上合并弹跳的条件。这项工作将为进一步研究 PW-Cassie 冷凝液滴传热机理提供基础。

1 理论模型

1.1 PW-Cassie 液滴分布的数值模型

① 国家自然科学基金(51875527,52006195),传感技术联合国家重点实验室基金(SKT2005)和浙江省自然科学基金(LZ22E050009,GG21E050044)资助项目。

② 男,1968 生,博士,副教授;研究方向:微纳机械,微纳结构表面设计与制造;联系人,E-mail: zjutdj@zjut.edu.cn。
(收稿日期:2022-03-22)

在滴状冷凝过程中,初始的液滴成核并长大后会填补纳米结构之间的空白部分^[14]。在多种冷凝条件下,单个冷凝液滴都可以演化为 PW-Cassie 液滴。PW-Cassie 液滴的等效半径总是远远小于毛细长度 r_{cap} (其中 $r_{cap} = \sqrt{\gamma_{lv}/\rho g}$, γ_{lv} 是液体表面张力, ρ 是水的密度, g 是重力加速度,水滴的毛细长度是 2.7 mm),因此重力的影响可以忽略, PW-Cassie 液滴的平衡形状最终稳定在最小自由能态。由于 PW-Cassie 液滴的形状具有对称性,所以可以将 PW-Cassie 液滴简化为二维平面上液滴的纵向剖面的一半来分析。如图 1 所示,建立一个直角坐标系进行分析。图 1(a)是 PW-Cassie 液滴的 ESEM 图像^[15],图 1(b)是第一象限中 PW-Cassie 液滴的半轮廓示意图。坐标原点 O 位于接触圆的中心, u 轴沿着液滴高度方向, v 轴沿 PW 液滴颈部的接触圆半径方向, r_b 是接触圆半径, h 是 PW-Cassie 液滴的高度。

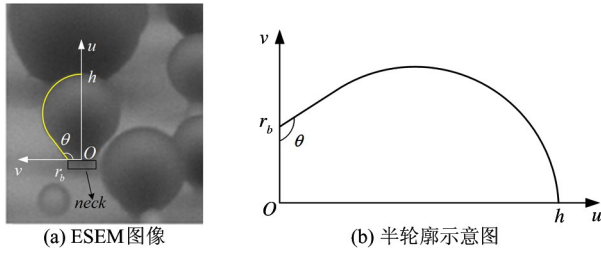


图 1 PW-Cassie 液滴 ESEM 图像及半轮廓示意图

那么包含 PW-Cassie 液滴和粗糙表面 2 个部分的系统自由能 E 可表示为

$$E = \pi r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})r_b^2 + r\gamma_{sv}L_0^2 + 2\pi\gamma_{lv}\int_0^h v\sqrt{1+v'^2}du \quad (1)$$

式(1)中, r 为表面粗糙度, L_0 为固-气界面包括表面接触圆在内的方形基底的边长, h 为液滴高度, γ_{sl} 、 γ_{sv} 和 γ_{lv} 分别为固-液界面、固-气界面和液-气界面的界面张力系数。当曲面固定时, $r\gamma_{sv}L_0^2$ 是恒定的。系统的自由能 E' 可以表示为

$$E' = \pi r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})r_b^2 + 2\pi\gamma_{lv}\int_0^h v\sqrt{1+v'^2}du \quad (2)$$

如图 2 所示,使用直接离散有限差分法的数值计算方法可以计算 PW-Cassie 液滴轮廓。图 2 中,轮廓线上的两个相邻离散点分别为 p_i 和 p_{i+1} , 横

标差值为 Δu 。 $v_{\max}$ 是液滴的最大半径, $h_{\max}$ 是与 PW-Cassie 液滴体积相同的推测锥的高度。基于最小自由能和非线性优化算法,可以计算出输入值为 r_b 、 θ 和 V 的超疏水表面上的 PW-Cassie 液滴轮廓。

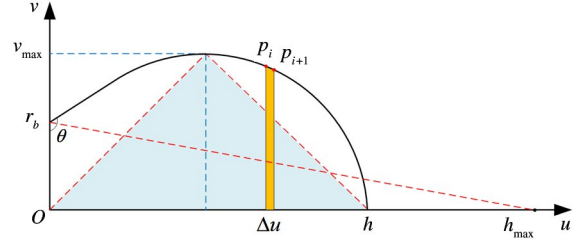


图 2 有限差分数值方法绘制的 PW-Cassie 液滴的剖面半轮廓

具体的数值模型计算方法如下所示。

(1) 直接离散有限差分法

将液滴高度 h 沿 u 轴等分成 N 份,得到 $N+1$ 个离散点 p_i 和对应的坐标值 u_i 和 v_i 。横坐标的值可以写成 $u_i = (i-1)\frac{h}{N} = (i-1)\frac{u_{N+1}}{N}$, ($i = 1, 2, \dots, N+1$)。

(2) 最小无量纲自由能的优化

(a) 变量

离散点的坐标 u_i, v_i ($i = 1, 2, \dots, N+1$)

