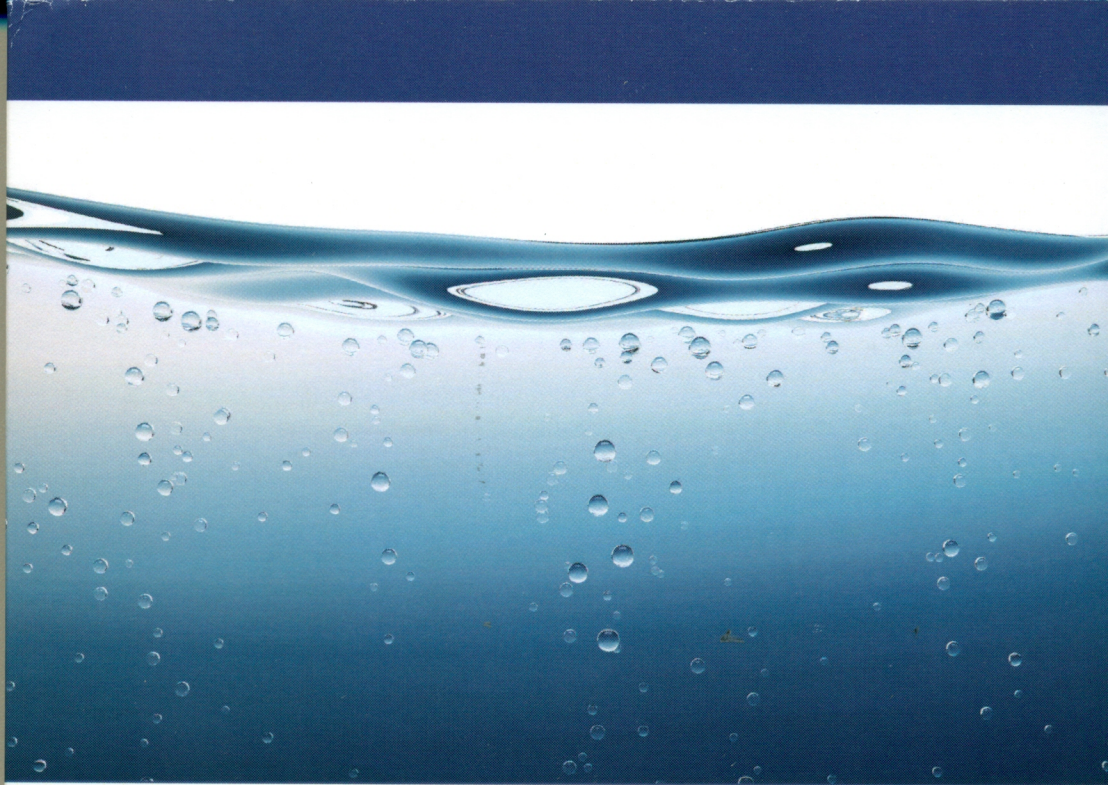




Андрей Зуев

Тепловая и концентрационная конвекция в тонких слоях жидкости

Экспериментальные исследования

Целью работы является экспериментальное изучение конвективных течений в стратифицированных жидких средах с межфазной границей жидкость/газ, вызванных градиентом поверхностного натяжения вследствие неоднородности температуры или концентрации растворенного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Предложены новые экспериментальные методики, позволившие минимизировать влияние гравитационных течений и исследовать термокапиллярную и концентрационную конвекцию Марангони в лабораторных условиях. Экспериментально обнаружены новые физические явления: деформация и разрыв слоя жидкости под действием ПАВ; дрейф пузырьков в направлении увеличения концентрации ПАВ; осцилляции конвективного течения вокруг пузырьков в жидкости с вертикальной стратификацией по концентрации; пороговый характер возникновения концентрационного течения в тонких слоях. Полученные результаты могут быть использованы для разработки рекомендаций по управлению поведением жидкостей, включающих в себя нерастворимые капли и газовые пузырьки; при подготовке экспериментов в условиях невесомости; для оптимизации технологических процессов, в которых существенна конвекция Марангони.



Андрей Зуев

Зуев Андрей Леонидович (род. 12 сентября 1957 в г.Перми). В 1979 г. окончил физический факультет Пермского государственного университета. С 2009 г. - доктор физико-математических наук по специальности "Механика жидкости, газа и плазмы". Старший научный сотрудник Института механики сплошных сред Уральского отделения РАН (г.Пермь).



978-3-8443-5959-6

СОДЕРЖАНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	1
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ	7
1.1. Конвективные капиллярные явления	7
1.1.1. Тепловая и концентрационная конвекция Марангони	7
1.1.2. Экспериментальное наблюдение капиллярных течений	9
1.1.3. Наземное моделирование явлений Марангони	12
1.2. Конвекция Марангони в тонких слоях жидкости	15
1.2.1. Теоретическое изучение капиллярных течений	15
1.2.2. Деформация поверхности в тепловых экспериментах	21
1.2.3. Деформация поверхности концентрационно- капиллярным течением	25
1.3. Термокапиллярный дрейф пузырьков	28
1.3.1. Теоретические исследования	29
1.3.2. Наземные эксперименты	37
1.3.3. Эксперименты в условиях микрогравитации	52
1.3.4. Влияние поверхностно-активных веществ	59
1.4. Стационарный и колебательный режимы термокапиллярного течения	64
1.5. Выводы к главе 1	70
Глава II. РАЗРЫВ СЛОЯ ЖИДКОСТИ КАПИЛЛЯРНЫМ ТЕЧЕНИЕМ	71
2.1. Термокапиллярная деформация жидкого слоя	71
2.1.1. Методика исследования рельефа поверхности	71
2.1.2. Деформация слоя жидкости	74
2.1.3. Условия разрыва жидкого слоя	76
2.2. Концентрационно-капиллярная деформация жидкого слоя	92
2.2.1. Методика эксперимента	92
2.2.2. Условия разрыва слоя жидкости	93
2.3. Выводы к главе 2	107

Глава III. КАПИЛЛЯРНЫЙ ДРЕЙФ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ	109
3.1. Термокапиллярный дрейф пузырьков в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом	109
3.1.1. Методика эксперимента	109
3.1.2. Скорость дрейфа пузырьков	114
3.2. Термокапиллярный дрейф пузырьков в жидкости, заполняющей тонкую горизонтальную полость	124
3.2.1. Методика эксперимента	124
3.2.2. Скорость дрейфа пузырьков	126
3.2.3. Учет взаимодействия пузырьков со стенками полости	139
3.3. Концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков	144
3.3.1. Методика эксперимента	144
3.3.2. Скорость дрейфа пузырьков	148
3.4. Выводы к главе 3	159
Глава IV. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ	161
4.1. Концентрационное течение вокруг пузырька в двухслойной системе жидкостей	161
4.2. Концентрационное течение вокруг пузырька в вертикально стратифицированном растворе ПАВ	173
4.2.1. Методика эксперимента	173
4.2.2. Поля температуры и концентрации вокруг пузырька	174
4.2.3. Эволюция полей концентрации	180
4.2.4. Динамика периода колебаний	182
4.3. Концентрационное течение вблизи поверхности пузырька в плоском прямоугольном канале	193
4.3.1. Методика эксперимента	193
4.3.2. Структура конвективного течения	194
4.3.3. Порог возникновения концентрационно-капиллярных напряжений	196
4.3.4. Динамика периода колебаний	198
4.4. Выводы к главе 4	213
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	216
ПРИЛОЖЕНИЕ	236

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Размерные величины:

h , мм	—	высота (толщина) горизонтального слоя жидкости
L , мм	—	длина горизонтального слоя жидкости
l , см	—	пространственный период модуляции температуры
x , мм	—	горизонтальная координата
r , мм	—	радиальная координата
z , мм	—	вертикальная координата
a , см	—	радиус пузырька или области разрыва слоя
d , мм	—	диаметр пузырька или области разрыва слоя
β , мм	—	высота бугорка шероховатости поверхности
δ , мм	—	толщина пленки (прослойки) жидкости
R , см	—	радиус экспериментальной кюветы
b , мм	—	период решетки теневого прибора
F , мм	—	фокусное расстояние объектива
ψ , рад	—	угол наклона нормали к поверхности
f , Н	—	действующая сила
t , сек	—	время
τ , сек	—	единица времени, $= \rho h^2 / \eta$
Θ , сек	—	период колебаний
S , см ²	—	площадь области разрыва слоя
V , мм ³	—	объем капли ПАВ
T , °C	—	температура
ΔT , К	—	перепад температуры
∇T , К/см	—	градиент температуры, $= \partial T / \partial z$
C , %	—	массовая концентрация растворенного вещества
ΔC , %	—	перепад концентрации
∇C , %/см	—	градиент концентрации, $= \partial C / \partial z$
Γ , моль/м ³	—	поверхностная концентрация ПАВ
g , м/сек ²	—	ускорение силы тяжести
v , см/сек	—	горизонтальная составляющая скорости течения
w , см/сек	—	вертикальная составляющая скорости течения
u , см/сек	—	скорость дрейфа пузырьков
U , см/сек	—	единица скорости дрейфа пузырьков, $= \Delta \sigma / \eta$
P , кг/м ³	—	давление

η , кг/(м·с)	—	динамическая вязкость жидкости
ρ , кг/м ³	—	плотность жидкости
λ , Вт/(м·К)	—	теплопроводность жидкости
χ , м ² /сек	—	температуропроводность жидкости
D , м ² /сек	—	коэффициент диффузии ПАВ
β_T , 1/К	—	коэффициент объемного теплового расширения
q , 1/(м ³ ·К)	—	конвективный параметр, $= g\beta_T / \eta\chi$
σ , Н/м	—	коэффициент поверхностного натяжения
$\Delta\sigma$, Н/м	—	разность коэффициентов поверхностного натяжения
σ'_T , Н/(м·К)	—	температурный коэффициент σ , $= \partial\sigma / \partial T$
σ'_C , Н/(м·%)	—	концентрационный коэффициент σ , $= \partial\sigma / \partial C$

Безразмерные величины:

n	—	показатель преломления
k	—	номер теневой/интерференционной полосы
N	—	номер цикла колебательного течения
ξ	—	толщина слоя жидкости
H	—	первоначальная толщина недеформированного слоя
ϑ	—	температура свободной поверхности
K	—	волновое число
α	—	капиллярная постоянная, $= (\sigma'_T / \rho g \beta_T)^{1/2}$
ε	—	температурный капиллярный параметр, $= 3\Delta T \sigma'_T / \sigma$
Re	—	число Рейнольдса, $= u a \rho / \eta$
Ma_T	—	тепловое число Марангони, $= h^2 \sigma'_T \nabla T / \eta\chi$
Ma_C	—	диффузионное число Марангони, $= h^2 \sigma'_C \nabla C / \eta D$
Pe	—	число Пекле, $= u a / \chi$
Ra	—	число Релея, $= \rho g \beta_T h^4 \nabla T / \eta\chi$
Gr_C	—	диффузионное число Грасгофа, $= \rho g h^3 (\partial\rho / \partial C) \Delta C / \eta^2$
Bd	—	динамическое число Бонда, $= Ra / Ma_T = \rho g \beta_T h^2 / \sigma'_T$
Pr_T	—	тепловое число Прандтля, $= \eta / \rho\chi$
Pr_C	—	диффузионное число Прандтля, $= \eta / \rho D$
Sc	—	число Шмидта, $= \eta / \rho D$
Ca	—	капиллярное число (<i>capillary number</i>), $= \eta u / \sigma$
Cr	—	" <i>crispation number</i> ", $= \eta^2 / \rho\sigma h$

ВВЕДЕНИЕ

Объектом настоящего исследования является конвективное течение Марангони, возникающее в жидких средах вблизи поверхности раздела фаз под действием тангенциальных капиллярных сил в случае неоднородности поверхностного натяжения. Такая неоднородность может быть обусловлена наличием вдоль поверхности градиента температуры (термокапиллярная конвекция) или концентрации поверхностно-активного компонента (концентрационно-капиллярная конвекция). В наземных условиях наблюдение и изучение конвекции Марангони в значительной степени затруднено наличием гравитационных конвективных течений, интенсивность которых, как правило, в десятки раз выше. Однако, в объемах жидкости, имеющих относительно протяженную свободную поверхность и малый вертикальный размер — таких, как небольшие капли, жидкие мостики и зоны, тонкие горизонтальные слои и пленки жидкости, объемные силы оказываются малы по сравнению с поверхностными. В этих случаях конвекция Марангони способна вносить существенный вклад в процессы тепло/массообмена, а также влиять на форму свободной поверхности, вызывая поверхностные деформации и даже перемещения всего объема жидкости в целом.

Опыт теоретического и экспериментального изучения таких процессов, накопленный к настоящему времени, свидетельствует о большом многообразии природных и техногенных явлений, в которых конвекция Марангони играет определяющую роль. Межфазная конвекция существенно влияет на интенсивность многих технологических процессов в пищевой, химической, нефтяной, металлургической и разных других отраслях промышленности, в том числе протекающих в условиях невесомости, где гравитационные механизмы конвективного движения ослаблены или отсутствуют (выращивание монокристаллов, изготовление однородных полупроводниковых структур, сплавов многокомпонентных металлов, композитов и пр.). Отдельное внимание к исследованиям по данной тематике обусловлено разработками в области космических технологий и систем жизнеобеспечения орбитальных станций и космических аппаратов. Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты имеют важное прикладное значение для различных областей науки, таких, например, как экология (очистка поверхности воды от загрязнений нефтепродуктами); биология (движение бактерий и микроорганизмов, внутриклеточный массообмен); медицина (распространение легочного ПАВ при лечении респираторных заболеваний) и др.

Эти факторы привели к интенсивному развитию межфазной гидродинамики. Однако в подавляющем числе случаев исследования сводятся к изучению термокапиллярной, а не концентрационно-капиллярной конвекции. Одной из причин является трудность создания и поддержания постоянных градиентов концентрации, а также отсутствие адекватных методов измерения концентрации ПАВ непосредственно на поверхности раздела. Другая сложность заключается в нестационарном характере концентрационных течений, обусловленном диффузионными процессами. Дополнительные побочные эффекты, связанные с растворением ПАВ в жидкости, его испарением в газообразную фазу и адсорбцией на поверхности раздела, также существенно усложняют задачу. Кроме того, характерные времена диффузии примеси превышают времена диффузии тепла на два-три порядка. В результате, несмотря на сходство механизмов движения, возможно возникновение новых концентрационно-капиллярных явлений, не имеющих термокапиллярных аналогов.

Целью работы являлось экспериментальное исследование гидродинамики и конвективного тепло/массопереноса в двухфазных средах при наличии поверхностей раздела жидкость/газ с градиентом поверхностного натяжения, обусловленным неоднородностью температуры или концентрации растворенного поверхностно-активного вещества. Предложены новые экспериментальные методы исследования термокапиллярных явлений (таких, как деформация поверхности тонкого слоя и термокапиллярный дрейф пузырьков) в лабораторных условиях в "чистом виде" без влияния побочных термогравитационных течений. Получены критические значения параметров, при которых происходит разрыв слоя термокапиллярными силами. Разработана методика одновременной визуализации структуры конвективных течений и полей концентрации интерференционным методом. Обнаружен ряд новых явлений: деформация и разрыв слоя жидкости при растекании по его поверхности капли ПАВ; самодвижение (дрейф) пузырьков в направлении увеличения концентрации ПАВ; автоколебания конвективного течения вокруг неподвижных пузырьков в жидкости с вертикальной стратификацией по концентрации, пороговый характер возникновения концентрационного течения Марангони в тонких слоях. Проведено сравнение термо- и концентрационно-капиллярных эффектов.

ГЛАВА 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Конвективные капиллярные явления

1.1.1. Тепловая и концентрационная конвекция Марангони

Хорошо известно, что жидкость может приходить в движение под действием как объемных (массовых), так и поверхностных сил. Из массовых наиболее распространенной является сила Архимеда, возникающая при локальном изменении плотности жидкости, находящейся в гравитационном поле. Под влиянием архимедовой силы объемы жидкости с меньшей — по сравнению с окружающей средой — плотностью всплывают, вытесняя вниз объемы с большей плотностью. Поверхностные (капиллярные) силы, действующие тангенциально к свободной или межфазной поверхности жидкости, появляются при наличии неоднородности поверхностного натяжения и направлены в сторону его увеличения [1, 2]. Вовлекая в движение поверхность и прилегающие к ней слои жидкости, эти силы инициируют развитие объемного конвективного течения, получившего название конвекции Марангони [3] по имени итальянского ученого Карло Марангони (Marangoni C.), который одним из первых в конце XIX века описал движение жидкости под действием перепада поверхностного натяжения вдоль свободной поверхности [4].

В свою очередь, причины формирования неоднородного распределения поверхностного натяжения могут быть различными. Наиболее простой и самой распространенной причиной является зависимость σ от температуры. Для большинства однокомпонентных органических жидкостей коэффициент поверхностного натяжения линейно уменьшается с ростом температуры [5], поэтому движение жидкости по поверхности оказывается направленным в более холодную область. Такая конвекция Марангони называется термокапиллярной. Термокапиллярное течение неизбежно возникает в неоднородно нагретых многофазных системах с поверхностью раздела между фазами (или со свободной поверхностью между жидкостью и газом) и может вносить существенный вклад в процессы тепло/массообмена в этих средах.

В многокомпонентных жидкостях поверхностное натяжение может также зависеть и от химического состава контактирующих сред. В частности, в бинарных растворах σ является функцией концентрации растворенного вещества. Характер этой зависимости определяется природой и физико-химическими свойствами компонентов смеси и чаще всего носит нелинейный характер [6]. Поэтому неоднородное распределение примеси в растворе приводит к появлению на его поверхности напряжений, аналогичных термокапиллярным, и, как результат, к развитию концентрационно-капиллярной конвекции. В этом случае возникающее вдоль поверхности течение жидкости направлено в сторону уменьшения концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ). Учитывая, что термин "ПАВ" охватывает несколько классов веществ [7], в нашем случае под поверхностно-активным подразумевается тот компонент раствора, который имеет меньшее значение поверхностного натяжения, и чьи молекулы поэтому должны преимущественно накапливаться на свободной поверхности данной жидкой смеси.

Концентрационные капиллярные течения играют определяющую роль в различных природных явлениях. Одним из ярких классических примеров конвекции Марангони служат широко известные среди виноделов так называемые "винные слезы", самопроизвольно стекающие иногда по внутренней стороне бокалов, заполненных раствором спирта или иной летучей жидкости. Механизм этого явления заключается в том [8], что при удачном подборе соответствующих параметров (таких, как крепость вина, форма бокала, смачиваемость его стенок и пр.) в менисковой части жидкости, непосредственно прилегающей к стенкам бокала, за счет испарения происходит более интенсивное обеднение раствора спиртовой фазой, чем в остальном объеме раствора. В результате возникающие вдоль поверхности концентрационно-капиллярные силы вынуждают спиртовой раствор натекать в мениск, заставляя тонкую, практически незаметную для глаз, пленку жидкости подниматься вверх по стеклянной стенке, преодолевая силу тяжести. Достигнув верхнего края бокала, раствор накапливается там в форме валика, откуда начинает периодически скатываться вниз в виде характерных капель ("слез" или "ножек") вследствие развития "пальцеобразной" Релей-Тейлоровской гравитационной неустойчивости.

Конвекция Марангони оказывает существенное влияние на интенсивность многих технологических процессов, распространенных в пищевой, химической, нефтяной, металлургической и многих других отраслях промышленности, в том числе протекающих в условиях невесомости, где гравитационные механизмы

конвективного движения ослаблены или отсутствуют. Особое внимание к исследованиям по данной тематике обусловлено разработками в области космических технологий и систем жизнеобеспечения орбитальных станций. Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты имеют также важное прикладное значение для различных областей науки, таких, например, как экология (очистка поверхности воды от загрязнений нефтепродуктами); биология (движение бактерий и клеточных микробиообъектов); медицина (распространение легочного ПАВ при ингаляции лекарственных аэрозолей для лечения дыхательного респираторного синдрома [9]) и др.

1.1.2. Экспериментальное наблюдение капиллярных течений

Несмотря на широкую распространенность, непосредственное экспериментальное изучение течений Марангони в "чистом виде" оказывается достаточно сложным. Причина кроется в том, что необходимым условием их возникновения является наличие градиентов температуры или концентрации вдоль поверхности и, соответственно, в самом объеме жидкости, что, в свою очередь, неизбежно порождает локальные неоднородности плотности, также зависящей от температуры и концентрации. В результате в жидкой среде одновременно развивается еще и гравитационная конвекция Релея, интенсивность которой в наземных условиях часто оказывается в десятки, а то и в сотни раз выше, чем у конвекции Марангони. Последняя, таким образом, оказывается почти полностью подавленной более мощным конвективным механизмом (если направления капиллярных и гравитационных потоков противоположны), либо замаскированной его действием. Именно по этой причине в течение многих десятилетий вплоть до второй половины XX века об открытии Марангони не вспоминали. Да и в первых, ставших теперь классическими работах [2, 3], к нему относились скорее как к интересному, но курьезному эффекту, не имеющему большого практического применения.

Ситуация в корне перевернулась в начале 70-х гг. прошлого века с началом эры технологических экспериментов в условиях микрогравитации: в свободно падающих контейнерах на башнях сбрасывания, на борту самолетов, движущихся по параболическим (кеплеровским) траекториям, ракетных зондов, космических аппаратов и орбитальных станций. Всплеск интереса к невесомости в первую очередь был связан с открывшейся возможностью получения материалов, созданию которых на Земле мешает сила тяжести [10–13]. Условия, в которых перепады плотности в многокомпонентных или многофазных средах не

приводят к массопереносу, открывали путь к дешевому производству таких новых материалов, как сплавы многокомпонентных металлов (твердые растворы однородного состава), композиты (в том числе насыщенные пузырьками воздуха пеноматериалы), кварцевые стекла с протяженной сферической поверхностью, крупногабаритные бездислокационные монокристаллы для электронной промышленности (с равномерным в макро- и микро- масштабе распределением примесей), полупроводниковые материалы высокой чистоты, высокооднородные гелевые матрицы для электрофореza и др. К настоящему времени проведены уже сотни разнообразных гидродинамических экспериментов в космосе [14–18]. Возникла даже отдельная отрасль гидродинамики — гидромеханика невесомости [19], изучающая поведение жидкости в условиях, когда поверхностные капиллярные силы значительно преобладают над объемными гравитационными силами.

Вместе с тем, результаты уже первых космических экспериментов разочаровали исследователей. Выяснилось, что даже в невесомости невозможно избавиться от возникающих в жидкости неблагоприятных течений, что отрицательно сказывается на однородности и качестве получаемых материалов. Отчасти это обусловлено тем обстоятельством, что в условиях орбитального полета всегда остаются различные микроускорения, вызванные жизнедеятельностью экипажа и функционированием технических систем и оборудования и способные достигать по величине 10^{-3} – 10^{-4} g. Амплитуда, частота и направление этих микроускорений зачастую являются настолько хаотическими и неконтролируемыми факторами, что полученные в космических экспериментах результаты зачастую носят случайный характер и демонстрируют плохую повторяемость.

Однако существует и более фундаментальная физическая причина, состоящая в том, что в отсутствие гравитационной конвекции ее роль успешно берет на себя капиллярная. Интенсивности порождаемых ею тепловых и концентрационных потоков вполне достаточно для доминирующего преобладания над диффузионными процессами. Осознание этого факта привело исследователей к переосмыслению роли и значимости капиллярных явлений, как в условиях невесомости, так и на Земле. В результате количество работ по этой тематике насчитывает уже десятки монографий и сотни журнальных статей. Однако даже беглый взгляд на это многообразие работ выявляет одну характерную особенность. В подавляющем большинстве исследований рассматривается *термокапиллярный* вариант конвекции Марангони, тогда как работы по изучению *концентрационно-капиллярной* конвекции практически отсутствуют. Отчасти это

вызвано объективными причинами. На первый взгляд кажется, что эти два явления настолько подобны и тождественны, что достаточно рассмотреть только один из них. Действительно, движущие механизмы обоих видов течения идентичны — неоднородность поверхностного натяжения вдоль поверхности жидкости. Основная разница заключается лишь в *физической* причине вариации коэффициента поверхностного натяжения, тогда как *гидродинамика* задач в основном определяется уже наличием градиента σ , независимо от породившего его механизма. С теоретической точки зрения, уравнения обоих процессов (диффузии тепла или вещества), также как и граничные условия, совпадают с точностью до буквенных обозначений переменных и коэффициентов. Поэтому в большинстве аналитических исследований рассматривается обобщенный вариант задачи, пригодный в обоих случаях, лишь для конкретности и наглядности говоря о более широко распространенной термокапиллярной конвекции.

