

# ГОМОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКОМ АЗОТЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

*В. Г. Байдаков\**, *В. Е. Виноградов*, *П. А. Павлов*

*Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 4 апреля 2016 г.

На тонкой платиновой проволочке, разогреваемой импульсом тока, в волне растяжения, формируемой отражением импульса сжатия от границы раздела жидкость–пар, исследована кинетика спонтанной кавитации в жидком азоте при положительных и отрицательных давлениях. В опытах определены предельные растягивающие напряжения ( $\Delta p = p_s - p$ , где  $p_s$  — давление насыщения), соответствующие им частоты зародышеобразования  $J$  ( $10^{20}$ – $10^{22}$   $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ) и скорость нарастания частоты зародышеобразования с температурой  $G_T = d \ln J / dT$ . При температуре  $T = 90$  К предельное растяжение  $\Delta p$  составило 8.3 МПа, что на 4.9 МПа меньше, чем соответствующее границе термодинамической устойчивости жидкой фазы — спинодали. Результаты измерений сопоставлены с теорией гомогенного зародышеобразования без учета зависимости поверхностного натяжения критических пузырьков от их размера и с учетом этой зависимости. В последнем случае для описания свойств зародышей новой фазы использована теория капиллярности Ван дер Ваальса. Отмечено хорошее согласие результатов эксперимента и теории, когда в последней учитывался «размерный эффект».

DOI: 10.7868/S0044451016100102

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкости при определенных условиях способны выдерживать большие растягивающие напряжения как в статических, так и в динамических режимах. Граница максимального растяжения отвечает потере однородной жидкостью восстановительной реакции на сколь угодно малые механические или термические возмущения [1]. Однако еще до достижения этой границы (спинодали) растянутая жидкость проявляет неустойчивость относительно прерывных изменений параметров состояния. В «чистых» условиях потеря сплошности и образование в жидкости паровых пузырьков (кавитация) происходят спонтанно за счет тепловых флуктуаций среды (гомогенное зародышеобразование). При температурах ниже примерно  $0.9T_c$ , где  $T_c$  — температура в критической точке, гомогенное зародышеобразование идет с заметной скоростью только при отрицательных давлениях ( $p$ ).

Нет принципиальных различий в поведении свойств жидкости при  $p > 0$  и  $p < 0$ . Однако

если при положительных давлениях достигнутые в эксперименте предельные растяжения (перегревы) согласуются с результатами теории гомогенного зародышеобразования [1, 2], то при отрицательных давлениях экспериментальные и теоретические значения прочности жидкости на разрыв различаются на порядок и более [3–5]. Так, в первых опытах Мисенера и Хедкока [3] по растяжению жидкого азота в металлическом силфоне получено давление разрыва  $-0.35$  МПа ( $T = 71$  К). Бимс [4] использовал для исследования кавитационной прочности криогенных жидкостей метод создания инерционных нагрузок. В жидком азоте при  $T = 75$  К достигнутое напряжение разрыва ( $-p$ ) составило 1.0 МПа. Это значение, как и полученное в работе [3], примерно на полтора порядка меньше рассчитанного из теории гомогенного зародышеобразования.

В жидкости всегда присутствуют ослабленные места в виде нерастворенных газов, твердых взвешенных частиц, плохо смачиваемых участков на стенках сосуда, трещин, которые могут инициировать процесс зародышеобразования. Способов гарантированного удаления таких центров нет. Не свободны от них и криогенные жидкости, для которых характерны повышенные по сравнению с другими

\* E-mail: baidakov@itp.uran.ru

жидкостями чистота и смачиваемость твердых материалов.

При медленном (квазистатическом) понижении давления пузырьки в жидкости возникают, как правило, на готовых и легкоактивируемых центрах кавитации. Если сброс давления проводить настолько быстро, что присутствующие в системе центры парообразования не могут препятствовать снижению давления, то растяжение жидкости будет продолжаться до тех пор, пока в действие не вступят центры флуктуационной природы. Процесс, при котором генерация пара происходит в существенной мере на флуктуационных центрах, известен как ударный режим [1, 6]. Вероятность реализации такого режима возрастает с уменьшением объема системы.

Динамические растягивающие напряжения в жидкости возникают при акустических воздействиях. Большие растяжения наблюдаются в сфокусированных акустических полях, когда зона кавитации отделена от стенок пьезоизлучателя, а ее объем составляет  $(\lambda/2)^3$ , где  $\lambda$  — длина акустической волны [7, 8]. Однако при таком способе генерации растягивающих напряжений трудно с необходимой точностью измерить давление в момент начала кавитации.

Другой путь создания растягивающих усилий — отражение плоской волны сжатия от свободной поверхности жидкости [9, 10]. Ввиду сравнительно больших объемов, в которых реализуются отрицательные давления, этот подход, как и растяжение жидкости в плоской акустической волне [11], не позволяет осуществить глубокий заход в метастабильную область.

Для исследования кинетики спонтанной кавитации в жидком азоте при отрицательных и положительных давлениях мы использовали комбинацию двух динамических (импульсных) методов — инверсию импульса сжатия в импульс растяжения и перегрев жидкости на тонкой проволочке, разогреваемой импульсом тока. Совмещение этих методов позволило достичь частот зародышеобразования равных  $10^{20}$ – $10^{22}$  с<sup>-1</sup> · м<sup>-3</sup> и в ударном режиме реализовать гомогенный механизм зародышеобразования.

Статья построена следующим образом. Раздел 1 — Введение. В разд. 2 рассматриваются основы теории гомогенного зародышеобразования. Методика эксперимента и экспериментальная установка описаны в разд. 3. Раздел 4 посвящен результатам эксперимента и их обсуждению в рамках теории гомогенного зародышеобразования. Раздел 5 — Заключение.

