

**ИНИЦИИРОВАНИЕ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ****В. Г. Байдаков<sup>1</sup>, А. М. Каверин<sup>1</sup>, В. Н. Андбаева<sup>1</sup>, А. О. Максимов<sup>2</sup>, А. С. Панков<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия*<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия*

Во многих природных и технологических процессах наблюдаются задержки фазовых превращений. Вскипанию жидкости предшествуют ее переход в метастабильное фазовое состояние. Снятие метастабильности часто имеет взрывной характер и приводит к скачкам давления, гидравлическим ударам, что отрицательно сказывается на работе технологического оборудования. Поэтому разработка методов инициирования вскипания перегретой жидкости и теоретическое описание этого процесса является актуальной научной и технической задачей. В докладе обсуждаются три способа инициирования фазовых превращений: активируемые центры на контактирующей с жидкостью поверхности, низкокипящие добавки и ионизирующее излучение.

Для изучения вскипания перегретых жидкостей использовались два метода: метод измерения времени ожидания вскипания и метод непрерывного понижения давления. Экспериментальная установка и методика проведения опытов подробно описаны в [1]. Жидкость перегревалась в верхней части измерительной ячейки, выполненной в форме трубки и помещенной в термостат. В опытах использовались два вида трубок: медные и стеклянные. Подготовленная смесь конденсировалась в охлажденную рабочую камеру и запиралась низкотемпературным вентилем. Температура нижнего блока устанавливалась такой, чтобы при минимальном давлении опыта жидкость находилась бы в стабильном фазовом состоянии. В верхнем блоке устанавливалась заданная температура опыта  $T$ . Давление жидкости  $p_1$  соответствовало ее стабильному состоянию при температуре верхнего блока. После этого в первом методе давление резко понижалось до заданного давления  $p_2$  (см. диаграмму на рис. 1), жидкость переходила в метастабильное фазовое состояние и через время  $\tau_i$  вскипала. Для уменьшения времени гидравлической релаксации в системе и адиабатического охлаждения жидкости сброс давления проводился в два этапа. После вскипания давление повышалось до значения  $p_1$ , проходила температурная и гидравлическая релаксация, и измерения повторялись, либо производился переход к новому значению температуры  $T$  и/или давления  $p_2$ . Во втором методе осуществлялось плавное (со скоростью 0.01–0.10 МПа/сек) понижение давления и его фиксация в момент вскипания.

Исследуемыми веществами являлись однокомпонентные жидкости (кислород [2], азот [3], ксенон [4]), бинарные (аргон–гелий, аргон–неон [5], кислород–гелий [6], азот–гелий [7], ксенон–гелий, этан–метан, метан–азот) и тройные (кислород–азот–гелий) системы.

Измерения времени жизни проводились по двум-трем изобарам. На начальной стадии эксперимента наблюдался существенный разброс экспериментальных значений среднего времени жизни  $\bar{\tau}$  и невозпроизводимость  $\bar{\tau}$  при изменении термодинамического состояния жидкости (этап «приработки»). После нескольких сотен вскипаний достигалась воспроизводимость средних значений  $\bar{\tau}$ . Длительность «приработки» зависела от состояния твердой поверхности, контактирующей с жидкостью, и от давления. Рост давления всегда приводил к сокращению времени «приработки». Время «приработки» поверхности медной трубки было больше, чем стеклянной.

Гистограмма распределения времен ожидания вскипания (времен жизни) раствора ксенон–гелий при постоянной температуре  $T = 262.3$  К, давлении  $p = 1.98$  МПа представлена на рис. 2. Там же приведена теоретическая кривая, построенная по распределению Пуассона

$$n = \frac{N \cdot \Delta\tau}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_0}{\bar{\tau}}\right),$$

где  $N$  – полное число вскипаний,  $\Delta\tau$  – ширина “ступеньки” гистограммы,  $\tau_0$  – время задержки, связанное с переходным процессом в системе и временем срабатывания релейной схемы установки,  $\bar{\tau} = \sum_{i=1}^N \tau_i / N$  – среднее время жизни перегретой жидкости.

