

УДК 536.423

**КАВИТАЦИЯ В ЖИДКОМ МЕТАНЕ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ГЕЛИЯ**© 2023 г. В. Г. Байдаков<sup>1</sup>, \*, В. Е. Виноградов<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики, Уральское отделение Российской академии наук, ул. Амундсена, 107а, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: svetlana@itpuran.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

В рамках классической теории зародышеобразования (КТЗ) рассмотрена кавитация в вязкой газированной жидкости с учетом диффузионного подвода летучего компонента к пузырьку. Получено выражение для стационарного потока зародышей новой фазы. Методом одновременного импульсного растяжения и нагрева определены предельные растяжения метана и растворов метан–гелий с содержанием гелия до 0.2 моль %. Полученные данные, относящиеся к частотам зародышеобразования ( $10^{20}$ – $10^{22}$ )  $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$ , сопоставлены с их расчетами из КТЗ. Обсуждаются особенности зарождения новой фазы в слабых растворах и причины рассогласования теории и опыта.

DOI: 10.31857/S0023291222600560, EDN: USUQQK

**ВВЕДЕНИЕ**

Кавитация – разрыв сплошности жидкости при растяжении, широко распространенное в природе и технике явление. Кавитация проявляется при движении воды по капиллярной сети растений, представляет своего рода “барьер” для достижения высоких скоростей движения в жидких средах, вызывает разрушение материалов и во многих случаях ухудшает эксплуатационные характеристики гидравлических систем. Разрыв сплошности жидкости происходит в результате образования и последующего роста парагазовых пузырьков. Обычно жизнеспособные пузырьки (зародыши) формируются на так называемых “слабых местах” системы – растворенный газ в трещинах взвешенных частиц, плохо смачиваемые участки стенок сосуда и др. Физически более простым и определенным является спонтанное возникновение зародышей новой фазы в чистых условиях. Этот процесс описывается классической теорией зародышеобразования (КТЗ) [1, 2].

Спонтанная кавитация в однокомпонентной жидкости рассматривалась в работах [2–4]. Газонасыщенный раствор – двухкомпонентная система. Наряду со свободно молекулярным обменом между пузырьком и раствором здесь появляется диффузионный подвод молекул растворенного газа. Теории распада пересыщенного газом раствора при положительных давлениях посвящены работы Куни с сотр. [5, 6]. Теория вскипания перегретого газонасыщенного раствора, с учетом всех основных факторов, лимитирующих рост парагазового пузырька, представлена в работах Байда-

кова [7, 8]. Здесь рассматривается кавитация в растянутом газонасыщенном растворе. Анализируется некоторый предельный случай зародышеобразования, когда факторами, определяющими рост пузырька на его начальной стадии, являются вязкость раствора и диффузионный подвод газа к пузырьку. Обоснование и ограничения такого сценария зародышеобразования приводятся после получения конечного результата – уравнения для стационарной частоты спонтанной кавитации.

Наряду с общими чертами, присущими как однокомпонентной, так и многокомпонентной системам, при зародышеобразовании в растворе могут проявляться некоторые специфические эффекты. Внесение в двухфазную бинарную систему малого количества примеси, в зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества, их термодинамического состояния, может приводить как к ее концентрации в поверхностном слое, так и выталкиванию из поверхностного слоя в объемную фазу. Это изменяет поверхностную свободную энергию системы. Проявление “адсорбционного эффекта” следует ожидать и в кавитационных процессах. Кроме того, в растворе, где наряду с диффузионным, имеет место и свободномолекулярный обмен между пузырьком и его окружением, стационарность процесса зародышеобразования может быть нарушена и поток зародышей пойдет не по энергетически наиболее выгодной траектории [9].

В данной работе рассматривается стационарное зародышеобразование в слабом растворе при больших отрицательных давлениях. Представлены

экспериментальные данные по кинетике спонтанной кавитации метана, насыщенного гелием. Достижимый перегрев раствора метан–гелий при положительных давлениях методом среднего времени жизни ранее был исследован в работе [10]. Здесь методом импульсного перегрева в отраженной волне сжатия определены предельные растяжения раствора.

Статья включает введение, теоретическую часть, результаты экспериментов, сопоставление теории и опыта, выводы.

### ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА КАВИТАЦИИ В СЛАБЫХ РАСТВОРАХ

Рассматривается образование сферического пузырька в жидкости, насыщенной газом. Жидкость считается нелетучей, раствор слабым, газ в пузырьке идеальным. Состояние раствора задается температурой  $T$ , давлением  $p$  и концентрацией  $c$ , которая определяется как отношение числа молекул растворенного газа к числу молекул растворителя. Ввиду высокой теплопроводности жидкого раствора газ в пузырьке на всех стадиях его роста имеет температуру раствора. Число независимых переменных состояния пузырька в слабом растворе равно двум. В качестве таких переменных выбираем объем  $V$  и давление  $p'$  в пузырьке.