## 2. ТЕОРИЯ ГОМОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Классическая теория гомогенного зародышеобразования определяет частоту зародышеобразования — число жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема жидкости в единицу времени [12],

$$J = \rho_0 B \exp(-W_*/k_B T), \quad (1)$$

где  $\rho_0$  — числовая плотность жидкости,  $B$  — кинетический коэффициент,  $W_*$  — работа образования критического зародыша,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Кинетический коэффициент  $B$  определяется главным образом динамикой роста пузырька вблизи критического размера. Полагая, что при отрицательных давлениях основным фактором, сдерживающим такой рост, являются вязкие силы, можно записать [13, 14]

$$B = \frac{\rho_0 R_*}{2\eta} (k_B T \gamma)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $R_*$  — радиус критического пузырька,  $\gamma$  — поверхностное натяжение на границе критический пузырек–жидкость,  $\eta$  — вязкость жидкости. В качестве разделяющей поверхности здесь и далее принимается поверхность натяжения.

Согласно теории капиллярности Гиббса, для работы образования критического пузырька в растянутой (перегретой) жидкости имеем

$$W_* = \frac{4}{3} \pi R_*^2 \gamma = \frac{16\pi\gamma^3}{3(p'_* - p_0)^2}, \quad (3)$$

где  $p'_*$  — давление в критическом пузырьке,  $p_0$  — давление в жидкости.

Критический пузырек находится в вещественном

$$\mu'(p'_*, T) = \mu(p_0, T) \quad (4)$$

и механическом

$$p'_* - p_0 = \frac{2\gamma}{R_*} \quad (5)$$

равновесии с окружающей его жидкостью. Условие равенства химических потенциалов (4) определяет давление в критическом пузырьке, а условие механического равновесия (5) — его радиус. Поверхностное натяжение является функцией температуры и кривизны межфазной границы. Классическая теория гомогенного зародышеобразования не учитывает зависимости  $\gamma(R_*)$  (капиллярное или макроскопическое приближение). В этом случае  $\gamma = \gamma_\infty$ , где

$\gamma_\infty$  — поверхностное натяжение на плоской межфазной границе.

«Размерный эффект» в зародышеобразовании можно учесть, если воспользоваться теорией капиллярности Ван дер Ваальса [15]. При таком подходе работа образования критического зародыша выражается через функционал избыточной свободной энергии  $\Delta F[\rho]$  системы пузырек – метастабильная жидкость. Критическому пузырьку отвечает седловая точка потенциального барьера  $\Delta F[\rho]$ , отделяющего состояние метастабильного равновесия от абсолютно устойчивого, стабильного. В этом случае [16]

$$W_* = \min \max \Delta F[\rho] = \min \max 4\pi \int [\Delta f(\rho) + \kappa(\nabla\rho)^2] r^2 dr, \quad (6)$$

$$\Delta f(\rho) = f(\rho) - f(\rho_0) - (\rho - \rho_0)\mu_0, \quad (7)$$

где  $f(\rho)$  — плотность свободной энергии однородной системы,  $\kappa$  — коэффициент влияния,  $\nabla\rho$  — градиент плотности.

Распределение плотности в критическом пузырьке  $\rho_*(r)$  находится минимизацией функционала  $\Delta F[\rho]$  на классе функций, описывающих конфигурации в виде сферической паровой полости в жидкости. Это приводит к уравнению Эйлера – Лагранжа

$$\frac{d^2\rho}{dr^2} + \frac{2d\rho}{r dr} = \frac{1}{2\kappa} \frac{\partial\Delta f}{\partial\rho} = \frac{1}{2\kappa} (\mu - \mu_0) \quad (8)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \rho &\rightarrow \rho_0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty, \\ d\rho/dr &\rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty \quad \text{и} \quad r \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (9)$$

В (8) принято, что коэффициент влияния  $\kappa$  от плотности не зависит.

Система уравнений (4)–(9) при известных уравнении состояния флюида и коэффициенте влияния  $\kappa$  позволяет определить не только работу образования критического зародыша  $W_*$ , но и поверхностное натяжение  $\gamma$  как функцию радиуса кривизны разделяющей поверхности.

### 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 3.1. Теория метода

Исследование кинетики спонтанной кавитации в растянутой жидкости предполагает определение в опыте разрывных растягивающих напряжений, соответствующих им частот зародышеобразования и

скорости нарастания частоты зародышеобразования с растяжением (температурой). Комплекс этих данных позволяет сделать вывод о механизме кавитации.

В представленном методе кавитация вызывается локальным разогревом жидкости, находящейся под растяжением. В качестве нагревателя, датчика температуры и количества рождающихся пузырьков используется платиновая проволочка.

При достаточно мощном тепловыделении, которое значительно превышает сток тепла на испарение в действующие центры парообразования, вокруг проволочки формируется тонкий пристеночный слой сильно перегретой жидкости. Когда в пристеночном слое достигается температура спонтанного зародышеобразования, образуется большое число флуктуационных пузырьков. Пузырьки, по мере их роста контактируют с поверхностью проволочки и вызывают ее температурное возмущение  $\delta T(t)$ .

Температурное возмущение  $\delta T(t)$  в момент времени  $t$  является функционалом, содержащим исковую зависимость частоты зародышеобразования от давления и температуры жидкости. Параметрами функционала выступают параметры парожидкостной смеси, формируемой в процессе вскипания жидкости, и время процесса  $t$ .

Для расчета  $\delta T(t)$  воспользуемся уравнением баланса тепла между нагревателем и жидкостью

$$\delta T(t) = -\frac{4}{\rho c_p d} q(t), \quad (10)$$

где  $d$  — диаметр проволочки,  $c_p$  — удельная теплоемкость жидкости,  $q(t)$  — плотность теплового потока от нагревателя, вызванного парообразованием.