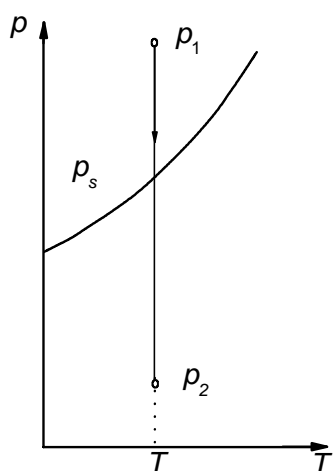


Рис. 1.  $pT$  – диаграмма процесса при сбросе давления

Видно, что теоретическая линия удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, что свидетельствует о вероятностном характере зародышеобразования. Приведенный вид гистограммы характерен для всех исследованных криогенных жидкостей.

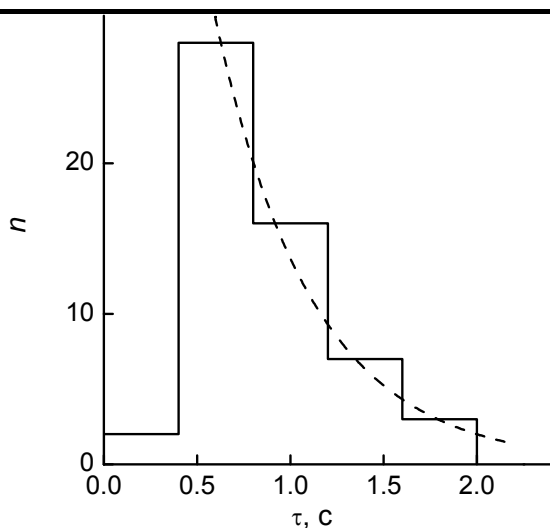


Рис. 2. Гистограмма опыта с жидким раствором ксенон–гелий при температуре  $T = 262.3$  К.  $N = 56$ ,  $\bar{\tau} = 0.12$  сек,  $\tau_0 = 0.4$  сек

На рис. 3 представлена температурная зависимость логарифма частоты зародышеобразования в жидком азоте и ксеноне. Видно, что величины перегревов жидкости в стеклянных и медных трубках близки, хотя имеет место систематические расхождения как по абсолютной величине перегрева (в медных трубках перегрев меньше), так и по наклону изобар  $\lg J$ .

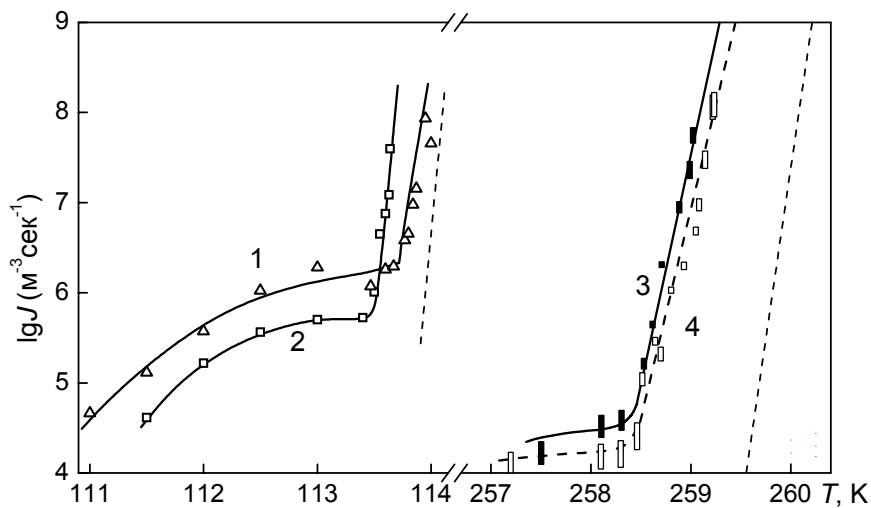


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма частоты зародышеобразования в стеклянной (1 и 4) и медной (2 и 3) трубках. Слева – азот ( $p = 1.0$  МПа), справа – ксенон ( $p = 1.48$  МПа). Пунктирные линии – расчет по теории гомогенной нуклеации

