

## 声悬浮条件下环己烷液滴的蒸发凝固\*

杜人君 解文军†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2010年12月17日收到; 2011年2月10日收到修改稿)

采用单轴式声悬浮方法研究了环己烷液滴的蒸发过程, 发现环己烷液滴的蒸发可以使自身温度降至熔点以下并发生凝固. 高速摄像实时观测表明, 环己烷晶核开始形成于液滴赤道附近, 并以枝晶方式长大, 平均生长速度为 12.5—160.4 mm/s. 进一步研究发现, 声悬浮条件下平均 Sherwood 数与平均 Nusselt 数的比值  $Sh/Nu$  是在自然对流条件下的 1.3 倍, 这表明声流边界层有效提高了环己烷液滴的蒸发速率而对传热的促进作用相对较小, 因而可以使液滴降至更低温度, 进而发生凝固. 据此, 提出了挥发性液体在声悬浮条件下发生蒸发凝固的必要条件.

**关键词:** 声悬浮, 声流, 环己烷, 蒸发凝固

**PACS:** 43.25.Nm, 68.03.Fg, 64.70.D-

## 1. 引言

声悬浮是地面条件下模拟空间无容器环境的一种重要实验方法<sup>[1]</sup>. 与电磁悬浮、静电悬浮等其他悬浮方法相比, 声悬浮对被悬浮物体的电磁学性质没有特殊要求, 原则上可以悬浮任何材料. 此外, 声悬浮具有悬浮和加热可独立控制的优点, 适用于非金属材料 and 低熔点合金的无容器凝固研究. 作为一种无容器处理方法, 声悬浮在先进材料的无容器制备<sup>[2-4]</sup>、过冷态亚稳液体的物性测量<sup>[5]</sup>、生物化学<sup>[6]</sup>和自由悬浮液滴的流体动力学<sup>[7]</sup>等研究领域发挥着重要作用.

在材料凝固研究方面, 声悬浮方法是研究过冷液体形核和结晶规律的重要方法. Trinh 和 Ohsaka 等<sup>[2-4]</sup>在声悬浮条件下研究了低熔点金属 In, Sn 和 Ga 及非金属丁二腈 (succinonitrile) 和 OPT (o-terphenyl) 的凝固过程, 结果表明丁二腈和 OPT 的晶体的形核和生长都始于样品的表面. Xie 等<sup>[8]</sup>研究了 Pb-Sn 共晶合金凝固过程, 结果表明超声场的作用对于材料的组织演化规律有显著影响.

蒸发是一种普遍的自然现象, 广泛应用于化工<sup>[9]</sup>、制药、燃烧、制冷及薄膜<sup>[10]</sup>和纳米材料制备<sup>[11]</sup>等研究领域. 声悬浮无容器处理方法避免了器

壁的热传导效应和液滴与器壁表面的润湿, 是研究单个液滴蒸发过程的理想方法. Trinh 等<sup>[12]</sup>的实验研究结果表明: 声悬浮液滴的表面附近存在多个环形的声流旋涡, 称为声流. 声流边界层可以显著地提高单个液滴的蒸发速率<sup>[13,14]</sup>. 一些研究者通过声悬浮液滴的蒸发研究了硫酸钠和硫酸铵溶液的结晶<sup>[15]</sup>、去铁铁蛋白溶液中蛋白质的聚集<sup>[16]</sup>和十八醇有机单分子层的形成<sup>[17]</sup>等现象.

本文采用声悬浮方法研究了环己烷液滴的蒸发过程, 发现环己烷液滴的蒸发可以导致自身的凝固. 采用高速摄像方法研究了环己烷液滴的形核和凝固特征, 并从理论上分析了声悬浮条件下环己烷液滴发生蒸发凝固的原因, 探讨了蒸发凝固发生的必要条件.

## 2. 实验方法

实验装置如图 1 所示, 由自行研制的单轴式声悬浮装置<sup>[18]</sup>、测温装置和成像系统组成. 单轴式声悬浮装置采用压电换能器, 激发频率为 22 kHz 的超声波. 超声波在发射端与凹面反射端之间形成一列驻波, 其声压幅值在 159—162 dB 之间. 调节发射端与反射端之间的距离, 使声场处于 3 波节模式的谐振状态. 环己烷液滴悬浮于第二个波节附近的势阱

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51071126) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wjxie@nwpu.edu.cn

中. 通过微量进样器控制悬浮液滴的初始体积, 其精确度为  $\pm 0.5 \mu\text{L}$ . 本文中悬浮液滴的体积均为悬浮初始时刻的体积.