Величина  $q(t)$  определяется конкуренцией двух факторов — экранировкой проволочки растущими пузырьками и стоком тепла на парообразование. В первом случае каждый пузырек после контакта с нагревателем экранирует часть теплоотдающей поверхности, так что из общего потока тепла исключается тепловой поток  $q'(t)$ . Во втором случае при касании пузырька с нагревателем под ним образуется вязкий подслои, поэтому вместо экранирования происходит усиление теплового потока  $q''(t)$  на площади, занятой пузырьком.

Введем отнесенную к единице площади нагревателя частоту зародышеобразования в момент наблюдения  $t$ , которая получается интегрированием частоты зародышеобразования  $J$  по нормали  $z$  к поверхности нагревателя

$$I[T(t)] = \int_0^{\infty} J[T(t, z)] dz, \quad (11)$$

где  $T(t, z)$  — температура жидкости в момент времени  $t$  на расстоянии  $z$  от поверхности нагревателя.

Вблизи температуры взрывного вскипания  $T_0$  частота зародышеобразования может быть представлена в виде

$$J(T) = J_0 \exp[G_T(T - T_0)], \quad (12)$$

где производная  $G_T = d \ln J / dT$  слабо меняется с температурой и может рассматриваться как постоянная величина. Регистрируемая на опытах со взрывным парообразованием текущая эффективная частота зародышеобразования, как правило,  $J(T) \gg J(T_0)$ .

В результате интегрирования уравнения (11) с учетом (12) получаем

$$I[T(t)] = J[T(t, 0)] / |G_T(\nabla T)|. \quad (13)$$

Согласно (13) основной вклад в парообразование вносит пристеночный слой жидкости толщиной  $h \approx 1 / |G_T \nabla T|$ , где  $\nabla T$  — градиент температуры около стенки нагревателя, а перепад температуры в этом слое  $1 / G_T \ll T$ . На этом основании за температуру зародышеобразования принимается температура нагревателя в текущий момент времени  $T(t, 0)$ .

Каждый пузырек, возникший в момент времени  $t$ , к моменту времени  $\tau$  образует на поверхности нагревателя пятно площадью  $s = \tilde{s}(t - \tau)^k$ , где показатель степени  $k$  определяется законом роста пузырька. Суммарная удельная площадь, занятая ансамблем пузырьков без учета их перекрытия, есть интеграл

$$S(t) = \int_0^t I(\tau) \tilde{s}(t - \tau)^k dt, \quad (14)$$

в котором подынтегральное выражение имеет резко выраженный максимум в момент времени  $\tau_m = t - k / (G_T \dot{T})$ . Соответственно, максимальный вклад в площадь, занимаемую пузырьками, дают пузырьки, появляющиеся с частотой

$$I[T(\tau_m)] = I[T(t)] \exp(-k).$$

В условиях опыта весь процесс взрывного парообразования сосредоточен в узком интервале частот зародышеобразования от  $I[T(\tau_m)]$  до  $I[T(t)]$ .

Показатель степени в законе роста пузырька  $k$  лежит в пределах от единицы, когда рост лимитируется тепловой диффузией, до двух, когда рост сдерживается инерционными силами. Поэтому на фоне

высокой фиксируемой на опыте частоты зародышеобразования (порядка  $10^{20} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ) неопределенность выбора момента определения частоты зародышеобразования не существенна. В этой связи далее частота зародышеобразования  $I[T(t)]$  определяется по текущему моменту времени  $t$  [17].

Возмущение удельного теплового потока  $\delta T(t)$  пропорционально площади поверхности проволоочки, занятой пузырьками. После подстановки (14) в (10) имеем

$$\delta T(t) = -\frac{4}{\rho c_p d} K \tilde{s} \frac{J[T(t, 0)]}{|G_T \nabla T| (G_T \dot{T})^{k+1}} \times \int_0^{G_T \dot{T} t} \exp(-x) x^k dx, \quad (15)$$

где  $K = \lambda \nabla T$  при экранировке стенки нагревателя «сухими» пятнами,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности жидкости и  $K = \lambda [T(t, 0) - T_s] / l$  при формировании под пузырьком вязкого подслоя, где  $T_s$  — температура межфазной границы,  $l$  — толщина вязкого подслоя. В последнем случае величина  $l$  вычисляется с привлечением теории роста пузырька на стенке [6]. По условиям эксперимента  $G_T \dot{T} t \gg 1$ , поэтому интеграл в (15) слабо зависит от температуры и близок к гамма-функции  $\Gamma(k+1)$ . Отсюда с учетом (12) по результатам измерения  $\delta T(t)$  в момент взрывного вскипания получаем

$$G_T = [\partial \ln \delta T(t) / \partial t] / \dot{T}, \quad (16)$$

где  $\dot{T}$  — скорость нагрева проволоочки.

По найденному значению  $G_T$  и выбранному моменту времени  $t$  из уравнения (15) вычисляется эффективная частота зародышеобразования.

### 3.2. Экспериментальная установка

Блок-схема установки представлена на рис. 1. Исследуемая жидкость 1 частично заполняет цилиндрическую камеру 2 объемом 80 см<sup>3</sup> и диаметром 40 мм. Высота столба жидкости в камере составляет 40–50 мм.