(b) 优化对象

$$\begin{aligned} E'_{\min} &= \min E' \\ &= \min [\pi r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})r_b^2 + 2\pi\gamma_{lv}\int_0^h v\sqrt{1+v'^2}du] \\ &= \pi\gamma_{lv}\min \left\{ r_b^2 r \cos \theta + \frac{2h}{N} \left[v_1 \sqrt{1 + \frac{N^2}{h^2}(v_2 - v_1)^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{i=2}^{N+1} v_i \sqrt{1 + \frac{N^2}{h^2}(v_i - v_{i-1})^2} \right] \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

(c) 约束

- i. $0 \leq u_i \leq h_{\max}$ ($i = 1, 2, \dots, N+1$), $h_{\max} = \frac{3V}{\pi r_b^2}$
- ii. $0 \leq v_i \leq v_{\max}$ ($i = 1, 2, \dots, N+1$), $v_{\max} = \sqrt{\frac{3V}{\pi u_{N+1}}}$
- iii. $V \approx \sum_{i=1}^{N+1} \pi v^2 \Delta u = \sum_{i=1}^{N+1} \pi v^2 \frac{u_{N+1}}{N}$
- iv. $\frac{d^2 v}{du^2} \approx \frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{(\Delta u)^2}$

$$= \frac{N^2(v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}))}{u_{N+1}^2} < 0$$

$$(i = 1, 2, \dots, N+1)$$

$$V \cdot r_b = v_i, \theta = \frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{v_2 - v_1}{\Delta u}\right)$$

(d) 搜索

Matlab 工具箱中的“fmincon”函数可用于搜索在变量 (u_i, v_i) ($i = 1, 2, \dots, N+1$) 最小化约束下的无量纲自由能, 然后记录下对应于最小自由能的离散点 $p_i(u_i, v_i)$ 的坐标, 并对其进行拟合以获得轮廓曲线。

上述计算过程相应的流程图如图 3 所示。

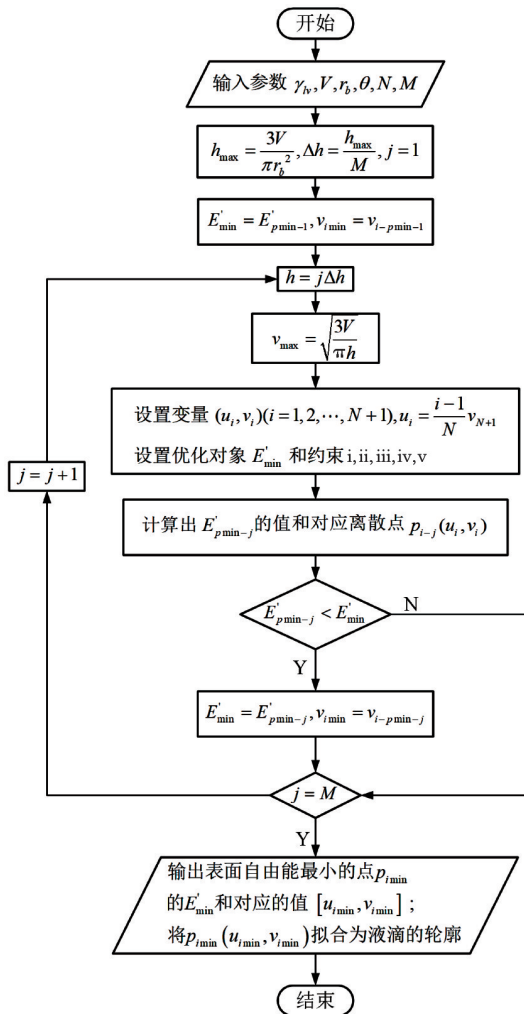


图 3 计算过程流程图

图 4 显示输入不同 r_b 、 θ 和 V 值的 PW-Cassie 液滴轮廓的数值结果, 具体参数分别为 (a) $r_b = 4 \mu\text{m}$, $\theta = 120^\circ$, $V_0 = 0.35 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ nL}$, V_2

$= 2.5 \times 10^{-3} \text{ nL}$; (b) $r_b = 4 \mu\text{m}$, $\theta = 130^\circ$, $V_0 = 0.55 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ nL}$; (c) $r_b = 10 \mu\text{m}$, $\theta = 120^\circ$, $V_0 = 5.4 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.3 \times 10^{-2} \text{ nL}$, $V_2 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ nL}$; (d) $r_b = 10 \mu\text{m}$, $\theta = 130^\circ$, $V_0 = 8.05 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ nL}$, $V_2 = 3 \times 10^{-2} \text{ nL}$ 。图中的实线表示 PW-Cassie 液滴的数值模型轮廓, 虚线表示当 PW-Cassie 液滴的体积等于标准 Wenzel 液滴的体积时, PW-Cassie 液滴轮廓将退化为 Wenzel 液滴轮廓 (圆形)。

