ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ДИНАМИКУ ПУЗЫРЬКА В ЖИДКОСТИ

С. Ш. Рехвиашвили^{*}, Е. В. Киштикова

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра Российской академии наук 360000, Нальчик, Россия

Поступила в редакцию 16 октября 2013 г.

На основе метода разделяющей поверхности Гиббса выведено дифференциальное уравнение, определяющее зависимость поверхностного натяжения пузырька в неполярной однокомпонентной жидкости от его радиуса. Получено точное и асимптотическое решения этого уравнения. Из расчетов следует, что поверхностное натяжение пузырька увеличивается с уменьшением радиуса. С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения численно решается уравнение Рэлея – Плессета, которое описывает динамику схлопывания пузырька. Показано, что размерная зависимость поверхностного натяжения существенно сказывается на конечной стадии схлопывания пузырька и в целом ускоряет этот процесс.

DOI: 10.7868/S0044451014060160

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время разрабатываются и активно внедряются технологии создания в жидкостях пузырьков микро- и нанометрового размера. Эти технологии считаются перспективными для биологии, экологии и медицины. Хорошо также известно, что кавитационные пузырьки являются основной причиной разрушения насосов, гребных винтов и гидротурбин. Достаточно подробно физика и техника кавитационных пузырьков рассмотрена, например, в монографиях [1, 2].

Несмотря на продолжительную историю изучения парогазовых пузырьков, некоторые важные вопросы в данной области до сих пор остаются нерешенными. В частности, вызывает дискуссии вопрос о зависимости поверхностного натяжения пузырька от его размера. Из имеющихся в научной литературе сведений не ясно, возрастающей или убывающей является эта зависимость. Существует также мнение, что поверхностное натяжение не зависит от радиуса пузырька во всем интервале размеров. Другая проблема состоит в объяснении временной стабильности пузырьков малого размера, которая обнаруживается экспериментально. В данном случае наиболее часто обсуждается роль электрических зарядов и двойного электрического слоя на границе раздела «жидкость-пар», которые предотвращают схлопывание пузырька [3]. Но помимо этого установлено, что стабильность газового пузырька возрастает, если длина свободного пробега частиц газа намного превышает размер пузырька (так называемый газ Кнудсена) [4]. Наконец отметим, что с динамикой кавитационных пузырьков тесно связано явление однопузырьковой сонолюминесценции [5,6], которое пока не нашло общепринятого объяснения.

В настоящей статье дается вывод формулы для размерной зависимости поверхностного натяжения пузырька в однокомпонентной неполярной жидкости. Предполагается, что электрические заряды на границе раздела «жидкость-пар» отсутствуют. В качестве основы используется метод разделяющей поверхности Гиббса, который ранее использовался в работе [7]. С помощью полученной формулы для поверхностного натяжения и уравнения Рэлея-Плессета исследуется динамика схлопывания пузырька в жидкости.

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПУЗЫРЬКА

Пусть в однокомпонентной и неполярной жидкости имеется одиночный пузырек сферической формы, который наполнен собственным паром (рис. 1).

^{*}E-mail: rsergo@mail.ru



Рис. 1. Пузырек в жидкости. Радиусы R и R_e соответствуют поверхности натяжения и эквимолекулярной поверхности

Будем предполагать, что между жидкостью и паром имеется тонкий переходной слой, который характеризуется длиной Толмена [7,8]. Считается, что поверхность натяжения находится вблизи жидкой фазы, а эквимолекулярная поверхность расположена ближе к пару [8,9]. В качестве разделяющей поверхности выберем поверхность натяжения, для которой избыточное давление в пузырьке дается формулой Лапласа

$$\Delta p = p_L - p_V = -\frac{2\sigma}{R},\tag{1}$$

где p_L — давление жидкости вблизи стенки пузырька, p_V — давление пара внутри пузырька, R — радиус пузырька, σ — поверхностное натяжение, являющееся функцией R. Знак минус в формуле (1) означает, что в случае пузырька давление пара выше, чем давление жидкости. Дифференциал избыточного давления

$$d(\Delta p) = \frac{2\sigma}{R^2} dR - \frac{2}{R} d\sigma.$$
 (2)