Импульс сжатия создавался при разряде малоиндуктивного конденсатора на плоскую катушку 5, помещенную под дюралевой мембраной 4. Амплитуда импульса сжатия определялась с помощью датчика давления МН28-5 фирмы FORCE TECHNOLOGY. Для этого перед началом опытов датчик устанавливался по оси камеры на глубине 3–5 мм от поверхности жидкости и снималась зависимость амплитуды

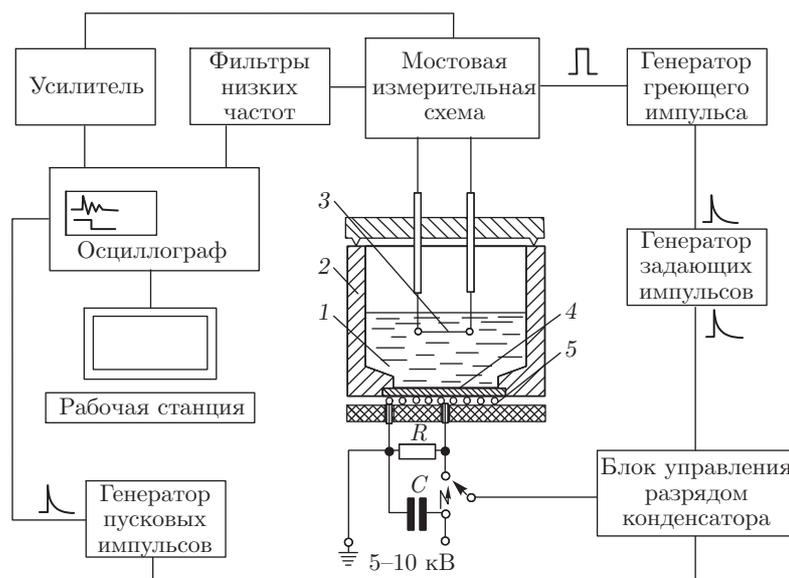


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — исследуемая жидкость, 2 — цилиндрическая камера, 3 — платиновая проволочка, 4 — дюралевая мембрана, 5 — плоская катушка

сигнала с датчика от напряжения на высоковольтном конденсаторе. Во время опытов по изучению кавитации датчик из камеры убирался.

Давление в отраженной волне, полученной инверсией импульса сжатия на межфазной границе жидкость–газ, рассчитывалось по формуле  $p_- = p_s + \beta p_+$ , где  $p_s$  — давление насыщенных паров при температуре жидкости в камере,  $p_+$  — давление в волне сжатия,  $\beta = (\omega' - \omega)/(\omega' + \omega)$  — коэффициент отражения,  $\omega' = \rho' c'$  и  $\omega = \rho c$  — акустические импедансы газа и жидкости,  $c$  — скорость звука. Погрешность определения  $p_-$  не превышала 5%.

Платиновая проволочка 3 длиной около 1 см и диаметром 20 мкм погружалась в исследуемую жидкость на глубину 3–5 мм. При заданной амплитуде импульса растяжения нагрев проволочки проводился импульсами тока длительностью 15–25 мкс. Скорость нагрева составляла  $(0.3-1.5) \cdot 10^6$  К/с. Импульсы растяжения и нагрева синхронизировались таким образом, что вскипание жидкости на проволочке происходило в момент прохождения через нее максимума импульса растяжения. Формируемый при вскипании жидкости высокочастотный сигнал разбаланса моста, отфильтрованный от низкочастотных составляющих, поступал на вход осциллографа. Напряжение разбаланса моста, в который включена проволочка, подавалось на развертку второго луча осциллографа и служило для определения температуры проволочки в момент появления

сигнала о вскипании жидкости. На опыте при заданной амплитуде импульса растяжения регистрируется минимальная температура  $T(t_n)$ , при которой наблюдалось вскипание. Выбор момента времени  $t_n$  определяется разрешающей способностью установки и областью применимости модели теплового сигнала (уравнение (15)). Эта температура принималась за температуру перегрева и далее для нее определялись частота нуклеации  $J$  и производная  $G_T$ .

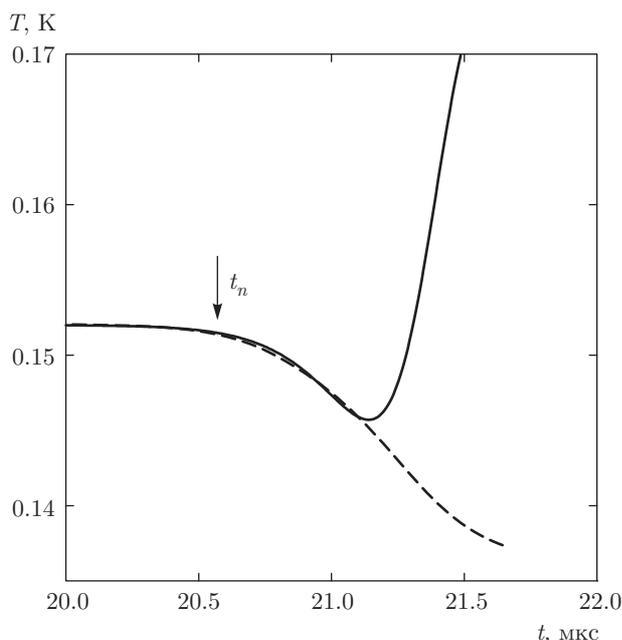
Регистрируемый на опыте сигнал вскипания показан на рис. 2. Возмущение температуры, вызванное вскипанием, является отрицательным (понижает температуру проволочки). Последнее означает, что преобладающим здесь является сток тепла на парообразование. Это обусловлено очень хорошей смачиваемостью азотом платиновой проволочки.