Если внутреннюю поверхность трубки рассматривать как однородную и гладкую, то стационарная частота гетерогенной нуклеации может быть представлена в виде [4]

$$J_{het} = N_S B_{het} \exp(-\Psi W_* / k_B T). \quad (1)$$

Параметр  $\Psi$  является функцией краевого угла, которая для парового пузырька имеет классический вид [8]. Расчет  $\Psi$  для жидкого ксенона по экспериментальным данным из (1) дает  $\Psi = 0.63 \div 0.64$ , откуда получаем  $\theta_0 \approx 70^\circ$ . Столь большая величина краевого угла не наблюдается у конденсированных инертных газов на твердых поверхностях. Противоречие удастся разрешить, если учесть вклад в работу зародышеобразования избыточной свободной энергии границы контакта твердое тело–жидкость–пар (линейного натяжения  $\sigma_{SLV}$ ) и ввести микроскопический краевой угол  $\theta_*$ , определенный уравнением

$$\cos \theta_* = \cos \theta_0 + \sigma_{SLV} / \sigma_{LV} R_* \sin \theta_* .$$

В реальных условиях ограничивающая жидкость твердая поверхность не является идеально гладкой. На ней имеются неровности в виде выступов и впадин. Впадины являются наиболее вероятными местами возникновения паровых зародышей. Для зародышеобразования на поверхности сферического углубления функция  $\Psi$  имеет более сложный вид [9]:

$$\Psi = \frac{1}{2} + \frac{3 \cos \theta_0}{2x_*^2} - \frac{1}{x_*^3} - \left( \frac{1}{2} + \frac{\cos \theta_0}{2} - \frac{1}{x_*^2} \right) \sqrt{1 + \frac{1}{x_*^2} - 2 \cos \theta_0} , \quad (2)$$

где  $x_* = X / R_*$  – отношение радиуса кривизны каверны  $X$  к радиусу критического зародыша  $R_*$ . Приведенное выражение позволяет определить работу образования критического

зародыша в отдельной каверне. Частота зародышеобразования на неровной поверхности  $J$  будет определяться суммой потоков от участков поверхности, имеющих разную кривизну. Для ее определения необходимо оценить плотность участков поверхности с заданными радиусами кривизны  $X_1, X_2: N(X_1, X_2)$ , что может быть сделано только для относительно простых моделей, в частности для гауссовских случайных поверхностей. Так как потенциал Гиббса, который отличается от фактора формы  $\Psi$  на постоянный множитель, найден только для сферической каверны, то оценен может быть не полный поток, а только его часть, связанная с нуклеацией на участках поверхности, имеющих равные радиусы кривизны  $X_1 = X_2$ , т.е. омбилик.

Для случайной поверхности, отклонение которой от плоскости описывается гауссовской случайной функцией  $\xi(\mathbf{r})$ , следуя Берри [10], число омбилик может быть найдено в явном виде

$$N_u(X) = \frac{3}{4\pi^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{\langle \xi^2 \rangle X^2}} \exp\left[-L^4 / (4 \langle \xi^2 \rangle X^2)\right].$$

Приведенное выражение отвечает гауссовской автокорреляционной функции  $\langle \xi(\mathbf{r}')\xi(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) \rangle = \langle \xi^2 \rangle \exp[-r^2 / 2L^2]$ .

Вклад в общий поток от зародышеобразования вблизи омбилик описывается интегралом следующего вида

$$J_{het}^> = \frac{3}{8\pi^{3/2}} \int_{R_b}^{\infty} dX B_{het}(X) \frac{S(X)}{a_l} \frac{1}{\sqrt{\langle \xi^2 \rangle X^2}} \exp\left[-\frac{X_c^2}{X^2} - \frac{W_n^*}{k_B T} \Psi(X_*/X, \theta_0)\right], \quad (3)$$

где  $X_c = L^2 / 2\sqrt{\langle \xi^2 \rangle}$ . В выражении (3) интегрирование проводится по радиусу кривизны. Нижний предел интегрирования отражает ограничения, присущие модели (2), состоящие в том, что радиус кривизны зародыша меньше глубины ямы – пузырек находится в каверне. Учет возможности преодоления дополнительного барьера и выхода из каверны приводит к существенному усложнению задачи. Кинетический множитель  $B_{het}(X)$  предполагается совпадающим по порядку величины с его значением для плоской поверхности,  $S(X)/a_l$  – число мест для нуклеации в отдельной каверне.