Иначе обстоит дело с экспериментальными исследованиями. Концентрационно-капиллярные течения, как правило, носят более сложный характер и зависят от множества разнообразных факторов, затрудняющих как их теоретический и численный анализ, так и экспериментальное исследование. Поэтому желание упростить поставленную задачу и избавиться от влияния усложняющих побочных эффектов вполне понятно и оправдано. Действительно, градиенты температуры в эксперименте намного легче создавать, поддерживать и измерять, чем градиенты концентрации. Отсутствие простых и адекватных методов определения локальной концентрации ПАВ на свободной поверхности до сих пор порождает наиболее существенные и принципиальные трудности при исследовании концентрационных задач. Другая сложность заключается в нестационарном характере концентрационных течений, обусловленном диффузионными процессами. Если термокапиллярные течения при фиксированном перепаде температуры являются стационарными, то сохранение постоянным перепада концентрации предполагает введение и, соответственно, отбор примеси на противоположных концах жидкого объема, что вызывает нежелательное постронное течение. Чаще удастся создать лишь квазистационарный градиент концентрации, величина которого уменьшается со временем вследствие диффузии. Дополнительные побочные эффекты, связанные с растворением ПАВ в жидкости, его испарением в газообразную фазу и адсорбцией на поверхности раздела, также существенно усложняют задачу [20].

С другой стороны, именно в силу бóльшего многообразия действующих факторов, концентрационно-капиллярные течения представляют и бóльший ин-

терес, и могут существенно отличаться от термокапиллярных, несмотря на сходство механизмов движения. Основное отличие заключается в ином соотношении интенсивностей диффузионных и конвективных механизмов массопереноса, поскольку характерные времена диффузии примеси превышают времена диффузии тепла на два–три порядка. В результате концентрационные неоднородности в жидкости существуют значительно дольше тепловых, а продолжительность и интенсивность действия капиллярных сил на границе раздела фаз многократно возрастает. Кроме того, дополнительную роль начинает играть адсорбция ПАВ на поверхности раздела, отсутствующая в тепловом случае. Действительно, поверхность жидкости не может самопроизвольно нагреться за счет охлаждения остального объема жидкости с целью понижения поверхностной энергии всей системы, поскольку этому препятствуют законы термодинамики. В то же время, ситуация, когда та же поверхность адсорбирует на себя молекулы вещества с низким поверхностным натяжением, извлекая их из остального раствора, вполне энергетически выгодна и возможна. В целом, механизм выхода (адсорбции) ПАВ на поверхность раздела фаз отличается от механизма формирования температуры границы, поскольку граница раздела обладает инерционными свойствами и вдоль нее возможен конвективный перенос ПАВ и его поверхностная диффузия. Все эти факторы приводят к возникновению новых концентрационно-капиллярных явлений, которые не имеют термокапиллярных аналогов.

1.1.3. Наземное моделирование Марангони явлений

В настоящее время эксперименты непосредственно на борту орбитальных станций все еще продолжают оставаться достаточно редкими и весьма дорогими. Существенным их недостатком является необходимость полной автоматизации экспериментального процесса и накладываемые этой спецификой ограничения, не позволяющие уверенно контролировать и измерять весь спектр необходимых или действующих параметров. Отсутствие возможности оперативного вмешательства со стороны исследователей и ситуативного изменения целей и методики эксперимента в зависимости от получаемых результатов также препятствует постановке достаточно сложных количественных исследований. Как следствие, полученные в космических экспериментах результаты носят в основном качественный, а иногда и противоречивый характер. В этих условиях методики наземного моделирования тепловых и концентрационных явлений Марангони приобретают особенную ценность.

Как показывает накопленный к настоящему времени экспериментальный опыт [21], существенно снизить интенсивность гравитационной конвекции и других эффектов, связанных с действием силы тяжести, в наземных лабораторных условиях можно за счет уменьшения характерного вертикального размера объема жидкости. Ситуация, когда поверхностные силы достаточно велики по сравнению с объемными, реализуется, например, в тонких слоях и пленках жидкости, жидких мостиках и зонах, заключенных между твердыми поверхностями, а также во взвешенных в жидкости небольших нерастворимых каплях или пузырьках газа. Поскольку интенсивности термокапиллярной и термогравитационной конвекций определяются безразмерными числами Марангони $Ma_T = h^2 \sigma'_T \nabla T / \eta \chi$ и Релея $Ra = \rho g \beta_T h^4 \nabla T / \eta \chi$ [22], которые характеризуют отношения соответственно термокапиллярных или термогравитационных сил к силам вязкого трения, то для преобладания теплового капиллярного механизма над гравитационным величина $Bd = Ra / Ma_T = \rho g \beta_T h^2 / \sigma'_T$, называемая динамическим числом Бонда, должна быть меньше единицы. Это условие ограничивает толщину жидких слоев и пленок (или вертикальный размер жидких зон, капель и пузырьков), используемых для изучения термокапиллярных явлений в условиях нормальной силы тяжести. Так, например, для слоя этилового спирта критическая толщина $h^* = (\sigma'_T / \rho g \beta_T)^{1/2}$, при которой $Bd = 1$, составляет около 3 мм.

В концентрационно-капиллярных задачах интенсивность конвекции определяется диффузионным числом Марангони $Ma_C = h^2 \sigma'_C \nabla C / \eta D$. Учитывая, что коэффициенты диффузии в жидкостях, как правило, на 2–3 порядка меньше коэффициентов теплопроводности, а значения концентрационного коэффициента поверхностного натяжения $\sigma'_C = \partial \sigma / \partial C$ в некоторых растворах, напротив, могут существенно превышать значения температурного коэффициента поверхностного натяжения $\sigma'_T = \partial \sigma / \partial T$, диффузионные числа Марангони Ma_C и Прандтля $Pr_C = \eta / \rho D$ оказываются обычно значительно большими, чем тепловые. Соответственно, и проявление концентрационно-капиллярных эффектов можно ожидать в объемах жидкости с большим вертикальным размером.

До последнего времени исследования концентрационных явлений ограничивались в основном рассмотрением вопроса о влиянии адсорбированной на свободной поверхности примеси на течение жидкости. Известно [23], что некоторые длинноцепочечные молекулы состоят из отличных сегментов, которые

по-разному взаимодействуют с молекулами окружающей жидкости. Например, углеводородные молекулы органических спиртов или жирных кислот состоят из полярного гидрофильного (смачиваемого водой) и неполярного гидрофобного (не смачиваемого водой) участков. Гидрофобная часть уменьшает растворимость в воде, тогда как полярная увеличивает ее. Такие спирты как метиловый CH_3OH , этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и пропиловый $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, длина углеводородных цепочек которых невелика, полностью смешиваются с водой. С ростом числа атомов углерода, как у более высокомолекулярных спиртов, растворимость падает и эти молекулы обнаруживают тенденцию собираться (адсорбироваться) на поверхности своей гидрофобной частью, тогда как их гидрофильные концы остаются в воде. Если, к тому же, поверхностное натяжение этих примесных жидкостей, как в случае со спиртами в воде, меньше чем у растворителя, то, концентрируясь на поверхности, они понижают ее поверхностное натяжения (являются для нее поверхностно-активными). Вода, с ее высоким поверхностным натяжением (~ 70 мН/м) очень чувствительна к загрязнению ПАВ, а такие вещества как, например, силиконовые масла с коэффициентом поверхностного натяжения менее 20 мН/м практически не загрязняются.

Адсорбированному на поверхности ПАВ достаточно создать тонкую пленку толщиной всего в одну молекулу (так называемый Гиббсовый монослой [24]). Свойства таких монослоев изучаются достаточно давно и подробно [25]. Применительно к нашей проблеме, в ряде теоретических и экспериментальных исследований [26–29] показано, что наличие слоя нерастворимого ПАВ полностью подавляет термокапиллярное движение, поскольку позволяет скомпенсировать термокапиллярные напряжения на поверхности за счет изменения плотности распределения молекул ПАВ и создания, таким образом, противодействующих концентрационно-капиллярных напряжений. Именно по этой причине обеспечение чистоты поверхности жидкости является еще одним осложняющим требованием проведения термокапиллярных экспериментов, а вода считается самой непригодной для них жидкостью.

Однако, в научной литературе практически нет работ, посвященных рассмотрению чисто концентрационно-капиллярных (в отсутствие термокапиллярных) течений, вызванных заданным в жидкости градиентом концентрации растворенного ПАВ. Между тем, в этом случае должны наблюдаться явления и эффекты, аналогичные термокапиллярным. В монографии содержатся полученные автором экспериментальные результаты по изучению термо- и концентрационно-капиллярной конвекции, возникающей в тонких горизонтальных

слоях жидкости вблизи их свободной верхней поверхности или поверхности находящихся в них газовых пузырьков. Исследован ряд задач: 1) деформация поверхности и разрыв тонкого слоя вязкой жидкости, расположенного на горизонтальной смачиваемой подложке, при его неоднородном нагреве или нанесении на свободную поверхность слоя капли растворимого ПАВ; 2) движение воздушных пузырьков в неоднородной жидкости с горизонтальным градиентом температуры или концентрации ПАВ; 3) конвективное течение вокруг неподвижных пузырьков в жидкостной среде с вертикальной стратификацией по температуре или концентрации.

1.2. Конвекция Марангони в тонких слоях жидкости

1.2.1. Теоретическое изучение капиллярных течений

По-видимому, начало описанию движения жидкости под действием поверхностных сил было положено в 1855 г. Джеймсом Томсоном (Thomson J.) [30], старшим братом лорда Кельвина, попытавшимся объяснить явление образования винных слез в бокале крепкого спиртового раствора (эффект Томсона). Однако, основоположником науки о течении жидкости вдоль границы раздела из области с низким поверхностным натяжением в область с его бóльшим значением считается Карло Марангони (Marangoni C.), который сообщил об этом явлении первоначально в 1865 г. в небольшой брошюре [4], торопясь из-за опасения потерять приоритет в связи с работами бельгийского ученого Ван дер Менсбругха (Van der Mensbrugghe G.) [31, 32]. "Если по какой-то причине различия в поверхностном натяжении существуют вдоль свободной поверхности жидкости, жидкость будет течь в направлении области бóльшего поверхностного натяжения" — писал Марангони [4]. Более доступными результаты своих исследований он сделал спустя несколько лет [33–35]. Плато (Plateau J.) в книге, изданной в 1873 г. [36], отдал должное работе Марангони, признав его приоритет. Он также описал работу Дюпрэ де Реннеса (Dupre de Rennes A.) [37], найдя достаточно много сходства ее с работами Марангони.

Затем наступил длительный период спада интереса к капиллярным явлениям, что было связано с достаточной степенью экзотичности наблюдаемых капиллярных явлений и явным преобладанием гравитационной конвекции над конвекцией Марангони как в окружающей среде, так и в используемых технологических процессах. Возрождение интереса к капиллярным эффектам вновь началось в XX веке с публикации Гершея (Hershey A.V.) [38], посвященной термокапиллярному течению Марангони, возникающему в чистой жидкости, в

которой присутствует градиент температуры, за счет температурного изменения коэффициента поверхностного натяжения. Гершей первый описал искажение поверхности плоского слоя жидкости возникающим термокапиллярным течением. В то время работа Гершей не получила отклика. Лишь спустя 20 лет В.Г.Левич вновь обратился к этому явлению. В работе Левича [1] было рассмотрено плоское стационарное течение жидкости в мелкой кювете, две противоположные стенки которой поддерживались при разной температуре. Движение жидкости предполагалось происходящим только вдоль из одной горизонтальных координат, а тангенциальная термокапиллярная сила на недеформируемой поверхности жидкости вводилась как граничное условие. Их (Yih C.-S.) [39, 40] и Адлер и Соверби (Adler J., Sowerby L.) [41] указали на недостатки этого решения и дали более корректное решение задачи Левича для трехмерного течения. Р.В.Бирих [42] получил точное аналитическое решение уравнений свободной конвекции в горизонтальном бесконечном слое жидкости с постоянным градиентом температуры на его нижней и недеформируемой свободной верхней границах. В этом решении также пренебрегалось изменением скорости в вертикальном направлении, хотя в уравнении теплопроводности сохранялись вертикальный и горизонтальный теплопроводные члены. Были получены распределения скорости и температуры поперек жидкого слоя для случая совместного действия гравитационной и термокапиллярной конвекций в условиях, при которой их вклад в интенсивность течения одинаков. Однако, полученное Р.В.Бирихом решение нарушает условие постоянства давления на свободной поверхности, которому можно удовлетворить только при изменении толщины слоя жидкости. Возникновение термокапиллярной конвекции сопровождается изменением нормальных напряжений, поэтому равновесная форма поверхности должна искривляться. Еще Гершей в работе [38] получил уравнение свободной поверхности слоя, на которой тангенциальная составляющая вязкого напряжения уравнивалась термокапиллярной силой. Ландау и Лифшиц [43] обобщили полученное Гершеем решение на случай, когда плотность жидкости ρ также является функцией координаты. В рамках модели, пренебрегающей капиллярным давлением, было получено выражение для локальной толщины слоя h , совпадающее с [38] при $\rho = const$:

$$\frac{h(T)}{h^*} = \left(1 - \frac{T - T_0}{T^*} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

где h^* — толщина слоя в точке с температурой T_0 , T^* — перепад температуры, соответствующий деформации до дна ($h = 0$):

$$T^* = -\rho g h^{*2} / 3\sigma'_T .$$

Условия, при которых термокапиллярная конвекция в плоском слое жидкости приводит к его разрыву, были получены А.Ф.Пшеничниковым [44, 45] аналитически в приближении, аналогичном приближению пограничного слоя. В этом приближении (см. [44]) вертикальная составляющая скорости w считалась малой по сравнению с горизонтальной составляющей v , зависящей только от z ($w = 0, v = v(z), \partial v / \partial x = 0$), а поперечный перепад давления $\partial P / \partial z$, вызванный гидродинамическими силами, малым по сравнению с $\partial P / \partial x$. Тогда давление $P = P(x)$ в жидком слое оказывалось однозначно связанным с локальной толщиной слоя $h(x)$ и кривизной поверхности $\partial^2 h / \partial x^2$, которая также считалась малой:

$$P(x) = \rho g h - \sigma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + P_A \quad (1.2)$$

Здесь P_A — атмосферное давление. Движение жидкости предполагалось стационарным ($\partial v / \partial t = 0$) и достаточно медленным (числа Рейнольдса $Re \ll 1$), что позволяло пренебречь нелинейными членами в уравнении движения, а модуляция поверхностного натяжения вводилась как граничное условие, что давало возможность не интересоваться конвекцией и диффузией тепла:

$$\begin{cases} -\nabla P + \eta \Delta v + \rho \vec{g} = 0 \\ \text{div } v = 0 \end{cases} \quad (1.3)$$

С учетом сделанных предположений из (1.3) следовало:

$$-\frac{\partial P}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v}{\partial^2 z} = 0 \quad (1.4)$$

К этому уравнению добавлялись граничные условия на дне кюветы ($v = 0$ при $z = 0$) и условие непрерывности касательных напряжений на свободной поверхности слоя жидкости при $z = h$:

$$\eta \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Строго говоря, касательные напряжения в общем случае следовало бы формулировать для уже деформированных границ, т.е. для смещенных положений нормальных и тангенциальных к поверхности составляющих, но поскольку эти поправки пропорциональны $(\partial h / \partial x)^2$, ими можно было пренебречь. Усло-

вие для нормальных напряжений также не требовалось, поскольку изменение давления поперек слоя не рассматривалось. Наконец, поток жидкости через поперечное сечение слоя в стационарном режиме должен был равняться нулю:

$$\int_0^h v \partial z = 0$$

В качестве единиц измерения были выбраны: длины — капиллярная постоянная $\alpha = (\sigma'_T / \rho g \beta_T)^{1/2}$, давления — $(\rho g \sigma)^{1/2}$, скорости — (σ / η) , температуры — разность температур ΔT между нагревателем и холодильником. При подставлении граничных условий и выражения (1.2) в уравнение (1.4) было получено уравнение для безразмерной локальной толщины слоя $\xi(x)$:

$$\xi^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 - 2\xi \frac{\partial \xi^2}{\partial x^2} + \varepsilon \mathcal{G}(x) = const \quad (1.5)$$

где $\mathcal{G}(x)$ — безразмерная температура свободной поверхности, $const$ — постоянная, определяемая из условия постоянства жидкости в слое, а $\varepsilon = 3 \Delta T \sigma'_T / \sigma$ — некоторый безразмерный параметр, характеризующий перепад температуры между краями слоя.

В условиях, близких к невесомости, членом ξ^2 в (1.5) можно пренебречь, если длина слоя жидкости L мала по сравнению с капиллярной постоянной α , т.е. $(\xi / \xi')^2 \sim L \rho g / \sigma \ll 1$.

В наземных же условиях, где капиллярная постоянная не превышает ~ 3 мм, рельеф поверхности, напротив, определяется в основном силой тяжести (первое слагаемое в левой части (1.5)). Однако, на краях слоя, а также в состоянии, предшествующем разрыву $\xi \rightarrow 0$, остальные слагаемые оказываются существенными и пренебрегать ими, вообще говоря, нельзя.

Для получения условий разрыва слоя А.Ф.Пшеничников [45] рассмотрел модельную задачу с гармоническим распределением температуры вдоль координаты x :

$$\mathcal{G}(x) = 0.5 \cos Kx + const.$$

Как показало сравнение с экспериментом и результатами, полученными при других температурных условиях, конкретный вид функции $\mathcal{G}(x)$ на самом деле оказывается малосущественным. Длина слоя считалась достаточно большой, чтобы краевые эффекты можно было не учитывать. Безразмерная толщина

изотермического слоя равнялась $H = h_0 / \alpha$. Тогда решением уравнения (1.5) в виде разложения по степеням $\varepsilon / 8H^2$ являлась функция:

$$\begin{aligned} \frac{\xi}{H} = & 1 - \frac{\varepsilon \cos Kx}{4H^2(1+K^2)} - \frac{\varepsilon^2 \cos 2Kx}{64H^4(1+K^2)(1+4K^2)} - \\ & - \frac{\varepsilon^3}{512H^6(1+K^2)(1+4K^2)} \left[\frac{1+7K^2}{1+K^2} \cos Kx + \frac{1+3K^2}{1+9K^2} \cos 3Kx \right] - \dots \end{aligned} \quad (1.6)$$

Это решение позволяло найти приближенное условие разрыва слоя. Разрыв ($\xi = 0$) наступает, если параметр ε превышает некоторое критическое значение ε^* . В пределе $K \ll 1$ (пространственный период модуляции температуры велик по сравнению с капиллярной постоянной) ε^* оказался прямо пропорциональным квадрату толщины слоя:

$$\varepsilon^* \approx 3H^2 \quad (1.7)$$

или, в размерной форме, плоский слой жидкости толщиной h_0 в наземных условиях разорвется при перепаде температур

$$\Delta T^* \approx \rho g h_0^2 / \sigma'_T$$

Так, для слоя *n*-декана толщиной 0.5 мм этот критический перепад температуры ΔT^* между нагретым и охлажденным краями слоя составляет 20 К, для слоя толщиной 0.7 мм — уже 40 К.

В отсутствие силы тяжести, препятствующей деформации, разрыв произойдет уже при $\Delta T^* \sim 0.3$ К, т.е. при очень слабой неизотермичности. Условие разрыва в этом случае (другой предел $K \gg 1$, малые ускорения, "коротковолновая" модуляция) имеет вид: $\varepsilon^* \approx 3.6H^2K^2$ или

$$\Delta T^* \approx 4.8\pi^2 h_0^2 (\sigma / \sigma'_T) / l^2$$

где l — расстояние между холодильником и нагревателем (пространственный период модуляции температуры). Такой же слой средней толщины 5 мм окажется разорванным на отдельные капли при $\Delta T^* \sim 30$ К и т.д. Оценки, разумеется, справедливы лишь до тех пор, пока слой жидкости можно считать тонким, а течение медленным.

Из (1.5) также следует, что в линейном по ε приближении максимальный перепад высот $\Delta \xi$ между горячими и холодными участками обратно пропорционален первоначальной толщине слоя H :

$$\Delta \xi = \varepsilon / 2[H(1+K^2)] \quad (1.8)$$

Схожее термокапиллярное течение возникает и на межфазной поверхности. В постановке, аналогичной задаче Р.В.Бирixa [42], конвекция в двухслойной системе жидкостей изучалась Ю.К.Братухиным и В.И.Якушиным [46]. В этой работе рассмотрены случаи всех возможных граничных условий для скорости и учтена роль термокапиллярных сил на свободной границе слоя и межфазной границе раздела жидкостей. Термокапиллярную деформацию на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей рассмотрели Лоулеркью, Манневиль и Помо (Loulerque J.C., Manneville P., Pomeau Y.) [47, 48]. Как и в работе [44], движение жидкости предполагалось плоским и стационарным, числа Рейнольдса Re малыми (приближение "ползущего" течения), а уравнение теплопроводности не рассматривалось (модуляция поверхностного натяжения вводилась через граничные условия). На свободной поверхности верхнего слоя задавалось гармоническое распределение температуры. Однако, вертикальной составляющей скорости, равно как и нормальной составляющей градиента давления, уже не пренебрегалось. В связи с этим задача решалась в два этапа. На первом этапе, исходя из граничных условий на недеформируемой межфазной поверхности, определялось двухмерное поле скоростей, на втором — полученные значения вертикальной и горизонтальной составляющих скорости для недеформируемых границ слоя использовались для вычисления давления и положения поверхности. В результате в линейном по возмущениям температуры приближении были получены амплитуды деформации свободной и межфазной поверхностей. Отклонение вертикальной координаты поверхности от значения толщины недеформированного слоя жидкости оказалась пропорционально амплитуде модуляции температуры, что совпадает с выводом (1.8) [45] с точностью до численного коэффициента, определяемого конкретным горизонтальным периодом пространственного изменения температуры.

Достаточно внимания было уделено и нестационарным задачам. В наиболее общей постановке двухмерная задача о термокапиллярном движении, возникающем при начавшемся в некоторый момент времени стационарном прогреве поверхности, решалась Пимпуткар и Острахом (Pimputkar M., Ostrach S.) [49]. Б.К.Копбосыновым и В.В.Пухначевым [50] получены уравнения трехмерного нестационарного термокапиллярного течения в тонком слое. Задача, аналогичная [49], но в осесимметричной постановке, решена Ж.Кожухаровой и С.Славчевым [51]. При малых числах Рейнольдса аналитическим способом были найдены поля скоростей и температур в зависимости от времени и расстояния от нагревателя, а уравнение для толщины слоя решалось

численно для случая экспоненциального распределения температуры. Подобная стационарная задача о термокапиллярной конвекции при сосредоточенном нагреве свободной поверхности для случая больших чисел Марангони решалась Ю.В.Саночкиным с соавторами [52] аналитически и численно [53]. Показано, что в жидкости образуется вихревая термокапиллярная ячейка определенной длины, в пределах которой локализовано в основном возмущение жидкости. Проанализирована структура термокапиллярной ячейки и влияние кривизны поверхности на картину конвекции. В работе Ю.В.Вальциферова, Ю.С.Рязанцева и В.М.Шевцовой [54] численно исследовано нестационарное термокапиллярное движение жидкости, вызванное локальным нагревом ее поверхности импульсом ультрафиолетового излучения, найдены распределения скорости и температуры на поверхности и в объеме жидкости для различных моментов времени.

1.2.2. Деформации поверхности в тепловых экспериментах

Экспериментальное изучение структуры течений и процессов теплообмена в плоских слоях жидкости при совместном действии гравитационной и капиллярной тепловых конвекций проводилось в большом количестве исследований. Так, в работах А.Г.Кирдяшкина [55–56] и В.С.Бердникова с сотрудниками [57–58] получены данные измерения полей скоростей и температур при различной высоте слоя жидкости с верхней свободной границей в прямоугольных полосках, торцевые стенки которых нагреты до разной температуры, в том числе в условиях невесомости. Аналогичные результаты представлены группой японских авторов по результатам экспериментов на борту космической лаборатории ESA Spacelab-1 [59]. Острах и Прадхан (Ostrach S., Pradhan A.) [60] изучили термокапиллярную конвекцию в цилиндрическом сосуде с жидкостью при локальном нагреве поверхности, провели сопоставление экспериментальных результатов в условиях нормальной гравитации и при свободном падении в башне невесомости.