Начало бурного зародышеобразования (на рисунке отмечено стрелкой) фиксировалось с погрешностью  $\pm(0.1-0.2)$  мкс. При указанных выше скоростях разогрева проволочки это позволяло определять температуру в момент вскипания жидкости с точностью  $\pm 0.2$  К.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. Результаты

Опыты по перегреву жидкого азота в волне растяжения выполнены в интервале давлений от  $-10$

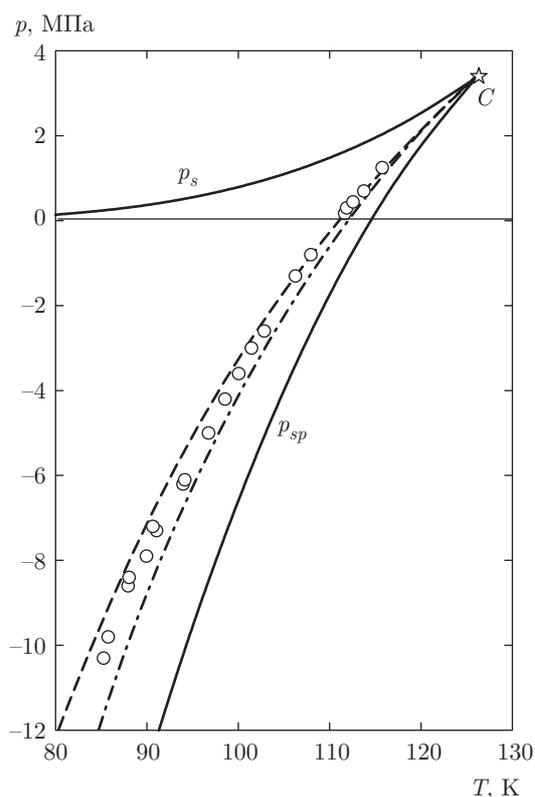


**Рис. 2.** Тепловое возмущение платинового нагревателя при взрывном вскипании жидкого азота ( $p = -3.6$  МПа,  $T = 99.9$  К). Штриховая линия — эксперимент, сплошная — расчет по уравнению (15) ( $J = 10^{21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $G_T = 8 \text{ К}^{-1}$ ). Стрелкой отмечено начало интенсивного флуктуационного зародышеобразования, к которому относятся определяемые на опыте значения  $J$  и  $G_T$

до 1.25 МПа. В области отрицательных давлений измерения проводились при температуре жидкости в камере  $T_K = 82$  К, что соответствовало давлению на границе жидкость–газ равному 0.17 МПа, а в области положительных давлений температура в камере изменялась от 82 К до 108 К. Паспортная чистота исследуемого вещества 99.99 %.

На рис. 2 зарегистрированный на опыте сигнал вскипания сопоставляется с его расчетом по уравнению (15) ( $J = 10^{21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $G_T = 8 \text{ К}^{-1}$ ). Согласие имеет место только на начальном участке, когда выполняются условия применимости описанной выше модели вскипания. Для всех исследованных состояний эффективные частоты зародышеобразования  $10^{20} - 10^{22} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ , где нижнее значение  $J$  относится к области больших растяжений (низких температур).

Результаты измерения предельных перегревов (растяжений) в координатах  $p, T$  представлены на рис. 3. Там же показаны линия фазового равновесия и спинодаль, аппроксимированная из условия  $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$  по результатам измерений  $p, \rho, T$  в метастабильной области жидкого азота [18]. При  $T = 86$  К спинодальному состоянию отвечает давление растяжения  $p_{sp}$ , которое на 5.7 МПа ниже достигну-



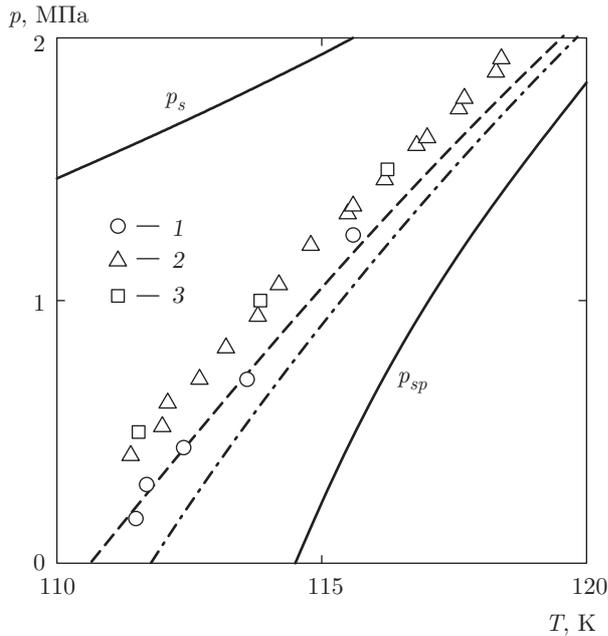
**Рис. 3.** Давление предельного растяжения жидкого азота как функция температуры: точки — эксперимент ( $J = 10^{20} - 10^{22} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ), штрихпунктирная ( $\gamma = \gamma_\infty$ ,  $J = 10^{21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ) и штриховая ( $\gamma = \gamma(R_*)$ ,  $J = 10^{21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ) линии — теория гомогенного зародышеобразования,  $p_s$  — линия насыщения,  $p_{sp}$  — спинодаль,  $C$  — критическая точка

того на опыте. При давлении  $p = -10$  МПа температура спинодали  $T_{sp} = 94.3$  К.

На рис. 4 в более крупном масштабе показана область состояний, отвечающая положительным давлениям на жидкость. Здесь помимо данных, полученных при импульсном перегреве жидкого азота, представлены результаты измерений предельных перегревов [19] и растяжений [20] жидкого азота в стеклянных капиллярах. Эти данные относятся к более низким значениям частоты зародышеобразования. На опытах по непрерывному изобарическому нагреву жидкого азота частота нуклеации составила  $J = 10^{11} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  [19], а в экспериментах по измерению времени жизни растянутого азота  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  [20].