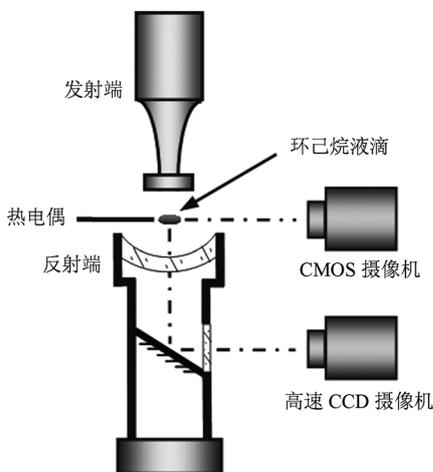


图1 实验装置

本实验在室温空气中进行, 环己烷液滴的温度由 NiCr-NiSi 热电偶测量. 冷却曲线由 MV1000 高精度记录仪记录, 时间分辨率为 125 ms.

实验中, 采用 LED 冷光源照明. 通过放置在反射端侧面窗口处的 Redlake HG 100K 型高速 CCD 摄像机记录液滴凝固过程的底视图, 拍摄速度为 250 f/s. 通过与环己烷液滴在同一水平面上的 MVC 1000 SAC-GE 30 型 CMOS 摄像机记录液滴的侧视图, 拍摄速度为 30 f/s.

本实验选用天津市红岩试剂厂制造的环己烷, 其纯度为 99.5%、熔点在 278.7—281.7 K 之间. 经实验测定, 该环己烷的熔点  $T_m$  为 281.6 K.

### 3. 实验结果

图 2 是声悬浮条件下环己烷液滴蒸发凝固过程的典型温度变化曲线, 其中环己烷液滴的体积为  $50 \mu\text{L}$ . 由图中可见, 环己烷液滴的蒸发凝固过程可分为三个阶段. 第 I 阶段为液相蒸发阶段. 环己烷液滴蒸发吸热导致其温度  $T$  由环境温度 288.4 K 降至 278.3 K, 用时 24 s. 此时, 液滴温度已低于其熔点 281.6 K, 过冷度  $\Delta T$  为 3.3 K. 环己烷液滴的冷却速率  $r_c$  随时间的增加而减小. 在声悬浮条件下, 环己烷液滴温度一般可以降低 10—20 K. 第 II 阶段为凝固阶段. 环己烷在温度  $T$  为 278.3 K 时发生形核, 开始液固相变. 由于凝固过程中释放出潜热, 环己烷

的温度迅速上升至熔点附近, 用时 0.3 s. 随后, 环己烷温度缓慢上升至熔点, 经过 4 s 完全凝固. 第 III 阶段为固相蒸发阶段. 环己烷的温度逐渐降至熔点以下.

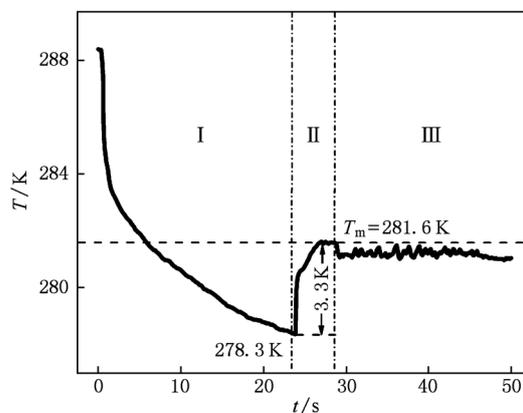


图2 环己烷液滴蒸发凝固过程的温度变化曲线

图 3 是采用高速摄像机实时拍摄的声悬浮条件下环己烷液滴的凝固过程. 图中, 环己烷液滴的体积为  $25 \mu\text{L}$ , 其形状为扁圆形, 赤道面直径为 5.88 mm. 由图中可见, 环己烷晶核形成于液滴的赤道附近(图 3(a), (b))并以枝晶方式长大(图 3(c)—(h)), 用时 144 ms 凝固. 大量实验观察发现, 环己烷晶核起初均形成于液滴的赤道附近, 但由于声悬浮液滴内部的流动, 晶核可能从液滴中的任何位置长大. 图 4 是采用高速摄像机拍摄的环己烷凝固组织, 其中液滴体积为  $30 \mu\text{L}$ . 由图中可见, 环己烷凝固组织呈枝晶状. 将图 4 放大测量发现, 枝晶主轴的宽度约为  $68.4 \mu\text{m}$ , 二次枝晶臂间距约为  $63.5 \mu\text{m}$ . 与图 4 相比, 图 3 中的环己烷枝晶组织较细密, 枝晶主轴的宽度约为  $5.7 \mu\text{m}$ , 并且二次枝晶臂间距均匀, 其平均值为  $5.4 \mu\text{m}$ .