Результаты этих исследований позволяют констатировать, что в невесомости или в таких объемах жидкости, в которых термокапиллярные силы сравнимы с термогравитационными ($Bd \leq 1$), термокапиллярная конвекция действительно приводит к значительному перемешиванию жидкостей и отклонению условий теплопереноса от диффузионных. Однако, деформацией поверхности, сопровождающей возникновение термокапиллярного течения, чаще всего пренебрегают как малозначительной. В некоторых экспериментах, в которых де-

формация поверхности тем не менее проявлялась, исследователи ограничивались качественным ее описанием, а количественных измерений не проводили. Первое такое наблюдение восходит еще к опытам Хершея (Hershey A.V.) [38], который наблюдал осесимметричное термокапиллярное течение и образование холмика в тонком слое жидкости на предметном стекле, касаемом снизу охлажденной в жидком азоте стеклянной палочкой. В эксперименте, осуществленном Мак Грю, Рем и Гриски (McGrew J.L., Rehm T.L., Griskey R.G.) [61], исследовался тонкий слой *n*-бутилового спирта, налитого в мелкую стеклянную кювету, в которой создавалась неоднородность температуры с помощью расположенных под ней теплообменников. Движение на поверхности изучалось добавлением в спирт мелких стеклянных сфер. Для наблюдения деформации поверхности жидкость была окрашена в синий свет и подсвечена снизу пучком красного света. Прошедший через жидкость свет, наблюдаемый на специальном экране, имел различную окраску: оставаясь красным там, где толщина жидкости мала, он изменялся к зеленому в области средних толщин слоя и темно-синему для максимальных толщин. Опыты показали, что при охлаждении центра кюветы над ним образовывался осесимметричный "холм", а течение жидкости на поверхности направлено в центр этого холма. При нагреве в центре, наоборот, наблюдалась "яма", а течение менялось на обратное. Наконец, при охлаждении одного края кюветы и нагревании противоположного, наблюдалось течение из нагретой в холодную область с соответственным понижением уровня жидкости над нагревателем и повышением над холодильником. Группа французских исследователей [62] при изучении ячеистой конвекции Бинара-Марангони (при подогреве слоя жидкости снизу) также отмечала деформацию поверхности тонкого жидкого слоя, при которой возникала разница высот между центром и краями конвективной ячейки.

В работе [63] Н.Б.Чигарев и Е.И.Несис наблюдали за поведением капель жидкости на неравномерно нагретой твердой поверхности. В качестве подложки использовались пластины из кварцевого стекла, нержавеющей стали, углеродистой стали, чугуна, меди, латуни, алюминия. Жидкости — дистиллированная вода, ацетон CH_3COCH_3 , бензин, машинное масло, этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и изопамиловый $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ спирты. Градиенты температуры достигали 40 К/см. Было обнаружено самопроизвольное перемещение капель к холодильнику после достижения некоторого порогового градиента температуры. Маленькие капли оказались способны даже подниматься по пластине, наклоненной под некоторым углом к горизонту, тогда как большие в то же время скатывались вниз под дей-

ствием силы тяжести. При этом критический объем капли оказался обратно пропорционален углу наклона. Хотя сами авторы не очень успешно пытались объяснить наблюдаемый ими эффект разницей в значениях краевого угла на горячем и холодном концах капли (для чего в опытах и использовались материалы и жидкости с различной степенью смачивания на линии контакта), причиной такого поведения капель скорее было возникающее в них термокапиллярное течение, вынуждающее жидкость натекасть на холодную поверхность. Косвенным доказательством термокапиллярной природы описанного эффекта служит и тот факт, что для жидкостей с наиболее высоким значением поверхностного натяжения, особенно воды, движение капель практически не наблюдалось, а как раз поверхность воды известна своей непригодностью для изучения термокапиллярных явлений вследствие очень быстрой загрязняемости.

В эксперименте Да Коста и Калатрони (Da Costa G., Calatroni J.) [64–65] было обнаружено, что при облучении пучком He-Ne лазерного света плоской поверхности жидких углеводородов последняя деформируется, как бы прогибаясь под лучом, благодаря начинающемуся в области нагрева нестационарному термокапиллярному течению. Наличию эффекта способствует высокий коэффициент оптического поглощения и сильная зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры. В случае нагрева облучением температура оказывается достаточно сложной функцией расстояния от центра пучка, распределения интенсивности в нем, свойств жидкости. Однако, предположив, что время установления необходимой глубины мало по сравнению со временем установления распределения температуры, авторы получили, что мощность потока излучения линейно связана с деформацией поверхности [65]. Эксперимент заключался в изучении распределения интенсивности в отраженном луче, что дает возможность определить форму лунки, от которой отражается луч. Освещение поверхности светом от точечного источника, источника с гауссовым распределением интенсивности, пятнистой световой картиной, интерференционной картиной вызывало и совпадающую по пространственной структуре деформацию поверхности. Сравнение полученной деформации поверхности с рассчитанной по формулам работы [43] дало качественное согласие с экспериментом. Количественное согласие с расчетом [43] получено не было, поскольку это решение, во-первых, получено для двумерной задачи в прямоугольных координатах, а не для осесимметричного случая, во-вторых, в формуле (1.1) не учитывается капиллярное давление, создаваемое искривленной поверхностью, в то время как размеры луча сравнимы с капиллярной постоянной. Аналогич-

ный эффект наблюдал А.Т.Суходольский [66], которым было также предложено использование лазерно-индуцированного эффекта Марангони для получения профиля поверхности с наперед заданной конфигурацией, в частности, для записи синусоидальных дифракционных решеток при испарении растворителя в тонком, смачиваемом твердую подложку слое бинарного раствора жидкости (родамина в этиловом спирте) в поле двух интерферирующих лазерных пучков [67]. В.А.Альварес-Суарес и Ю.С.Рязанцев [68] исследовали структуру термокапиллярного течения на поверхности, возникающего при ее нагреве импульсом ультрафиолетового излучения, с помощью оригинального метода фотохромной визуализации. Дальнейшее развитие данное направление — изучение индуцированных лазерным излучением деформаций поверхности в очень тонких (толщиной десятки и сотни микрометров) слоях жидкости — получило в работах Б.А.Безуглова и его сотрудников (Тюменский университет) [69-73], предложивших большое количество различных практических применений.

Первые количественные результаты по измерению величины термокапиллярной деформации поверхности жидкости были получены А.Ф.Пшеничниковым и А.Г.Токмениной [44]. Ими был экспериментально изучен рельеф поверхности жидкости, налитой в прямоугольную кювету с линейным распределением температуры, и в круглую кювету, в которой температура изменялась по логарифмическому закону. В проведенных опытах средняя толщина жидкого слоя варьировалась в пределах от 0.1 до 1.5 мм, а разность температур между теплообменниками от 10 до 30 К. Числа Марангони, измеренные через средний градиент температуры и среднюю толщину слоя, изменялись при этом от 2 до 200. Показано, что термокапиллярное движение действительно вызывает существенное искривление свободной поверхности жидкости, если средняя толщина слоя не превышает 1–2 мм. Так, при градиенте температуры ~ 3 К/см и средней толщине слоя 0.4–1.5 мм разность уровней над нагревателем и холодильником составляла соответственно от 0.2 до 0.07 мм. Если средняя толщина слоя жидкости не превышает 0.4–0.5 мм, то при разности температур 20–30 К возможно оголение нагретых участков дна. Измеренные деформации согласуются с теоретическими оценками авторов. Исследования по методике [44] были продолжены в наших работах [45, 74–77]. Экспериментально изучены условия, при которых термокапиллярная конвекция приводит к разрыву слоя. Полученные результаты представлены в разделе 2.1.

1.2.3. Деформации поверхности концентрационно-капиллярным течением

В отличие от термокапиллярной, концентрационно-капиллярная конвекция в тонких слоях жидкости экспериментально изучена значительно хуже. Между тем, результаты даже тех опытов по изучению деформации слоя концентрационно-капиллярными силами, в которых представлены качественные, а не количественные результаты, показали, что деформации, подобные термокапиллярным, происходят и при наличии ПАВ на свободной поверхности, причем даже в гораздо более толстых слоях — благодаря возможности достижения значительно больших значений градиента поверхностного натяжения. Еще в 1959 г. Скоген (Scogen N.) [78] продемонстрировал поднятие жидкости под пламенем газовой горелки, направленной на слой раствора ПАВ в воде. Механизм этого эффекта имел капиллярную природу и состоял в локальном повышении поверхностного натяжения из-за понижения концентрации ПАВ на поверхности жидкости за счет его выгорания.

Схожие явления качественно наблюдались и во время некоторых технологических процессов. Так, в работе Му Ванга и Най-бен Минга (Mu Wang, Naiben Ming) [79] описан рост монокристалла на подложке — в тонком горизонтальном слое водного раствора соли $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, помещенном на стеклянной пластине в изотермических условиях. В результате испарения воды со свободной поверхности раствор оказывался перенасыщенным и в нем начинал расти кристалл в виде длинной тонкой иголки. Авторы обнаружили осциллирующее поведение поверхности этого раствора, в результате которой жидкость то периодически отступала от кристалла, оставляя его лежать на сухом стекле, то вновь возвращалась и омывала кристалл. Во время таких отливов рост кристалла прекращался, отчего сам он приобретал не однородную, а волнообразную структуру. Колебательное течение в жидкости может быть объяснено развитием концентрационно-капиллярной деформации, периодически отесняющей слой с раствором соли от поверхности кристаллизации. Поскольку поверхностное натяжение раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в воде пропорционально его концентрации, то с началом роста кристалла вблизи него происходило локальное обеднение солевого раствора и соответственно поверхностное натяжение прилегающей к кристаллу жидкости уменьшалось. В результате возникало течение Марангони, направленное по поверхности от кристалла, которое, как это наблюдалось в случае термокапиллярной конвекции, приводило к деформации поверхности и отступлению границы жидкой фазы. Как только жидкость отделялась от кристалла,

обеднение солью сразу прекращалось, диффузия восстанавливала однородность концентрации, конвекция затухала и жидкость возвращалась обратно.

Задача о поведении слоя жидкости при локальном введении на его поверхность микродоз поверхностно-активного вещества имеет важное прикладное значение для различных отраслей. Между тем, анализ литературы показывает, что большинство научных работ, преимущественно теоретических, сконцентрировано не на исследовании условий концентрационно-капиллярной деформации и разрыва слоя жидкости, а на определении скорости растекания моно-слоя нерастворимого ПАВ по свободной поверхности. Например, такие исследования применительно к медицинской проблеме распространения легочного ПАВ при лечении респираторных заболеваний в течение нескольких десятков лет ведутся Гротбергом (Grotberg J.B.) с соавторами. Наиболее подробный обзор литературы по данному вопросу приведен в работе Булла и Гротберга (Bull J.L., Grotberg J.B.). [80]. Так, аналитические результаты Гавера и Гротберга (Gaver D.P., Grotberg J.B.) [81] и Йенсена и Гротберга (Jensen O.E., Grotberg J.B.) [82] свидетельствуют, что если гравитационные эффекты пренебрежимо малы (при толщине слоя $\sim 1\text{--}2$ мм), то возникающее при нанесении ПАВ сдвиговое течение заметно деформирует поверхность слоя-подложки. Впереди фронта распространяющегося ПАВ образуется характерное возвышение поверхности (гребень), сопровождаемое соответствующим уменьшением толщины слоя жидкости за растекающимся фронтом. При этом в исследованиях Халперна и Гротберга (Halpern D., Grotberg J.B.) [83] и Йенсена и Гротберга (Jensen O.E., Grotberg J.B.) [84] продемонстрировано, что такое явление наблюдается также и в случае растворимого ПАВ. Учет диффузии ПАВ поперек слоя показывает, что десорбция, вызванная его растворением в объеме жидкости, уменьшает скорость растекания по сравнению со случаем нерастворимого ПАВ, однако деформация поверхности при этом становится даже сильнее. При этом полученная система уравнений оказывается также вполне применимой и для описания течения Марангони, вызванного тепловым пятном на поверхности [84]. Максимальная высота гребня в численном моделировании достигала двойной толщины невозмущенного слоя, в то время как минимальная толщина слоя не опускалась ниже $1/10$ толщины. Между тем, в опытах Ахмада и Хансена (Ahmad J., Hansen R.S.) [85] и Гавера и Гротберга (Gaver D.P., Grotberg J.B.) [86] наблюдалось, что вскоре после помещения на поверхность жидкого слоя толщиной $0.3\text{--}0.4$ мм капли нерастворимого ПАВ деформация развивалась до разрыва слоя, образуя сухое пятно на дне кюветы, что не может быть объяснено

в рамках используемой авторами теории. Справедливости ради следует отметить, что в этих экспериментах на поверхность вводились достаточно большие капли ПАВ (~30 мкл), что многократно превышало количество ПАВ, необходимое для образования его монослоя.

В исследовании Старова, де Рика и Веларде (Starov V., de Ryck A., Velarde M.G.) [87] теоретически и экспериментально изучена динамика растекания нерастворимого ПАВ по поверхности тонкого слоя вязкой жидкости. Для этого на середину поверхности тонкого (толщиной равной 0.32 ± 0.1 мм) слоя дистиллированной воды, помещенного в чашку Петри диаметром 20 см, с помощью шприца наносилась капля поверхностно-активного вещества объемом 3 мкл. В качестве ПАВ применялись смесь додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}NaO_4S$ с водой с объемной концентрацией 20 г/л. Такая капля, коснувшись водной поверхности, быстро растекалась по ней; этот процесс регистрировался на видеокамеру. Для визуализации течения использовались частицы талька в качестве маркеров. В результате локального понижения коэффициента поверхностного натяжения слоя жидкости в центре кюветы под воздействием распространяющегося ПАВ происходило обнажение участка дна. В работе исследовалось протекание обоих процессов — растекания ПАВ и Марангони деформации поверхности слоя; были получены зависимости радиуса растекшейся капли и сухого пятна от времени. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с теорией, построенной авторами в предположении отсутствия силы тяжести.

Б.А.Безуглый и Н.А.Иванова [88–91] экспериментально наблюдали обусловленный концентрационно-капиллярной конвекцией процесс формирования капель в тонких слоях (пленках) бинарных растворов жидкостей, более летучая компонента которых обладала меньшим поверхностным натяжением, под тепловым воздействием направленного лазерного излучения. В работах [88–90] использовался слой поглощающего оптическое излучение раствора твердого вещества (йода) в летучих растворителях, в [91] — водные растворы органических спиртов (этанола C_2H_5OH , изопропанола $(CH_3)_2CHOH$ и трет-бутанола C_4H_9OH). Суть явления состояла в том, что в зоне действия пучка света в результате более интенсивного испарения поверхностно-активной компоненты раствора происходило значительное локальное уменьшение поверхностного натяжения. В результате в тонком слое жидкости возникало концентрационно-капиллярное течение, направленное в сторону градиента поверхностного натяжения — к центру светового пучка. Это течение сопровождалось значительной

деформацией поверхности в виде осесимметричного возвышения (холмика), видимый горизонтальный размер которого авторы называли диаметром собравшейся на твердой подложке капли. Были изучены временные зависимости диаметра капли при различных значениях начальных концентраций различных ПАВ, а также мощности пучка лазерного света. Показано, что диаметр капли, равно как и скорость его роста, существенно увеличивались с возрастанием концентрации воды, что вполне убедительно объяснялось нелинейным характером зависимостей поверхностного натяжения от концентрации, имеющих гораздо бóльшие значения $\partial\sigma/\partial C$ в области малых концентраций ПАВ (больших концентраций воды). В то же время, повышение мощности лазера относительно оптимального для каждой смеси значения не приводило к увеличению скорости образования капли, а в некоторых случаях вело даже к замедлению ее роста вследствие развития побочных эффектов.

Других экспериментальных работ, посвященных изучению динамики и условий концентрационно-капиллярного разрыва слоя, в текущей литературе обнаружить не удалось. В разделе 2.2 описаны наши эксперименты [92–98] по изучению концентрационно-капиллярной деформации, приводящей к разрыву тонкого горизонтального слоя вязкой жидкости на смачиваемой горизонтальной подложке, на поверхность которого наносилась капля растворимой жидкости, поверхностное натяжение которой меньше, чем у подложки. Проведено сравнение с термокапиллярным случаем.

1.3. Термокапиллярный дрейф пузырьков

Способность пузырьков газа (или нерастворимых капель), взвешенных в неравномерно нагретой жидкости, самопроизвольно перемещаться в более горячую область, как бы притягиваясь к источнику тепла, впервые была описана в 1959 г. Янгом, Гольдштейном и Блоком (Young N.O., Goldstein J.S., Block M.J.) [99] и получила название *thermocapillary migration*. В русско-язычной научной литературе для этого явления позднее стал применяться термин *термокапиллярный дрейф* [100]. Такое движение обусловлено возникающими на сферической поверхности пузырька касательными термокапиллярными силами, которые заставляют окружающую пузырек жидкость обтекать его по направлению градиента поверхностного натяжения — от теплого к холодному полюсу. В результате появляется приложенная к пузырьку реактивная сила, толкающая его в противоположном направлении (рис. 1.1). К настоящему времени изучение явления термокапиллярного дрейфа насчитывает уже почти 50-летнюю историю.

Наиболее подробный обзор теоретических и экспериментальных работ по этой тематике можно найти в монографиях [101–104].

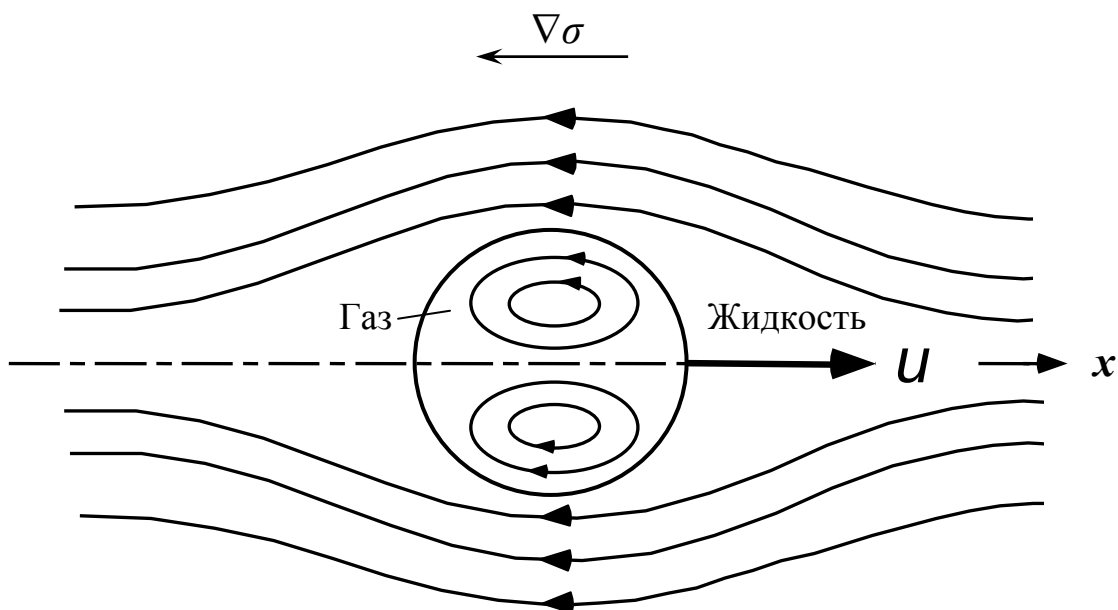


Рис. 1.1. Термокапиллярный дрейф капли в неоднородно нагретой жидкости

1.3.1. Теоретические исследования

В теоретических исследованиях, как правило, приняты следующие основные предположения. Рассматривается движение газовой или жидкой (полностью нерастворимой) фазы первоначально сферической формы с динамической свободной (межфазной) границей в неограниченном объеме несжимаемой ньютоновской жидкости. В жидкости присутствует внешний градиент температуры, постоянный на бесконечности. При наличии силы тяжести направление градиента температуры параллельно вектору ускорения силы тяжести. Зависимостью всех физических свойств жидкостей, кроме поверхностного натяжения, от температуры пренебрегается. Коэффициент поверхностного натяжения линейно изменяется с температурой и для определенности считается отрицательным, что справедливо для большинства однокомпонентных жидкостей. В качестве единицы длины выбирается радиус сферической капли a , по которому и определяются безразмерные параметры задачи. Для деформируемой капли радиусом считается радиус сферы такого же объема. Основными безразмерными параметрами, характеризующие состояние и движение капли или пузырька, являются число Рейнольдса $Re = ua\rho/\eta$, тепловые числа Марангони

$Ma_T = a^2 \sigma'_T \nabla T / \eta \chi$ и Прандтля $Pr_T = \eta / \rho \chi$, а также капиллярное число $Ca = \eta u / \sigma$. Четырьмя другими безразмерными критериями задачи в общем случае являются соотношения динамических вязкостей η , теплопроводностей λ , температуропроводностей χ и плотностей ρ жидкостей составляющих соответственно каплю и окружающую среду. В случае пузырька, состоящего из воздуха или насыщенных паров жидкости, эти величины оказываются малы и ими можно пренебречь. Если конвективный перенос импульса и тепла пренебрежимо мал по сравнению с их диффузионным переносом ($Re \rightarrow 0$ и $Ma_T \rightarrow 0$), то термокапиллярный вклад просто аддитивно добавляется к стационарной скорости движения капли/пузырька, обусловленной их движением в поле силы тяжести. При $Re \neq 0$ и $Ma_T \neq 0$ поле температур становится уже зависящим от поля скоростей и характер взаимодействия гравитационной и термокапиллярной составляющих скорости движения капли/пузырька становится более сложным. Малость чисел Рейнольдса достигается за счет выбора небольшого размера радиуса капли/пузырька (как правило, $a < 1$ мм) и относительно высокой динамической вязкости жидкости среды. В этом случае скорость движения капли/пузырька оказывается также невелика.

Для малости чисел Марангони при малых числах Рейнольдса дополнительно требуется, чтобы числа Прандтля также были невелики. Это подразумевает значительную теплопроводность жидкости. При таких размерах капли/пузырька значения капиллярного числа Ca практически всегда оказываются много меньше единицы, и поэтому поверхность можно с большой степенью точности считать недеформируемой. Капиллярное число Ca становится заметным только при больших числах Re , когда инерционные эффекты начинают играть существенную роль и вызывают деформацию поверхности.

Характерной чертой описанных ниже теоретических расчетов является предположение о постоянстве физических свойств жидкости. На самом же деле все свойства, прежде всего вязкость и плотность, монотонно меняются с температурой. Потому принципиальное допущение о стационарности термокапиллярного движения пузырька, вообще говоря, является не совсем корректным. Однако, если дрейф пузырька является относительно медленным, таким, что время релаксации скорости и возмущенного поля температуры к стационарному режиму мало по сравнению с характерными временами изменения свойств жидкости вблизи пузырька, то движение можно считать квази-стационарным, а такую теоретическую интерпретацию оправданной.

В статье Янга, Гольдштейна и Блока (Young N.O., Goldstein J.S., Block M.J.) [99] было рассмотрено движение вязкой капли в жидкости с постоянным вертикальным градиентом температуры, направленном по вектору ускорения силы тяжести (вниз), при совместном действии подъемных архимедовых и термокапиллярных сил. В приближении ползущего течения (число Рейнольдса $Re = 0$) и при отсутствии конвективного переноса тепла авторами была получена система линейных уравнений, рассчитано поле скоростей течения вне и внутри стационарной недеформируемой капли в градиентном температурном поле и найдено выражение для скорости ее перемещения u_∞ в бесконечном объеме жидкости:

$$u_\infty = \frac{2}{(6\eta + 9\eta')} \left[\frac{3}{(2 + \lambda'/\lambda)} a \sigma'_T \nabla T - \left(1 + \frac{\eta'}{\eta} \right) g a^2 (\rho - \rho') \right] \quad (1.9)$$

Здесь λ , η и ρ соответственно теплопроводность, вязкость и плотность окружающей среды, а λ' , η' и ρ' — теплопроводность, вязкость и плотность капли (пузырька). При отсутствии в жидкости перепада температуры это выражение переходит в формулу Адамара (Hadamard J.) [105] и Рыбчинского (Rybczynski W.) [106] для движения капель с динамической межфазной границей в жидкой среде в поле силы тяжести. Позднее Харпер, Мур и Пирсон [107] показали, что выражение (1.9) достаточно корректно описывает физическую ситуацию, несмотря на слишком упрощенную математическую модель, использованную при решении задачи. Схожие результаты были получены также в работах [108–110].