Разность значений термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta\Phi$  для конечного состояния, которое включает пузырек и раствор, и исходного, представляющего однородный раствор, определяет работу образования пузырька. В точке экстремума  $\Delta\Phi$  пузырек находится в тепловом, вещественном и механическом равновесии с окружением. Из условий равновесия для давления газа в пузырьке  $p'_c$  и его радиуса  $R_c$  имеем

$$p'_c = p_s + \frac{V_s p_s}{k_B T} (p - p_s), \quad (1)$$

$$R_c = \frac{2\sigma}{(p'_c - p)}, \quad (2)$$

где  $v$  – удельный объем раствора,  $\sigma$  – его поверхностное натяжение,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Величины со штрихом относятся к зародышу, индекс  $s$  – к линии фазового равновесия раствора,  $c$  – к точке экстремума термодинамического потенциала (критическому зародышу).

Переходя в работе образования зародыша к безразмерным величинам

$$G = \frac{\Delta\Phi}{k_B T}, \quad x = \frac{V - V_c}{V_c}, \quad y = \frac{p' - p'_c}{p'_c}, \quad (3)$$

и разлагая  $G(x, y)$  в ряд по  $x$ ,  $y$  до членов второго порядка включительно, получаем

$$G(x, y) - G_c = \frac{1}{2} (\Delta q G \Delta q) = G_c \left( -\frac{1}{3} x^2 + \frac{1}{b} y^2 \right). \quad (4)$$

Здесь  $G$  – матрица вторых производных приведенного термодинамического потенциала,  $q \in x, y$ ,  $b = 2\sigma/p'_c R_c$  – безразмерный параметр, характеризующий степень метастабильности раствора,  $G_c = W_c/k_B T$  – приведенная работа образования критического зародыша (число Гиббса)

$$W_c = \frac{1}{2} V_c (p'_c - p) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(p'_c - p)^2}. \quad (5)$$

Разные знаки у квадратов переменных  $x$  и  $y$  в (4) означают седловой характер активационного барьера в окрестности ( $|G - G_c| \leq 1$ ) точки его экстремума. Переменная  $x$  является термодинамически неустойчивой, а  $y$  – устойчивой.

Равновесное распределение пузырьков по переменным  $x$ ,  $y$  связано с работой их образования формулой Гиббса:

$$n_e(x, y) = C \exp(-G_c) \exp \left[ (-G_c) \left( -\frac{1}{3} x^2 + \frac{1}{b} y^2 \right) \right]. \quad (6)$$

Коэффициент нормировки  $C$  пропорционален числу молекул в единице объема метастабильной фазы [4, 11]. Для равновесного распределения газовых пузырьков в слабом растворе значение  $C$  получено Куни с сотр. [5]. Предполагалось, что зародыши новой фазы формируются только на молекулах растворенного газа.

Плотность стационарного потока зародышей через седловую точку активационного барьера из однофазной области в двухфазную дается выражением [12]

$$j = -n_e D_0 \frac{\partial n}{\partial q n_e}. \quad (7)$$

Здесь, как и в (4), для сокращения формы записи используются тензорно-векторные обозначения (жирный шрифт),  $D_0$  – обобщенный тензор диффузии в пространстве переменных  $q$ ,  $n(q)$  – стационарная функция распределения пузырьков. Для нахождения  $D_0$  нужно знать термодинамические силы и скорости изменения термодинамических параметров зародыша под действием этих сил.

Рассмотрим динамику пузырька в слабом растворе. Она определяется поглотительно-испускательным и гидродинамическим взаимодействиями пузырька с окружением. Гидродинамическое взаимодействие обусловлено давлением раствора, его силой Лапласа и вязкой силой. Такое взаимодействие изменяет объем пузырька, но не число молекул в нем. Поглотительно-испускательное взаимодействие связано с диффузионным подводом газа из раствора к пузырьку. Это взаимодействие изменяет число молекул в пузырьке, но сохраняет его объем.

Пренебрегая инерционностью раствора, который считается вязким и несжимаемым, релаксацией тепла на границе пузырек–раствор, для скорости изменения радиуса пузырька в окрестности седловой точки активационного барьера имеем [13]

$$\dot{R} = \frac{R}{4\eta} \left( p' - p - \frac{2\sigma}{R} \right), \quad (8)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора, точка обозначает производную по времени.