1.2 PW-Cassie 液滴分布的三参数解析模型

通过观察数值解的模拟结果, 提出 PW-Cassie 液滴的解析模型 (如图 5 所示)。在该模型中, 液滴的上部分被描述为球帽形, 下部分是一个与球帽形相切的倒圆锥台, u 坐标轴是液滴高的度方向, v 坐标轴是液滴的底部方向, 液滴的曲线是分段函数。

于是在二维平面上可以给出 PW-Cassie 液滴轮廓的解析表达式, 它由接触圆半径 r_b 、接触角 θ 和臂长 l 定义:

$$\begin{cases} v^2 + [u - l\sin\theta + (r_b - l\cos\theta)\cot\theta]^2 \\ = \frac{(r_b - l\cos\theta)^2}{\sin^2\theta}, u \geq l\sin\theta \\ v = -u\cot\theta + r_b, 0 \leq u < l\sin\theta \end{cases} \quad (4)$$

并可以通过以下关系式计算 PW-Cassie 液滴的体积。

液滴的接触圆半径和球帽的半径分别为

$$r_b = \frac{d}{2} \quad (5)$$

$$R = \frac{b}{2} \quad (6)$$

倒圆锥台的高度 h_1 和球帽高度 h_2 分别表示为

$$h_1 = \frac{1}{2}(d - b\sin\theta)\tan\theta \quad (7)$$

$$h_2 = R(1 - \cos\theta) = \frac{b}{2}(1 - \cos\theta) \quad (8)$$

因此, 可以推导出关于 PW-Cassie 液滴接触角 θ 的方程, 可以表示为

$$h = h_1 + h_2 = \frac{1}{2}(d - b\sin\theta)\tan\theta + \frac{b}{2}(1 - \cos\theta) \quad (9)$$

倒圆锥台的体积 V_1 和球帽的体积 V_2 分别为

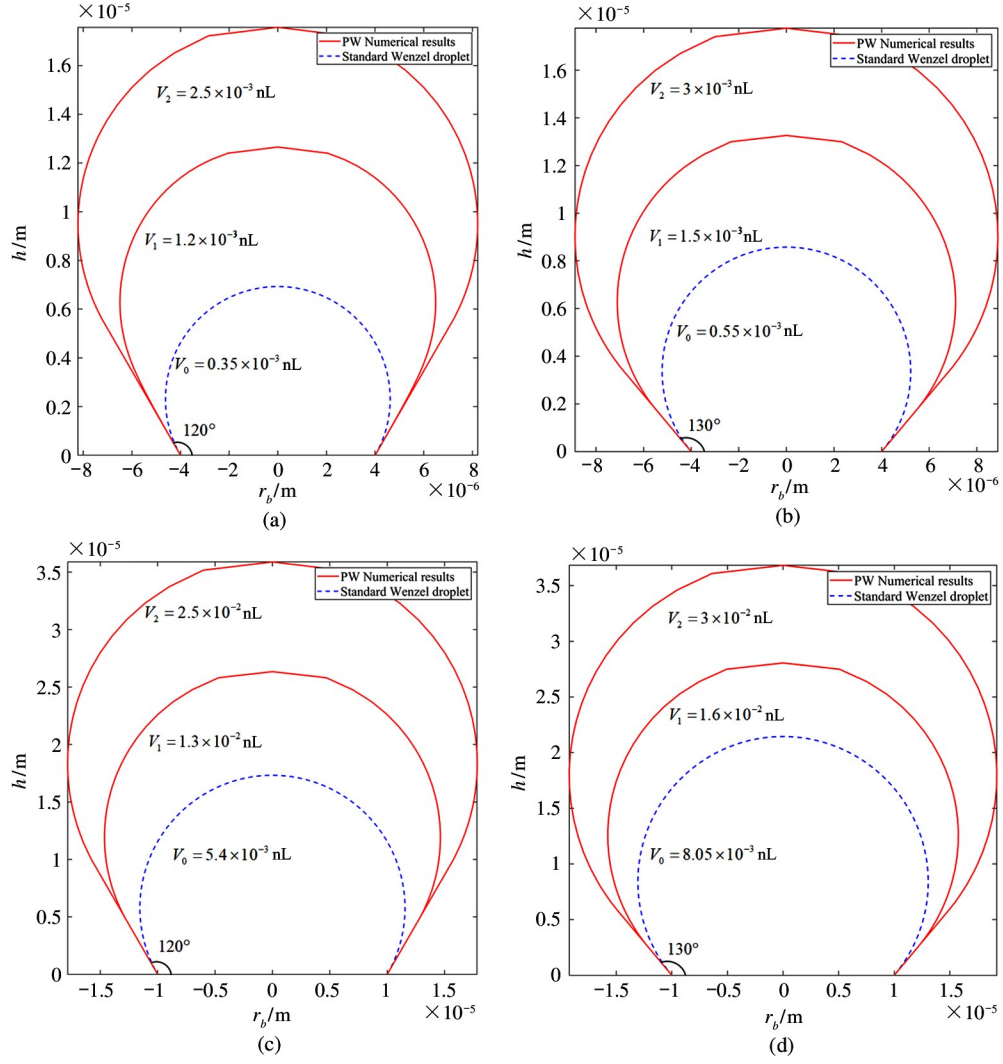
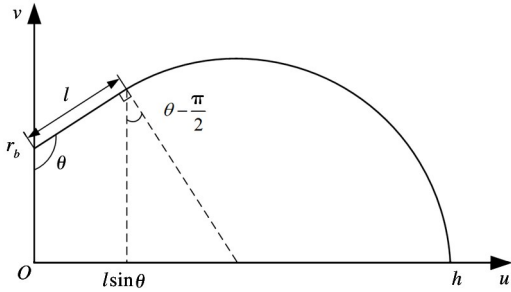
图 4 PW-Cassie 液滴在不同条件下的 V 、 θ 和 r_b 的数值结果