Ю.К.Братухин [100] решил задачу о термокапиллярном дрейфе капельки вязкой жидкости в другой жидкости при постоянном градиенте температуры и в отсутствии силы тяжести при малых числах Рейнольдса Re . Распределение скоростей, температур и давлений в обеих средах было определено в виде асимптотического разложения по степеням числа Рейнольдса. Полученное решение позволило также рассчитать небольшие отклонения формы капли от сферической. В нулевом по Re приближении $O(Re)$ было получено выражение для скорости дрейфа:

$$u_\infty = \frac{2a}{(2\eta + 3\eta')(2 + \lambda'/\lambda)} \sigma'_T \nabla T \quad (1.10)$$

которое совпадает с формулой (1.9) при равных плотностях или отсутствии силы тяжести. Из выражения (1.10) видно, что с ростом вязкости и теплопроводности капли термокапиллярный дрейф замедляется. Этому факту можно дать

физическое объяснение. С увеличением вязкости капли затрудняется развитие термокапиллярной конвекции и в пределе при $\eta' \rightarrow \infty$ течение на ее поверхности затухает. С ростом теплопроводности капли градиент температуры вдоль межфазной поверхности уменьшается и при $\lambda' \rightarrow \infty$ температура капли постоянна, а конвекция отсутствует. В другом предельном случае $\eta' \rightarrow 0$ и $\lambda' \rightarrow 0$, соответствующем находящемуся в жидкости газовому пузырьку, скорость термокапиллярного дрейфа максимальна. Полностью пренебрегая величинами η' и λ' в формуле (1.9), что для реальных газов приводит к ошибке не более чем в несколько процентов, получаем выражение для скорости термокапиллярного движения газового пузырька в вязкой жидкости:

$$u_{\infty} = \frac{1}{2} \frac{a}{\eta} \sigma'_T \nabla T \quad (1.11)$$

или в безразмерной форме $u_{\infty}/U = 1/2$. Здесь введена единица скорости $U = a \sigma'_T \nabla T / \eta = Ma_T \chi / a$. Позднее Томпсон, де Витт и Лабу (Thompson R.L., DeWitt K.J., Labus T.L.) [111] расширили решение Братухина до следующего порядка числа Рейнольдса, однако их решение для поля температуры во втором порядке величины Re уже не удовлетворяет граничным условиям на бесконечности.

В работе Субраманиана (Subramanian R.S.) [112] задача была решена для случая, когда конвективным переносом тепла пренебречь нельзя. Такая ситуация, например, имеет место в жидком стекле, отличающемся большими значениями вязкости. В таких средах числа Рейнольдса малы ($\sim 10^{-8}$ – 10^{-2}), поэтому пренебрежение в уравнениях движения инерционными членами и использование приближения ползущего течения оправдано. Числа же Прандтля Pr_T , напротив, оказываются достаточно большими ($\sim 10^3$ и более). В результате число Марангони, которое в данном случае играет роль числа Пекле: $Pe = u a / \chi = a^2 \sigma'_T \nabla T / \eta \chi = Ma_T$, т.е. характеризует отношение конвективного теплообмена к кондуктивному, может оказаться большим по сравнению с единицей и в жидкости будет преобладать конвективный теплообмен. Субраманиан рассмотрел случай не нулевых, но малых величин Ma_T . Тогда, ограничиваясь первым ненулевым членом в разложении скорости по степеням Ma_T :

$$\frac{u_{\infty}}{U} = \frac{1}{2} - \frac{0.301}{14.400} (Ma_T^2) + \dots \quad (1.12)$$

При $Ma_T = 1$ формула (1.12) дает коррекцию в 4% к (1.11), т.е. конвекция как бы выравнивает перепад температуры вдоль поверхности пузырька и

уменьшает значение скорости. При значениях $Ma_T > 1$ поправка быстро возрастает. Однако реальный предел значений числа Марангони, при которых выражение (1.12) еще может корректно использоваться, может быть определен только из сравнения с результатами других независимых расчетов и из экспериментов. Мерритт (Merritt R.M.) [113] продлил решение Субраманиана до порядка $O(Ma_T^4)$. Креспо, Мигоя и Мануэль (Crespo A., Migoya E., Manuel F.) [114] получили схожее решение для газового пузырька в виде асимптотического разложения по степеням числа Марангони уже при больших значениях числа Рейнольдса. Авторы показали, что и в этом случае первая поправка к уравнению (1.11) появляется только при $O(Ma_T^2)$. Проблема, одновременно учитывающая инерционные эффекты и деформацию свободной поверхности, аналитически не решена до сих пор.

Креспо и Мануэль (Crespo A., Manuel F.) [115] и независимо от них Баласубраманиам и Чаи (Balasubramaniam R., Chai A.) [116] установили, что полученное Янгом, Гольдштейном и Блоком решение для поля скоростей в случае чисто термокапиллярного (в отсутствии гравитации) движения, представляющее собой потенциальное течение в окружающей среде и замкнутые вихревые ячейки в самой капле, является точным для всех значений чисел Рейнольдса при том условии, что поле температуры удовлетворяет решению уравнения Лапласа. Последнее предполагает, что конвективный перенос тепла не учитывается. Таким образом, упомянутое решение применимо только для жидкостей с малыми значениями числа Прандтля Pr_T . Поверхность капли при этом уже не остается сферической, однако Баласубраманиам и Чаи рассчитали небольшие инерционные отклонения от сферической формы. Впоследствии Хай-Харири, Надим и Борхан (Haj-Hariri H., Nadim A., Borhan A.) [117] в инвариантной форме построили решение для этой проблемы и рассчитали поправки к скорости движения, обусловленные деформацией поверхности. Искажение формы поверхности газового пузыря потоком неравномерно нагретой жидкости при малых числах Марангони в свое время было также исследовано Ю.К.Братухиным [118] для двух гипотетических жидкостей типа воды (большие числа Прандтля Pr_T и большие σ'_T) и ртути (малые числа Прандтля, но большие σ'_T). Форма пузыря в жидкости с большим Pr_T качественно похожа на форму пузыря, движущегося в воде под действием силы тяжести, когда передняя часть поверхности пузырька вытягивается по ходу движения. При этом за пузырьком образуется локализо-

ванный стационарный вихрь. При малых Pr_T , напротив, носовая часть пузырька уплощается, а кормовая вытягивается.

Нестационарное (неустановившееся) движение капли в условиях невесомости при отсутствии конвективного переноса импульса и энергии ($Re = 0$ и $Ma_T = 0$) было проанализировано Диллом и Баласубраманиамом (Dill L.H., Balasubramaniam R.) [119] используя преобразования Лапласа. Схожее исследование было опубликовано Галиндо, Гербетом, Лангбейном и Трюнером (Galindo V., Gerbeth G., Langbein D., Treuner M.) [120], которые включили в свой анализ также гравитационный вклад в движение капли.

Аналитические решения данной проблемы вынужденно ограничены случаями малых чисел Рейнольдса и Марангони, поскольку при бóльших значениях этих безразмерных параметров система уравнений становится сильно нелинейной. По этой причине дальнейшие усилия исследователей с конца 80-х годов прошлого века были связаны с численными методами. Для газовых пузырьков проблемы переноса импульса и энергии затрагивают только окружающую пузырек жидкость, поэтому именно этот случай был исследован в первую очередь. Так, Шанкар и Субраманиан (Shankar N., Subramanian R.S.) [121] рассмотрели движение пузырька при $0 < Ma_T < 200$ в отсутствие силы тяжести. При этом решение уравнения тепла было получено методом конечных разностей. Для поля же скорости они использовали аналитическое решение уравнения Стокса. Авторы получили интересную структуру термокапиллярного течения, включающую в себя отдельную возвратную струю позади движущегося пузырька и обсудили возможные физические причины ее возникновения. Затем Мерритт и Субраманиан (Merrit R.M., Subramanian R.S.) [122] применили ту же численную технику для изучения движения пузырька уже при совместном действии гравитационных и термокапиллярных сил. Хотя для этого решения числа Марангони были ограничены значением $Ma_T = 5$, результаты соответствовали широкому спектру величин других безразмерных параметров, относящихся к случаю преобладания гравитационных сил над термокапиллярными. Для чисто же термокапиллярного случая Шимчук и Шикман (Szymczyk J., Siekmann J.) [123] и Баласубраманиам и Лавери (Balasubramaniam R., Lavery J.E.) [124] численно решили уравнения переноса импульса и тепла методом конечных разностей. Шимчук и Шикман представили результаты для $0 < Re \leq 1000$ при $Pr_T = 0.01-10$ и для $0 < Re \leq 50$ при $Pr_T = 100$. В анализе Баласубраманиама и Лавери числа Рейнольдса Re изменялись в интервале от 0.1 до 2000, а числа Прандтля Pr_T от

0.01 до 1000, числа Марангони Ma_T при этом могли варьироваться от 0 до 1000. Форма пузырька во всех этих исследованиях предполагалась сферической, поэтому условие постоянства нормальных напряжений, которое не может быть удовлетворено на поверхности, не использовалось. Было обнаружено, что безразмерная скорость движения пузырька, которая в пределе $Re \rightarrow 0$ и $Ma_T \rightarrow 0$ составляет $1/2$, уменьшается при увеличении чисел Ma_T при фиксированном Re и, наоборот, умеренно возрастает с увеличением чисел Re при фиксированном Ma_T . Баласубраманиам и Лавери также заметили в случае учета инерционных эффектов появление реверсивного течения позади пузырька, аналогичного наблюдавшегося в работе [123], в которой, однако, инерцией пренебрегалось. Баласубраманиам (Balasubramaniam R.) [125], а также Креспо, Мигоя и Мануэль (Crespo A., Migoya E., Manuel F.) [114] привели численное решение задачи о термокапиллярном движении пузырька газа в предположении о потенциальности течения обтекающей его жидкости. Результаты этих вычислений совпадают с [124] при $Ma_T \rightarrow 0$. Трюнер, Галиндо, Гербет, Лангбейн и Рат (Treuner M., Galindo V., Gerbeth G., Langbein D., Rath H.G.) [126] продолжили решение [124] вплоть до значений числа Марангони $Ma_T = 2500$. Чен и Ли (Chen J.C., Lee Y.T.) [127] рассмотрели случай деформируемой поверхности пузырька и показали, что даже небольшая деформация может привести к значительному снижению скорости движения пузырька.

Нестационарное движение газового пузырька изучалось Оливером и де Виттом (Oliver D.L.R., DeWitt K.J.) [128], которые пренебрегли инерционными членами. Они показали, что при значениях числа Марангони $Ma_T = 200$ стационарный режим движения устанавливается уже при прохождении пузырьком дистанции приблизительно равной 1–5 радиусов, что достаточно логично, поскольку примерно соответствует характерному времени достижения стационарного состояния в тепловом пограничном слое вблизи поверхности пузырька. Велч (Welch S.V.J.) [129] численно решил задачу неустановившегося движения с учетом инерционных членов и деформируемости поверхности. Он показал, что в этом случае стационарный режим течения установиться не может в принципе из-за постоянного увеличения степени деформации пузырька, обусловленного соответствующим монотонным уменьшением поверхностного натяжения при перемещении пузырька в более нагретую область.

Численные исследования для мигрирующих капель жидкости при умеренных значениях чисел Рейнольдса и Прандтля проводились в работах [130–133], в том числе и с учетом деформируемости поверхности. Показано, что, анало-

гично случаю газового пузырька [127, 129], даже слабая деформация поверхности существенно снижает скорость дрейфа капель. Наиболее любопытный результат был получен Ма, Баласубраманиамом и Субраманианом (Ма Х., Balasubramaniam R., Subramanian R.S.) [133]. Оказалось, что безразмерная скорость термокапиллярного дрейфа капель вначале уменьшается с ростом числа Марангони, однако начиная со значений $Ma_T = 50\text{--}200$ (в зависимости от параметров жидкости) вновь начинает возрастать пропорционально значениям Ma_T .

Расчет асимптотических ситуаций для $Re \rightarrow \infty$ и $Ma_T \rightarrow \infty$ оказывается весьма непростой задачей. Для газового пузырька она анализировалась Баласубраманиамом и Субраманианом (Balasubramaniam R., Subramanian R.S.) [134]. При очень больших числах Рейнольдса течение в окружающей жидкости становится потенциальным практически везде, кроме тонкого приповерхностного слоя вблизи пузырька, в котором тангенциальные силы резко изменяются таким образом, чтобы соответствовать нужному значению на поверхности. На саму же скорость термокапиллярного движения пузырька наличие такого слоя влияет весьма слабо. При очень больших числах Марангони конвективный теплообмен полностью доминирует над кондуктивным. Однако решение, пренебрегающее кондуктивными членами, неспособно удовлетворить условию непрерывности потока тепла на самой поверхности пузырька, поэтому вокруг поверхности формируется уже тепловой пограничный слой, в котором основной теплообмен происходит за счет диффузионного переноса. Распределение температуры также претерпевает существенные искажения в этом слое. Наиболее комплексный случай для капли жидкости при одновременно больших числах Рейнольдса и Марангони приведен Баласубраманиамом и Субраманианом в [135]. Авторы установили, что в таком асимптотическом пределе безразмерная скорость дрейфа оказывается пропорциональна числу Марангони, т.е. размерная скорость пропорциональна $\sigma'_T (\nabla T)^2 a^3$. Это хорошо согласуется с результатами [133] для умеренных чисел Марангони, однако противоречит результатам самих авторов [134] для случая газового пузырька при $Ma_T \rightarrow \infty$, когда асимптотическая размерная скорость была пропорциональна $\sigma'_T (\nabla T) a$. Такое расхождение может быть вызвано учетом теплопроводности жидкой капли, которой пренебрегалось для газового пузырька. Капля, перемещающаяся в более нагретую область, должна нагреваться сама за счет потока тепла из окружающей жидкости, что приводит к понижению градиента температуры вокруг капли именно в Ma_T раз.

Наконец, Баласубраманиам (Balasubramaniam R.) [136] проанализировал движение газовых пузырьков при $Ma_T \rightarrow \infty$ и больших значения Re с учетом зависимости вязкости от температуры, которая предполагалась линейной. Для чисто термокапиллярного дрейфа (в отсутствии гравитационной конвекции) уменьшение вязкости с температурой привело к снижению безразмерной скорости дрейфа по сравнению с расчетами, выполненными при постоянном значении вязкости. Физической причиной такого снижения может служить то обстоятельство, что, благодаря термокапиллярному течению на поверхности пузырька, температура вблизи этой поверхности в любой плоскости, перпендикулярной направлению движения, оказывается меньше, чем температура вдали от пузырька. Это и приводит к переоценке значения скорости, базирующегося на температурном поле на бесконечности.

1.3.2. Наземные эксперименты

Как следует из теоретических оценок (1.11), в однородном градиенте температуры скорость термокапиллярного дрейфа газового пузырька при малых значениях чисел Марангони и Рейнольдса (приближение ползущего течения) оказывается постоянной и пропорциональной градиенту поверхностного натяжения, размеру пузырька, и обратно пропорциональной вязкости жидкости. Например, скорость пузырька воздуха диаметром 1 мм под воздействием градиента температуры 1 К/см может достигать, в зависимости от свойств окружающей жидкости, нескольких см/сек. При таких скоростях термокапиллярный дрейф пузырьков приобретает практическую важность для большого количества разнообразных технологических процессов, в которых участвуют газовые включения в неизотермической жидкой среде.

Вместе с тем, хотя теоретически термокапиллярный дрейф был предсказан уже довольно давно, процесс его экспериментального подтверждения затянулся на долгие годы. Существенная трудность заключается в необходимости отделения термокапиллярной составляющей скорости движения от гравитационной, обусловленной вертикальным всплытием пузырька под действием архимедовых сил и по величине часто превосходящей в десятки раз скорость термокапиллярного дрейфа. Другая сложность обусловлена наличием конвективного движения, неизбежно возникающего в жидкости, если неоднородности плотности присутствуют в направлении, перпендикулярном вектору ускорения силы тяжести. В наземном эксперименте довольно сложно учесть увлечение пузырька конвективными потоками, образующимися в окружающей жидкости при ее не-

однородном нагреве, поскольку величина и направление такого переноса сильно варьируются в зависимости от местоположения пузырька. По этой причине приходится разрабатывать способы и методики, позволяющие или минимизировать гравитационное движение пузырьков (например, проводя эксперименты в невесомости), или уверенно выделять термокапиллярный дрейф на фоне побочных эффектов. Второй аспект влияния конвективных течений еще более сложен. В наземных условиях корректное разделение вклада гравитационных и термокапиллярных сил в движение пузырька возможно только в линейном случае, когда конвективный перенос импульса и тепла пренебрежимо мал. Когда же хотя бы один из них, или оба, становятся важными, поле скорости вокруг пузырька оказывается связанным с распределением температуры на поверхности. Таким образом, подавление источников гравитационного конвективного массо/теплопереноса в наземных экспериментах становится первоочередной задачей, а проведение исследований в сильно нелинейном режиме при больших значениях транспортных чисел возможно только в условиях пониженной силы тяжести, когда гравитационное движение отсутствует полностью. Однако, даже для космических экспериментов в микрогравитации требуется их тщательная предварительная подготовка и моделирование на Земле.

Эксперименты с газовыми пузырьками в вертикальном градиенте температуры.

В земных лабораторных условиях наиболее традиционный способ изучения термокапиллярного дрейфа газовых пузырьков заключается в помещении пузырька воздуха в объем жидкости, подогреваемый снизу. Основная идея такого подхода состоит том, что действующая на пузырек термокапиллярная сила пропорциональна площади поверхности, т.е. второй степени его размера (радиуса a), тогда как подъемная архимедова сила пропорциональна a^3 — объему. Поэтому для пузырьков достаточно малого размера возможно существование баланса между направленными соответственно вверх и вниз архимедовой и термокапиллярной силами, при котором пузырьки могут зависать в жидкости неподвижно или даже тонуть в ней при дальнейшем увеличении подогрева. Следует отметить, однако, что в реальных условиях, когда плотность жидкости не остается постоянной, а уменьшается при повышении температуры, равновесие этих сил оказывается неустойчивым. Так, при случайном отклонении пузырька от положения равновесия, например, вверх, в более холодную область, плотность жидкости увеличивается и сила Архимеда, пропорциональная перепаду плотностей жидкой и газовой сред, возрастает, что приводит к дальнейше-

му всплытию пузырька. При отклонении пузырька вниз, в нагретую область, сила Архимеда, напротив, уменьшается, и пузырек продолжает тонуть. Таким образом, добиться полной левитации пузырька в принципе невозможно, и о достижении баланса действующих на пузырек сил можно судить только по факту изменения направления их движения на противоположное. Кроме того, установившаяся в жидкости при подогреве снизу стратификация по плотности не является благоприятной с точки зрения возникновения гравитационной конвекции — при достаточно больших градиентах плотности возникает так называемая ячеистая конвекция, когда жидкость всплывает и тонет внутри горизонтальных конвективных ячеек. Характерный размер этих ячеек зависит от различных параметров. Порог наступления такой неустойчивости характеризуется критическим числом Релея Ra , которое также зависит от геометрии полости и граничных условий. Определение числа Релея и обсуждение этой проблемы можно найти, например, в монографиях [137, 138]. Такая неустойчивость ограничивает величину градиента температуры, который может быть использован в каждой конкретной жидкости.

Первая описанная попытка экспериментального изучения термокапиллярного дрейфа по упомянутой выше методике была предпринята Янгом, Гольдштейном и Блоком (Young N.O., Goldstein J.S., Block M.J.) в уже упоминавшейся работе [99]. Авторы разместили небольшую каплю жидкости, имеющую вид жидкой зоны с боковой свободной цилиндрической поверхностью, между торцами слесарного микрометра. Оба торца микрометра были заключены в массивные медные блоки с целью поддержания в них стабильной температуры. Температура измерялась вставленными внутрь блоков ртутными термометрами с точностью 0.1 К. Нижний медный блок мог нагреваться электрическим способом с помощью обернутой вокруг него нихромовой проволоки. Такая конструкция экспериментальной установки позволяла очень быстро и точно варьировать величину вертикального градиента температуры путем изменения расстояния между торцами микрометра с точностью 0,01 мм. Благодаря малому вертикальному размеру объема жидкости, а также значительной вязкости использовавшихся в эксперименте жидкостей, числа Релея были меньше критического значения $Ra \sim 2000$ [137] и термокапиллярная конвекция не возникала. В качестве рабочих жидкостей применялись три силиконовых масла серии DC-200, существенно отличающиеся значениями динамической вязкости η (соответственно 19×10^{-3} , 193×10^{-3} и 973×10^{-3} кг/(м·сек)), а также *n*-гексадекан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ ($\eta = 3.45 \times 10^{-3}$ кг/(м·сек)). Силиконовое масло DC-200, диме-

тилсилоксановый полимер с молекулами варьируемой длины для достижения заданной вязкости, обычно широко используется при экспериментальном изучении термокапиллярных течений, поскольку хорошо известен своей высочайшей невосприимчивостью к любым загрязнениям поверхности. Поверхностное натяжение σ этих масел составляет $\sim 21 \times 10^{-3}$ Н/м, поэтому молекулы возможных загрязняющих добавок растворяются в объеме и не проявляют тенденции к выходу на поверхность. Нормальный гексадекан ($\sigma = 27.7 \times 10^{-3}$ Н/м), напротив, очень легко загрязняется силиконовым маслом, которое является для него поверхностно-активным, вследствие чего может быть использован для контрольных экспериментов, иллюстрирующих термокапиллярную природу изучаемого движения.

Силиконовое масло содержало в себе набор микроскопических (диаметром 100–200 мкм) газовых пузырьков, образующихся из растворенного в жидкости воздуха. В начале опыта нижний торец микрометра был разогрет до максимальной температуры и все пузырьки начинали двигаться вниз и собираться у нагретой поверхности. Затем градиент температуры медленно уменьшался, отчего пузырьки самого большого размера, напротив, начинали всплывать. Еще более точным подбором градиента температуры можно было добиться ситуации, когда эти пузырьки почти зависали неподвижно вблизи середины жидкой зоны. Поскольку такое положение равновесия неустойчиво, критерием остановки пузырька для авторов служило уменьшение их скорости до величины менее чем 10 мкм/сек. Во всех случаях, несмотря на примерно 15%-ный разброс экспериментальных данных, Янг, Гольдштейн и Блок обнаружили, что градиент температуры, необходимый для удержания пузырька в неподвижном состоянии, линейно пропорционален его диаметру, как и предсказывалось разработанной ими теорией. Также, в согласии с формулой (1.9), результаты измерений градиента температуры не зависели от вязкости различных масел, изменявшейся более чем в 50 раз. В то же время, в опытах с *n*-гексадеканом, намеренно загрязненном небольшим количеством силиконового масла, движения пузырьков по направлению к нагревателю не наблюдалось. Это обстоятельство послужило для авторов подтверждением их гипотезы, что наблюдаемое в силиконовом масле движение пузырьков обусловлено именно вызванным вариацией температуры градиентом поверхностного натяжения.

Вместе с тем, несмотря на такое хорошее согласие с теоретическим предсказаниями, проведенный Янгом, Гольдштейном и Блоком эксперимент содержал в себе целый ряд недостатков и ограничений. Во-первых, жидкая зона име-

ла свободную поверхность, на которой также возникал вертикальный градиент поверхностного натяжения. При подогреве снизу это вызывало в капле силиконового масла термокапиллярное течение, направленное возле поверхности вверх, и, соответственно, вынуждающее жидкость тонуть вблизи центра капли, где как раз и находились пузырьки воздуха. Во-вторых, никак не контролируемые потери тепла через боковую поверхность жидкой зоны порождали в ней также еще и горизонтальный радиальный градиент температуры с наиболее горячей жидкостью в центре капли. В результате возникала термогравитационная конвекция, заставляющая жидкость в центре всплывать, что частично компенсировало противоположно направленную термокапиллярную конвекцию. В-третьих, наблюдение пузырьков производилось через цилиндрическую поверхность жидкости, что могло привести к погрешности в измерениях диаметра пузырьков, осуществляемых с помощью микроскопа. Наличие одновременно нескольких пузырьков в жидкости приводило к потенциальным проблемам учета их взаимодействия. Наконец, существенным недостатком такой методики является ограничение ее применимости областью очень маленьких пузырьков (менее 0.2 мм в диаметре), больших градиентов температуры (до 100 К/см), а также высокой вязкости жидкости во избежание достижения критических чисел Релея и возникновения гравитационной конвекции. Кроме того, в эксперименте фактически определяется только величина действующей на пузырек термокапиллярной силы, тогда как непосредственное наблюдение дрейфа пузырьков и измерение его скорости таким способом оказывалось невозможным.