При диффузионном режиме обмена молекулами газа между пузырьком и раствором стационарное распределение концентрации  $c(r)$  вокруг пузырька радиуса  $R$  находится решением диффузионного уравнения [14]. Подстановка этого решения в формулу для диффузионного потока молекул растворенного в жидкости газа [14], позволяет определить скорость изменения числа молекул в пузырьке

$$\dot{N} = -4\pi R p D (c_R - c), \quad (9)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии молекул газа в растворе,  $c_R$  – концентрация насыщенного раствора над сферической (радиуса  $R$ ) поверхностью, т.е. концентрация раствора на границе с пузырьком, обладающим давлением  $p'$ . В работе [5] при  $p > p_{s0}$  получено  $c_R = cp'/p'_c$ . Это выражение можно использовать и в области отрицательных давлений, когда  $p < p_{s0}$ . Здесь индекс 0 относится к чистому растворителю.

Переходя в (8), (9) к безразмерным величинам (3) и вводя безразмерное время  $\tau = t p'_c / \eta$ , имеем

$$\dot{x} = \frac{3}{4} \left[ \frac{b}{3} x + y \right], \quad (10)$$

$$\dot{y} = -\frac{3}{4} \left[ \frac{b}{3} x + (1 + \gamma) y \right], \quad (11)$$

где

$$\gamma = \frac{16\pi \eta R_c p c D}{3 p'_c N_c}. \quad (12)$$

Согласно (4), для проекций термодинамической силы  $f$  на оси  $x$  и  $y$  можно записать

$$f_x = -\frac{\partial G}{\partial x} = \frac{2}{3} G_c x, \quad f_y = -\frac{\partial G}{\partial y} = -2 \frac{G_c}{b}. \quad (13)$$

В области седловой точки активационного барьера тензор обобщенной диффузии связан со скоростью изменения параметров зародыша  $\dot{q}$  и термодинамической силой  $f$  соотношением  $\dot{q} = D_0 f$ . Тогда

$$D_0 = \frac{3}{8} \frac{b}{G_c} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & (1 + \gamma) \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Присутствие перекрестных членов в матрице тензора обобщенной диффузии (14) означает, что

переменные зародыша  $q$  в уравнении (7) не разделяются. Разделение переменных, без нарушения диагональности матрицы вторых производных термодинамического потенциала  $G$ , может быть достигнуто при переходе к новым переменным  $\tilde{q}(\tilde{x}, \tilde{y})$ , которые являются системой главных осей тензора  $D_0 G$  [12]. В новой системе координат диагональные компоненты тензора  $\tilde{D}_0 \tilde{G} \equiv \text{diag}\{\lambda_0, \lambda_1\}$  определяются как корни характеристического уравнения

$$\det(D_0 G - \lambda I) = 0, \quad (15)$$

где  $I$  – единичный тензор. Благодаря присутствию отрицательного члена в матрице  $G$  среди двух собственных значений  $\lambda_i$  одно  $\lambda_0$  является отрицательным.

После перехода в (7) к новым переменным и интегрирования полученного уравнения по  $\tilde{y}$ , при соответствующих граничных условиях, для стационарной частоты зародышеобразования, имеем

$$J = C \tilde{D}_{\tilde{x}} \exp(-G_c) = C \frac{2p R_c}{3\eta} (\sigma k_B T)^{1/2} |\lambda_0| \exp(-G_c). \quad (16)$$

где  $\tilde{D}_{\tilde{x}}$  – компонента тензора обобщенной диффузии по переменной  $\tilde{x}$ . Подстановка (4), (14) в (15) приводит к квадратному уравнению

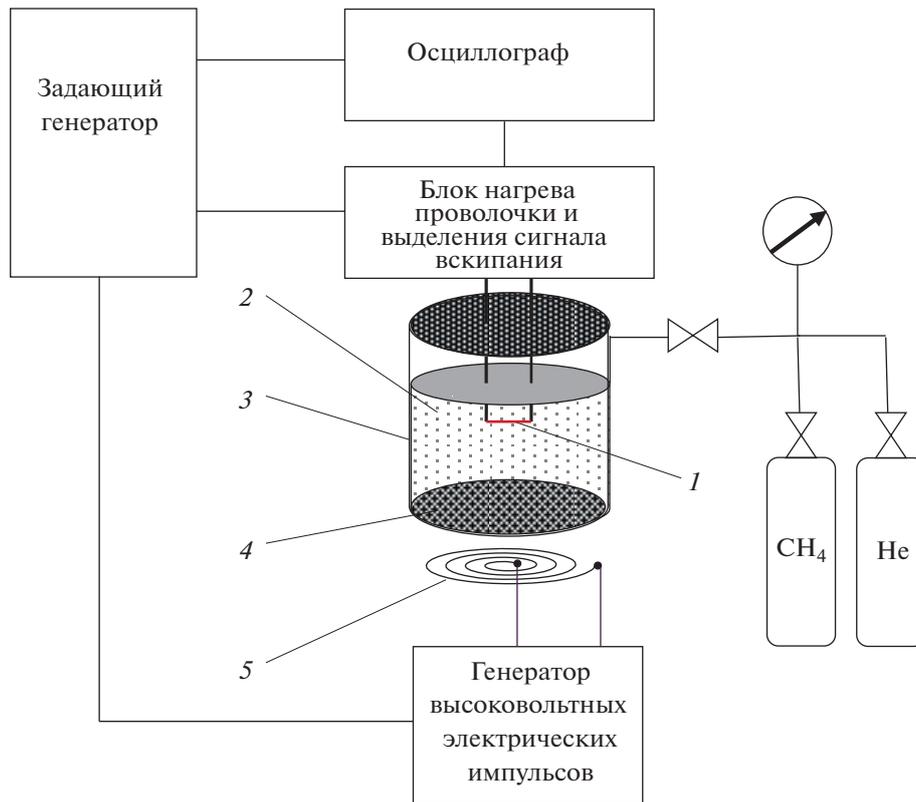
$$\lambda^2 - \frac{1}{4} [b - 3(1 + \gamma)] \lambda - \frac{3}{16} b(1 + \gamma) = 0. \quad (17)$$