按照图 3 中照片拍摄次序, 依次测量了环己烷枝晶主轴的长度  $L$ , 得到了其随时间  $t$  的变化, 如图 5 所示. 可见, 环己烷枝晶主轴长度随时间呈线性关系, 平均生长速度为 31.26 mm/s. 同样方法测得图 4 所示枝晶主轴的平均生长速度为 8.97 mm/s. 大量实验数据显示, 环己烷枝晶主轴的平均生长速度在 12.5—160.4 mm/s 之间, 而且其值越大, 枝晶组织越细密.

图 6 是声悬浮条件下不同体积的环己烷液滴在熔点附近的冷却速率  $r_c$  和凝固前的过冷度  $\Delta T$ . 环己烷液滴的冷却速率  $r_c$  随液滴体积  $V$  的增大而减小, 如图 6(a) 所示. 其中,  $5 \mu\text{L}$  环己烷液滴的冷却

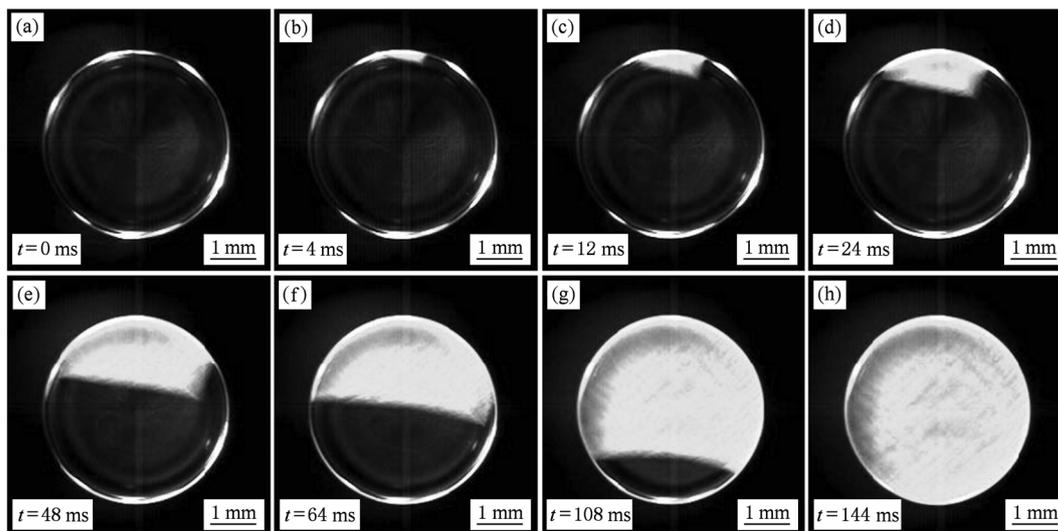


图3 声悬浮条件下环己烷的凝固过程

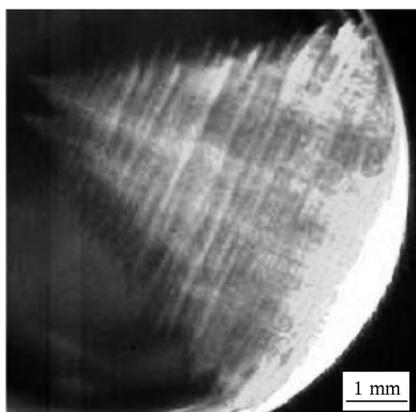


图4 声悬浮条件下环己烷的凝固组织

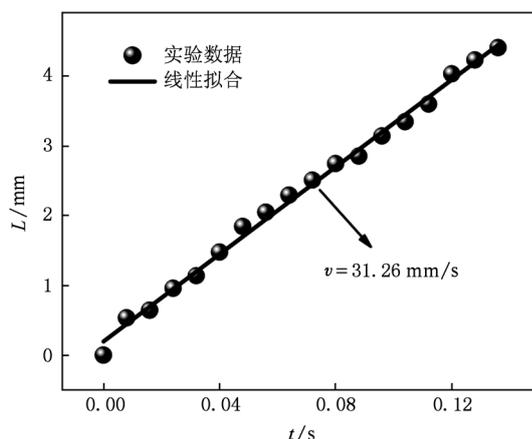


图5 环己烷枝晶主轴长度随时间的变化

速率  $r_c$  为 1.64 K/s, 而 30  $\mu\text{L}$  环己烷液滴的冷却速率  $r_c$  只有 0.46 K/s. 如图 6(b) 所示, 过冷度  $\Delta T$  与