Спустя 20 лет Харди (Hardy S.C.) [139] осуществил схожий эксперимент в более тщательной постановке с целью получения более точных количественных данных. Им были учтены и устранены многие из возможных источников погрешности эксперимента Янга, Гольдштейна и Блока. Так, единственный пузырек помещался в закрытую прямоугольную полость между двумя горизонтальными латунными теплообменниками. В теплообменники были имплантированы миниатюрные термодатчики, что дало Харди возможность измерять температуру непосредственно на верхней и нижней границах полости. Использование третьей термодатчики в качестве вводимого в жидкость термозонда позволило автору убедиться, что вертикальное распределение температуры в полости сохранялось линейным. Использование плоско-параллельных стекол для стенок кюветы повышало точность измерения диаметра пузырька при его визуальном наблюдении через микроскоп. Кроме того, в эксперименте Харди учитывалась зависимость растворимости компонентов воздуха в пузырьке (и, следовательно,

его размера) от локальной температуры окружающей пузырек жидкости, приводящая к нестационарности его местоположения. При отклонении пузырька воздуха от положения равновесия вверх, в область более холодной жидкости, часть содержащегося в пузырьке насыщенного водяного пара конденсировалась и диаметр пузырька уменьшался. Поскольку с уменьшением размера пузырька роль термокапиллярных сил возрастает по отношению к силам плавучести, пузырек начинал двигаться вниз, вновь возвращаясь в более нагретую жидкость, где давление насыщенных паров в пузырьке снова возрастало и его диаметр увеличивался. Соответственно увеличивалась всплывающая архимедова сила и пузырек начинал двигаться вверх. Цикл повторялся многократно, приводя к колебаниям положения пузырька вокруг точки равновесия. Это позволило Харди точнее определить момент, когда скорость пузырька обращается в ноль при реверсии направления движения. Диаметр пузырька также рассчитывался усреднением результатов измерений при разных положениях пузырька. Полученные Харди результаты для пузырьков диаметром от 50 мкм до 250 мкм с точностью не хуже 6% согласуются с расчетом [99]. Определенное из графика зависимости диаметра пузырька от градиента температуры значение температурного коэффициента поверхностного натяжения σ'_T составило 0.055×10^{-3} Н/(м·К), тогда как проведенные Харди независимые измерения поверхностного натяжения для силиконового масла дали величину $\sigma'_T = 0.058 \times 10^{-3}$ Н/(м·К). Харди также представил некоторые данные о величине скорости движения пузырьков при изменении градиента температуры, которая, однако, оказалась меньше, чем предсказывала теория. Ни Янг, Гольдштейн и Блок, ни Харди не привели значения чисел Марангони и Рейнольдса в своих опытах, однако из условий этих экспериментов можно заключить, что они были очень малы.

Конструкция экспериментальной установки, предложенная Харди, была использована позднее Мерриттом и Субраманианом (Merri R.M., Subramanian R.S.) [140]. Целью эксперимента было измерение скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков u и проверка соотношения (1.9), которое было

преобразовано авторами к виду: $\frac{\eta u}{\rho g a^2} = \frac{\sigma'_T \nabla T}{2 \rho g a} - \frac{1}{3}$ при предположении

$\lambda' = \eta' = \rho' = 0$, что корректно с точностью до нескольких процентов. Из приве-

денного авторами графика зависимости левого слагаемого уравнения от $\frac{\nabla T}{2 \rho g a}$

методом наименьших квадратов были получены значения коэффициента σ'_T

равные $0.060 \times 10^{-3} - 0.063 \times 10^{-3}$ Н/(м·К) для трех силиконовых масел с вязкостью 200×10^{-3} , 500×10^{-3} и 1000×10^{-3} кг/(м·сек), что согласуется с результатами [99], но несколько больше значений работы [139]. Мерритт и Субраманиан провели тщательное измерение скоростей фоновой термогравитационной конвекции в полости, обусловленной боковым градиентом температуры вследствие потери тепла в окружающую среду, и выяснили, что максимальное их значение не превышало 0.35 мкм/сек, в то время как сами измеренные скорости термокапиллярного движения пузырьков составляли ~ 25 мкм/сек. Таким образом, вклад термогравитационной конвекции можно было считать пренебрежимо малым. Профили распределения температуры в полости в отсутствие пузырьков также были линейными. Числа Рейнольдса в работе Мерритта и Субраманиана составляли $\sim 10^{-5}$, а числа Пекле мене 0.003. Этот факт свидетельствует о том, что эффекты конвективного массо/тепло переноса в описанных выше экспериментах действительно крайне незначительны.

В несколько ином по постановке эксперименте Мак Грю, Рем и Гриски (McGrew J.L., Rehm T.L., Griskey R.G.) [61] осуществили прямые измерения действующей на пузырек термокапиллярной силы. С этой целью помещенный в жидкость пузырек упирался в кончик консольно укрепленной проволоочки. Конструкция проволоочки предусматривала ее минимальный контакт со свободной поверхностью пузырька с целью внесения как можно меньших возмущений в термокапиллярное течение. Отклонение консоли, измеренное микроскопом, пропорционально действующей на нее силе. Опыты проводились с пузырьками разного размера, составляющего от 0.52 до 0.93 мм в диаметре, как в отсутствие градиента температуры, так и при подогреве сверху. После вычитания легко вычисляемого вклада гидростатической архимедовой силы, авторы получали величину гидродинамической термокапиллярной силы. В опытах определялась зависимость отношения термокапиллярной и архимедовой сил, нормализованного на радиус пузырька, от приложенного градиента температуры. Результаты этих экспериментов, проведенные в *n*-бутиловом, этиловом и метиловом спиртах, несмотря на большой разброс экспериментальных данных, качественно согласуются с теорией, пренебрегающей конвективным тепло/массообменом. В опытах с метиловым спиртом измеренные значения термокапиллярной силы оказались значительно завышенными по сравнению с теоретическими оценками. Авторы предположили, что в метаноле, из всех спиртов наиболее легко испаряющемся и имеющем поэтому самое большое значение давление насыщенного пара в пузырьке, уже нельзя пренебрегать величинами λ' , η' и ρ' в фор-

муле (1.9). До работы [61] термокапиллярное движение пузырьков, содержащих значительное количество конденсируемого пара, экспериментально не изучалось.

В нашем эксперименте [141–142] была предпринята попытка измерения скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков, свободно всплывающих в подогреваемой сверху жидкости. Экспериментальная кювета представляла собой слой дистиллированной воды высотой 20 мм, заключенный между двумя массивными медными теплообменниками, расположенными горизонтально друг над другом. С боков кювета была ограничена прозрачными стенками из плексигласа. Внутри теплообменников циркулировала термостатируемая жидкость. Вертикальный градиент температуры измерялся по показаниям термопар, спаи которых были вставлены внутрь теплообменников. При подогреве сверху термогравитационная конвекция в жидком слое отсутствовала. Об этом свидетельствовало также линейное распределение температуры по высоте слоя, исследованное с помощью перемещаемого препарато-водителем термозонда. Через специальное вертикальное отверстие в нижнем теплообменнике выводилась стеклянная трубочка с внешним диаметром равным 3 мм и оттянутым вверх тонким кончиком, образующим капилляр. К другому концу трубки присоединялся медицинский шприц с хорошо притертым поршнем. Поршень шприца перемещался с помощью винтового механизма, приводимого в движение синхронным двигателем. Воздух из шприца проталкивался, таким образом, через капиллярный кончик трубки так, чтобы от последнего периодически отрывались пузырьки воздуха диаметром 0.2–1.0 мм. Размер пузырьков определялся диаметром образовавшегося на конце трубки капилляра и с точностью до 5% был одинаков для всех образующихся на конце трубки пузырьков, но различен для разных использовавшихся в опытах трубок. Частота отрыва пузырьков составляла 0.1–0.2 Гц и задавалась регулированием скорости расхода воздуха из шприца в пределах 10^{-4} – 10^{-5} см³/сек.

На первом этапе эксперимента измерялись скорость всплытия и диаметр серии последовательных пузырьков в изотермическом случае. Усреднение результатов проводилось для большого количества (~ 20–30) реализаций. Затем температура холодильника и нагревателя изменялась таким образом, что образовался градиент температуры, но средняя температура жидкости не менялась. Это позволяло при обработке результатов не учитывать зависимость вязкости жидкости от локальной температуры. Градиенты температуры в опытах не превышали 20 К/см. В случае направленного вверх градиента температуры пузы-

рек воздуха в таком слое жидкости всплывал быстрее, чем в изотермическом случае. Разница этих скоростей и составляла скорость термокапиллярного дрейфа. Для измерения скорости всплытия пузырька кювета просвечивалась двумя параллельными лазерными лучами, вертикальное расстояние между которыми составляло 10 мм. Всплывающий пузырек последовательно перекрывал эти лучи, что регистрировалось двумя фотодиодами. Оба эти сигнала после обработки поступали на вход электронного частотомера ЧЗ-34, который измерял интервал времени между ними с точностью 0.01 сек. Для определения диаметра пузырька на его пути после зоны измерения скорости размещалась стеклянная пластинка, упираясь в которую пузырек останавливался. Измерения диаметра проводились оптическим катетометром В-630 с точностью 0.01 мм. Затем пластинка убиралась и пузырек удалялся из жидкости через отверстие в верхнем теплообменнике. Опыты проводились с пузырьками разных размеров и различных значениях градиента температуры.

Проведенные эксперименты продемонстрировали увеличение скорости движения пузырьков под действием градиента температуры и тем самым подтвердили существование термокапиллярного дрейфа. Однако, несмотря на достаточно тщательно разработанную методику эксперимента, точность измерений скорости термокапиллярного дрейфа таким способом оказалась тем не менее недостаточной, поскольку сама эта скорость составляет всего несколько процентов от скорости всплытия пузырька под действием архимедовых сил, что сопоставимо с погрешностью измерений. Полученные экспериментальные данные оказались на 30% ниже теоретических, причем расхождение и разброс экспериментальных данных увеличиваются с ростом градиента температуры (числа Марангони). Это связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что быстро всплывающие пузырьки при своем движении увлекают вверх часть жидкости. Попадая из нижних холодных в более нагретые слои, эта жидкость приобретает отрицательную плавучесть и замедляет движение пузырька. При сильном изменении температуры с высотой, т.е. больших градиентах температуры, этот эффект становится заметнее. В результате применимость такой методики оказалась ограничена областью чисел Марангони $Ma_T < 50$.

Эксперименты с нерастворимыми каплями.

Описанная выше методика гораздо лучше подходит для экспериментов не с быстро всплывающими газовыми пузырьками, а со взвешенными в жидкой среде каплями нерастворимых жидкостей. Благодаря существенно меньшей разнице в значениях плотностей жидкостей гравитационная составляющая ско-

рости подъема/падения капли, пропорциональная перепаду плотности, в этом случае резко уменьшается. Перед экспериментаторами открываются широкие перспективы перебором параметров пар жидкостей добиться ситуации, когда более легкие капли будут всплывать в окружающей жидкости или же более тяжелые тонуть. Оказывается возможной даже реализация состояния нейтральной плавучести при равной плотности — так называемая техника Плато (Plateau J.) [143]. В последнем случае для изучения термокапиллярного дрейфа удастся использовать направленный вверх градиент температуры (подогрев сверху), куда более благоприятный с точки зрения возникновения гравитационной конвекции. Кроме того, при подогреве сверху положение равновесия, соответствующее балансу направленных соответственно вниз и вверх архимедовой и термокапиллярной сил, становится устойчивым. Требование малости размера в случае почти невесомых капель также уже не становится обязательным, поэтому их радиус может быть значительно увеличен вплоть до десятков миллиметров. Это означает возможность достижения существенно бóльших значений чисел Марангони и Рейнольдса. Вместе с тем, появляются и дополнительные сложности. Основная из них заключается в том, что взаимная растворимость жидкостей также является функцией температуры, а поскольку поверхностное натяжение межфазной поверхности зависит в таких системах жидкостей как от температуры, так и от концентрации раствора, то температурная зависимость поверхностного натяжения становится нелинейной. Само значение межфазного температурного коэффициента поверхностного натяжения даже для практически несмешивающихся жидкостей оказывается чуть ли не на порядок меньше, чем для поверхности жидкость/газ, в результате чего ожидаемая скорость термокапиллярного дрейфа соответственно пропорционально уменьшается, что увеличивает трудности и погрешности ее измерения.

С другой стороны, в некоторых системах, состоящих из двух таких жидких би-компонентных фаз, которые имеют область несмешивания на равновесной концентрационно-температурной фазовой диаграмме, обладающую верхней или нижней критической температурой, температурная зависимость поверхностного натяжения имеет квадратичный или параболический вид с наличием минимума или максимума. Часто такие среды представляют большой интерес для областей высоко-технологичного материаловедения, например, широкий класс бинарных расплавов металлов (Ag-Pb, Cu-Pb, Ag-Sn, Al-Sn), керамические материалы, жидкие стекла и пр., имеющие точку инверсии при достаточно высоких температурах (1000–1500 °C). Однако, некоторые растворы частично

смешивающихся жидкостей, в частности, насыщенные водные растворы высокомолекулярных спиртов, обладают экстремумом поверхностного натяжения и при более низких температурах (30–80 °C) и могут быть использованы как модельные жидкости при изучении нелинейных зависимостей поверхностного натяжения. В этих растворах в определенном интервале температур может наблюдаться течение Марангони, направленное в обратную (нагретую) сторону, поэтому возможен случай весьма интересного аномального термокапиллярного дрейфа, при котором газовые или жидкие включения будут двигаться против направления градиента температуры, в более холодную область.

Первый эксперимент, в котором тонущие в гравитационном поле капли удерживались в неподвижности термокапиллярными силами, был проведен Делитшем, Екелманом и Вестом (Delitzsch V., Eckelmann H., Wuest W.) [144]. Они использовали капельки воды диаметром 0.05–0.6 мм, взвешенные в бутилбензоате $C_{11}H_{14}O_2$ или фторбензоле C_6H_5F . Жидкости выбирались таким образом, чтобы коэффициент линейного расширения β_T окружающей среды был больше, чем у капли. Тогда при некоторой температуре (для воды и бутилбензоата равной 32 °C, для воды и фторбензола — 50 °C,) плотности обеих жидкостей оказывались равны и капли находились в положении нейтральной плавучести. Поэтому после установления в жидкости направленного вверх градиента температуры (1.2 K/см и 4.0 K/см соответственно для бутилбензоата и фторбензола) капли перемещались к нагревателю до тех пор, пока возрастающие при отклонении от положения равновесия силы вновь не уравнивались термокапиллярными. Несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, достигающий $\pm 30\%$, измеренные значения вертикального смещения капель от первоначального положения для обеих жидкостей оказались пропорциональны их радиусу, что хорошо согласуется с соотношением (1.2). Однако, поскольку авторы использовали только один градиент температуры в каждой жидкости, зависимость отклонения от ∇T проверена не была.

Более тщательные эксперименты по такой методике проводили позднее также Возняк (Wozniak G.) [145], Ханель, Делитш и Екелман (Hahnel M., Delitzsch V., Eckelmann H.) [146], Рашидния и Баласубраманиам (Rashidnia N., Balasubramaniam R.) [147], Чен и Стеб (Chen J., Stebe K.J.) [148], Ма (Ma X.) [149], используя разнообразные пары несмешивающихся жидкостей, капли разных размеров и разные значения градиента температуры. В дополнение, Возняк применил интерферометрический метод для визуализации температурного поля вокруг капли, Рашидния и Баласубраманиам с помощью светорассеивающих

частиц изучали поле скоростей. Большинство из этих исследований, однако, проводились в линейном приближении, когда числа Рейнольдса и Марангони малы. Исключение составляет исследование Ма (Ма Х.), в которой он провел сопоставление полученных экспериментальных результатов с численным расчетом для умеренных чисел Марангони вплоть до значений $Ma_T = 1000$. Результаты всех экспериментов с разной степенью погрешности согласуются с теоретическими, хотя разброс данных остается по-прежнему велик и обусловлен, скорее всего, побочными эффектами, связанными с зависимостью растворимости капель от температуры.

Другая группа экспериментов с жидкими каплями повторяет методику [139, 140] для газовых пузырьков. Лейси, Витероу, Фасемире и Нишиока (Lacy L.L., Witherow W.K., Facemire B.R., Nishioka G.M.) [150] изучали модельную систему жидкостей, представляющую собой бинарный раствор этилсалицилата $C_9H_{10}O_3$ и диэтиленгликоля $(HOCH_2CH_2)_2O$ и имеющую область несмешивания. При высоких температурах они полностью растворимы и образуют единую фазу. При охлаждении до некоторой температуры, зависящей от концентрации, капли одной из фаз спонтанно формируются в другой. В эксперименте раствор охлаждался снизу и потому капли, насыщенные этилсалицилатом, формировались вблизи холодного дна и начинали двигаться вверх по направлению градиента температуры, хотя, будучи чуть тяжелее, должны были бы тонуть в отсутствии термокапиллярного механизма движения. Измеренные скорости термокапиллярного дрейфа оказались в 1.5-2 раза ниже расчетных, что не удивительно, принимая во внимание количество неопределенностей, которые включал в себя данный эксперимент. Во-первых, присутствие одновременно большого числа жидких капель приводило к взаимодействию между ними. Во-вторых, экспериментальная кювета не была должным образом теплоизолирована, что, как отмечали сами авторы, приводило к возникновению в ней конвективного течения. При этом распределение температуры в кювете непосредственно не измерялось. В-третьих, при движении капель вверх в более теплую область они интенсивно растворялись и их размер уменьшался. Наконец, наблюдаемое расхождение могло быть обусловлено наличием концентрационных градиентов поверхностного натяжения.

Бартон и Субраманиан (Barton K.D., Subramanian R.S.) [151–153] провели более тщательные эксперименты с этой же системой жидкостей при трех разных значениях средней температуры. Подробности эксперимента описаны в [154]. Капли чистого этилсалицилата вносились уже по одной в чистый диэти-

ленгликоль. Размер капель варьировался от 10 до 250 мкм, градиенты температуры от 2.4 до 9.5 К/мм. Числа Рейнольдса в эксперименте не превышали $Re = 0.006$, максимальные числа Марангони достигали $Ma_T = 1$. Авторы получили хорошие линейные зависимости скорости термокапиллярного движения капель от их радиуса и градиента температуры, однако, как показано в [152], значение температурного коэффициента межфазного поверхностного натяжения σ'_T , определенное по углу наклона этих кривых, оказалось также значительно ниже, чем следует из расчета. Авторы предложили несколько возможных объяснений данного факта, наиболее правдоподобное из которых снова связано с растворимостью капель.

Чуть позднее Наллани и Субраманиан (Nallani M., Subramanian R.S.) [155] на той же аппаратуре исследовали движение капель метанола в силиконовом масле DC-200 с номинальной вязкостью 50×10^{-3} кг/(м·сек). Метанол легче силиконового масла, поэтому такие капли всплывают. При наличии направленного вверх градиента температуры скорость всплывания увеличивалась, причем разница скоростей в этих двух случаях возрастала с увеличением радиуса капли. Размер капель варьировался от 50 до 146 мкм, градиенты температуры составляли 8.4, 11.9 и 13.0 К/мм. Числа Рейнольдса в эксперименте не превышали $Re = 0.005$, максимальные числа Марангони достигали $Ma_T = 1.5$. Скорость всплытия больших капель в изотермическом случае соответствовала формуле Адамара-Рыбчинского, тогда как маленькие капельки, для которых загрязнение поверхности следами возможных поверхностно-активных примесей сказывается гораздо сильнее, двигались как твердые сферы, подчиняясь закону Стокса (Stokes G.G.) [156]. Для преодоления проблем с чистотой поверхности, Шривидия [157] заменила капли метилового спирта каплями жидкой фторорганической жидкости *Fluorinert* FC-75^{*}, полностью несмешивающейся в силиконовом масле. Поскольку флюоринерт тяжелее, чем силиконовое масло, такие капли тонули в нем, и скорость падения уменьшалась под действием направленного вверх градиента температуры. Из сопоставления полученных экс-

* *Fluorinert* — торговая марка компании 3М, производящей целый ряд специальных фторорганических жидкостей (*perfluorocarbons*), имеющих разнообразные свойства и промышленное применение. Фтор-углеродные химические соединения получают из углеводородов замещением атомов водорода атомами фтора. В частности, жидкость *Fluorinert* FC-75 является фторуглеродной производной от тетрагидрофурана C_4H_8O с химической формулой C_4F_8O . Используется как инертный холодоноситель (хладагент) в электронике и как растворитель. Является лучшим, практически единственным растворителем для тефлона марки АФ. Плотность 1.77×10^3 кг/м³, почти полностью нерастворим в воде и силиконовом масле, отчего часто используется в физических экспериментах для создания тройных систем жидкостей.

периментальных данных с результатами линейного теоретического анализа Шривидия заметила, что влияние конвективного переноса тепла в эксперименте не было полностью незначительным. Хотя числа Рейнольдса в этом эксперименте были достаточно малы ($Re = 0.015$), числа Марангони достигали $Ma_T = 5$.

Эксперименты с газовыми пузырьками в горизонтальном градиенте температуры.

Идея эксперимента с горизонтальным градиентом температуры $\nabla T = \partial T / \partial x$ в тонком слое жидкости впервые была высказана Уилкоксом, Субраманианом, Папазяном, Смитом и Маттоксом (Wilcox W.R., Subramanian R.S., Papazian J.M., Smith H.D., Mattox D.M.) [158]. Основываясь на методике своих космических экспериментов [159], авторы предположили, что устройством для наблюдения термокапиллярного дрейфа пузырьков на Земле может стать такая полость с жидкостью, в которой всякое объемное течение было бы мало по сравнению с ожидаемым движением пузырька. По их мнению, этим целям удовлетворяли горизонтальные трубки и тонкие слои жидкости. В работе [158] показано, что в слоях жидкости толщиной менее 1 см максимальные скорости адвективного течения жидкости меньше оцененных по формуле (1.4) скоростей дрейфа пузырьков. Опыты проводились в запаянных ампулах диаметром 10 мм, заполненных изучаемой жидкостью так, чтобы оставался пузырек воздуха, как в плотницком уровне. Один край ампулы подогревался паяльником. В некоторых из исследованных жидкостей движения пузырьков замечено не было, тогда как в других (камфен, силиконовое масло) пузырьки быстро перемещались в нагретый конец ампулы. В другом эксперименте тонкий слой расплавленного стекла, содержащего множество мелких пузырьков, был помещен на поверхность клинообразной пластины. Через пластину пропускался электрический ток, что позволяло получить градиенты температуры до 30 К/мм. Сверху слой закрывался кварцевой пластиной с опрокинутым каналом глубиной 0.5 мм, чтобы исключить термокапиллярную конвекцию на поверхности слоя. В некоторых расплавах наблюдалось движение пузырьков, пропорциональное градиенту температуры и обратно пропорциональное вязкости. В расплавах стекол, имеющих аномальное положительное значение температурного коэффициента поверхностного натяжения σ'_T , наблюдалось движение в холодную сторону. Скорость пузырьков с размерами, сравнимыми с толщиной канала (0.5 мм), оказалась значительно меньше, чем ожидаемая на основании экстраполяции по скоростям мелких пузырьков.

Ю.К.Братухин, О.А.Евдокимова и А.Ф.Пшеничников [160] изучали поведение маленьких воздушных пузырьков, свободно всплывающих с тонким вертикальным слоем жидкости с боковым подогревом. В этом случае взаимно перпендикулярная ориентация градиента температуры и ускорения силы тяжести делала возможным разделение достаточно медленного термокапиллярного дрейфа пузырьков, представляющего собой горизонтальную компоненту скорости движения пузырька, от вертикальной компоненты скорости, обусловленной действием сил плавучести. При такой методике эксперимента, однако, существенную роль начинает играть гравитационная тепловая конвекция, неизбежно возникающая в объеме жидкости с горизонтальным перепадом температуры. Поэтому основной задачей эксперимента являлась максимально возможная минимизация интенсивности термогравитационных течений, что могло быть достигнуто соответствующим подбором экспериментальных параметров и свойств рабочей жидкости. С этой целью для изучения термокапиллярного движения пузырьков использовалась дистиллированная вода H_2O . Как известно, при температуре $T^* = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурный коэффициент ее объемного расширения β_T имеет точку инверсии, при которой плотность воды максимальна (см. табл. 5.1 в Приложении), а $\partial\rho/\partial T$ стремится к нулю и объемная подъемная сила исчезает [161]. Измерения скорости производились при таких температурах нагревателя и холодильника, чтобы средняя температура слоя воды была близкой к T^* , что существенно ограничивало значения достижимых градиентов температуры. В эксперименте было обнаружено отклонение всплывающих пузырьков от вертикали в сторону нагретой стенки, при этом горизонтальная компонента скорости движения пузырьков оказалась пропорциональной градиенту температуры и обратно пропорциональной радиусу пузырьков. В области не очень больших значений градиентов температуры (менее 1.5 K/mm) величины скорости дрейфа оказались близки к теоретическим. С целью определения границ применимости методики [160] для изучения термокапиллярного дрейфа в других жидкостях и в более широком интервале температур, в наших экспериментах [142, 162] было проведено измерение скорости дрейфа в воде при комнатной температуре, а также детальное исследование режимов термогравитационной конвекции вдали и вблизи от точки инверсии β_T в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом. Полученные результаты описаны в разделе 3.1.