Если диффузионный подвод газа к пузырьку отсутствует ( $\gamma = 0$ ), то из (17), когда  $p'_c \rightarrow 0$  получаем  $\lambda_0 = -3/4$ , что, при соответствующем выборе нормировочного множителя  $C$ , дает значение  $J$ , совпадающее с результатом Дерягина и др. [4].

В том случае, когда диффузионным подводом летучего компонента пренебречь нельзя, значение  $\lambda_0$  находится решением квадратного уравнения (17).

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Для измерения предельной прочности на разрыв раствора метан–гелий использовался метод одновременного импульсного растяжения и нагрева жидкости [15, 16]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Метан (паспортная чистота 99.8%) конденсировался в охлажденную до 90 К цилиндрическую из нержавеющей стали камеру 2, погруженную в криостат, охлаждаемый жидким азотом. Камера впрессована в алюминиевый блок, на поверхности которого установлены задающий и регулирующий температуру нагреватели. Блок с нагревателями на рисунке не показан. Дном камеры является дюралевая мембрана 4 толщиной 0.8 мм, к которой с наружной стороны прижата плоская спиральная катушка 5. При раз-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – платиновая проволочка  $d = 20$  мкм,  $l = 1$  см, 2 – жидкость  $V = 50$  см<sup>3</sup>, 3 – камера, 4 – дюралевая мембрана, 5 – плоская катушка.

ряде малоиндуктивного конденсатора на катушку мембрана генерировала импульс сжатия длительностью 3–5 мкс. Амплитуда давления в импульсе до 15 МПа, передний фронт импульса менее 1 мкс. Импульс растяжения формировался при отражении импульса сжатия от межфазной границы жидкость–пар. Амплитуда давления в отраженной волне определяется выражением

$$p_- = p_s + \mathcal{R}p_+, \quad (18)$$

где  $p_+$  – давление в импульсе сжатия,  $\mathcal{R}$  – коэффициент отражения. В случае нормального падения волны сжатия

$$\mathcal{R} = \frac{\rho' u' - \rho u}{\rho' u' + \rho u}. \quad (19)$$

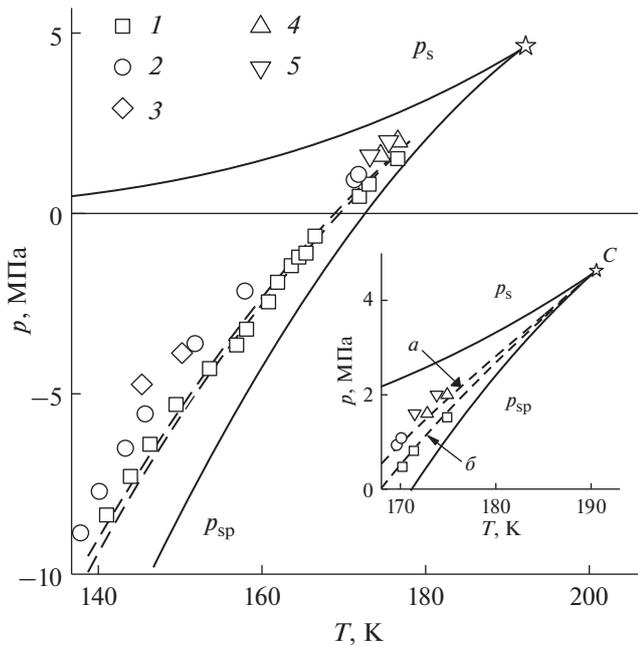
Здесь  $u$ ,  $u'$  – скорости звука в жидкой и газовой фазах исследуемого вещества. Поскольку вдали от критической точки  $\rho' u' \ll \rho u$ , то  $\mathcal{R} < 0$ .