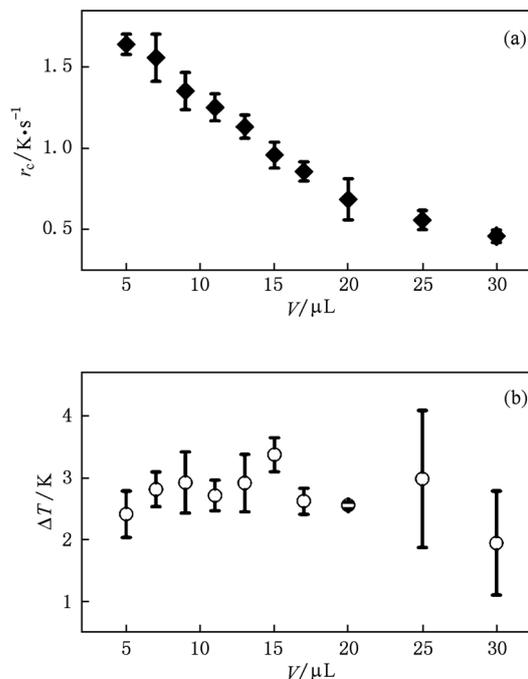


图6 不同体积的环己烷液滴在蒸发凝固过程中获得的冷却速率和过冷度 (a) 冷却速率; (b) 过冷度

液滴体积  $V$  的依赖关系不明显, 离散分布在 1.0—4.2 K 之间, 这体现了晶体形核的随机性.

本文还研究了相同体积 (15  $\mu\text{L}$ ) 不同形状的环己烷液滴在声悬浮条件下蒸发凝固的过程. 实验结果表明, 环己烷液滴的冷却速率不随液滴形状的变化而改变. 当液滴的赤道半径与极轴半径之比  $\gamma$  由 1.7 增大至 7.6 时, 环己烷液滴在熔点附近的冷却

速率值相近,平均值为 0.75 K/s. 但是,液滴形状对环己烷的形核有显著的影响. 对比椭球形 ( $\gamma = 1.7$ ) 和扁圆形 ( $\gamma = 7.6$ ) 环己烷液滴的蒸发凝固过程发现,虽然二者的温度均可降低至熔点以下,但是,前者未发生凝固,而后者发生了凝固. 大量实验结果表明,环己烷液滴的形状越接近球形,越难凝固,而扁圆形的环己烷液滴均可凝固. 这表明超声场对环己烷的形核具有明显的促进作用,因为扁圆形液滴对应于声压较高的状态<sup>[19]</sup>.

## 4. 分析与讨论

### 4.1. 蒸发凝固的原因

为了分析环己烷液滴在声悬浮条件下发生蒸发凝固的原因,本文将 5  $\mu\text{L}$  的近球形环己烷液滴悬挂于热电偶的测温端,测量了在自然对流条件下的冷却曲线,并与其在声悬浮条件下的冷却曲线进行了对比,如图 7 所示. 由图可见,环己烷液滴在自然对流条件下可冷却至 281.9 K,高于熔点  $T_m$ ,其冷却速率为 1.4 K/s;而在声悬浮条件下可冷却至 279.3 K,低于熔点  $T_m$ ,其冷却速率为 4.3 K/s. 这说明声悬浮条件下环己烷液滴的蒸发过程和换热过程具有新的特征.