Полученное аналитическое выражения для оценки интенсивности нуклеации на микронеровной поверхности позволяет оценить эффективность этого механизма зародышеобразования и провести сопоставление с экспериментальными данными. Согласно определению скорости образования зародышей (1), между временем ожидания появления критического зародыша  $\bar{\tau}$ ,  $J_{het}$  и площадью смачиваемой метастабильной фазой  $\Sigma$  существует следующее соотношение  $\bar{\tau} = (J_{het} \cdot \Sigma)^{-1}$ .

Для экспериментов с жидким аргоном характерные значения параметров, входящих в выражение (3), имеют следующие значения:  $a_l \approx 0.16$  нм,  $W_{hom}^* / k_B T \approx 70$ ,  $W_{hom}^*$  – потенциал Гиббса для гомогенной нуклеации при тех же значениях определяющих параметров. Внутренняя поверхность экспериментальной ячейки – стеклянного капилляра с внутренним диаметром порядка 1 мм равна  $\Sigma = 320$  мм<sup>2</sup>. Рис. 4 иллюстрирует поведение времени ожидания появления критического зародыша в жидком аргоне за счет гетерогенной нуклеации в кавернах капилляра как функцию равновесного угла смачивания и отношения

радиуса кривизны доминирующих неоднородностей к радиусу критического зародыша. Теория гомогенной нуклеации для указанных параметров аргона дает  $\lg \tau(c) = 1.1$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

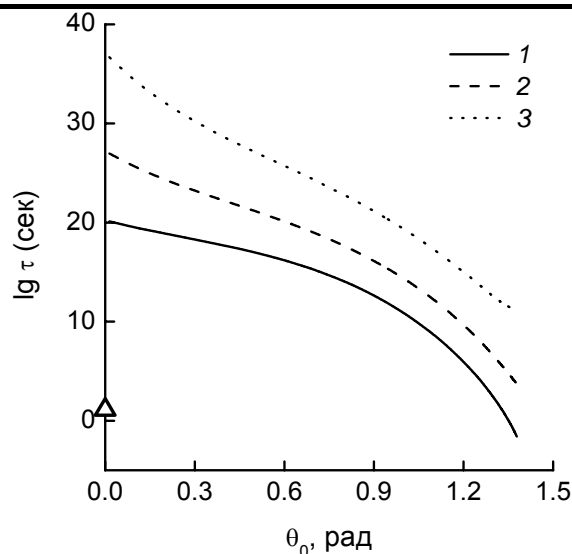


Рис. 4. Время ожидания появления критического зародыша в жидком аргоне как функция равновесного угла смачивания. Линии – зародышеобразование на окружающей поверхности: 1 –  $X_c/R_* = 2$ ; 2 – 3; 3 – 4. Треугольник – гомогенное зародышеобразование в объеме жидкости

Как следует из рис. 4, развитая модель нуклеации на неровной поверхности может описать экспериментальные данные только при наличии шероховатостей с  $X_c \leq 10$  нм и углом смачивания  $\theta_0 \geq 1$  рад  $\approx 55^\circ$ . Высказано предположение о возможности реализации таких условий в обсуждаемых экспериментах. Так, недавние исследования поверхностных свойств стеклянных капилляров с помощью сканирующего электронного микроскопа [11] демонстрируют наличие шероховатостей с размерами меньшими 100 нм. В то же время, исследование с помощью туннельных микроскопов поверхностных нанопузырьков [12] выявили фундаментальные отличия в свойствах этих образований от их макроскопических аналогов. Например, контактный угол со стороны газовой фазы, который они образуют с твердой подложкой, всегда мал, вне зависимости от химического состава подложки и зависит от размера нанопузырька.

Таким образом, развитая модель гетерогенной нуклеации в кавернах неровной поверхности может оказаться достаточно эффективным каналом появления новой фазы из метастабильного состояния.

Отклонение экспериментальных кривых от теоретических линий при  $\lg J < 6.5$  (для азота) и  $\lg J < 4.5$  (для ксенона, см. рис. 3) свидетельствует о том, что здесь вскипание инициируется действием других факторов. Такими факторами могут быть естественный радиационный фон и его совместное воздействие со слабыми местами на стенках ячейки [1, 8]. Опыты по вскипанию жидкого аргона под воздействием ионизирующего излучения [1] подтверждают его существенную роль в инициировании зародышеобразования.