图 5 按照解析模型绘制的 PW-Cassie 液滴半剖面示意图

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \frac{1}{3} \pi h_1 (r_b^2 + R^2 \sin^2 \theta + r_b R \sin \theta) \\
 &= \frac{\pi}{24} (2h - b + b \cos \theta) \left(d^2 + b^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} d b \sin \theta \right)
 \end{aligned} \quad (10)$$

$$V_2 = \pi h_2^2 \left(R - \frac{h_2}{3} \right) = \frac{\pi}{24} b^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (11)$$

因此, PW-Cassie 液滴的体积 V 为

$$\begin{aligned}
 V &= V_1 + V_2 \\
 &= \frac{\pi}{24} \left[(2h - b + b \cos \theta) \left(d^2 + b^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} d b \sin \theta \right) \right. \\
 &\quad \left. + b^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]
 \end{aligned} \quad (12)$$

于是将式(12)化为由 r_b 、 θ 和 l 三参数确定的 PW-Cassie 液滴体积的表达式为

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{\pi}{3} \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \\
 &\quad + \frac{\pi l \sin \theta}{3} (r_b^2 - 3 r_b l \cos \theta + l^2 \cos^2 \theta)
 \end{aligned} \quad (13)$$

如果输入 r_b 、 θ 和 V 的值,那么就可以得到 PW-Cassie 液滴的轮廓。此外,三参数模型式(4)中的 $r_b/\theta/l$ 可以等效为 $r_b/\theta/V$ 。

2 结果和讨论

2.1 解析模型的准确性和范围

解析模型结果和数值模型结果之间的拟合优度 R^2 可用于验证解析模型的准确性,其表示为

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N+1} (v_i - \tilde{v}_i)^2}{\sum_{i=1}^{N+1} (v_i - \bar{v})^2} \quad (14)$$

式中, SST 是总偏差的平方和, SSE 是残差的平方和, v_i 是数值模型的结果, $\tilde{v}_i$ 是解析模型的结果, $\bar{v}$

$= \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} v_i$ 是数值模型结果的平均值。

R^2 的值取 0 到 1 之间, R^2 的值越大,解析模型与数值模型的拟合优度就越高。如表 1 所示,列出解析模型的 R^2 值,并显示不同 r_b 、 θ 和 V 的值下 R^2 的精度。图 6 表现数值模型与解析模型的比较结果,两者结果比较接近,其中 r_b 、 θ 和 V 对应的具体参数为(a) $r_b = 4 \mu\text{m}$, $\theta = 120^\circ$, $V_0 = 0.35 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_2 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ nL}$; (b) $r_b = 4 \mu\text{m}$, $\theta = 130^\circ$, $V_0 = 0.55 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ nL}$; (c) $r_b = 10 \mu\text{m}$, $\theta = 120^\circ$, $V_0 = 5.4 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.3 \times 10^{-2} \text{ nL}$, $V_2 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ nL}$; (d) $r_b = 10 \mu\text{m}$, $\theta = 130^\circ$, $V_0 = 8.05 \times 10^{-3} \text{ nL}$, $V_1 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ nL}$, $V_2 = 3 \times 10^{-2} \text{ nL}$ 。实线表示 PW-Cassie 数值解轮廓,点线表示 PW-Cassie 解析解轮廓,虚线表示标准 Wenzel 液滴轮廓。