В другой нашей работе была предложена методика изучения термокапиллярного дрейфа пузырьков воздуха в тонких горизонтальных слоях жидкости с

продольным перепадом температуры [163, 164]. Поскольку верхняя твердая граница слоя ограничивала всплытие прижатого к ней архимедовыми силами пузырька, последний мог перемещаться только горизонтально в направлении температурного градиента. Малая высота слоя жидкости (~2 мм) резко снижала интенсивность вызванной перепадами температуры гравитационной конвекции, поэтому характерные скорости адвективного течения жидкости были значительно меньше скорости движения пузырька. При такой методике эксперимента нет ограничений по свойствам жидкости и значениям градиента температуры. Однако малые размеры жидкого слоя приводят к появлению нового эффекта — взаимодействия движущегося пузырька с близко расположенными стенками полости, проявляющегося как в непосредственном трении пузырька о твердую стенку, так и в изменении режима обтекания пузырька жидкостью (по сравнению с пузырьком, движущимся в бесконечном объеме жидкости). В ходе опытов были измерены скорости термокапиллярного дрейфа в различных органических жидкостях в зависимости от времени, градиента температуры, формы и размеров пузырька, толщины жидкого слоя. Полученные результаты описаны в разделе 3.2.

1.3.3. Эксперименты в условиях микрогравитации

Резкое обострение интереса к экспериментальному изучению термокапиллярной конвекции произошло в начале 80-тых годов прошлого века с началом программ технологических экспериментов в невесомости. Перед экспериментаторами открылась возможность избавиться от осложняющего влияния гравитационных эффектов и исследовать термокапиллярный дрейф пузырьков и капель непосредственно в "чистом виде". Первый такой эксперимент на ракетном зонде SPAR Американского национального космического агентства (NASA) был осуществлен Уилкоксом и Папазяном (Parazian J.M., Wilcox W.R.) [159]. Ракета, запущенная по параболической траектории, в верхней ее точке обеспечивала примерно 5 мин невесомости. В это время Уилкокс и Папазян рассчитывали наблюдать термокапиллярное движение газовых пузырьков, часто присутствующих в расплавленном материале, при направленной кристаллизации расплавленного четырех-бромистого углерода. Жидкость находилась в высоком цилиндрическом сосуде диаметром 6 мм, помещенном в градиентно нагреваемый или охлаждаемый контейнер. К сожалению, в эксперименте не было замечено движения таких пузырьков, несмотря на неизбежность значительных градиентов температуры вблизи фронта кристаллизации. Авторы предложили не-

сколько возможных объяснений неудачи: равенство нулю температурного коэффициента поверхностного натяжения σ'_T вследствие присутствия поверхностно-активных примесей на поверхности пузырьков в расплаве; отсутствие в жидкости реального градиента температуры, трение пузырьков о стенки сосуда. Однако, контрольные измерения σ'_T после возвращения кюветы на Землю дали обычное для четырех-бромистого углерода значение, что свидетельствует об отсутствии ПАВ. Градиенты температуры во время полета действительно не измерялись, и хотя при наличии теплотока через стенки сосуда они должны непременно присутствовать, кратковременному состоянию невесомости $10^{-4} g$ во время полета предшествовал период значительных перегрузок, которые могли перемешивать жидкости и выравнивать температуру по объему. В результате Уилкоккс и Папазян пришли к заключению, что прежде чем приступить к постановке космических экспериментов, необходимо проводить предварительные опыты с целью предсказания поведения пузырьков в конкретной жидкости. Поэтому уже во время следующего полета более тщательно подготовленный эксперимент, проведенный Уилкоксом (Wilcox W.R.) с сотрудниками [165–166], позволил обнаружить движение пузырьков в расплаве тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, помещенного в протяженный канал прямоугольного сечения. На серии фотографий, полученных во время полета, было видно перемещение пузырьков по направлению градиента температуры, причем большие пузырьки двигались быстрее маленьких. Замечено было даже ускорение пузырьков при их переходе в менее вязкую нагретую жидкость. Вместе с тем, количественных результатов получено не было ввиду отсутствия измерений градиента температуры и наличия побочных экспериментальных осложнений, таких, как взаимодействие пузырьков друг с другом и с близлежащими твердыми поверхностями.

Первое систематическое исследование термокапиллярного дрейфа пузырьков в условиях невесомости осуществил Томпсон (Thompson R.L.) [111] на башне сбрасывания Lewis Research Center NASA. Подробное описание этого эксперимента приведено в [167]. Томпсон использовал цилиндрические контейнеры диаметром 120 мм и длиной 120 мм, заполненные различными жидкостями: водой, этиленгликолем, силиконовым маслом D-200 и этиловым спиртом. Перед сбрасыванием в жидкости, подогреваемой сверху, в течение около 4 часов устанавливалось вертикальное распределение температуры, близкое к линейному. После начала свободного падения, продолжавшегося 5 сек, в жидкость вблизи центра нижнего торца контейнера впрыскивался пузырек водорода.

да диаметром 3–4 мм. В случае изотермической жидкости такие пузырьки постепенно замедлялись и останавливались. В воде термокапиллярного движения пузырьков к нагревателю обнаружено не было, вероятнее всего из-за присутствия загрязнений, но зато оно наблюдалось в трех других жидкостях. При этом скорость термокапиллярного дрейфа в этиленгликоле хорошо соответствовала теоретической оценке Янга, Гольдштейна и Блока (1.9) вплоть до значений $Re = 5.66$ и $Ma_T = 713$, что вызывает некоторое удивление, поскольку этот результат был получен для $Re = 0$ и $Ma_T = 0$. В то же время, в этаноле и силиконовом масле скорости движения оказались гораздо ниже расчетных. Исходя из описанных условий эксперимента, можно заключить, что не равная нулю начальная скорость впрыскиваемого пузырька, осложненная его нестационарным разгонным движением, давала достаточно серьезную экспериментальную погрешность.

Лангбейн и Хейде (Langbein D., Heide W.) [168] осуществили эксперимент на ракетном зонде, используя бинарный раствор метанола и циклогексана C_6H_{12} , обладающий областью несмешивания. Капли метанола, образующиеся в циклогексане при локальном охлаждении смеси, перемещались по направлению градиента температуры. Попыток сопоставления с теорией не предпринималось. Сразу два разных эксперимента по изучению термокапиллярного дрейфа были осуществлены немецкими исследователями во время программы экспериментов D-1 на борту космического шаттла в ноябре 1985 года. Первый из них осуществили Шикман (Siekman J.) с коллегами [169–170]. В одном случае в силиконовом масле с числом Прандтля $Pr_T = 687$, заполняющем прямоугольную кювету, находилась группа пузырьков разного диаметра, в другом — несколько маленьких водяных капелек. Градиент температуры, рассчитываемый с помощью уравнения теплопроводности по температуре холодной и горячей стенок кюветы, во время опыта можно было монотонно изменять. Измеренные скорости дрейфа для шести пузырьков в диапазоне чисел Марангони Ma_T от 0 до 288, хорошо согласуются с расчетными. В то же время, движения водяных капелек не было замечено совсем.

Другой эксперимент был осуществлен Ньюхаусом и Фейербахером (Neuhaus D., Feuerbacher B.) [171]. В эксперименте использовались три различных силиконовых масла AP-100, AK-100 и AS-100 одинаковой вязкости, но отличающиеся молекулярным строением. Все эти масла являются метилсилоксанами, но в AK-100 содержание фениловых групп на конце валентных цепочек силоксана составляет 6%, в AP-100 доходит до 28%, а AS-100 занимает проме-

жуточное значение между ними. Пузырьки вносились в изотермическую исследуемую жидкость, а затем включался подогрев одной из сторон экспериментальной кюветы. Оказалось, что в масле АК-100 скорость движения пузырьков хорошо соответствовала формуле (1.9), в масле AS-100 оказалась значительно ниже, а в масле AP-100 пузырьки не двигались совсем. Информации и числах Рейнольдса и Марангони в этих опытах не проводилось. Сравнение с экспериментами, проведенными с этими же жидкостями на Земле, при изучении скорости всплывания пузырьков под действием архимедовых сил, показало, что в первых двух случаях скорость всплытия соответствовала мобильной (динамической) межфазной поверхности, описываемой формулой Адамара-Рыбчинского, тогда как в масле AP-100 пузырьки двигались как твердые сферы, подчиняясь закону Стокса. Это подтверждает определяющую роль термокапиллярных напряжений на поверхности для изучаемого явления, но научная интерпретация наблюдений Ньюхауса и Фейербахера до сих пор остается еще открытым вопросом.

Возняк (Wozniak G.) [172] проводил опыты с каплями парафина в водных растворах этанола, теми же жидкостями, что и в его наземных экспериментах, на борту ракетного зонда с 7 мин невесомости. Радиус капель составлял 0.7–2.4 мм, градиент температуры 0.8–0.9 К/мм. Максимальные числа Рейнольдса и Марангони достигали значений 25 и 588 соответственно. Возняк обнаружил, что измеренные скорости термокапиллярного дрейфа составляли всего 3.6–31.7% от ожидаемых, причем наихудшее согласие наблюдалось для самых маленьких капелек. Автор объяснял полученное различие возможными взаимодействиями капель со стенками кюветы и наличием загрязнений, хотя предпринимались специальные усилия для обеспечения чистоты жидкости. Скорее всего, в растворах метанола существовал также и концентрационный градиент поверхностного натяжения, вызванный неоднородностями в локальной концентрации смеси.

Браун, Икер, Кляйн и Воерманн (Braun B., Ikier C., Klein H., Woermann D.) [173] на борту ракетного зонда (5.5 мин невесомости) осуществили эксперимент со смесью 2-бутоксэтанола $C_4H_9OCH_2CH_2OH$ с водой, которая обладает инверсной областью несмешивания. Перед стартом смесь в прямоугольной кювете поддерживалась при температуре на 0.2 К ниже температуры фазового разделения, так что представляла собой однородную однофазную среду. Через 2 сек после начала параболической траектории температура повышалась до значения на 0.45 К выше температуры разделения фаз, отчего зарождались

очень маленькие капельки, насыщенные 2-бутоксигэтанолом и быстро достигающие диаметра ~ 11 мкм. В это же время создавался градиент температуры $\nabla T = 0.37$ К/мм, достигающий своего стационарного значения за 20 сек. Было обнаружено, что капельки начинали перемещаться в поле градиента температуры в более холодную область. Такое аномальное направление скорости термокапиллярного дрейфа соответствовало положительному знаку температурного коэффициента поверхностного натяжения σ'_T , наблюдаемого для такой системы жидкостей. Скорости термокапиллярного дрейфа также соответствовали предсказываемым формулой (1.9). Числа Рейнольдса в этом эксперименте составляли $Re = 10^{-5} - 10^{-6}$, числа Марангони Ma_T также были малы, поскольку число Прандтля Pr_T больше единицы для обеих жидкостей.

Изучение аномального по направлению термокапиллярного дрейфа в другой системе жидкостей, также обладающей положительным значением σ'_T в определенном интервале температур, было предпринято на борту космического шаттла Вивиани и Голиа (Viviani A., Golia C.) [174–175]. Они использовали насыщенный водный раствор 1-гептанола (гептилового спирта) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$, в котором, согласно [176], зависимость поверхностного натяжения от температуры в случае термодинамического равновесия имеет вид параболы с минимумом поверхностного натяжения вблизи температуры равной 40°C . Эксперименты проводились в кювете длиной 60 мм, в которой создавался перепад температуры. Температура холодной стенки кюветы поддерживалась при 5°C , горячей — достигала 70°C . Оптические возможности эксперимента позволяли контролировать распределение температуры в кювете теневым и интерферометрическим методами. Дополнительно температура измерялась температурными датчиками, размещенными непосредственно в жидкости. После установления стационарного теплового режима пузырьки воздуха различного размера, внесенные в жидкость вблизи горячей стенки, начинали двигаться в холодную сторону, в полном согласии с теоретическими предсказаниями. Однако, вместо того чтобы остановиться в районе жидкости в центре кюветы при 40°C , где величина σ'_T обращается в ноль, пузырьки продолжали свое движение в более холодную область с отрицательным значением σ'_T уже навстречу ожидаемому направлению термокапиллярного дрейфа, и останавливались только недалеко от холодной стенки при температуре $\sim 8-10^\circ\text{C}$. Дважды повторенный во время разных полетов в 1994 и 1996 гг., эксперимент каждый раз демонстрировал этот результат, до сих пор не получивший ясного объяснения.

Трюнер, Галиндо, Гербет, Лангбейн и Рат (Treuner M., Galindo V., Gerbeth G., Langbein D., Rath H.G.) [126] проводили эксперименты на башне сбрасывания г.Бремен, обеспечивающей 4.7 сек невесомости, первые 0.5 сек которой использовались для создания воздушных пузырьков диаметром от 0.5 до 2 мм. Направленный вверх градиент температуры, устанавливаемый в течение 2 часов перед сбрасыванием, контролировался интерферометром, фиксирующим поле показателя преломления вокруг движущегося пузырька. Опыты проводились с тремя предельными углеводородами: *n*-октаном $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, *n*-деканом $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ и *n*-тетрадеканом $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$. Полученные результаты для скорости термокапиллярного дрейфа продемонстрировали ее пропорциональность градиенту температуры и диаметру, хотя и отличались от теоретически ожидаемых на 20% в меньшую сторону. Из представленных авторами зависимостей скорости движения от времени видно, что за время эксперимента ускоряющиеся пузырьки не успевали достичь стационарного значения скорости. Вообще говоря, нехватка времени для достижения установившегося стационарного режима движения является одним из основных недостатков и трудностей всех экспериментов на башнях сбрасывания.

Наконец, наиболее полное и систематическое экспериментальное изучение явления термокапиллярного дрейфа в невесомости при больших числах Рейнольдса и Марангони было проведено Хадландом, Баласубраманиамом, Возняком и Субраманианом (Hadland P.H., Balasubramaniam R., Wozniak G., Subramanian R.S.) [177] во время совместных программ Американского (NASA) и Европейского (ESA) космических агентств "Международная космическая лаборатория" IML-2 (*International Microgravity Laboratory*) и "Жизнь и космическая лаборатория в невесомости" LMS (*Life & Microgravity Spacelab*) на специальной экспериментальной установке BDPU (*Bubble, Drop and Particle Unit*) в 1994 и 1996 гг. на борту космического шаттла "Колумбия". Универсальный прибор BDPU включал в себя систему для управления и электропитания эксперимента, теневую и интерферометрическую оптическую диагностику, освещение, видео и киносъемку в двух перпендикулярных направлениях, а также устройства для поддержания постоянной температуры, нагрева и охлаждения с помощью электрических элементов Пельтье. Для проведения различных экспериментов с помощью этого прибора использовались сменные кюветы, заменяемые астронавтами. Авторами эксперимента по изучению термокапиллярного дрейфа использовались две идентичные кюветы в форме прямоугольного параллелепипеда сечением 45×45 мм и длиной 60 мм. В экспериментах, прове-

денных во время IML-2 миссии в 1994 г. кюветы были заполнены силиконовым маслом DC-200 с номинальной динамической вязкостью 50×10^{-3} кг/(м·сек), а во время LMS миссии в 1996 г. — с вязкостью 10×10^{-3} кг/(м·сек). В одну из кювет с помощью отдельного дополнительного устройства впрыскивались воздушные пузырьки, а в другую — капли *Fluorinert* FC-75. В каждом их проведенных экспериментов в жидкости предварительно в течение 2 часов устанавливался стационарный и равномерный градиент температуры величиной 0.25, 0.33 или 1.0 К/мм. Радиус вводимых пузырьков и капель варьировался от 0.5 до 8 мм. Изменение размера за время, необходимое пузырьку/капле для пересечения кюветы, оказалось незначительным и в расчет не принималось. По видеокадрам измерялась средняя на длине, равной 1 см, скорость пузырьков/капель в центре кюветы, вдали от стенок полости.

Во время полетного эксперимента число Марангони Ma_T в непрерывной фазе варьировалось от 5.4 до 5780 в случае газовых пузырьков и от 2.5 до 3700 для жидких капель. Числа Прандтля для силиконового масла использованного в IML-2 экспериментах $Pr_T = 371\text{--}567$, в LMS экспериментах $Pr_T = 59.4\text{--}92.9$. Поэтому соответствующие числа Рейнольдса составляли $Re = 0.0096\text{--}87.2$ для пузырьков и $Re = 0.0045\text{--}49.1$ для капель. Были получены зависимости безразмерной скорости термокапиллярного дрейфа от значений числа Марангони, отложенного в логарифмическом масштабе. Для газовых пузырьков совпадение экспериментальных данных и асимптотического теоретического расчета [135] для случая $Re \rightarrow \infty$ и $Ma_T \rightarrow \infty$ наблюдалось в области $Ma_T < 10$. При больших Ma_T экспериментальные значения скорости оказывались меньше теоретических и для $Ma_T = 10^4$ это расхождение составляло уже 40%. В то же время, при таких больших числах Марангони наблюдалось гораздо лучшее согласие экспериментальных данных с теоретическим расчетом [133] для случая $Re \rightarrow \infty$ и $Ma_T \rightarrow \infty$ — здесь расхождение не превышало 18% даже для силиконового масла с большим значением числа Прандтля. Таким образом, в целом для газовых пузырьков наблюдалось хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных. Для капель флюоринерта радиусом менее 2.5 мм экспериментальные данные соответствовали расчету [133] вплоть до значений числа Марангони $Ma_T = 90$. При дальнейшем увеличении Ma_T безразмерная скорость продолжала уменьшаться, хотя теория [133] предсказывала резкое возрастание скорости пропорционально числу Марангони. Экспериментальные результаты для скорости дрейфа капель большего размера попадали в интервал чисел Ма-

рангони $Ma_T = 1300-3700$ и вообще не продемонстрировали никакого изменения с вариацией Ma_T . Судя по всему, эти результаты соответствуют режиму движения, при котором скорость движения была еще крайне далека от стационарного состояния, поэтому их нельзя сравнивать с квази-стационарным решением. Авторы также отметили, что заметного отклонения формы от сферической не наблюдалось даже для больших капель. Для самых больших пузырьков, диаметром более 6 мм, их форма лишь слегка искажалась, образуя чуть-чуть сплюснутый сфероид.

1.3.4. Влияние поверхностно-активных веществ

Известно, что поверхностно-активные добавки, адсорбирующиеся на межфазной поверхности пузырьков или капель, могут существенно влиять на их движение. В первую очередь это сказывается на подвижности поверхности, отчего самые маленькие капли или пузырьки начинают двигаться как сферы с твердой поверхностью. Для архимедового движения под действием гравитационных сил этот эффект был описан еще Бондом и Ньютоном [178–179]. При увеличении радиуса до некоторого критического, различного для разных пар жидкостей, скорость движения жидких капель изменялась так, чтобы соответствовать скорости движения жидкой сферы. Корректное объяснение этого явления с точки зрения влияния адсорбированных молекул ПАВ было дано Фрумкиным* и Левичем [180] и детально описано в [1].

Для тангенциальных поверхностных сил присутствие на поверхности ПАВ еще более существенно, чем для объемных. При движении капли адсорбированный на поверхности ПАВ сносится к ее заднему полюсу, что приводит к возникновению концентрационного градиента поверхностного натяжения, направленного в сторону движения капли. В случае термокапиллярного дрейфа этот градиент противоположен температурному градиенту поверхностного натяжения и препятствует возникающему на поверхности течению. Теоретическое рассмотрение движения капли было проведено Ким и Субраманианом (Kim H.S., Subramanian R.S.) в рамках модели, линейно связывающей поверхностное натяжение с концентрацией ПАВ на поверхности Γ [181–182]. В [181] исследован случай, когда нерастворимый ПАВ формирует "застойную зону" в задней по ходу движения части поверхности пузырька, в которой напряжения Марангони отсутствуют. В [182] рассмотрен более общий случай, когда ПАВ

* Так называемая "модель Фрумкина", учитывающая силовое взаимодействие молекул на поверхности.

распределен на всей поверхности благодаря поверхностной диффузии, препятствующей появлению "застойной зоны", рассчитаны скорость движения капли и распределение концентрации. Поведение капли определяется отношением интенсивностей поверхностных конвективных потоков и поверхностной диффузии (т.е. поверхностным числом Пекле для переноса ПАВ). Для малых поверхностных чисел Пекле распределение концентрации на поверхности лишь немногим отличается от равномерного и скорость течения почти не замедляется. При больших поверхностных числах Пекле образуется "застойная зона". Надим, Борхан (Nadim A., Borhan A.) [183–184] нашли решение, описывающее слабые отклонения формы капли от сферической в ситуации, когда существенна зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ [183], а также рассчитали поправки к скорости термокапиллярного движения, обусловленные этой деформацией [184].

Чен и Стеб (Chen J., Stebe K.J.) [148] при аналитическом анализе термокапиллярного движения капель в присутствии ПАВ использовали более реалистичную модель адсорбции ПАВ, учитывающую возможность возникновения насыщенного монослоя ПАВ на поверхности (модель Лангмюра). По сравнению с линейной моделью, позволяющей концентрации адсорбированного ПАВ на поверхности неограниченно возрастать, модель Лангмюра устанавливает предел Γ_{∞} для насыщенности концентрации на поверхности при значительном возрастании концентрации ПАВ в растворе. Это привело к меньшему снижению скорости термокапиллярного дрейфа при наличии ПАВ, чем предсказывал линейный анализ. Были рассмотрены два случая: без учета и с учетом взаимодействия молекул ПАВ между собой (модель Фрумкина). В первом случае скорость движения вначале уменьшалась с возрастанием объемной концентрации ПАВ, но затем, после достижения некоторого минимума, вновь начинала слегка возрастать, оставаясь, однако, существенно меньше скорости дрейфа в отсутствии ПАВ. При учете взаимодействия молекул уменьшение скорости происходило монотонно вплоть до достижения асимптотического значения, меньшего чем минимально достижимый в модели Лангмюра. При этом когезия молекул увеличивала градиент концентрации и приводила к большему затуханию термокапиллярного течения, в то время как отталкивание молекул приводило к противоположному эффекту. Авторы также показали, что если характерные времена адсорбции и десорбции малы по сравнению с временами конвективного переноса на поверхности, поверхность остается динамической при повышении концентрации ПАВ в объеме. Физически это означает, что в этом случае

ПАВ распределяется практически равномерно по всей поверхности капли и создаваемые им градиенты концентрации оказываются пренебрежимо малы.

Данные экспериментов подтверждают теоретические выводы. Еще в эксперименте Янга, Гольдштейна и Блока [99] в *n*-гексадекане, содержащем небольшое количество силиконового масла, являющегося для него поверхностно-активным, термокапиллярный дрейф отсутствовал. В опытах Бартона и Субраманиана (Barton K.D., Subramanian R.S.) [152] капли этилсалицилата в отсутствии градиента температуры тонули в более легком диэтиленгликоле, однако при подогреве сверху всплывали под действием термокапиллярных сил. Однако, при внесении небольшого количества поверхностно-активного реагента *Triton-X 100*^{*} термокапиллярное движение полностью затухало и капли вновь начинали тонуть даже в поле градиента температуры. Схожие наблюдения неоднократно отмечались также многими другими авторами. Тем не менее, никто из экспериментаторов не изучал случай чисто концентрационно-капиллярного (в отсутствии градиента температуры) движения, вызванного однородным градиентом концентрации растворимого ПАВ во внешнем объеме жидкости. Между тем, наличие такого градиента должно вызывать возникновение поверхностных сил и течений, аналогичным термокапиллярным. Теоретически возможность существования концентрационного дрейфа — самопроизвольного движения капель и пузырьков в неоднородных по составу смесях (растворах) в сторону увеличения концентрации поверхностно-активного компонента — была показана В.Г.Левичем и А.М.Кузнецовым [185]. В этой работе массоперенос в окружающей пузырек жидкости был рассмотрен в аппроксимации диффузионного слоя Нернста^{**} [186] постоянной толщины. Интересно, что результаты схо-

* *Triton X-100* — неионное поверхностно-активное вещество, производимое компанией *Union Carbide*. Широко используется в биохимических лабораториях как детергент (моющее средство), а также практически в любом типе чистящих средств. Имеет в своей молекуле гидрофильные полиэтилен-оксидные группы (в среднем, 9.5 этилен-оксидных групп) и гидрофобную 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил углеводородную группу: $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ($n = 9-10$). Плотность 1.07 г/см^3 , температура плавления 6°C , поэтому при комнатной температуре имеет очень высокую вязкость.

** Диффузионный перемешиваемый слой вблизи поверхности представляет собой область раствора, в которой концентрация веществ отличается от таковой во всем объеме. Слой формируется вследствие ограничений на конвекцию, возникающих из-за межмолекулярного взаимодействия молекул жидкой фазы с поверхностью раздела фаз. Нернст (Nernst W.) ввел модель транспорта веществ в перемешиваемом слое, которая предполагает, что на некотором расстоянии от поверхности конвекция прекращена, а перенос вещества в слое происходит диффузионным образом согласно с законом Фика (Fick A.), когда концентрация линейно изменяется по толщине слоя.