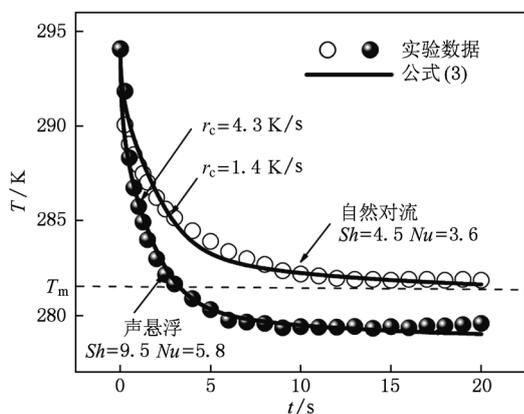


图7 近球形液滴在声悬浮和自然对流条件下的冷却曲线

声悬浮液滴表面附近的声流边界层可以显著地提高挥发性液体的蒸发速率<sup>[12-14]</sup>和换热速率,所以声流边界层可能是导致环己烷液滴发生蒸发凝固的实质原因. 为简单起见,考虑球形环己烷液滴的蒸发,并计算声流边界层对环己烷液滴蒸发和换热的影响.

在蒸发界面上,环己烷液滴的蒸发速率  $G$ ,即单位时间内在单位面积上蒸发的环己烷分子摩尔数,可表达为<sup>[17]</sup>

$$G = \frac{D}{a} \frac{P_s}{RT_s} \frac{Sh}{2}, \quad (1)$$

式中,  $a$  为液滴半径,  $T_s$  为蒸发界面的温度,  $P_s$  为环己烷在蒸发界面附近的饱和蒸汽压,  $D$  为环己烷在空气中的扩散系数,  $Sh$  为对流边界层中的平均 Sherwood 数,  $R$  为普适气体常数.

由于蒸发过程能量守恒,环己烷液滴蒸发吸热产生的热流密度  $\Delta H \cdot G$  ( $\Delta H$  为环己烷的蒸发焓) 等于环己烷液滴向蒸发界面传导的热流密度  $q_1$  与空气向蒸发界面传导热流密度  $q_0$  之和,则有

$$\Delta H \cdot G = q_1 + q_0, \quad (2)$$

即

$$\Delta H \cdot D \frac{P_s}{RT_s} \frac{Sh}{2} = \left( \lambda_0 \frac{Nu}{2} + \lambda_l \beta(t) \right) (T_0 - T_s), \quad (3)$$

其中

$$\beta(t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{a^2} \alpha_l t}, \quad (4)$$

$t$  为环己烷液滴的冷却时间,  $\lambda_l$  和  $\alpha_l$  分别为液态环己烷的导热系数和热扩散率,  $\lambda_0$  为空气的导热系数,  $T_0$  为室温,  $Nu$  为对流边界层中的平均 Nusselt 数.

采用(3)式分别对图 7 中环己烷液滴在声悬浮和自然对流条件下的冷却曲线进行拟合,拟合结果如图 7 中实线所示,拟合过程中用到的物理参数取值见表 1. 在声流边界层中  $Sh = 9.5, Nu = 5.8, Sh/Nu = 1.64$ ;在自然对流边界层中  $Sh = 4.5, Nu = 3.6, Sh/Nu = 1.25$ .

表1 冷却曲线拟合时用到的有关物理参数

|   |   |
|---|---|
| 液滴半径 $a / \text{m}$   | $1.06 \times 10^{-3}$   |
| 室温 $T_0 / \text{K}$   | 293.8   |
| 液态环己烷的热扩散率 $\alpha_l / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                    | $9.95 \times 10^{-8}$   |
| 液态环己烷的导热系数 $\lambda_l / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | $1.38 \times 10^{-1}$   |
| 环己烷的蒸发焓 $\Delta H / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$                       | $3.30 \times 10^4$  |
| 蒸发界面附近环己烷的饱和蒸汽压 $P_s / \text{Pa}$   | $4.83 \times 10^9 \exp[-3916.80 + 910.80 f^{3/2} - 1079.59 f^{5/2} - 1389.68 f^5]$ <sup>[20]</sup>  |
| 环己烷在空气中的扩散系数 $D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                         | $f = 1 - 1.81 \times 10^{-3} T_s$<br>$D_0 \{1 - 0.10 \ln[1 + 200(1 - P_s(T_s) T_0 / (P_s(T_0) T_s))]\}$ <sup>[21]</sup> $D_0 = 8.01 \times 10^{-6}$ |

Yarin 等<sup>[13]</sup> 研究表明,球形液滴表面附近声流边界层中的平均  $Sh$  数和平均  $Nu$  数与声压的关系为

$$Sh = 1.89 \frac{P_e}{c_0 \rho_0 \sqrt{\omega D}}, \quad (5)$$

$$Nu = 1.89 \frac{P_e}{c_0 \rho_0 \sqrt{\omega \alpha_0}}. \quad (6)$$

其中,声压的有效振幅  $P_e$  (单位 Pa) 由声压级的定义式  $SPL = 20 \log_{10} P_e + 94$  得到,  $\alpha_0$  是空气的热扩散率,  $c_0$  是空气中的声速,  $\rho_0$  是空气的密度. 当入射声压级  $SPL = 159-162$  dB 时,由(5)式和(6)式得到  $Sh = 7.79-11.01$ ,  $Nu = 4.81-6.79$ ,  $Sh/Nu = 1.62$ ,这与图 7 中的拟合值一致.