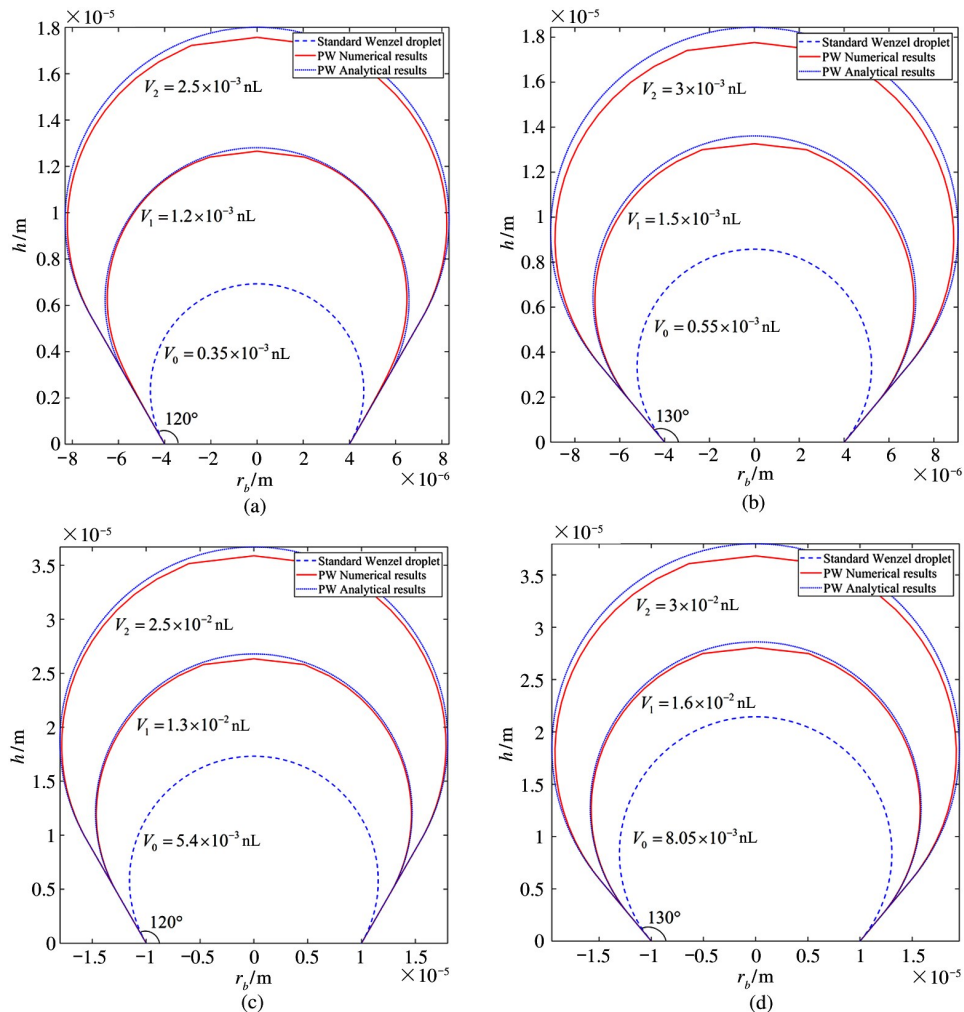


图 6 数值模型结果与解析模型结果的比较

表 1 解析模型结果与数值计算结果的拟合优度

接触圆半径 $r_b/\mu\text{m}$	接触角 $\theta/^\circ$	体积 V/nL	拟合优度 R^2
4	120	1.2	0.997 390
		2.5	0.996 939
		3.2	0.996 837
4	130	1.5	0.996 738
		3	0.993 785
		5	0.991 344
10	120	13	0.997 709
		25	0.997 247
		35	0.997 052
10	130	16	0.997 411
		30	0.996 163
		60	0.994 916

从图 6 和表 1 中可以看到解析模型与数值模型吻合良好,说明本文对于 PW-Cassie 的解析模型是合理、准确的。在给定接触圆半径 r_b 和接触角 θ 的情况下,拟合优度会随着液滴体积 V 的增加而下降,但这种下降幅度很小,造成的影响可以忽略不计。

Miljkovic 等人^[12]提出一个 PW-Cassie 液滴的接触角模型,该模型是液滴半径的分段函数。而本文提出的 PW-Cassie 模型可以看作是对他们的 PW-Cassie 液滴接触角模型的进一步改进。此外,本文根据模型计算不同体积的 PW-Cassie 液滴轮廓,随着体积增大,PW-Cassie 液滴轮廓发生变化(见图 6),这个液滴轮廓的变化过程可以看作固定接触圆界面和接触角的液滴生长过程。

本文的模型不仅可以获得 PW-Cassie 液滴的精确轮廓,而且有利于进一步研究冷凝液滴的生长、合并和传热,这是开发高性能超疏水冷凝表面的基础和关键。

只有当冷凝液滴的体积大于标准 Wenzel 液滴的体积时(见图 6),冷凝液滴才处于部分湿润状态。所以,PW-Cassie 解析模型的适用范围为

$$V \geq \frac{1}{3} \pi r_b^3 \csc^3 \theta_w (2 - 3 \cos \theta_w + \cos^3 \theta_w) \quad (15)$$

式中, θ_w 是冷凝液滴在 Wenzel 状态下的接触角。

2.2 解析模型的应用

使用 PW-Cassie 液滴轮廓的解析模型,可以通过式(5)、(9)和(12)在已知接触圆直径 d 、高度 h

和最大宽度 b 的情况下得到接触圆半径 r_b 、接触角 θ 和体积 V 。PW-Cassie 液滴的 r_b 、 θ 和 V 在冷凝过程中难以测量,但是如果在需要测量的 PW-Cassie 液滴侧面放置一个高速摄像机,就可以很容易从图像中获得在某个演化时间下 PW-Cassie 液滴的 d 、 h 和 b ,然后利用式(9)和(13),就可以很容易计算出参数 r_b 、 θ 和 V 。