жи с полученными В.Г.Левичем [187] для движения капли в электрическом поле, когда поверхностное натяжение является функцией напряженности поля (электрокапиллярный дрейф).

Подобное поведение газовых включений наблюдалось в некоторых технологических процессах, в частности, литейных. Известно, что при непрерывном литье, например, в расплавленных сталях, дефекты, связанные с наличием пузырьков, пагубно сказываются на качестве получающихся слитков и должны быть с максимальной возможностью устранены. Так, Мукай и Лин (Mukai K., Lin W.) [188] исследовали выталкивание газовых пузырьков фронтом кристаллизации при затвердевании некоторых веществ из их водных растворов, охлаждаемых снизу. В экспериментах было обнаружено, что достаточно маленькие пузырьки, находившиеся в растворе в непосредственной близости от кристаллизующегося фронта, опускались вниз (тонули), преодолевая силу Архимеда. При этом причиной такого поведения пузырьков не мог быть их термокапиллярный дрейф, поскольку при наличии направленного вверх градиента температуры направление термокапиллярного движения пузырьков, напротив, являлось прямо противоположным. Авторы предположили, что впереди фронта кристаллизации формируется граничный слой, в котором, кроме градиента температуры, образуется также значительный градиент концентрации различных растворенных поверхностно-активных примесей, который и вынуждает пузырьки опускаться вниз, и построили теоретическую модель такого движения [189]. Однако, в эксперименте [188] на пузырек, кроме концентрационно-капиллярных, действовали также еще архимедовы и термокапиллярные силы, поэтому отделить в "чистом виде" вклад, вносимый в движение пузырьков именно концентрационными силами, не представлялось возможным.

Для более детального исследования данного явления Вангом, Мукаем и Ли (Wang Z., Mukai K., Lee I.J.) был поставлен специальный эксперимент [190]. Исследовалось поведение пузырьков, всплывающих вверх в непосредственной близости от вертикальной поверхности замерзающей воды, при различных условиях затвердевания и физико-химических свойствах добавленных в воду компонентов. В опытах использовались водные растворы NaCl (зависимость поверхностного натяжения которого от концентрации настолько мала, что его можно считать практически поверхностно неактивным для водной поверхности) с концентрациями 1.05–11.3 моль/м³, а также водные растворы поверхностно-активного реагента C₈H₁₇SO₃Na с концентрациями 0.185–0.85 моль/м³. Для максимального уменьшения интенсивности свободной конвекции раствор по-

мещался в узкий (шириной всего 0.65 мм) зазор между двумя вертикальными стеклянными плоскостями размером 30×20×1 мм, одна из которых охлаждалась при температуре –20 °С. Таким образом создавался вертикальный фронт кристаллизации, перемещающийся горизонтально со скоростью около 5 мкм/сек. Маленькие водородные пузырьки (радиусом до 30 мкм) генерировались в водном растворе с помощью электролиза. Независимыми методами измерялись температура (термопарные измерения) и концентрация раствора (эмиссионная спектрофотометрия), а также поверхностное натяжение, коэффициент диффузии ПАВ в воде и равновесный коэффициент распределения ПАВ между водой и льдом. Поведение пузырьков регистрировалось видеокамерой, а диаметр пузырьков и их расстояние до ледяного фронта определялось непосредственно по видеокадрам.

Было обнаружено, что в растворах NaCl, а также вдали от фронта кристаллизации, все пузырьки всплывали строго вертикально вверх. В то же время, в растворе $C_8H_{17}SO_3Na$ пузырьки, находящиеся к фронту ближе чем 150 мкм, начинали очень быстро горизонтально перемещаться к нему и затем захватывались им. Тот факт, что описанное поведение пузырьков наблюдалось только в случае раствора ПАВ, дает основание считать именно концентрационно-капиллярный дрейф ответственным за это движение. Авторы также аккуратным образом оценили другие возможные причины горизонтального перемещения пузырьков, такие как гравитационную конвекцию, термокапиллярный дрейф и наличие градиента давления вследствие разности скоростей обтекания пузырька жидкостью с разных сторон (эффект Саффмана (Saffman P.G.) [191]), и убедительно показали, что их влияние пренебрежимо мало по сравнению с градиентом концентрации ПАВ. Были получены экспериментальные зависимости скорости концентрационно-капиллярного движения пузырьков от радиуса пузырька, начальной концентрации ПАВ в растворе и скорости кристаллизации, хорошо согласующиеся с теоретическим анализом [189]. Однако, поскольку непосредственное измерение градиента концентрации в пограничном слое оказывается невозможным (в данной работе он оценивался лишь эмпирически, исходя из наблюдаемой в экспериментах средней толщины граничного слоя, принимаемой за 90 мкм, начальной концентрации раствора и полученных коэффициентов диффузии), зависимость скорости дрейфа от градиента концентрации осталась неисследованной.

1.4. Стационарный и колебательный режимы термокапиллярного течения

Термокапиллярное течение, возникающее вокруг газового пузырька в поле вертикального градиента температуры, изучалось многими исследователями. С этой целью исследуемая жидкость обычно располагалась между двумя расположенными друг над другом горизонтальными теплообменниками, верхний из которых служил нагревателем, а нижний — холодильником. Таким образом, в экспериментальной кювете устанавливалась устойчивая вертикальная стратификация жидкости по температуре, при которой градиент температуры был направлен вверх, а термогравитационная конвекция в жидком слое отсутствовала. Пузырек воздуха располагался непосредственно под верхней горячей твердой плоскостью, в условиях наземного эксперимента прижимаемый к ней силой Архимеда, отчего его поверхность деформировалась и теряла сферическую форму. Соотношение горизонтального и вертикального геометрических размеров пузырька (*aspect ratio*) определялась его объемом, а также свойствами жидкости: плотностью и поверхностным натяжением. Обычно для пузырьков объемом более 0.3 см^3 форма пузырька представляла собой полусферу, при этом, при одинаковом объеме, вертикальный размер полусферы был меньше для пузырьков в силиконовых маслах и больше для пузырьков в воде, чем для пузырьков в спиртах.

Результаты многочисленных исследований [192–205] свидетельствуют, что при наличии в жидкости вертикального градиента температуры вокруг такого пузырька наблюдается термокапиллярное течение в виде трехмерного торообразного вихря с вертикальной осью симметрии. Горячая жидкость вблизи нагревателя, увлекаемая силами Марангони, переносится вдоль свободной поверхности пузырька к его нижнему полюсу, откуда поднимается вверх по действием сил плавучести, создавая возвратное течение. Соответственно, в любой вертикальной диаметральной плоскости будут наблюдаться два замкнутых вихря, симметрично расположенные вокруг пузырька. В нижней же части жидкости, под пузырьком, благодаря вязким силам формируются вторичные вихревые зоны с циркуляцией обратного направления. При этом основная особенность такого термокапиллярного течения, отмечаемая всеми авторами, заключается в том, что при не очень больших градиентах температуры (и, соответственно, умеренных числах Марангони) оно остается стационарным. Распределение температуры стационарно также. Стационарный режим термокапиллярного

течения вокруг неподвижного пузырька был подробно экспериментально исследован, например, Као и Кеннингом (Kao Y.S., Kenning D.B.R.) [192], Арлабоссе (Arlabosse P.) [193], Бетцом (Betz J.) [194], К.Возняком (Wozniak K.) [195], Рааке, Шикманом и Чуном (Raake D., Siekmann J., Chun C.-H.) [196], К.Возняком, Г.Возняком и Розгеном (Wozniak K., Wozniak G., Rösgen T.) [197] с применением самых разнообразных экспериментальных методов: теневых, интерференционных, лазерной доплеровской анемометрии (LDA), PIV (*Particle Image Velocimetry*), измерений теплотока и распределения температуры. Было обнаружено, что стационарное течение сохраняет свою устойчивость вплоть до некоторых, достаточно больших, критических значений числа Марангони, после чего оно становится трехмерным, приобретая азимутальную составляющую скорости. Колебательный режим термокапиллярного течения вокруг пузырька численно или экспериментально исследовался Чуном, Рааке и Хансманом (Chun C.-H., Raake D., Hansmann G.) [198], Рашидния (Rashidnia N.) [199], Кассеми и Рашидния (Kassemi M., Rashidnia N.) [200], Арлабоссе, Л.Тадристом, Х.Тадристом и Панталони (Arlabosse P., Tadrist L., Tadrist H., Pantaloni J.) [201], Бетцом и Штраубом (Betz J., Straub J.) [202], К.Возняком, Баласубраманиамом, Хадландом и Субраманианом (Wozniak K., Balasubramaniam R., Hadland P.H., Subramanian R.S.) [203], Рейнардом, Сантини и Л.Тадристом (Reynard C., Santini R., Tadrist L.) [204–205] и др. Несмотря на разнообразные исследования, природа возникновения такой колебательной неустойчивости до сих пор до конца не выяснена и на настоящий момент является предметом оживленных дискуссий и предположений.

Так, в работе Рааке, Шикмана и Чуна (Raake D., Siekmann J., Chun C.-H.) [196] было обнаружено, что поля температуры и скорости течения вокруг пузырька приобретают осциллирующие составляющие при превышении числом Марангони значения $Ma_T \geq 5000$. Число Марангони здесь определялось по высоте пузырька и градиенту температуры в жидкости. Чун, Рааке и Хансман (Chun C.-H., Raake D., Hansmann G.) [198] обнаружили существование в интервале $5000 \leq Ma_T \leq 11000$ различных колебательных режимов, соответствующих разной зависимости волнового числа от градиента температуры и соотношения геометрических размеров пузырьков. Эти колебательные моды выявлялись как в температурном поле, изучаемом интерференционными методами, так и в гидродинамическом потоке, исследуемом с помощью светорассеивающих частиц. Авторы показали, что наблюдаемые осцилляции являются трехмерными. Частично это подтверждается тем, что двухмерное численное моделирование этого

течения, осуществленное Кассеми и Рашиднии (Kassemi M., Rashidnia N.) [200], не выявило возникновения колебаний. Моделирование осуществлялось для случая отсутствия силы тяжести, и по этой причине авторы предположили, что гравитационная конвекция, наряду с термокапиллярной, также играет существенную роль в инициировании колебательного режима, а период осцилляций и время, необходимое для их развития, в условиях невесомости и нормальной гравитации отличаются. Между тем, экспериментальное изучение оптическими методами нестационарной трехмерной задачи, равно как и ее численное моделирование при больших значениях числа Марангони, представляют собой исключительно трудную проблему.

Рейнард, Сантини и Л.Тадрист (Reynard C., Santini R., Tadrict L.) [204] экспериментально исследовали колебательный режим термокапиллярной конвекции во время 15-той серии параболических полетов, организованным Французским космическим агентством (C.N.E.S.) в апреле 2000 г. Целью эксперимента было сравнение результатов, полученных в наземном эксперименте и в условиях уменьшенной и увеличенной гравитации на различных участках параболической траектории. Во время каждого полета достигалась сила тяжести $\sim 10^{-2} g$ в течение 20–25 сек, которым предшествовал и последствовал такой же по длительности период увеличенной силы тяжести $\sim 1.8 g$. Основными критериями сравнения являлись тепловые числа Марангони Ma_T и Прандтля Pr_T , а также динамическое число Бонда Bd , характеризующее уровень гравитации. Опыты проводились для больших значений числа Марангони $0 \leq Ma_T \leq 7 \times 10^4$ и малых чисел Прандтля $Pr_T = 16.7$ (силиконовое масло). Размеры экспериментальной полости составляли 40×40 мм, высота — 5 мм. Наблюдение осуществлялось через прозрачные боковые стенки полости теневым методом, более простым по сравнению с обычно используемой другими исследователями интерферометрией. Теневой прибор визуализировал некоторую темную локализованную приграничную область вокруг пузырька, в которой градиенты показателя преломления, возникающие благодаря возмущению теплового поля вихревым термокапиллярным течением, превышали разрешающую способность прибора. Авторы обнаружили медленную осцилляцию теплового поля около пузырька в горизонтальном направлении, а сам тороидальный вихрь начинал как бы раскачиваться, поочередно смещаясь то вправо, то влево относительно центра пузырька. Более того, структура и размеры такой движущейся вихревой зоны также периодически изменялись.

В наземных условиях использовались пузырьки с вертикальным размером от 1.58 до 2.65 мм. Соотношение горизонтального и вертикального размеров пузырька при этом изменялось от 0.73 до 1.51. Наступление колебательного режима течения происходило при достижении критических чисел Марангони от 5×10^3 до 4×10^4 . Были получены зависимости критических градиентов температуры и частоты осцилляций от значений соотношения размеров пузырька. Величина градиентов температуры, необходимых для начала осцилляций, увеличивалась при уменьшении соотношения размеров, что совпадает с более ранними выводами Рашидния (Rashidnia N.) [199]. Однако, сами значения градиентов температуры оказались несколько выше, чем результаты Рашидния для силиконовых масел с числом Прандтля $Pr_T = 8.4$. Таким образом, при одном и том же соотношении размеров пузырька, порог наступления колебательной конвекции повышается с ростом числа Прандтля. Чем ниже Pr_T , тем выше оказывается скорость термокапиллярного течения и тем быстрее наступает неустойчивость. Частота осцилляций оказалась не зависящей от числа Марангони и составляла 0.3–0.5 Гц. Вместе с тем, частота увеличивалась с уменьшением соотношения размеров пузырька, однако не превышала максимального значения 1.2 Гц.

Эксперименты, проведенные в условиях пониженной и повышенной гравитации показали, что возникновение такой колебательной моды не зависит от силы тяжести, т.е. от интенсивности гравитационной конвекции. Так, наступление колебательного режима течения для пузырька с соотношением размеров 0.8 происходило при достижении критического числа Марангони 2×10^4 . Вместе с тем, период колебаний оказался, тем не менее, убывающей функцией от уровня гравитационных сил, составляя 1.7 сек для повышенной гравитации, 2.4 сек для нормальной и 5.5 сек для пониженной. Такое увеличение периода может быть вызвано сразу несколькими факторами. Во-первых, соотношение размеров пузырька, в свою очередь, также возрастает с увеличением g , так что изменения периода колебаний может быть связано с изменением формы пузырька. Во-вторых, при увеличении интенсивности гравитационной конвекции, действующей в направлении, противоположном термокапиллярной, скорость конвективного течения, а, следовательно, и степень искажения поля температур снижаются. Это приводит к видимому уменьшению размеров и, соответственно, инерционности зоны конвективного вихря, отчего частота ее колебаний может возрасти.

Наиболее тщательно и комплексно колебательная термокапиллярная конвекция в наземном эксперименте была изучена Бетцом и Штраубом (Betz J., Straub J.) [202]. Ими использовалась экспериментальная установка, изначально предназначенная для точных измерений теплопроводности жидкости, в которой нежелательные потоки тепла в горизонтальном направлении были сведены к минимуму. В качестве рабочей жидкости использовались чистые спирты с различной длиной молекулярной цепочки, отличающиеся широким диапазоном значений числа Прандтля от 7 до 120. Температура холодильника поддерживалась с помощью элементов Пельтье между 15 и 25 °С, температура нагревателя — от 20 до 80 °С. Расстояние между холодной и горячей поверхностями составляло 7.4 мм, вертикальный размер пузырька 3.3 мм. Через боковые прозрачные стекла кюветы осуществлялись наблюдение и видеосъемка пузырька, изучение распределения температуры в жидкости методом голографической интерферометрии и поля скоростей с помощью лазерной доплеровской анемометрии (LDA) и PIV (*Particle Image Velocimetry*). Подробности конструкции экспериментальной установки и методики проведения измерений описаны в [194]. В дополнение к эксперименту было осуществлено численное моделирование двумерных полей скоростей и температур в жидкости как для случая нормальной силы тяжести, так и для невесомости.

Термокапиллярное течение вокруг пузырька было исследовано экспериментально при $1 \times 10^3 \leq Ma_T \leq 14 \times 10^4$ и численно при $11 \leq Ma_T \leq 2.78 \times 10^4$. Ограничение теоретического числа Марангони значением 2.78×10^4 было обусловлено тем обстоятельством, что при $Ma_T \geq 3 \times 10^4$ было обнаружено возникновение колебательного режима, который, будучи трехмерным, не может быть адекватно описан в рамках двумерной модели. В случае чисто термокапиллярной конвекции (число Релея $Ra = 0$) численное решение описывало стационарное течение вплоть до максимальных чисел $Ma_T = 10 \times 10^4$. Для количественного измерения частоты осцилляций температуры термистор диаметром 0.35 мм вводился непосредственно в жидкость вблизи пузырька у нагретой поверхности. Частота первых колебаний в этиловом спирте составляла 0.4 Гц и повышалась с ростом числа Марангони. Максимальная частота при $Ma_T = 10 \times 10^4$ равнялась ~1 Гц. В диапазоне чисел Марангони $3 \times 10^4 \leq Ma_T \leq 3.5 \times 10^4$ наблюдалась устойчивая колебательная конвекция с гармоническим изменением локальной температуры, при дальнейшем увеличении числа Марангони ситуация

становилась все более хаотической. Измеренный конвективный теплопоток в жидкости также увеличивался с ростом числа Марангони, однако это увеличение носило депрессивный характер, поскольку термокапиллярная конвекция, развиваясь, тем самым все сильнее понижала собственный движущий градиент температуры. Теплопоток возрастал также с увеличением объема пузырька. В то же время, зависимость всех параметров течения от числа Прандтля оказалась незначительной. Экспериментально изученная структура поля скоростей стационарного конвективного течения обнаружила хорошее согласие с рассчитанной с помощью двумерной модели при больших числах Марангони $Ma_T = 3.15 \times 10^4$ в 1-пропаноле (C_3H_7OH) и $Ma_T = 2.78 \times 10^4$ в 1-октаноле ($C_8H_{17}OH$), а также при малых числах Марангони $Ma_T = 1400$ в этаноле (C_2H_5OH) и $Ma_T = 1112$ в метаноле (CH_3OH). Количественные значения максимальной скорости термокапиллярного течения на поверхности также хорошо соответствовали расчетным для $Ma_T \leq 1 \times 10^4$. Расчеты и измерение температурного поля вокруг пузырька показали сокращение градиента температуры на поверхности пузырька от 28% при $Ma_T = 1112$ до 65% при $Ma_T = 27800$ по отношению к распределению температуры в отсутствии пузырька. При дальнейшем увеличении числа Марангони начинались колебательные отклонения размеров и структуры термокапиллярного конвективного вихря вокруг поверхности пузырька.

Таким образом, экспериментальные результаты как интерферометрических, так и PIV исследований совместно свидетельствуют, что в период развития интенсивной термокапиллярной конвекции градиенты температуры на поверхности пузырька существенно снижаются. Тем самым термокапиллярная конвекция ослабляет собственный движущий механизм и замедляется. Затем температурный градиент восстанавливается благодаря диффузии тепла и термокапиллярная конвекция ускоряется вновь. Описанный процесс происходит периодически и представляется вполне правдоподобной причиной наблюдаемого колебательного теплового течения Марангони. В Главе 4 экспериментально изучены схожие колебательные режимы концентрационной конвекции вокруг пузырька воздуха в водном растворе с вертикальным градиентом концентрации поверхностно-активного вещества. В концентрационно-капиллярных задачах режимы со значениями концентрационного (диффузионного) числа Марангони $Ma_C = 4.0 \times 10^4$ реализуются в водных растворах ПАВ уже при перепадах концентрации ПАВ между полюсами пузырька $\Delta C \sim 0.1\%$ для пузырьков

тех же размеров, что и в выше рассмотренном тепловом случае. Поэтому увеличение ΔC , как показали наши эксперименты, приводит к развитию интенсивных периодических возмущений поля концентрации ПАВ вокруг пузырька.

1.5. Выводы к главе 1

Таким образом, анализ теоретических и экспериментальных работ показывает:

- Конвекция Марангони оказывает существенное влияние на гидродинамику и тепломассообмен целого ряда природных явлений, а также процессов земной и космической технологий;
- В общем числе работ по этой тематике экспериментальные исследования составляют значительно меньшую, недостаточную часть;
- Подавляющее большинство работ посвящено термокапиллярной конвекции, тогда как концентрационно-капиллярные явления оказались практически не изучены;
- Экспериментальное изучение конвекции Марангони, особенно термокапиллярной, существенно затруднено наличием гравитационных течений и потому ограничено случаями лишь относительно малых по высоте объемов жидкости с протяженной поверхностью;
- результаты технологических экспериментов, осуществленных в невесомости на борту орбитальных станций, носят в основном качественный, а иногда и противоречивый характер.

В этих условиях методики наземного моделирования тепловых и концентрационных явлений Марангони приобретают особенную ценность.

ГЛАВА 2

РАЗРЫВ СЛОЯ ЖИДКОСТИ КАПИЛЛЯРНЫМ ТЕЧЕНИЕМ

2.1. Термокапиллярная деформация жидкого слоя

2.1.1. Методика исследования рельефа поверхности

Для изучения деформации поверхности неизотермической жидкости термокапиллярным течением использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис 2.1. Тонкий слой жидкости l с верхней свободной поверхностью помещался на горизонтальную металлическую пластину 2 прямоугольной или круглой формы и толщиной 3 мм, служащую дном кюветы. Кромки пластины препятствовали стеканию с нее жидкости. Размеры прямоугольной пластины составляли 70×80 мм, диаметр круглой — 90 мм. Толщина h_0 слоя жидкости варьировалась от $0,2$ до 2 мм, что позволяло считать ее малой по сравнению с горизонтальным размером слоя. Дозирование наливаемой жидкости осуществлялось с помощью медицинского шприца с ценой деления 0.1 см^3 , что обеспечивало точность задания толщины слоя не хуже 0.01 мм. В опытах со слоем прямоугольной формы вертикальная координата поверхности жидкости дополнительно контролировалась оптическим катетометром В-630 с ценой деления 0.01 мм.

Перепад температуры в пластине устанавливался с помощью припаянных к ней теплообменников 3 , подключенных к жидкостным ультратермостатам УТ-10 с точностью поддержания температуры 0.5 К. Прямоугольная пластина охлаждалась с двух противоположных краев и подогревалась в среднем по длине (координата x) сечении, в результате чего температура в ней уменьшалась от середины к краям по закону, близкому к линейному. Круглая пластина охлаждалась по периметру и подогревалась в центре дна. Температура в ней изменялась вдоль радиальной координаты r по логарифмическому закону, падая от центра к периферии. Вследствие малости толщины налитого на пластину слоя жидкости, в нем устанавливалось такое же распределение температуры, как и в металле (теплоотдача с поверхности слоя в воздух незначительна). Для измерения температуры использовались медь-константановые термопары, горячие спаи которых были запрессованы в металлическую пластину. Холодные спаи помещались в сосуд Дьюара с тающим льдом. Э.д.с. термопар измерялась циф-

ровым вольтметром В7-21 с ценой деления 1 мкВ, что давало возможность обеспечить точность измерения температуры 0.1 К. Максимальный перепад температур между холодильником и нагревателем в эксперименте не превышал 30 К. При таких температурах влияние неравномерного испарения жидкости с ее поверхности несущественно. В качестве жидкостей использовались этиловый спирт, *n*-гептан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, *n*-декан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, *n*-ундекан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$, зависимости физических свойств которых от температуры приведены в таблицах 5.2–5.4 (см. Приложение). Металлическая пластина устанавливалась горизонтально с помощью не показанных на рис. 2.1 юстировочных винтов. Точность установки контролировалась оптическим квадрантом КО-30 и составляла $30'' (1.5 \cdot 10^{-4} \text{ рад})$.

Форма поверхности определялась с помощью теневого метода. Выбор теневого метода был обусловлен тем обстоятельством, что, с одной стороны, величина деформации поверхности оказывается слишком незначительна для ее прямого визуального наблюдения, а с другой — чересчур велика для возможности использования интерферометрических методов. Важным достоинством теневого метода является возможность одновременного фиксирования рельефа сразу всей поверхности слоя жидкости, способность не вносить возмущения в течение исследуемой жидкости, относительная простота использования в сочетании с достаточно высокой точностью измерений. Для реализации теневого метода был собран короткофокусный автоколлимационный теневой прибор, приспособленный к работе в отраженном от поверхности жидкости свете. Первоначально горизонтальная поверхность слоя жидкости освещалась параллельным пучком лазерного света, сформированным объективами 5 и 6 с помощью полупрозрачного зеркала 7. Отраженный от поверхности свет, собранный тем же самым объективом 5, поступал в фотокамеру 10, сфокусированную на поверхность. В фокальной плоскости фотокамеры и объектива 5 располагалась диафрагма 8, представляющая собой решетку из чередующихся пронумерованных прозрачных и непрозрачных участков. Для цилиндрической кюветы использовалась решетка, полосы которых являлись концентрическими окружностями, для прямоугольной — прямыми параллельными линиями.