Зависимость амплитуды давления  $p_+$  от напряжения питания конденсатора определялась в калибровочных опытах с помощью пьезоэлектрического датчика давления фирмы Kistler. Во время калибровки в камере вместо проволочки 1 устанавливался датчик, который подсоединен к усилителю. Погрешность определения амплитуды давле-

ния при калибровке  $\pm 5\%$ . Калибровочные опыты проводились при температурах в камере: 120 и 130 К. Температура в камере измерялась платиновым термометром сопротивления. Опыты по предельному перегреву жидкостей проводились при указанных температурах камеры.

Жидкость в отраженной волне перегревалась на платиновой проволочке 1 диаметром 20 мкм и длиной 10 мм. Проволочка установлена на оси камеры параллельно межфазной границе и погружена в жидкость на глубину 3–5 мм. Нагрев проволочки производился прямоугольными импульсами напряжения длительностью 15–25 мкс и амплитудой 10–20 В. Скорость нарастания температуры жидкости на поверхности проволочного нагревателя около 1 К/мкс. Греющий импульс напряжения и отраженный от межфазной границы импульс давления синхронизированы так, что вскипание жидкости происходило в момент достижения на проволочке максимального значения отрицательного давления.

Проволочный зонд включен в мостовую измерительную схему. Температура проволочки  $T$  фиксируется по ее электрическому сопротивлению. При нагреве температура проволочного зонда монотонно нарастает до достижения в жидкости условий бурного флуктуационного зародышеобразова-



**Рис. 2.** Предельные растяжения ( $J=10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) метана (1) и раствора метан–гелий (2) –  $c = 0.1$  и (3) –  $0.2$  моль %). Точки – эксперимент, штриховые линии – КТЗ (нижняя – метан, верхняя – раствор, метан–гелий,  $c = 0.1$  моль %).  $p_s$  – линия насыщения,  $p_{sp}$  – спинодаль,  $C$  – критическая точка. На вставке рисунка: предельные растяжения ( $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) метана (4) и раствора метан–гелий (5– $0.1$  моль %) [10]. Штриховые линии – КТЗ, чистый метан ( $a - J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $b - J = 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ).

ния, когда температурный режим проволочного зонда резко изменяется. На зависимости  $T(t)$  появляется кратковременное температурное возмущение  $\theta(t) = T(t) - \tilde{T}(t)$ . Температура проволочки  $T_n$ , в момент начала температурного возмущения, принималась за температуру достижимого перегрева жидкости. Погрешность определения  $T_n$  составляет  $\pm 0.2$  К, при погрешности ее отнесения по давлению  $\pm 0.1$  МПа.

Температурное возмущение, вызванное спонтанным вскипанием жидкости у проволочного нагревателя, может быть представлено в виде [16]

$$\theta(t) = J(T)\varphi(t, R, G_T, \dots), \quad (20)$$

где  $\varphi(t, R, G_T, \dots)$  – функция параметров жидкости и проволочки, закона роста пузырька, производной от частоты зародышеобразования и некоторых других параметров. Благодаря очень сильной зависимости функции  $\varphi(t, R, G_T, \dots)$  от времени, формула (20) позволяет определить производную  $G_T = d \ln J / dT$  как

$$G_T \approx \dot{T}^{-1} d \ln \theta(t) / dt. \quad (21)$$

Из (20) по рассчитанной для условий эксперимента функции  $\varphi(t, R, G_T, \dots)$  оценивалась реализуемая в опыте частота зародышеобразования  $J$ .

Предельные растяжения  $p_n$  (перегревы  $T_n$ ) жидкого метана и растворов метан–гелий измерены в интервале температур 135–175 К и давлений (–10–+4) МПа. Раствор готовился в камере криостата путем насыщения метана гелием (паспортная чистота 99.9%). Концентрация определялась по данным о температуре и давлении раствора в состоянии насыщения [17, 18] и, ввиду очень слабой растворимости гелия в метане, не превышала 0.3 моль %. Полученные в опытах значения  $p_n$ ,  $T_n$  относятся к частотам зародышеобразования  $10^{20} - 10^{22} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Экспериментальные данные в координатах давление–температура представлены на рис. 2. Там же (вставка рисунка) приводятся результаты измерений температуры достижимого перегрева жидкого метана и растворов метан–гелий при положительных давлениях методом среднего времени жизни [10], относящиеся к более низкой частоте зародышеобразования  $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Насыщение метана гелием понижает его достижимый перегрев  $\Delta T_n = T_n - T_s$  и предельное растяжение  $\Delta p_n = p_s - p_n$ . На нижней границе исследуемого температурного интервала ( $T = 140$  К) давление предельного растяжения смеси с содержанием 0.1 моль % гелия составило –7.0 МПа. Это примерно на 1 МПа больше, чем у чистого метана. Границе существенной неустойчивости жидкой фазы метана – спинодали, определяемой условием  $(\partial p / \partial p)_T = 0$  (см. рис. 2), отвечает давление растяжения –12.4 МПа.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ И ОПЫТА