以文献中的图像为例,计算出对应 PW-Cassie 液滴的接触角 θ 和体积 V ,如表 2 所示。表格 2 中的结果表明 PW-Cassie 液滴的 d 和 θ 可以保持恒定,而在 PW-Cassie 冷凝期间只增加 h 和 b 。这种情况与文献中 PW-Cassie 液滴演化期间的生长情况一致。

表 2 文献图像中 PW-Cassie 液滴接触角和体积的估计

接触圆直径 $d/\mu\text{m}$	高度 $h/\mu\text{m}$	最大宽度 $b/\mu\text{m}$	接触圆半径 $r_b/\mu\text{m}$	估计接触角 $\theta/^\circ$	估计量 $V \times 10^{-3}/\text{nL}$	参考文献
3.3	12.7	11.5	1.65	130.25	1.03	[16]
3.3	13.3	12.0	1.65	130.56	1.16	[16]
5.4	13.1	11.3	2.7	114.30	1.41	[17]
5.4	16.2	13.1	2.7	115.19	2.20	[17]
5.4	17.5	14.0	2.7	115.79	2.66	[17]
5.4	18.8	14.8	2.7	115.85	3.16	[17]

2.3 PW Cassie 液滴的合并跳跃

因为冷凝诱导的液滴跳跃^[18]是由于表面能释放而产生的一种自推进现象,冷凝液滴释放的表面能 ΔE_s 转化为动能 E_k ,并被表面粘附功 ΔE_w ^[5] 和内部粘性耗散 ΔE_{vis} ^[19] 消耗,在忽略重心变化而引起的重力势能变化的情况下^[20],就可以结合计算得到的 PW-Cassie 液滴接触角 θ 和体积 V ,考虑两个最大半径分别为 r_1 、 r_2 的 PW-Cassie 小液滴合并形成半径为 R' 的跳跃球形液滴,如图 7 所示。

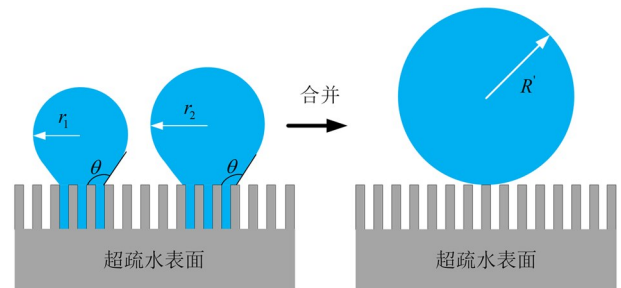


图 7 超疏水粗糙表面上两个 PW-Cassie 液滴合并成一个跳跃液滴的示意图

可以从 PW-Cassie 液滴的解析模型中得到 ΔE_s 、 ΔE_w 和 ΔE_{vis} ，具体方法如下所示。

倒圆锥台的表面面积 A_1 和球帽表面积 A_2 分别为

$$A_1 = \pi l(2r_b - l \cos \theta) = 2\pi l r_b - \pi l^2 \cos \theta \quad (16)$$

$$A_2 = 2\pi R h_2 = 2\pi \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 (1 - \cos \theta) \quad (17)$$

因此, PW-Cassie 液滴的液-气界面面积为

$$A_{lv} = 2\pi l r_b - \pi l^2 \cos \theta + 2\pi \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 (1 - \cos \theta) \quad (18)$$

刚发生跳跃时液滴的半径为

$$R' = \left(\frac{3(V_1 + V_2)}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

于是刚发生跳跃时球形液滴的界面面积为

$$A' = 4\pi R'^2 \quad (20)$$

并且, 固-气界面面积为

$$A_{sl} = \pi r_b^2 \quad (21)$$

于是所释放的界面自用能 ΔE_s 可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta E_s &= \gamma_{lv} \Delta A_{lv} - (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \Delta A_{sl} \\ &= \gamma_{lv} (A_{lv1} + A_{lv2} - A') - (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) (A_{sl1} + A_{sl2}) \end{aligned} \quad (22)$$

式中, 下标 1 和 2 分别代表合并之前的 2 个 PW-Cassie 液滴。

表面粘附功 ΔE_w 可表示为

$$\Delta E_w = 2\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) A_{sl} = 2\gamma_{lv} \pi r_b^2 (1 + \cos \theta) \quad (23)$$

内部粘性耗散 ΔE_{vis} 可近似表示为

$$\Delta E_{vis} \approx 36\pi\mu (r_1^{3/2} + r_2^{3/2}) \sqrt{\gamma_{lv}/\rho} \quad (24)$$

式中, μ 是水的粘度, ρ 是水的密度。

综合前文中的式(22) ~ (24), 可以得到 2 个大小相同的 PW-Cassie 液滴合并形成一个刚跳跃的球形液滴, 其初始动能 E_k 可写为^[21]

$$E_k = \Delta E_s - \Delta E_w - \Delta E_{vis} \quad (25)$$

其中的 3 个能量参数可以化为

$$\begin{aligned} \Delta E_s &= 2\pi \left\{ r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) r_b^2 + \gamma_{lv} \left[2l r_b - l^2 \cos \theta \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 (1 - \cos \theta) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- 4\gamma_{lv} \pi \left[\frac{1}{2} l \sin \theta (r_b^2 - 3r_b l \cos \theta + l^2 \cos^2 \theta) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\Delta E_w = 2\gamma_{lv} \pi r_b^2 (1 + \cos \theta) \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{vis} &\approx 36\pi\mu \sqrt{\gamma_{lv}/\rho} \\ &\cdot \left[l \sin \theta (r_b^2 - 3r_b l \cos \theta + l^2 \cos^2 \theta) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (28)$$