图 7 中,声悬浮条件下的  $Sh$  和  $Nu$  值均高于自然对流条件下的值,这说明声流边界层对于环己烷液滴的蒸发和换热均有促进作用.但是,  $Sh/Nu$  值表示了对流对环己烷液滴的蒸发和换热所产生的综合效应.  $Sh/Nu$  值越大,对流对蒸发的促进作用相对越大而对其换热的促进作用相对越小,所产生的综合效应表现为环己烷液滴温度降得越低.声悬浮条件下的  $Sh/Nu$  值是其在自然对流下的 1.3 倍,这表明声流边界层能够有效提高液滴的蒸发速率,而对换热速率的提高相对较小.因此,与自然对流情形相比,环己烷液滴在声悬浮条件下可达到较低的温度,并且冷却速率高于其在自然对流下的值.综上所述,声悬浮条件下环己烷液滴的蒸发导致自身凝固的根本原因是声流边界层更有效地促进了蒸发速率.

#### 4.2. 蒸发凝固现象发生的必要条件

到目前为止,我们在实验中发现,只有环己烷和与其物性参数相近的苯可以在声悬浮条件下发生蒸发凝固现象,而其他挥发性试剂未发生这种现象.由此可见,蒸发凝固现象不仅与声流有关,而且与悬浮液滴本身的物理化学性质有关.由(3)式可知,随着冷却时间  $t$  的增大,  $\beta(t)$  迅速趋于零,当液

滴的熔点  $T_m$  与室温  $T_0$  相差不大时,其发生蒸发凝固需满足的必要条件是其温度降至熔点以下,因此有:

$$\frac{Sh}{Nu} > \frac{\lambda_0 R T_m (T_0 - T_m)}{\Delta H D P_s}. \quad (7)$$

式中,  $P_s$  取试剂在其熔点附近的饱和蒸汽压.

由(7)式可知,若  $T_0 - T_m$  越小,  $P_s$  和  $Sh/Nu$  越大,则蒸发凝固现象越容易发生.事实上,蒸发凝固现象发生的先决条件是悬浮液体在室温环境下具有足够大的饱和蒸汽压.只有满足这个条件,悬浮液滴蒸发才可能产生较大幅度的降温.另一方面,只有当  $T_0 - T_m$  足够小时,蒸发凝固现象才有可能发生.例如,当室温为 298 K 时,丙酮的饱和蒸气压 ( $30.8 \times 10^3$  Pa) 大于环己烷 ( $13.0 \times 10^3$  Pa),但是丙酮在声悬浮条件下不能发生蒸发凝固现象,其原因是丙酮的熔点 (178.2 K) 与室温相差太大,在温度降至熔点之前丙酮液滴已经全部蒸发.

### 5. 结 论

实验发现,声悬浮条件下环己烷液滴的蒸发可以导致自身的凝固.高速摄像实时观测表明,环己烷发生蒸发凝固时,晶核形成于液滴的赤道附近,并以枝晶方式长大,平均生长速度为 12.5—160.4 mm/s.进一步实验和理论分析发现,环己烷液滴在自然对流条件下不能发生蒸发凝固,而在声悬浮条件下可以发生蒸发凝固.其根本原因是声悬浮条件下液滴表面附近的声流边界层能够有效提高液滴的蒸发速率,而对换热速率的提高相对较小.声悬浮条件下的  $Sh/Nu$  值是自然对流条件下的 1.3 倍.当液滴的熔点  $T_m$  与环境温度  $T_0$  相差不大时,其发生蒸发凝固现象的必要条件可由(7)式表示.

实验和理论分析过程中得到了沈昌乐、鄢振麟和耿德路等同事的帮助,在此深表感谢.