Расчитанные по уравнениям КТЗ значения предельных растяжений (перегревов) метана и раствора гелия в метане ( $J = 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) показаны на рис. 2 штриховыми линиями. В расчетах использованы данные по теплофизическим свойствам раствора и его компонент работ [17–22]. Для чистого метана при давлениях  $p > -5$  МПа они согласуются с экспериментальными данными в пределах их погрешности. Когда  $p < -5$  МПа теория предсказывает более высокие растяжения, чем дает эксперимент. При температуре  $T = 140$  К рассогласование составляет 0.7 МПа. В случае раствора ( $c = 0.1$  моль %) достигнутые в опыте растяжения во всем исследованном температурном интервале систематически ниже предсказываемых КТЗ.

Рассмотрим применимость к условиям эксперимента сделанных в процессе вывода уравнения (16) приближений. Анализ начнем с чистого растворителя – метана. Согласно (1), (2), на границе спонтанной кавитации ( $J = 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ )

при  $T = 140$  К (нижняя граница исследуемого температурного интервала) радиус классического пузырька  $R_c \approx 1.5$  нм, он содержит  $N_c \approx 3$  молекулы метана. Если  $T = 165$  К ( $p \approx 0$  МПа), то  $R_c \approx 3.7$  нм,  $N_c \approx 250$ .

Уравнение (16) описывает стационарный поток зародышей. При сопоставлении теории с опытом нужно быть уверенным, что характерное время эксперимента  $\tau_{\text{exp}}$  намного превышает длительность периода нестационарности  $\tau_l$  (“lag time”). По аналогии с обычной диффузией можно записать

$$\tau_l \approx \frac{N_c^2}{4\tilde{D}_x}. \quad (22)$$

Определяя  $\tilde{D}_x$  из (16), (17), имеем  $\tau_l \approx 10^{-8}$  с. По условиям эксперимента, время пребывания растянутой жидкости в заданном состоянии ( $p, T$ ) составляет  $\tau_{\text{exp}} \approx 10^{-7}$  с. Таким образом,  $\tau_l \ll \tau_{\text{exp}}$ . Более строгие оценки [23, 24] приводят к значениям периода нестационарности, отличающимся от (22) не более, чем на один порядок.

Основанием для пренебрежения инерционным членом в динамике пузырька является малая величина отношения  $\chi = \rho_l \sigma R_c / 8\eta$  [4]. В исследованном температурном интервале  $\chi = 0.15-0.30$ . Так как теплофизические свойства слабого раствора незначительно отличаются от свойств растворителя, то близкие к однокомпонентной системе значения  $\chi$  и  $\tau_l$  будет иметь место и в растворе.

В динамике околоскритического пузырька чистой жидкости можно выделить два характерных масштаба времени — это время температурного рассасывания  $\tau_T$  и время прохождения критической области активационного барьера  $\tau_R$ . Если между пузырьком и его окружением, имеет место свободномолекулярный обмен, то

$$\tau_T \approx \frac{R_c^2}{4K_T}, \quad \tau_R = R_c / |\dot{R}| \approx \frac{R_c}{\alpha v_t} \left( \frac{N_c}{2} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

где  $K_T$  — коэффициент температуропроводности жидкости,  $\alpha$  — коэффициент конденсации,  $v_t = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$  — средняя тепловая скорость движения молекул. На границе спонтанного вскипания метана  $\tau_T \approx 5.2 \times 10^{-12}$  с ( $T = 140$  К). Такой же порядок величины имеет и время  $\tau_R$ . Это, хотя и не строго, оправдывает использованное в КТЗ допущение о температурной однородности системы пузырек—жидкость.

Предэкспоненциальный член в уравнении для частоты зародышеобразования (16) слабо зависит от термодинамических параметров состояния. Основной вклад в  $J$  вносит экспонента, содержащая в показателе работу образования критического зародыша. При больших растяжениях жидкости,