将式(26) ~ (28)代入式(25)中, 可以得到

$$\begin{aligned} E_k &= \Delta E_s - \Delta E_w - \Delta E_{vis} \\ &= 2\pi \left\{ r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) r_b^2 + \gamma_{lv} \left[2l r_b - l^2 \cos \theta \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 (1 - \cos \theta) \right] \right\} \\ &\quad - 4\gamma_{lv} \pi \left[\frac{1}{2} l \sin \theta (r_b^2 - 3r_b l \cos \theta + l^2 \cos^2 \theta) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]^{\frac{2}{3}} \\ &\quad - 2\gamma_{lv} \pi r_b^2 (1 + \cos \theta) - 36\pi\mu \sqrt{\gamma_{lv}/\rho} \\ &\quad \cdot \left[l \sin \theta (r_b^2 - 3r_b l \cos \theta + l^2 \cos^2 \theta) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{r_b - l \cos \theta}{\sin \theta} \right)^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (29)$$

从上面的公式中可以知道冷凝液滴的运动状态由 E_k 值决定。当 $E_k \geq 0$ 时, 冷凝液滴会在表面上发生跳跃。否则, 当 $E_k < 0$ 时, 冷凝液滴会粘附在表面上。两个尺寸相同的 PW-Cassie 液滴之间合并之后是否发生跳跃的判断结果如表 3 所示。

如果两个 PW-Cassie 液滴大小不同, 也可以使用本章节的解析模型得到动能 E_k , 再判断冷凝液滴是否跳跃。此外, 还可以通过 E_k 推算出冷凝液滴的跳跃速度。

3 结 论

本文基于最小自由能和非线性优化算法, 通过

表 3 当两个相同尺寸的 PW-Cassie 水滴在粗糙的 Si 表面合并时是否发生合并而引起的液滴跳跃^①

冷凝前的 PW Cassie 液滴参数					动能 E_k/nJ	合并是否导致跳跃
接触圆半径 $r_b/\mu\text{m}$	接触角 $\theta/^\circ$	臂长 $l/\mu\text{m}$	体积 V/nL	液气界面面积 A_{lv}/m^2		
2	130	1	1.6×10^{-4}	1.37×10^{-10}	-0.0108	不跳跃
4	130	2	1.3×10^{-3}	5.50×10^{-10}	-0.0287	不跳跃
10	130	6	2.3×10^{-2}	3.83×10^{-9}	-0.0976	不跳跃
20	130	15	0.24	1.78×10^{-8}	-0.1812	不跳跃
30	130	25	0.89	4.33×10^{-8}	-0.1569	不跳跃
40	130	32	1.75	7.46×10^{-8}	-0.1137	不跳跃
50	130	38	3.72	1.12×10^{-7}	-0.0495	不跳跃
50	130	40	3.93	1.17×10^{-7}	0.0449	跳跃
60	130	48	6.78	1.68×10^{-7}	0.3013	跳跃
70	130	48	9.22	2.05×10^{-7}	0.0973	跳跃
70	130	55	10.58	2.26×10^{-7}	0.5885	跳跃
80	130	55	13.81	2.68×10^{-7}	0.3825	跳跃

注:①粗糙硅表面的粗糙度 $r = 2$ 、20℃时水滴的密度 $\rho = 998.2 \text{ kg/m}^3$ 、20℃时水滴的粘度 $\mu = 1.0087 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,以及 $\gamma_{sl} = 40.1 \text{ mN/m}$ 。

数值模型描述 PW-Cassie 液滴的轮廓,然后提出 PW-Cassie 液滴轮廓的三参数 ($r_b/\theta/l$) 解析模型,并且还推导具有三参数 ($r_b/\theta/V$) 和三参数 ($d/h/b$) 的等效解析模型。可以通过容易测量的三个参数 (d 、 h 和 b) 来估算 PW-Cassie 液滴的接触角 θ 和体积 V 。此外,利用解析模型还可以计算液滴系统的初始动能来判断两个尺寸相同的 PW-Cassie 液滴合并时,合并液滴是否会跳跃。