Обращает на себя внимание различная чувствительность жидкостей к ионизирующему излучению. Для органических жидкостей, азота, кислорода инициированное зародышеобразование происходит при частотах, на два порядка больших, чем у ксенона. Слабая чувствительность ксенона к ионизирующему излучению объясняется его сцинтилляционными свойствами: энергия быстрых частиц после столкновения с атомами вещества вместо трансформации в тепловую энергию переходит в энергию гамма-квантов. Тепловая энергия, выделяющаяся после столкновения частиц с атомами азота, кислорода и других жидкостей, приводит к вскипанию жидкости. Криптон занимает промежуточное положение в ряду конденсированных инертных газов, как по сцинтилляционным свойствам,

так и по радиационной чувствительности. Это проявляется в значении предельной частоты, на которой ещё наблюдается гомогенное зародышеобразование ( $\lg J \approx 6.0$ ), и по отсутствию на изобаре температурной зависимости  $\lg J$  криптона характерного «плато» – пологого участка, где зависимость частоты нуклеации от температуры практически отсутствует.

Растворение даже малого количества низкокипящего компонента в жидкости может сопровождаться сильной адсорбцией на границе жидкость–пар, что ведет к изменению поверхностного натяжения, которое в значительной мере определяет работу образования зародыша новой фазы и кинетику вскипания жидкости. Так, например, гелий и неон в аргоне выступают как поверхностноактивные добавки, понижающие поверхностное натяжение раствора. При заданном давлении растворимость неона в аргоне в 3-4 раза выше, чем гелия. Растворение 0.1 моль % неона в аргоне при давлении 1.5 МПа приводит к понижению температуры достижимого перегрева жидкости на 0.73 К, растворение такого же количества гелия – на 0.30 К. К аналогичным результатам приводит растворение гелия в кислороде ( $\partial T_n / \partial c = -3.9$  К/моль %) [6], азоте ( $\partial T_n / \partial c = -4.7$  К/моль %) [7] и растворе кислород–азот–гелий, наклон зависимости температуры предельного перегрева которого от концентрации гелия может быть определен по значениям  $\partial T_n / \partial c$  кислорода, азота и соотношению их концентраций в растворе в аддитивном приближении.

На рис. 5 отклонения температур предельных перегревов трехкомпонентных растворов кислород–азот–гелий от значений  $T_n$  соответствующего “базового” раствора 54 % кислород + 46 % азот  $\Delta T_n = T_{n,O_2-N_2-He}(x_{He}) - T_{n,O_2-N_2}$  представлены в зависимости от концентрации гелия. Значения  $T_n = 128.99$  К базового раствора для изобары  $p = 1.667$  МПа определено в специальном опыте. Соответствующее значение  $T_n = 126.46$  К “базового” раствора для изобары  $p = 1.0$  МПа получено полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных по перегреву раствора кислород–азот [1]. Вертикальный размер линий соответствует погрешности определения  $\Delta T_n$ .

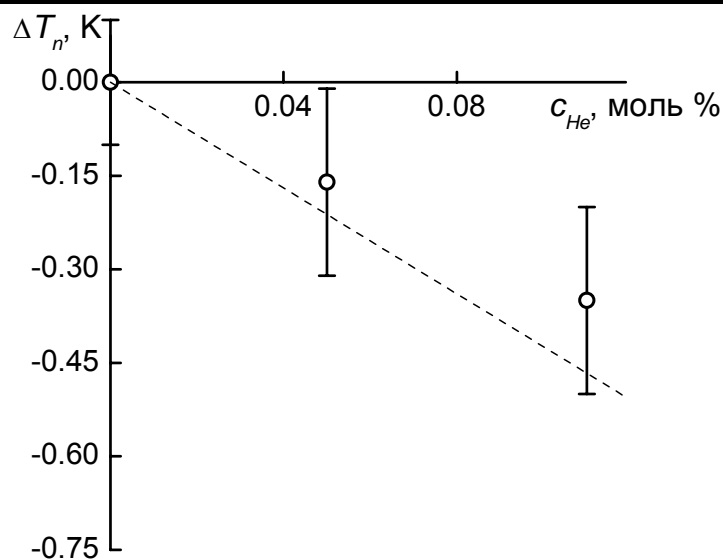


Рис. 5. Влияние концентрации гелия на достижимый перегрев растворов кислород–азот–гелий. Кружки – экспериментальные данные. Штриховая линия – расчет по теории гомогенной нуклеации