#### 4.2. Сопоставление теории и опыта

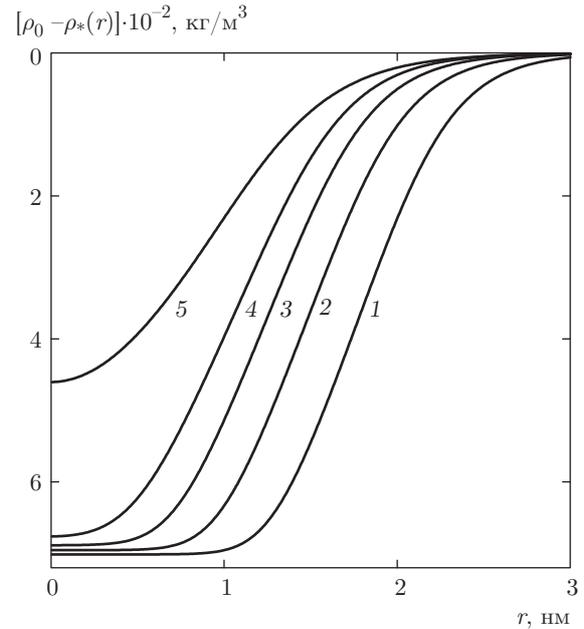
Кинетическая теория гомогенного зародышеобразования основана на весьма грубом макроscopic-



**Рис. 4.** Предельные растяжения и перегревы жидкого азота при положительных давлениях: 1 — импульсный перегрев ( $J = 10^{20}\text{--}10^{22} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ), 2 — перегрев в стеклянном капилляре ( $J = 10^{11} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  [19]), 3 — растяжения в стеклянном капилляре при сбросе давления ( $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  [20]). Штрихпунктирная и штриховая линии — расчет по теории гомогенного зародышеобразования для  $J = 10^{21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  соответственно при  $\gamma = \gamma_\infty$  и  $\gamma = \gamma(R_*)$ ,  $p_s$  — давление насыщения,  $p_{sp}$  — спинопаль

ческом описании флуктуационно возникающих и растущих в жидкости пузырьков пара. Результаты исследований температуры достижимого перегрева жидкостей различных классов разными методами при давлениях от атмосферного и выше хорошо согласуются с расчетами по этой теории [1, 2, 6]. Для криогенных жидкостей расхождение, как правило, не превышает долей градуса, хотя и носит систематический характер [2]. Уже отмечалось, что для отрицательных давлений такого согласия нет. Можно указать только несколько веществ, для которых получены растяжения, близкие к их теоретическим значениям: гелий 4 [7, 8], гелий-3 [21], аргон [22].

Обратимся к формуле (1). Предэкспоненциальный множитель  $\rho_0 V$  мало изменяется с ростом перегрева (растяжения). Практически вся зависимость частоты зародышеобразования от параметров состояния сосредоточена в показателе экспоненты  $W_*/k_B T$ . Для расчета  $W_*$  в рамках классической теории зародышеобразования необходимо располагать надежными данными по поверхностному натяжению  $\gamma_\infty$ . Мы использовали в расчетах



**Рис. 5.** Распределение плотности в критических пузырьках азота при  $T = 90 \text{ К}$  и различных давлениях растяжения:  $p = -6 \text{ МПа}$  (1),  $-7 \text{ МПа}$  (2),  $-8 \text{ МПа}$  (3),  $-9 \text{ МПа}$  (4),  $-11 \text{ МПа}$  (5)

экспериментальные данные работы [23]. Определение давления в критическом пузырьке  $p'_*$  требует знания уравнения состояния азота (см. уравнение (4)), описывающего стабильные и метастабильные состояния, а также параметры фазового равновесия газ–жидкость. Такое уравнение было построено по данным работ [18, 24, 25].

Результаты расчета из уравнений (1)–(3) давления предельного растяжения жидкого азота для  $J = 10^{21} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$  при  $\gamma = \gamma_\infty$  показаны на рис. 3 и 4 штрихпунктирными линиями. Достигнутые на опыте растяжения (перегревы) близки к теоретическим значениям, хотя и систематически ниже их.

Расчет работы образования по формуле (6) предполагает знание коэффициента влияния  $\kappa$ . Мы определили его значение по данным о поверхностном натяжении азота на плоской межфазной границе [23] из уравнения [16]

$$\gamma_\infty = 2 \int (\kappa \Delta f)^{1/2} d\rho. \quad (17)$$

Распределение плотности в критических пузырьках азота, полученное в результате решения уравнения (8) с граничными условиями (9), при температуре  $T = 90 \text{ К}$  и нескольких значениях давления в жидкой фазе показано на рис. 5. На границе предельного растяжения ( $p \approx -7.2 \text{ МПа}$ ) в зароды-

ше можно выделить гомогенное ядро и переходный слой, толщина которого мала по сравнению с размером пузырька. С увеличением растяжения ядро однородности уменьшается и вблизи спинодали плотность в центре парового пузырька больше, чем это следует из условия вещественного равновесия (4).

Работа образования критического зародыша, рассчитанная по формуле (6), при всех температурах меньше, чем по формуле (3) с  $\gamma = \gamma_\infty$ . При  $T = 90$  К и  $p = -8$  МПа расхождения составляют 38%. Согласие теории и эксперимента улучшается, если в расчетах  $J$  используется выражение для работы образования критического зародыша (6) (рис. 3 и 4, штриховая линия).

Решая систему уравнений (3), (4), (6), можно определить зависимость поверхностного натяжения парового пузырька от кривизны поверхности натяжения. Для  $T = 90$  К и  $p = -8$  МПа радиус критического пузырька около 1.3 нм, а его поверхностное натяжение 5.2 мН/м, что на 15% меньше, чем на плоской межфазной границе. В области положительных давлений ( $T = 115.6$  К и  $p = 1.25$  МПа) величина  $R_* = 4.0$  нм, а поверхностное натяжение такого пузырька на 8% меньше  $\gamma_\infty$ . Улучшение согласия результатов эксперимента и теории гомогенного зародышеобразования при использовании в расчетах формулы (6) может свидетельствовать о проявлении зависимости  $\gamma(R_*)$  в кинетике спонтанной кавитации жидкого азота.

Учет в динамике роста пузырька инерционных сил, теплового режима на его границе, летучести жидкости мало влияет на величину кинетического множителя  $B$ . Отклонения от результатов уравнения (2) практически не выходят за пределы погрешности расчета, обусловленной неточностью информации о теплофизических свойствах жидкости.