本文的研究为超疏水表面上 PW-Cassie 冷凝液滴的生长和合并提供理论依据,对进一步研究 PW-Cassie 冷凝液滴的传热机理也有一定的参考价值。

参考文献

- [1] CHEN X, WU J, MA R, et al. Nanograsped micropyr-
amidal architectures for continuous dropwise condensation
[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(24):
4617-4623
- [2] 朱跃, 姜胜耀, 杨星团, 等. 自然循环中冷凝液滴自
由表面识别的改进[J]. 原子能科学技术, 2018,
52(9): 1590-1597
- [3] SUN J, WANG H S. Self-shedding and sweeping of con-
densate on composite nano-surface under external force
field: enhancement mechanism for dropwise and filmwise
condensation modes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):
1-8
- [4] 张红彬, 赵晓鹏, 程子剑, 等. 冷凝湿膜离心除尘除
雾技术在湿法脱硫系统中的应用[J]. 华电技术,
2018, 40(10): 65-68, 79
- [5] WANG Z, HORSEMAN T, STRAUB A P, et al. Path-
ways and challenges for efficient solar-thermal desalina-
tion[J]. *Science Advances*, 2019, 5(7): 1-12
- [6] 段佳慧. 空气源热泵室外蒸发器超疏水抑霜机理及性
能实验研究[D]. 西安:长安大学建筑与土木工程学院,
2021
- [7] LIU M J, ZHANG K J, ZHANG Q, et al. Thermodynam-
ic conditions for cluster formation in supersaturated
boundary layer during plasma spray-physical vapor depo-
sition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 950-959
- [8] JIAN D, HE D, YANLI J, et al. Nanograsped micro-V-
groove architectures for continuous dropwise condensation
and droplet directional movement[J]. *Advanced Materials
Interfaces*, 2018, 5(16): 1800202
- [9] BASHFORTH F, ADAMS J C. An Attempt to Test the
Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical
and Measured Forms of Drops of Fluid[M]. Cambridge:
University Press, 1883
- [10] SAAD S M, NEUMANN A W. Axisymmetric drop shape
analysis (adsa): an outline[J]. *Advances in Colloid and
Interface Science*, 2016, 238: 62-87
- [11] LUBARDA V A, TALKE K A. Analysis of the equilibri-
um droplet shape based on an ellipsoidal droplet model
[J]. *Langmuir*, 2011, 27(17): 10705-10713
- [12] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, WANG E N. Modeling
and optimization of superhydrophobic condensation[J].
Journal of Heat Transfer, 2013, 135(11)

- [13] ENRIGHT R, MILJKOVIC N, AL-OBEIDI A F, et al. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale [J]. *Langmuir*, 2012, 28(40): 14424-14432
- [14] LIU T Q, SUN W, SUN X Y, et al. Mechanism study of condensed drops jumping on super-hydrophobic surfaces [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 414: 366-374
- [15] YOU MIN, HOU, MIAO, et al. Recurrent filmwise and dropwise condensation on a beetle mimetic surface [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 71-81
- [16] ENRIGHT R, MILJKOVIC N, AL-OBEIDI A, et al. Condensation on superhydrophobic surfaces: the role of local energy barriers and structure length scale [J]. *Langmuir*, 2012, 28(40): 14424-14432
- [17] MILJKOVIC N, ENRIGHT R, WANG E N. Modeling and optimization of superhydrophobic condensation [J]. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 2013, 135(11): 111001-111014
- [18] LV C, ZHANG X, NIU F, et al. From initial nucleation to cassie-baxter state of condensed droplets on nanotextured superhydrophobic surfaces [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-10
- [19] RYKACZEWSKI K, SCOTT J J A N. Methodology for imaging nano-to-microscale water condensation dynamics on complex nanostructures [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5962-5968
- [20] HASSAN G, YILBAS B S, BAHATAB S, et al. A water droplet-cleaning of a dusty hydrophobic surface: influence of dust layer thickness on droplet dynamics [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 14746
- [21] XIE F F, LU G, WANG X D, et al. Enhancement of coalescence-induced nanodroplet jumping on superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2018, 34(37): 11195-11203

Droplet profile and merging bounce of PW-Cassie condensation on superhydrophobic surfaces

DONG Jian^{***}, ZHAO Yiping^{*}, HU Guanghui^{*}, LI Zhixin^{*}, LU Siguang^{*}, HU Jianliang^{*}

(^{*} College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023)

(^{**} State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai 200050)

Abstract

To explore the heat transfer mechanism of partially wetted Cassie (PW-Cassie) condensed droplets, the profile of a single PW-Cassie droplet on a superhydrophobic surface is investigated. The droplet profile is visualized based on the principle of energy minimum and nonlinear optimization algorithm. The coalescing and jumping of PW-Cassie droplets on superhydrophobic surfaces is studied. The results show that the shape of the PW-Cassie droplet on the superhydrophobic surface is not a spherical cap shape, but a combination of spherical cap and inverted conical frustum. The three-parameter (contact circle radius, contact angle, and arm length) analytical model of the PW-Cassie droplet profile proposed in this study is basically consistent with the numerical simulation results. Besides, the volume and contact angle of PW-Cassie droplets can be estimated from the captured microscope image during the droplet evolution period. This study provides a new understanding of the morphology of PW-Cassie condensate droplets on superhydrophobic surfaces, and a research base for further study of the heat transfer mechanism of PW-Cassie condensate droplets.

Key words: droplet shape, superhydrophobic surfaces, partially wetted Cassie (PW-Cassie), principle of minimum energy