[1] Brandt E H 2001 *Nature* **413** 474  
 [2] Ohsaka K, Trinh E H 1989 *J. Cryst. Growth* **96** 973  
 [3] Trinh E H 1985 *Rev. Sci. Instrum.* **56** 2059  
 [4] Ohsaka K, Trinh E H 1990 *J. Cryst. Growth* **106** 191  
 [5] Trinh E H, Ohsaka K 1995 *Int. J. Thermophys.* **16** 545

[6] Santesson S, Nilsson S 2004 *Anal. Bioanal. Chem.* **378** 1704  
 [7] Shen C L, Xie W J, Wei B 2010 *Phys. Rev. E* **81** 046305  
 [8] Xie W J, Cao C D, Lü Y J, Wei B 2002 *Phys. Rev. E* **66** 061601  
 [9] Wang X D, Dong P, Yi G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2092 (in

- Chinese) [王晓冬、董鹏、仪桂云 2006 物理学报 **55** 2092]
- [10] Hou H H, Sun X L, Shen Y M, Shao J D, Fan Z X, Yi K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3124 (in Chinese) [侯海虹、孙喜莲、申雁鸣、邵建达、范正修、易葵 2006 物理学报 **55** 3124]
- [11] Zhang H Y, Chen K X, Zhu Y J, Chen Y M, He Y Y, Wu C Y, Wang J H, Liu S H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 444 (in Chinese) [张海燕、陈可心、朱燕娟、陈易明、何艳阳、伍春燕、王金华、刘颂豪 2002 物理学报 **51** 444]
- [12] Trinh E H, Robey J I 1994 *Phys. Fluids* **6** 3567
- [13] Yarin A L, Brenn G, Kastner O, Rensink D, Tropea C 1999 *J. Fluid Mech.* **399** 151
- [14] Kawahara N, Yarin A L, Brenn G, Kastner O, Durst F 2000 *Phys. Fluids* **12** 912
- [15] Tuckermann R, Puskar L, Zavabeti M, Sekine R, McNaughton D 2009 *Anal. Bioanal. Chem.* **394** 1433
- [16] Delißen F, Leiterer J, Bienert R, Emmerling F, Thünemann A F 2008 *Anal. Bioanal. Chem.* **392** 161
- [17] Tuckermann R, Bauerecker S, Cammenga H K 2007 *J. Colloid Interface Sci.* **310** 559
- [18] Xie W J, Cao C D, Wei B B 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 250 (in Chinese) [解文军、曹崇德、魏炳波 1999 物理学报 **48** 250]
- [19] Xie W J, Wei B 2004 *Phys. Rev. E* **70** 046611
- [20] Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P (Translated by Zhao H L, Wang F K, Chen S K) 2006 *The Properties of Gases and Liquids* (Beijing: Chemical Industry Press) p171 (in Chinese) [波林 B. E.、普劳斯尼茨 J. M.、奥康奈尔 J. P. 著 赵红玲、王凤坤、陈圣坤译 2006 气液物性估算手册(北京:化学工业出版社)第 171 页]
- [21] Crank J 1975 *The Mathematics of Diffusion* (2nd ed) (Oxford: Clarendon Press) p169

## Evaporation induced solidification of cyclohexane drops under acoustic levitation condition\*

Du Ren-Jun Xie Wen-Jun<sup>†</sup>

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 17 December 2010; revised manuscript received 10 February 2011)

### Abstract

The evaporation process of a cyclohexane drop is investigated by single-axis acoustic levitation method. It is found that the evaporation of the cyclohexane drop results in the decrease of its temperature below the melting point, and leading to solidification. The real-time observation with a high speed camera shows that the cyclohexane nucleates near the equator of the drop surface and grows dendritically with an average velocity ranging from 12.5 to 160.4 mm/s. Further studies indicate that the ratio  $Sh/Nu$  of the average Sherwood number to Nusselt number under acoustic levitation condition is 1.3 times of that under natural convection condition. This suggests that the acoustic streaming boundary layer effectively strengthens the evaporation but has less promotion effect on the heat transfer. Therefore, the drop temperature declines to a lower value and the evaporation induced solidification occurs under acoustic levitation condition. Accordingly, a necessary condition for the occurrence of evaporation induced solidification of volatile liquids is proposed.

**Keywords:** acoustic levitation, acoustic streaming, cyclohexane, evaporation induced solidification

**PACS:** 43.25.Nm, 68.03.Fg, 64.70.D-

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071126).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wjxie@nwpu.edu.cn