Величина  $B$  ограничена сверху значением, даваемым теорией переходного состояния, которая предполагает инерционное движение зародыша через активационный барьер [26]. Согласно этой теории  $B_{TST} = (2\rho_0 R_* k_B T / m)^{1/2}$ , где  $m$  — масса молекулы. В нашем случае на нижнем пределе исследуемого температурного интервала  $B_{TST} = 1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , в то время как согласно формуле (2)  $B = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Такое различие в кинетических множителях приводит к различиям в значениях давления растяжения не более 0.25 МПа.

Параметр  $G_T$  определяет крутизну температурной зависимости  $\ln J$ . Поскольку предэкспоненциальный множитель в (1) слабо зависит от температуры и давления,

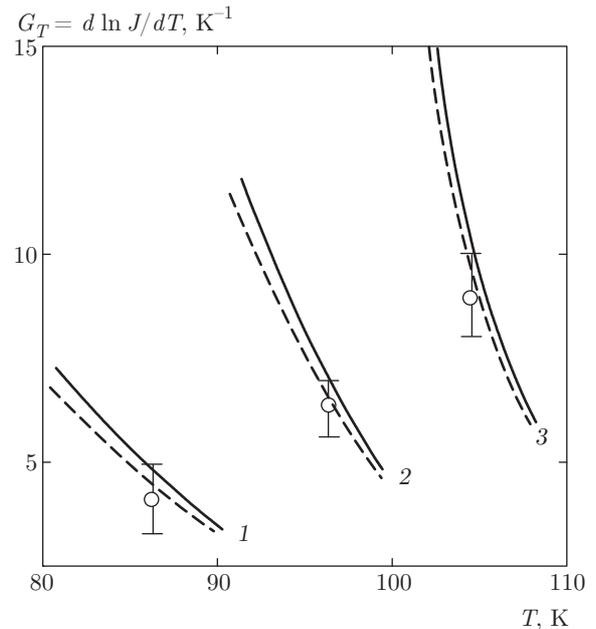


Рис. 6. Температурная зависимость производной  $G_T = d \ln J / dT$  при давлении  $p = -6$  МПа (1),  $-5.0$  МПа (2),  $-2.0$  МПа (3). Точки — эксперимент, сплошные и штриховые линии — расчет по теории гомогенного зародышеобразования соответственно с  $\gamma = \gamma_\infty$  и  $\gamma = \gamma(R_*)$

$$\frac{d \ln J}{dT} = \frac{d \ln(\rho_0 B)}{dT} - \frac{d(W_*/k_B T)}{dT} \approx \approx -\frac{d(W_*/k_B T)}{dT}. \quad (18)$$

Таким образом, производная  $G_T$  одновременно характеризует и изменение приведенной работы образования критического зародыша при сдвиге температуры перегрева на 1 К.

На рис. 6 для трех давлений растяжения экспериментальные значения производной  $G_T$  сопоставляются с рассчитанными из теории гомогенного зародышеобразования с учетом и без учета зависимости  $\gamma(R_*)$ . Учет «размерного эффекта» слабо влияет на величину производной  $G_T$ . Погрешность определения  $G_T$  на опыте близка к величине рассогласования ее значений, полученных с учетом зависимости  $\gamma(R_*)$  и в макроскопическом приближении.

Хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений  $G_T$  является весомым аргументом в пользу гомогенного механизма зародышеобразования на опыте. Готовые и ослабленные места в системе имеют обычно размытое распределение по размерам возникающих на них пузырьков, а следовательно, обусловленное этими факторами вскипание жидкости гораздо менее критично к температуре, чем гомогенное зародышеобразование.

Обращает на себя внимание очень сильная зависимость  $J$  от температуры и давления. Если при давлении  $-10$  МПа значение  $d \ln J / dT$  в азоте составляет примерно  $4.5 \text{ K}^{-1}$ , что соответствует росту частоты зародышеобразования примерно на два порядка с увеличением температуры на  $1 \text{ K}$ , то при давлении  $1$  МПа изменение частоты достигает уже десяти порядков на  $1 \text{ K}$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование отрицательных давлений в жидкости есть результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярные силы определяют теоретическую (идеальную) прочность жидкости на разрыв, которая при низких температурах достигает очень больших величин. Так, при температуре нормального кипения жидкого азота ( $77.35 \text{ K}$ ) растяжение, отвечающее теоретической прочности (спинодали), составляет  $22.8$  МПа, что почти в семь раз превышает давление в критической точке.

Жидкость под отрицательным давлением метастабильна. Ее распад начинается с образования жизнеспособного зародыша новой фазы. Обычно источником таких зародышей являются «слабые» места и готовые центры парообразования. С понижением температуры и ростом растяжения размер критического зародыша уменьшается и достигает вблизи температуры нормального кипения единиц нанометра. Поэтому жидкость под отрицательным давлением чрезвычайно чувствительна к различным гетерогенностям в системе. С этим, как правило, связаны неудачи многочисленных попыток получить в квазистатическом эксперименте большие растяжения.

В данной работе «чистота» условий опыта достигается не удалением из системы готовых центров зародышеобразования, а их нейтрализацией в ударном режиме фазового превращения. При импульсном разогреве жидкого азота в волне растяжения определяются частота зародышеобразования, крутизна ее температурной зависимости и температура в момент начала взрывного вскипания жидкости. Хорошее согласие этих трех основных параметров процесса с теорией гомогенного зародышеобразования позволяет утверждать, что зародыши новой фазы возникают спонтанно за счет тепловых флуктуаций среды.

Теория гомогенного зародышеобразования формулируется в макроскопическом приближении, т. е. без учета зависимости свойств зародышей новой фазы от их размера. В случае перегретой (растянутой)

жидкости такое приближение оправдано, когда пересыщения малы, а температура близка к температуре критической точки. При отрицательных давлениях и температурах, удаленных от критической температуры, размерный эффект может стать определяющим. При наличии экспериментальных данных о кинетике спонтанного вскипания жидкости сама теория может быть источником сведений о зависимости  $\gamma(R_*)$ .