Используя адсорбционное уравнение Гиббса [8,9] и выражение (2), можно написать

$$d\sigma = -\Gamma \, d\mu = -\delta \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] \times \\ \times \left(\frac{2\sigma}{R^2} \, dR - \frac{2}{R} \, d\sigma \right), \quad (3)$$
$$\Gamma = \delta \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] \Delta n,$$

$$d\mu = \frac{d(\Delta p)}{\Delta n}, \quad \delta = R - R_e > 0,$$

где $\Delta n = n_L - n_V > 0$ — разность объемных плотностей частиц жидкой и паровой фаз, Г — гиббсовская адсорбция, μ — химический потенциал, δ — длина Толмена. Адсорбционное уравнение Гиббса выводится из самых общих термодинамических положений, поэтому его можно считать справедливым и для пузырька в жидкости. В нашем случае длина Толмена δ условно принята положительной величиной (знак минус переведен в определение адсорбции), так что условие Г > 0 в целом не нарушается в результате вычисления объема межфазного слоя толщиной δ . Из выражения (3) получаем дифференциальное уравнение первого порядка:

$$\frac{d\ln\sigma}{d\ln R} = \frac{2\delta}{R} \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] \times \\ \times \left\{ \frac{2\delta}{R} \left[1 - \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right] - 1 \right\}^{-1}.$$
 (4)

Уравнение (4) представляет собой аналог хорошо известного уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff) для парового пузырька.

Разделяя переменные в уравнении (4), получаем

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = 2 \int_{R/\delta}^{\infty} \frac{3s^2 - 3s + 1}{3s^3 - 6s^2 + 6s - 2} \frac{ds}{s}, \qquad (5)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ — поверхностное натяжение плоской поверхности. Интеграл в формуле (5) вычисляется в аналитическом виде. После интегрирования получаем

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}R}{\delta} \exp\left(-\sum_{k=1}^{3} \frac{s_k^2 \ln(R/\delta - s_k)}{3s_k^2 - 4s_k + 2}\right), \quad (6)$$

где $s_k \approx \{0.558; 0.721 + i0.822; 0.721 - i0.822\}$ — корни кубического уравнения

$$3s^3 - 6s^2 + 6s - 2 = 0.$$

При $R \gg \delta$ из уравнения (4) имеем

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -2\delta \frac{dR}{R^2}.$$
(7)

Интегрируя уравнение (7), находим асимптотическое решение:

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \exp\left(\frac{2\delta}{R}\right) \approx \sigma^{(\infty)} \left(1 + \frac{2\delta}{R}\right).$$
(8)

1117



Рис. 2. График функции, которая определяет размерную зависимость поверхностного натяжения пузырька

На основе уравнения Лапласа (1) и формулы (8) определяется радиус пузырька, который находится внутри жидкости в состоянии термодинамического и механического равновесия:

$$R_{0} = -\frac{\sigma^{(\infty)}}{p_{0} - p_{V}} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta(p_{0} - p_{V})}{\sigma^{(\infty)}}} \right], \qquad (9)$$
$$p_{0} < p_{V},$$

где p_0 — гидростатическое давление в объеме жидкости (рис. 1). При записи (9) предполагалось, что в состоянии полного равновесия выполняется условие $p_0 = p_L$ [1, с. 70]. Аналогичная формула для наночастицы была получена ранее в работе [10]. В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения при $\delta = 0$ из формулы (9) получается хорошо известная формула [1, 2].

Результат численного расчета по формуле (6) в виде графика показан на рис. 2. На рисунке можно видеть, что поверхностное натяжение увеличивается с уменьшением радиуса пузырька. Этот вывод представляется вполне очевидным, если учесть, что при уменьшении радиуса пузырька потенциальная энергия частиц, находящихся вблизи границы раздела «жидкость-пар» в однокомпонентной системе, должна увеличиваться. В отличие от пузырька, поверхностное натяжение капли снижается с уменьшением радиуса [8,9,11]. При $R \to \infty$ поверхностное натяжение принимает значение, соответствующее плоской поверхности. Отметим, что в работах [12,13] методом молекулярной динамики исследовалось поверхностное натяжение нанопузырьков. Взаимодействие между частицами жидко-

1118

сти описывалось стандартным потенциалом Леннарда – Джонса. Из представленных в этих работах результатов моделирования следует, что для нанопузырьков размером в единицы нанометров уравнение Лапласа остается справедливым, а поверхностное натяжение должно увеличиваться с уменьшением радиуса. Это качественно согласуется с выводами, сделанными в настоящей статье.