Видно, что теоретическая линия согласуется с экспериментальными данными в пределах погрешности эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 10-08-96043-р\_урал\_a, 12-08-00467-а), программы совместных исследований УрО – ДВО РАН (проекты

---

## Обозначения

$a_l$  – площадь, занимаемая одной молекулой жидкости на подложке, м<sup>2</sup>;  $B_{het}$  – кинетический множитель при гетерогенной нуклеации, 1/с;  $c$  – концентрация низкокипящего компонента в растворе, моль %;  $J$  – частота зародышеобразования, м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>;  $J_{het}$  – частота гетерогенной нуклеации, м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>;  $k_B$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $L$  – корреляционная длина, м;  $N_s$  – число частиц на единице поверхности;  $p$  – давление, Па;  $R_*$  – радиус критического зародыша, м;  $S(X)$  – площадь поверхности отдельной каверны, м<sup>2</sup>;  $T$  – температура, К;  $T_n$  – температура предельного перегрева для частоты  $J = 10^7$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>, К;  $W_*$  – работа образования критического зародыша, Дж;  $X$  – радиус кривизны, м;  $x_*$  – отношение радиуса критического зародыша к радиусу углубления;  $X_c$  – радиус кривизны доминирующей неровности, м;  $\theta_0$  – равновесный краевой угол, град.;  $\theta_*$  – микроскопический краевой угол, град;  $\sigma_{LV}$  – поверхностное натяжение на границе пар-жидкость, Н/м;  $\sigma_{SLV}$  – линейное натяжение на границе твердое тело–жидкость–пар, Н;  $\tau$  – время жизни, с;  $\bar{\tau}$  – среднее время жизни, с;  $\Psi$  – поправочный множитель;  $\sqrt{\langle \xi^2 \rangle}$  – среднеквадратичная высота неровностей, м;  $\Sigma$  – площадь внутренней поверхности капилляра, м<sup>2</sup>.

---

## Литература

1. Baidakov V.G. Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley, 2007. 340 p.
2. Каверин А.М., Байдаков В.Г., Скрипов В.П., Катянов А.Н. Предельные перегревы жидкого кислорода в металлических ячейках // ЖТФ. 1985. Т. 55, вып. 6. С. 1220–1222.
3. Байдаков В.Г., Каверин А.М. Кинетика гомогенного и гетерогенного зародышеобразования в перегретом жидком азоте // ТВТ. 1990. Т. 28, № 1. С. 90–96.
4. Baidakov V.G., Kaverin A.M. Superheating of liquid xenon in metal tubes // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, No. 6. 064708 (6 p.).
5. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N. Attainable superheat of argon–helium, argon–neon solutions // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112, No. 41. P. 12973–12975.
6. Baidakov V., Kaverin A., Boltachev G. Experimental investigations of nucleation in helium–oxygen mixtures // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, No 1. P. 167–175.
7. Baidakov V.G. Nucleation in a superheated nitrogen–helium solution // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 462, No. 4–6. P. 201–204.
8. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
9. Каверин А.М., Максимов А.О. Возникновение кавитации в перегретой жидкости на неоднородной поверхности // Сессия научного совета РАН по акустике и XXIV сессия Российского акустического общества: Сб. науч. тр. / ГЕОС. М, 2011. Т. 1. С. 12–16.
10. Berry M.V., Hannay J.H. Umbilic points on Gaussian random surface // J. Phys. A: Math. Gen. 1977. V. 11, No 11. P. 1809–1891.
11. Malboubi M., Gu Y., Jiang K. Surface properties of glass micropipettes and their effect on biological studies // Nanoscale Research Letters 2011. Vol. 6, Art. Numb. 401.

12. Weijs J.S., Snoeijer J.H., Lohse D. Formation of surface nanobubbles and the universality of their contact angles: a molecular dynamics approach // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 108, Art. Numb. 104501.