Убедительным аргументом в пользу соответствия реального процесса и модельной физической схемы теории гомогенного зародышеобразования являются результаты молекулярно-динамического моделирования спонтанной кавитации в простой жидкости [27, 28]. Реализуемые при моделировании частоты зародышеобразования существенно выше регистрируемых на опытах по импульсному перегреву жидкости в волне растяжения и составляют  $10^{31}-10^{33} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ . Но даже при столь высоких частотах зародышеобразования (растяжениях) получаемые при моделировании значения кинетического множителя  $B$  работы образования критического зародыша  $W_*$  правильно описываются формулами теории гомогенного зародышеобразования.

Как показано в разд. 4, регистрируемые на опыте предельные растяжения всегда ниже, а соответствующие им частоты зародышеобразования выше рассчитанных из теории в макроскопическом приближении ( $\gamma = \gamma_\infty$ ). Аналогичная ситуация имеет место и при молекулярно-динамическом моделировании. Так, при  $T = 90 \text{ K}$  различие в частотах зародышеобразования  $J_{MD}/J$  составляет  $10^7$ , а в нашем эксперименте  $J_{exp}/J \approx 10^5$ . Для реализуемых в молекулярно-динамическом моделировании растяжениях ( $T = 90 \text{ K}$ ,  $J_{MD} = 1 \cdot 10^{33} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ) радиус критического зародыша  $R_* \approx 0.9 \text{ нм}$ , а его поверхностное натяжение на  $25\%$  меньше, чем на плоской межфазной границе. Зависимость  $\gamma(R_*)$  критических пузырьков, полученная из теории гомогенного зародышеобразования с использованием экспериментальных данных и результатов молекулярно-динамического моделирования, прекрасно описывается теорией капиллярности Ван дер Ваальса. Это является еще одним весомым аргументом в пользу того, что на опыте мы имеем дело с гомогенным зародышеобразованием.

Достаточно сильная размерная зависимость поверхностного натяжения критических пузырьков в перегретой (растянутой) жидкости в области отрицательных давлений связана с наличием спинодали при фазовом переходе жидкость–газ. На спинодали  $W_* = 0$  и одновременно нулевые

значения принимают здесь радиус поверхности натяжения критического пузырька  $R_*$  и само поверхностное натяжение  $\gamma(R_*)$ . Иная ситуация реализуется в случае переохлажденной жидкости, где спинопаль отсутствует [29] и результаты исследования кинетики зарождения кристаллической фазы как в эксперименте [30], так и при молекулярно-динамическом моделировании [31] не выявляют существенных отклонений  $\gamma(R_*)$  от  $\gamma_\infty$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-19-00567).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, Наука, Москва (1972).
2. V. G. Baidakov, *Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids*, Wiley, Weinheim (2007).
3. A. D. Misener and F. T. Hedgcock, *Nature (London)* **23**, 215 (1972).
4. J. W. Beams, *Phys. Fluids*, **2**, 1 (1959).
5. P. L. Marston, *J. Low Temp. Phys.* **25**, 383 (1976).
6. П. А. Павлов, *Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1988).
7. J. A. Nissen, E. Bodegom, L. C. Brodie et al., *Phys. Rev. B* **40**, 6617 (1989).
8. M. S. Petterson, S. Balibar, and H. J. Maris, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **49**, 12062(9) (1994).
9. В. К. Кедринский, *Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2000).
10. В. А. Сосиков, А. В. Уткин, В. Е. Фортов, *ЖЭТФ* **133**, 1036 (2008).
11. E. A. Neppiras and R. D. Finch, *J. Acoust. Soc. Amer.* **52**, 335 (1972).
12. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
13. Ю. Каган, *ЖФХ* **34**, 92 (1960).
14. Б. В. Дерягин, А. В. Прохоров, Н. Н. Туницкий, *ЖЭТФ* **73**, 1831 (1977).
15. И. Д. Ван дер Ваальс, Д. Констамм, *Курс термостатики*, ОНТИ, Москва (1936).
16. J. W. Sahn and J. F. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
17. П. А. Павлов, В. Е. Виноградов, *Теплофизика и аэромеханика* **22**, 459 (2015).
18. В. Г. Байдаков, *ТВТ* **32**, 681 (1994).
19. В. Г. Байдаков, В. П. Скрипов, *ЖФХ* **56**, 818 (1982).
20. В. Г. Байдаков, А. М. Каверин, *ТВТ* **19**, 321 (1981).
21. F. Caupin and S. Balibar, *Physica B* **284–288**, 212 (2000).
22. V. E. Vinogradov, P. A. Pavlov, and V. G. Baidakov, *J. Chem. Phys.* **128**, 234508(6) (2008).
23. В. Г. Байдаков, К. В. Хвостов, Г. Н. Муратов, *ЖФХ* **56**, 814 (1982).
24. В. Г. Байдаков, А. М. Каверин, *ТВТ* **32**, 837 (1994).
25. В. В. Сычев, А. А. Вассерман, А. Д. Козлов и др., *Термодинамические свойства азота*, Изд-во стандартов, Москва (1977).
26. А. В. Прохоров, *ДАН СССР* **239**, 1323 (1978).
27. V. G. Baidakov and K. S. Bobrov, *J. Chem. Phys.* **140**, 184506(12) (2014).
28. V. G. Baidakov, *J. Chem. Phys.* **144**, 074502(11) (2016).
29. В. П. Скрипов, В. Г. Байдаков, *ТВТ* **10**, 1226 (1972).
30. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, Москва (1984).
31. V. G. Baidakov and A. O. Tіpreev, *J. Chem. Phys.* **136**, 074510(8) (2012).