Следует обратить внимание на следующее интересное обстоятельство. Решение (6) имеет особенность при $R = s_1 \delta \approx 0.588 \delta$ (см. рис. 2), что в рассмотренной термодинамической модели интерпретируется как схлопывание пузырька. Особенность в решении возникает вследствие того, что фактическому исчезновению пузырька соответствует смыкание межфазной области при R > 0. При определенном значении радиуса межфазная область распространяется на всю полость пузырька, поэтому он прекращает свое существование. При этом получается, что критический радиус пузырька приблизительно равен половине среднего межатомного расстояния. Формула (6) дает бесконечный рост поверхностного натяжения при схлопывании пузырька. Но, по-видимому, реальное поверхностное натяжение не должно превышать энергию связи частицы (атома или молекулы) внутри жидкости, отнесенную к занимаемой площади. Формула (6) в определенном смысле является универсальной, поскольку может применяться для описания термодинамических свойств капель и паровых пузырьков внутри бесструктурного твердого тела.

3. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ РЭЛЕЯ – ПЛЕССЕТА

Уменьшение радиуса пузырька на стадии его схлопывания происходит с ускорением. При этом поверхностное натяжение, строго говоря, уже нельзя считать постоянной величиной. Согласно формулам (6) и (8), по мере уменьшения размера пузырька должно происходить увеличение поверхностного натяжения, что должно сказываться на динамике процесса. Уравнение движения стенки пузырька с учетом давления Лапласа и вязкости жидкости выводится из гидродинамических уравнений и представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка (так называемое уравнение Рэлея – Плессета) [1, с. 302]. Это уравнение без учета изменяющегося со временем внешнего давления может быть записано в виде

$$R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{\rho}\left(\frac{4\eta}{R}\frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{R} + p_0 - p_V\right) = 0, \quad (10)$$

где t — время, η — коэффициент динамической вязкости, ρ — плотность жидкости. Считается, что уравнение (10) удовлетворительно описывает динамику одиночного пузырька в процессе его расширения и большей части стадии сжатия.

Чтобы исследовать влияние размерного эффекта поверхностного натяжения на динамику схлопывания пузырька, мы проанализируем численное решение уравнения (10) с учетом асимптотической формулы (8). Здесь будем предполагать, что при схлопывании пузырька выполняется условие $p_0 - p_V = \text{const} > 0$ (см. [14, с. 23]). Уравнение (10) с учетом (8) приводится к безразмерному виду:

$$u\frac{d^{2}u}{d\xi^{2}} + \frac{3}{2}\left(\frac{du}{d\xi}\right)^{2} + a\left[\frac{b}{u^{2}} + \frac{1}{u}\left(1 + \frac{du}{d\xi}\right) + 1\right] = 0, \quad (11)$$
$$u = \frac{p_{0} - p_{V}}{2\sigma^{(\infty)}}R, \quad \xi = \frac{p_{0} - p_{V}}{4\eta}t,$$
$$a = \frac{p_{0} - p_{V}}{\rho\nu_{0}^{2}}, \quad b = \frac{\delta(p_{0} - p_{V})}{\sigma^{(\infty)}},$$

где u — безразмерный радиус пузырька, ξ — безразмерное время, a и b — безразмерные параметры, характеризующие свойства жидкости, $\nu_0 = \sigma^{(\infty)}/2\eta$ — параметр с размерностью скорости. Для различных жидкостей $\nu_0 \sim 0.01{-}10 \text{ м/c}$. К уравнению (11) присоединяются следующие начальные условия:

$$u(0) = u_0, \quad u'(0) = 0, \tag{12}$$

где u_0 — безразмерный начальный радиус пузырька, который соответствует равновесному значению (формула (9)).