когда радиусы критических пузырьков составляют (1–3) нм, давление в пузырьке, рассчитанное по формуле (1), в пределах 1% согласуется с его строгим определением из условия вещественного равновесия (химические потенциалы рассчитывались из единого для жидкости и пара уравнения состояния раствора [8]). В тоже время приближение  $\sigma = \sigma_\infty$ , где  $\sigma_\infty$  — поверхностное натяжение на плоской межфазной границе, здесь вряд ли оправдано. Расчеты зависимости  $\sigma(R)$  в теории капиллярности Ван-дер-Ваальса [25] и при молекулярно-динамическом моделировании [26] показывают, что поверхностное натяжение критических пузырьков однокомпонентных жидкостей является монотонно убывающей функцией кривизны их разделяющей поверхности. Разрешая уравнение (16) относительно  $\sigma$  и используя экспериментальные значения  $J, p_n$ , получаем  $\sigma$  как функцию от  $R_c$ . Для метана при  $T = 140$  К и  $R_c \approx 1.6$  нм имеем  $\sigma(R_c) = 6.6$  мН/м ( $\sigma_\infty = 7.54$  мН/м), при  $T = 165$  К и  $R_c = 3.7$  нм величина  $\sigma(R_c) = 3.1$  мН/м ( $\sigma_\infty = 3.25$  мН/м). Это согласуется с оценками  $\sigma(R)$ , ранее сделанными для других простых жидкостей [8].

Состав равновесного пара отличается от состава жидкой фазы раствора большим содержанием летучего компонента. Уравнение (16) записано в предположении, что подвод недостающего летучего компонента к пузырьку происходит диффузионно, в стационарных условиях. Характерные времена диффузии к поверхности сферического пузырька  $\tau_D$  и прохождения пузырьком критической области активационного барьера  $\tau'_R$  в этом случае

$$\tau_D \approx \frac{R_c^2}{4D}, \quad \tau'_R = R_c / |\dot{R}| \approx 2\pi c D R_c^{-2} \left( \frac{N_c^3}{2} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Коэффициент диффузии определяется формулой Эйнштейна  $D = k_B T / (3\pi\eta d)$ , где  $d$  — “эффективный диаметр” молекулы растворенного в жидкости газа. При температурах (140–165) К время диффузии составляет  $(1-3) \times 10^{-10}$  с, в то время как для раствора с содержанием 0.1 моль % гелия переход через вершину активационного барьера происходит за время  $\sim 9 \times 10^{-12}$  с, что сопоставимо с характерным временем движения при свободномолекулярном обмене.

Таким образом, стационарное распределение концентрации вокруг критического пузырька не успевает устанавливаться и состав пара в пузырьке будет близок к исходному составу жидкости. Это должно привести к сближению границ предельных перегревов (растяжений) раствора и чистого растворителя и еще большему увеличению расхождения теории и данных эксперимента в газонасыщенной системе, чем в равновесных условиях (см. рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и в случае вскипания летучей жидкости, для описания изотермической кавитации в слабом растворе необходимо два параметра, характеризующих пузырек. В качестве таких параметров удобно выбрать объем пузырька и давление парогазовой смеси в нем. Удобство этих переменных заключается в том, что в критической области активационного барьера работа образования пузырька имеет диагональный (не содержащий перекрестного члена) вид. Этим свойством не обладает здесь тензор обобщенной диффузии зародышей, определяющий величину и направление потока зародышей в переменных  $V, p'$ .

Для больших растяжений жидкости условия гомогенного зародышеобразования реализуются при низких температурах, когда малы давление насыщенного пара и радиус критического пузырька. Околокритические пузырьки здесь практически не содержат молекул растворителя и растворенного вещества и находятся в механическом равновесии с жидкостью. Это позволяет исключить в динамике их роста, по крайней мере для однокомпонентной жидкости, поглощательно-испускательное взаимодействие с окружением. Такой подход приводит к классическому результату Зельдовича [2], и соответствующим предельным случаям теорий Кагана [11] и Дерягина и др. [3, 4].

В растворе, помимо свободномолекулярной, в поглощательно-испускательном взаимодействии пузырька и раствора появляется диффузионная составляющая. В газовой фазе насыщенного слабого раствора при низких температурах доминирует летучий компонент. Это послужило основанием для рассмотрения влияния диффузионного подвода летучего компонента на кавитационную прочность газонасыщенной жидкости.

Нами получены экспериментальные данные по предельным растяжениям (перегревам) метана и слабых растворов гелия в метане. В рамках КТЗ дано описание кавитации с учетом гидродинамического и диффузионного взаимодействий пузырька с раствором. Сделаны оценки характерных времен в процессе зарождения новой фазы в газонасыщенном растворе.

Показано, что при переходе через активационный барьер в критическом зародыше не успевают устанавливаться равновесный состав паровой фазы. При близости характерных времен прохождения критической области активационного барьера за счет свободномолекулярного и диффузионного механизмов обмена между пузырьком и раствором, диффузия не способна обеспечить требуемую для этого концентрацию раствора на границе пузырька. “Обеднение” легколетучим компонентом слоя жидкости, прилегающего к поверхности пузырька, отражается как на высоте

активационного барьера, так и на скорости движения через барьер.