Для численного решения задачи Коши (11), (12) в работе использовалась программа Maple [15]. Результаты вычислений представлены на рис. 3. Как можно видеть, увеличение параметра *a* влечет за собой уменьшение времени схлопывания пузырька (рис. 3*a*). Это может быть обусловлено ростом гидростатического давления и/или уменьшением плотности жидкости. Уменьшение начального радиуса пузырька также приводит к сокращению времени его схлопывания (рис. 3*б*). В работе [14] путем численного решения размерного уравнения (10) при σ = const показано, что учет вязкости жидкости приводит к увеличению времени схлопывания пузырька. Если учитывать размерную зависимость поверхностного натяжения (8), то этот вывод сохраняется.



Рис. 3. Зависимости радиуса пузырька от времени при различных значениях параметров

На рис. Зв сравниваются решения для различных значений параметра b, который отвечает за размерную зависимость поверхностного натяжения. Увеличение длины Толмена, т. е. фактически толщины межфазного слоя, при прочих одинаковых условиях приводит к уменьшению времени схлопывания пузырька. Этот эффект особенно заметно должен проявляться при высоких значениях внешнего давления. Влияние межфазного слоя может быть существенным, например, вблизи точки кипения жидкости: при увеличении температуры плотность жидкости уменьшается, граница между паром и жидкостью размывается, толщина межфазного слоя возрастает и время, за которое пузырек схлопывается, уменьшается. Таким образом, можно сделать вывод, что наличие межфазного слоя, с которым связана размерная зависимость поверхностного натяжения, способствует ускорению процесса схлопывания пузырька.

Наконец отметим, что проведенные в настоящей статье расчеты относятся к изотермическим условиям и справедливы для любой конечной температуры, при которой существует двухфазное равновесие «жидкость-пар». Чтобы в рассмотренной модели корректно учесть температурную зависимость динамики схлопывания пузырька, кроме температурных зависимостей плотности, вязкости и поверхностного натяжения массивной фазы требуется принять во внимание температурную зависимость длины Толмена. К сожалению, какие-либо сведения об этой зависимости для пузырьков или поверхностей с отрицательной кривизной в настоящее время отсутствуют.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе установлено, что поверхностное натяжение пузырька, образованного в неполярной однокомпонентной жидкости, возрастает по мере уменьшения его размера. Анализ численных решений уравнения Рэлея – Плессета показал, что учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к ускорению процесса схлопывания пузырька. Этот эффект может оказывать определенное влияние на кавитационную эрозию материалов, кавитационный шум, интенсивность однопузырьковой и многопузырьковой сонолюминесценции и др.

Учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к новому критерию подобия, который определяется безразмерным числом *b* в уравнении (11). Величина этого числа не зависит явно от вязкости жидкости и устанавливает роль размерного эффекта поверхностного натяжения.

ЛИТЕРАТУРА

- T. G. Leighton, *The Acoustic Bubble*, Academic Press (1994).
- **2**. М. Г. Сиротюк, *Акустическая кавитация*, Наука, Москва (2008).
- F. Y. Ushikubo, T. Furukawa, R. Nakagawa et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 361, 31 (2010).
- J. R. T. Seddon, H. J. W. Zandvliet, and D. Lohse, Phys. Rev. Lett. 107, 116101 (2011).
- **5**. М. А. Маргулис, УФН **170**, 263 (2000).
- 6. M. P. Brenner, Rev. Mod. Phys. 74, 425 (2002).
- 7. С. Ш. Рехвиашвили, Е. В. Киштикова, ЖТФ 81, 148 (2011).
- 8. С. Оно, С. Кондо, Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
- 9. Дж. Роулинсон, Б. Уидом, Молекулярная теория капиллярности, Мир, Москва (1986).
- 10. С. Ш. Рехвиашвили, Е. В. Киштикова, Б. А. Розенберг, ЖТФ 79, 10 (2009).
- 11. R. C. Tolman, J. Chem. Phys. 17, 333 (1949).
- M. Matsumoto and K. Tanaka, Fluid Dynamics Res. 40, 546 (2008).
- H. R. Nejad, M. Ghassemi, S. M. M. Langroudi, and A. Shahabi, Molecular Simulation 37, 23 (2011).
- 14. В. В. Рождественский, *Кавитация*, Судостроение, Ленинград (1977).
- 15. Е. Р. Алексеев, О. В. Чеснокова, Решение задач вычислительной математики в пакетах Mathcad 12, MATLAB 7, Maple 9, НТ Пресс, Москва (2006).