При температурах (135–175) К поверхностное натяжение раствора метан–гелий слабо зависит от состава. Поэтому рассчитанные из КТЗ в предположении равновесности состава критического пузырька предельные растяжения чистого метана и метана, содержащего 0.1 моль % гелия, отличаются незначительно (см. рис. 2). Существенно большие расхождения имеют место между экспериментальными значениями  $p_n$ . Если для чистого метана они в пределах погрешности эксперимента согласуются с теоретическими (для высоких температур при  $\sigma = \sigma_\infty$ , а при низких – с учетом зависимости  $\sigma(R)$ ), то для раствора такого согласия нет. В рамках классического подхода к описанию зародышеобразования такое согласование потребовало бы понижения примерно в 2 раза высоты активационного барьера или снижения на 7–8 порядков предэкспоненциального множителя в уравнении (16). Ранее проведенные исследования предельных перегревов раствора метан–гелий при положительных давлениях в стеклянном капилляре [10] не выявили столь больших расхождений теории и опыта (см. вставку рис. 2). В данной работе вскипание жидкости инициировалось на поверхности платиновой проволоочки. По-видимому, требуются дополнительные исследования того, как газонасыщение влияет на смачиваемость проволоочки, т.е. дополнительное реализация в условиях эксперимента режима “ударного” зародышеобразования [27].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-19-00276, <https://rscf.ru/project/18-19-00276/>.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.Ю. Елиной за помощь в постановке эксперимента и проведении расчетов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volmer M.* Kinetik der Phasenbildung. Dresden-Leipzig: Steinkopf, 1939.
2. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1942. Т. 12. С. 525–538.
3. *Дерягин Б.В.* Общая теория образования новой фазы. Статистическая кавитация в нелетучей жидкости // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 65. № 6. С. 2261–2266.

4. *Дерягин Б.В., Прохоров А.В., Туницкий Н.Н.* Статистическая термодинамика образования новой фазы. II. Теория вскипания летучих жидкостей // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1977. Т. 73. С. 1831–1848.
5. *Куни Ф.М., Огенко В.М., Ганюк Л.М., Гречко Л.Г.* Термодинамика распада пересыщенного газом раствора // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. С. 22–27.
6. *Куни Ф.М., Огенко В.М., Ганюк Л.М., Гречко Л.Г.* Кинетическое уравнение распада пересыщенного газом раствора // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. С. 28–33.
7. *Baidakov V.G.* Nucleation in superheated gas-saturated solutions. I. Boiling-up kinetics // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 3955–3960.
8. *Baidakov V.G.* Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley, 2007.
9. *Shi G., Seinfeld J.N.* Kinetics of binary nucleation: multiple pathways and the approach to stationarity // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 9033–9041.
10. *Байдаков В.Г.* Спонтанное зародышеобразование в перегретых растворах гелия в метане // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 281–288.
11. *Каган Ю.М.* О кинетике кипения чистой жидкости // Журнал физической химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 92–101.
12. *Langer J.S.* Statistical theory of the decay of metastable states // Ann Phys. (Leipzig). 1969. V. 54. P. 258–275.
13. *Plesset M.S., Zwick S.A.* The growth of vapor bubbles in superheated liquids // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 493–500.
14. *Лифшиц Е.М., Питаевский А.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 538 с.
15. *Vinogradov V.E., Pavlov P.A., Baidakov V.G.* Cavitation strength of an argon–helium solution // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 234508.
16. *Байдаков В.Г., Виноградов В.Е., Павлов П.А.* Гомогенное зародышеобразование в жидком азоте при отрицательных давлениях // Журнал эксперим. и теор. физики. 2016. Т. 150. № 4. С. 728–737.
17. *Sinor J.E., Schindler D., Kurata F.* Vapor-liquid phase behavior of the helium-methane system // AIChE Journal. 1966. V. 12. P. 353–357.
18. *Heck C.K., Hiza M.J.* Liquid-vapor equilibrium in the system helium-methane // AIChE Journal. 1967. V. 13. P. 593–599.
19. *Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д. и др.* Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91–700 К и давлениях 0.1–100 МПа. Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД 195-01. М.: Стандартинформ, 2008.
20. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.* Термодинамические свойства гелия. М.: Из-во стандартов, 1984.
21. *Байдаков В.Г.* Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994.
22. *Baidakov V.G., Grishina K.A.* Capillary constant and surface tension of methane–helium solutions // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 354. P. 245–249.
23. *Collins F.S.* Time lag in spontaneous nucleation due to non-steady state effects // Z. Elektrochem. 1955. Bd. 59. S. 404–407.
24. *Frisch H.L.* Time lag in nucleation // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 90–94.
25. *Baidakov V.G., Boltachev G.Sh.* Curvature dependence of the surface tension of liquid and vapor nuclei // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 469–475.
26. *Байдаков В.Г.* Поверхностное натяжение кавитационных полостей по данным компьютерного моделирования зародышеобразования в растянутой жидкости // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 127–133.
27. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.