В том случае, если поверхность слоя плоская, лучи, отраженные от любой ее точки, собираются в фокусе объектива 5 и перекрываются центральной непрозрачной полосой решетки. Изображение поверхности на фотопленке при этом отсутствует. В случае деформации поверхности отраженные от нее лучи отклоняются на некоторый угол от нормали к свободной поверхности слоя и

собираются затем в ином месте фокальной плоскости объектива, где находится другая полоса решетки. В результате на изображении поверхности слоя видна система теней, каждая из которых является геометрическим местом постоянно-го угла отклонения, однозначно связанного с углом наклона поверхности. Соответствующее середине каждой темной или светлой полосы значение угла наклона ψ определяется номером полосы k , периодом решетки b и фокусным расстоянием объектива F (см., например, [206]): $\psi \approx \operatorname{tg} \psi = \frac{1}{2} \frac{kb}{F}$.

В нашем приборе использовался объектив "Юпитер-36" с апертурой 70 мм и фокусным расстоянием 250 мм. Ширина полос решетки, изготовленной фотографическим способом на голографической фотопластинке, составляла 1 мм (период решетки b , соответственно, 2 мм). Размеры фотопластинки 50×50 мм. Решетка для цилиндрического слоя жидкости, таким образом, содержала 12 прозрачных (белых) и 13 непрозрачных (черных) концентрических полос, считая нулевую центральную. Решетка для слоя прямоугольной формы также состояла из 49 чередующихся прямых полос, по 12 черных и белых с каждой стороны от центральной темной линии. Полученные изображения обрабатывались на цифровом инструментальном микроскопе ИМЦ с чувствительностью измерения горизонтальной координаты 0.001 мм. На фотографиях определялись положения центров полос, а также границ между соседними темными и светлыми полосами. Таким образом, собранный теневой прибор оказался в состоянии измерять углы наклона от минимального значения $0.2 \cdot 10^{-2}$ рад до максимального $9.8 \cdot 10^{-2}$ рад, а каждая из кривых зависимостей угла наклона от горизонтальной координаты могла содержать до 49 точек с шагом изменения угла $2 \cdot 10^{-3}$ рад.

На рис. 2.2 и рис. 2.3 приведены типичные теневые картины деформированной поверхности неизотермического слоя n -декана в круглой и прямоугольной кюветах соответственно. Случаи a – $в$ отличаются первоначальной толщиной h_0 жидкого слоя и связанной с ней величиной деформации. Зависимости углов наклона свободной поверхности слоя n -декана различной толщины в круглой кювете, подогреваемой в центре, от радиальной координаты r представлены на рис. 2.4. Наибольшие значения углов наклона при неизменном градиенте температуры наблюдались при наименьшей толщине слоя жидкости (кривая 1) и достигали 10^{-1} рад. По измеренным значениям $\psi(r)$ интегрированием по r вычислялась величина деформации поверхности относительно высоты слоя в центре кюветы.

Высота слоя жидкости в центре кюветы $h_{\min}$ при этом определялась из условия постоянства объема жидкости в кювете, вычисляемого интегрированием зависимости $h(r)$ по площади слоя. Дополнительно высота слоя в центре кюветы измерялась с помощью опускаемого сверху зонда, снабженного микрометрическим винтом с ценой деления 0.01 мм. Измеренные и рассчитанные значения толщины слоя хорошо совпадали между собой. Искажением поверхности в менисках пренебрегалось.

2.1.2. Деформация слоя жидкости

Эксперименты показали, что под действием радиального градиента температуры в слое жидкости в цилиндрической кювете с подогревом в центре возникало стационарное осесимметричное течение поверхностных слоев жидкости, направленное в сторону увеличения поверхностного натяжения, т.е. к краям кюветы в более холодную область. Вдоль дна кюветы при этом наблюдалось возвратное течение к центру. В результате первоначально плоская поверхность слоя деформировалась. Развитие течения вызывало локальную деформацию поверхности слоя, когда его толщина над нагревателем (в центре кюветы) существенно уменьшалась. На рис. 2.5 приведена полученная зависимость локальной толщины слоя h в зависимости от радиуса r для слоя n -декана при различных значениях первоначальной толщины слоя h_0 и фиксированном градиенте температуры. Кривые 3, 5, и 7 соответствуют теневым фотографиям a , b , $в$ на рис. 2.2. Как видно из графика, локальная толщина слоя монотонно увеличивается с ростом радиуса. В центре кюветы (при $r = 0$) образуется впадина, глубина которой, определяемая перепадом температуры ΔT между нагревателем и холодильником (центром и краями кюветы), существенно уменьшается с увеличением толщины слоя (кривые 5–12). В слоях жидкости с большей толщиной ($h_0 > 1.5$ мм) термокапиллярное течение уже практически не деформирует свободную поверхность слоя и она остается плоской.

Аналогичным образом величина деформации увеличивается также и с ростом перепада температуры между наиболее нагретыми и охлажденными районами жидкого слоя. На рис. 2.6 показаны профили свободной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете при фиксированной толщине слоя h_0 , но при различных значениях перепада температуры ΔT между центром и краем кюветы (нагрев в центре).

В случае охлаждения центра кюветы меняется направление температурного градиента и, соответственно, направление конвективного термокапиллярного течения. В результате в центре кюветы вместо впадины образуется осесимметричный "холм". Соответствующие зависимости углов наклона поверхности и локальной толщины слоя от радиуса при стоке тепла в центре представлены на рис. 2.7 и рис. 2.8. Кривые 1–8 соответствуют различной начальной толщине слоя. Характерно, что значения углов наклона поверхности для "холма" оказываются в два раза меньше, чем для впадины, а сама поверхность гораздо более пологой.

Схожие деформации наблюдались и в случае слоя жидкости, размещенного на прямоугольной пластине, подогреваемой в среднем сечении. Движение является симметричным относительно середины слоя и направлено по поверхности от горячих к холодным участкам (от центральной осевой линии к краям). Форма поверхности искажается аналогично осесимметричному случаю образом. На рис. 2.9 представлена зависимость локальной высоты слоя h от горизонтальной координаты x , отсчитываемой от среднего сечения слоя, для различных объемов жидкости. Однако, при прочих равных условиях (одинаковом перепаде температуры между максимально холодными и горячими участками) величина деформации (отклонения высоты слоя от начальной) над нагревателем или холодильником в случае прямоугольного слоя оказывается примерно на 40% меньше, чем для цилиндрического слоя в круглой кювете.

Соответствующие зависимости минимальной и максимальной высот жидкости $h_m(r=0)$ в центре цилиндрической и прямоугольной кювет от начальной толщины слоя h_0 в ситуациях его подогрева или охлаждения представлены на рис. 2.10. Как можно видеть из графика, во всех четырех случаях величина деформации при увеличении толщины слоя стремится к нулю. Малость толщины слоя, таким образом, оказывается определяющим фактором для возникновения деформации — возвратное течение уже не успевает прокачивать жидкость обратно и потому горизонтальная составляющая градиента давления возрастает.

В опытах со слоем прямоугольной формы рельеф поверхности можно было непосредственно наблюдать с помощью оптического катетометра при наблюдении слоя жидкости сбоку в направлении, перпендикулярном плоскости (x, z) . Это позволило измерить максимальный перепад высот Δh над холодильником и нагревателем при разных значениях перепада температуры ΔT между ними. Обнаружено, что перепад высот пропорционален ΔT и обратно пропорционален начальной толщине слоя h_0 , что согласуется с теорией.

На графике на рис. 2.11 в безразмерной форме представлены результаты соответствующих измерений. В качестве рабочей жидкости использовался этиловый спирт. Экспериментальные точки 1–4, полученные при различных температурных условиях, ложатся на кривую, построенную по формуле (1.8). Таким образом, расчет [44–45] хорошо описывает деформацию тонких слоев жидкости во всем исследованном диапазоне параметров H, ε .

2.1.3. Условия разрыва жидкого слоя

При достаточно малых (менее ~ 0.8 мм) толщинах слоя (см. рис. 2.5, кривые 1–5) или же при больших градиентах температуры (см. рис. 2.6, кривые 3–14) деформация достигала дна кюветы и непосредственно над нагревателем формировалась сухая зона, радиус a которой также увеличивался по мере роста перепада температуры (рис. 2.12). Жидкость как бы расступалась, обнажая часть дна кюветы, причем динамический краевой угол оказывался неравным нулю даже для хорошо смачивающих жидкостей. При этом критический перепад температуры ΔT^* , необходимый для того чтобы деформация достигла дна слоя определенной толщины h_0 , в области малых толщин слоя оказался прямо пропорциональным h_0^2 , что согласуется с аналитическими расчетами А.Ф.Пшеничникова [45] для прямоугольной геометрии слоя. Для слоя жидкости толщиной 1–1.5 мм, например, эти критические перепады температуры составляли 30–40 К.

На рис. 2.13 в безразмерной форме представлены критические значения параметра ε , при которых происходит разрыв слоя первоначальной толщины H . Прямая линия I соответствует опытам с жидким слоем в прямоугольной кювете и формуле (1.7), прямая II — линейной аппроксимацией для слоя в круглой кювете. В первом случае экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими, несмотря на приближенный характер полученного в [45] решения. Изменение формы кюветы приводит к появлению в правой части (1.7) дополнительных численных коэффициентов, однако пропорциональность ΔT^* комплексу $\rho g h_0^2 / \sigma'_T$ сохраняется. При одинаковом перепаде температуры между максимально холодными и горячими участками деформация в цилиндрической кювете оказывается значительно сильнее, а разрыв слоя происходит при меньших перепадах температуры. Максимальная толщина слоя, при которой еще возникал разрыв, в цилиндрическом слое оказалась примерно в 1.5 раза больше по сравнению со случаем прямоугольного слоя. Однако, аналитическое решение задачи о деформации поверхности в осесимметричной постановке

представляет собой существенные трудности, а проводить количественное сопоставление полученных экспериментальных результатов с расчетами [51] и [52] представляется нецелесообразным, поскольку эти результаты относятся к другому режиму конвекции, когда нижняя граница слоя изотермична, а вдоль верхней температура спадает примерно по параболе. Отметим, что в эксперименте использовались различные органические жидкости — этанол, *n*-гептан, *n*-декан, отличающиеся, в основном, вязкостью и давлением насыщенных паров. Однако, как следует из рис. 2.13, а также из формул (1.5) и (1.7), вязкость жидкости оказывается несущественной и не влияет на величину деформации и условие разрыва слоя жидкости (хотя, разумеется, интенсивность термокапиллярной конвекции уменьшается с ростом вязкости).

Вместе с тем, как можно видеть из графика на рис. 2.13, в области безразмерных толщин слоя жидкости H , превышающих $H^2 > 20$ ($h_0 > 0.8$ мм) для прямоугольной кюветы и $H^2 > 25$ ($h_0 > 0.9$ мм) для цилиндрической, линейно пропорциональная зависимость ε от H^2 , полученная в [44–45] для случая малой кривизны поверхности $\partial^2 h / \partial x^2$, перестает выполняться. С существенным ростом h_0 перепады температуры, требующиеся для разрыва такого слоя, многократно увеличиваются, и для уже не тонких слоев жидкости становятся бесконечно большими. Зависимости критической толщины слоя h^* , соответствующей моменту наступления разрыва, от вызвавшего его перепада температуры, полученные в опытах с жидкостями различной вязкости (*n*-декан, *n*-гептан, этанол), представлены на рис. 2.14. Экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются логарифмической кривой. Поскольку для этих жидкостей ΔT прямо пропорционален разнице значений поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ между наиболее нагретыми и охлажденными районами жидкого слоя, данные рис. 2.14 можно будет сравнить с результатами изучения концентрационно-капиллярной деформации слоя жидкости, возникающей при создании перепада поверхностного натяжения на свободной поверхности слоя посредством нанесения на нее капли ПАВ, описанными в разделе 2.2.

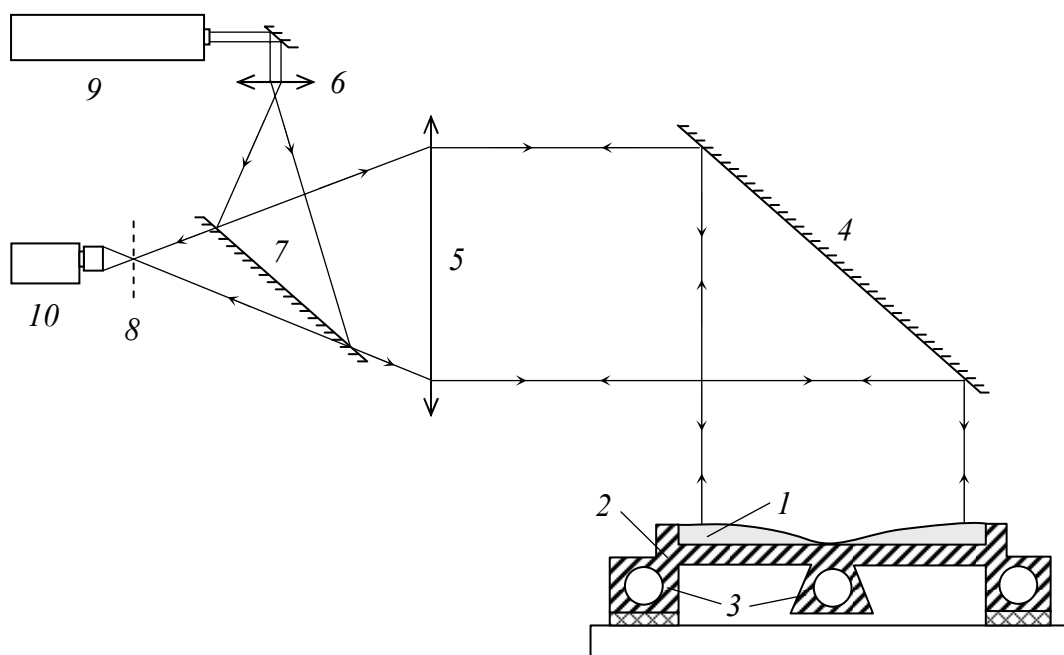
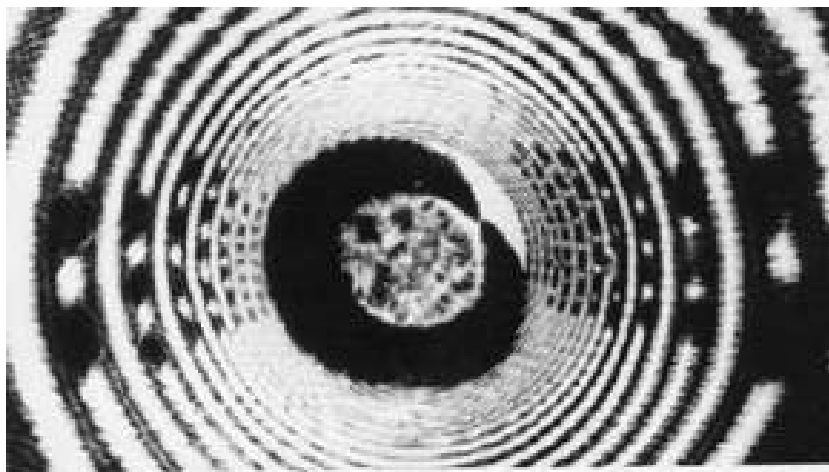


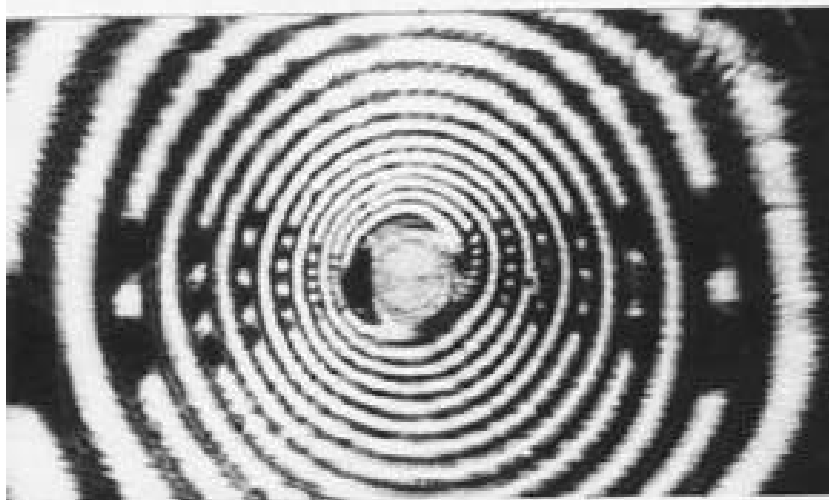
Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для изучения термокапиллярной деформации тонкого слоя жидкости.

1 — слой жидкости; 2 — металлическая кювета;
 3 — теплообменники; 4 — зеркало; 5 — объектив;
 6 — микрообъектив; 7 — полупрозрачное зеркало;
 8 — решетка; 9 — лазер; 10 — фотокамера

a)



б)



в)

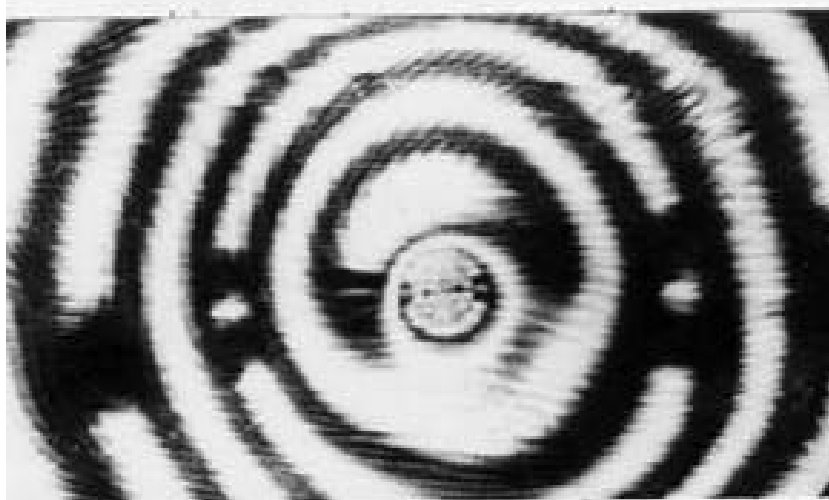


Рис. 2.2. Теневые картины деформированной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете. Нагрев в центре. $\Delta T = 14$ К.
 h_0 , мм: 0.63 (*a*), 0.79 (*б*), 0.94 (*в*)

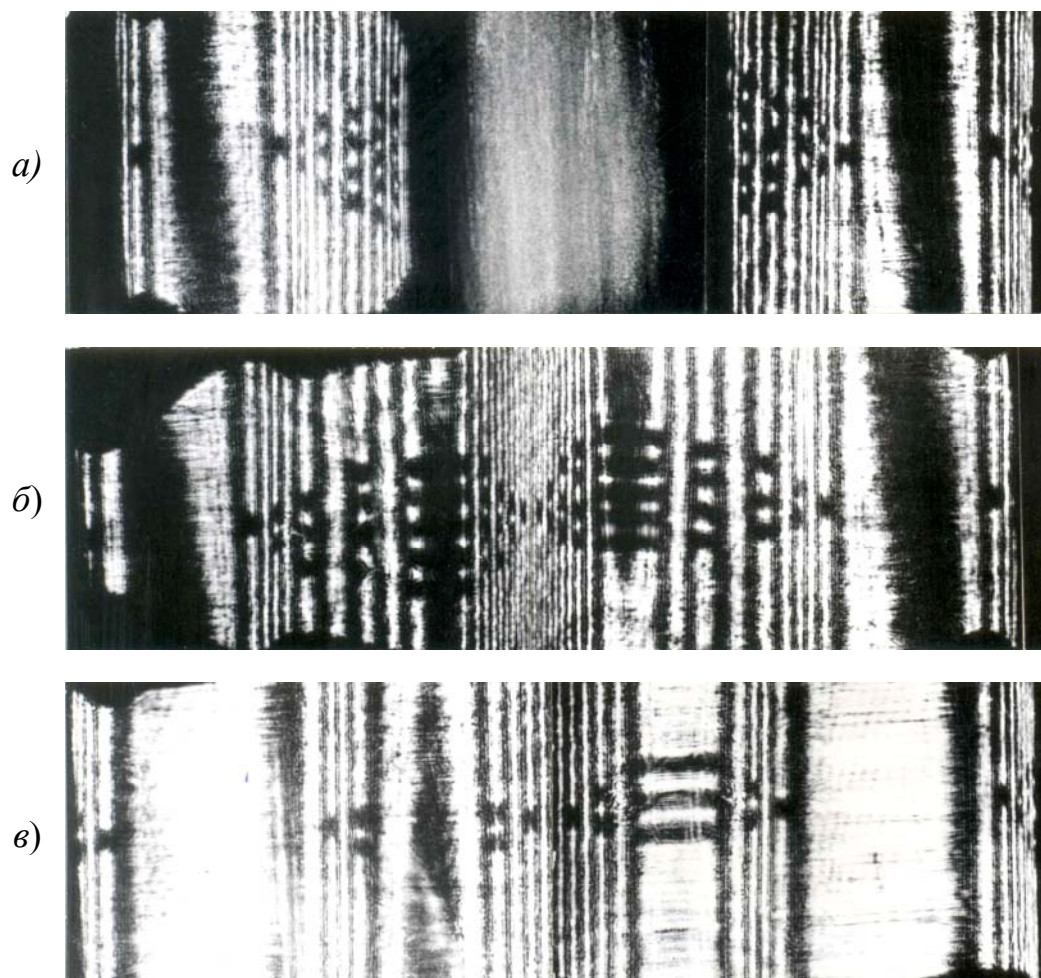


Рис. 2.3. Теневые картины деформированной поверхности слоя n -декана в прямоугольной кювете. Нагрев в центре. $\Delta T = 11.4$ К.
 h_0 , мм: 0.15 (а), 0.30 (б), 0.75 (в)

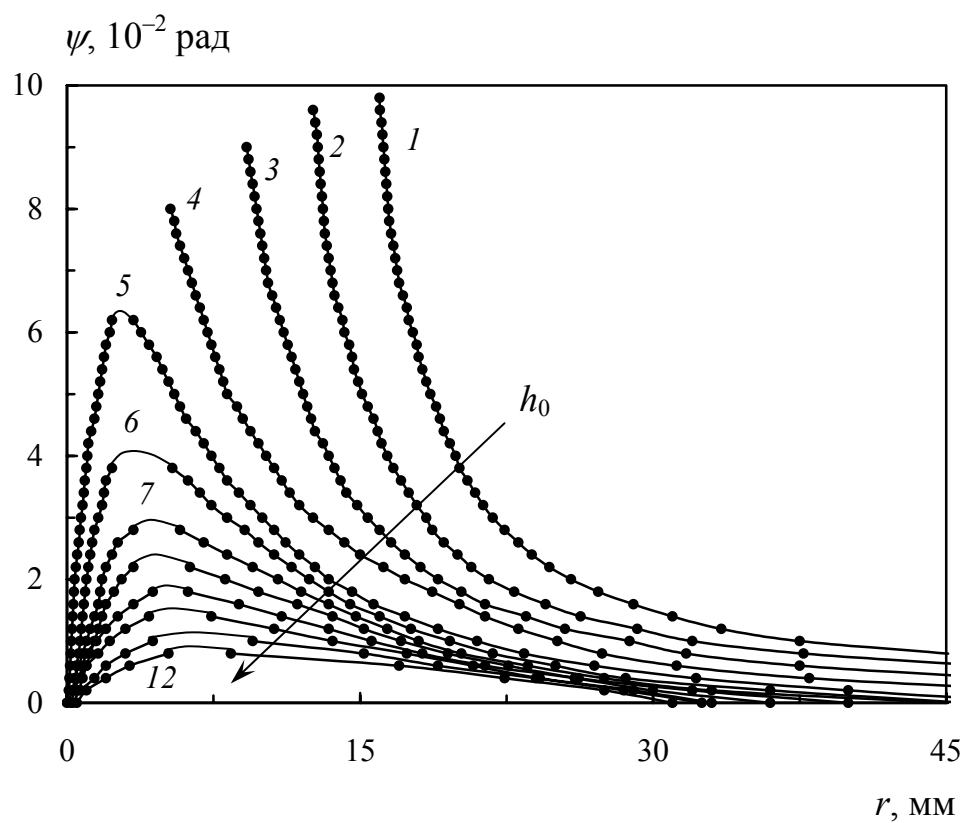


Рис. 2.4. Углы наклона свободной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете. Нагрев в центре. $\Delta T = 14$ К.
 h_0 , мм: 0.47 (1), 0.55 (2), 0.63 (3), 0.71 (4), 0.79 (5), 0.86 (6),
 0.94 (7), 1.02 (8), 1.10 (9), 1.18 (10), 1.26 (11), 1.34 (12)

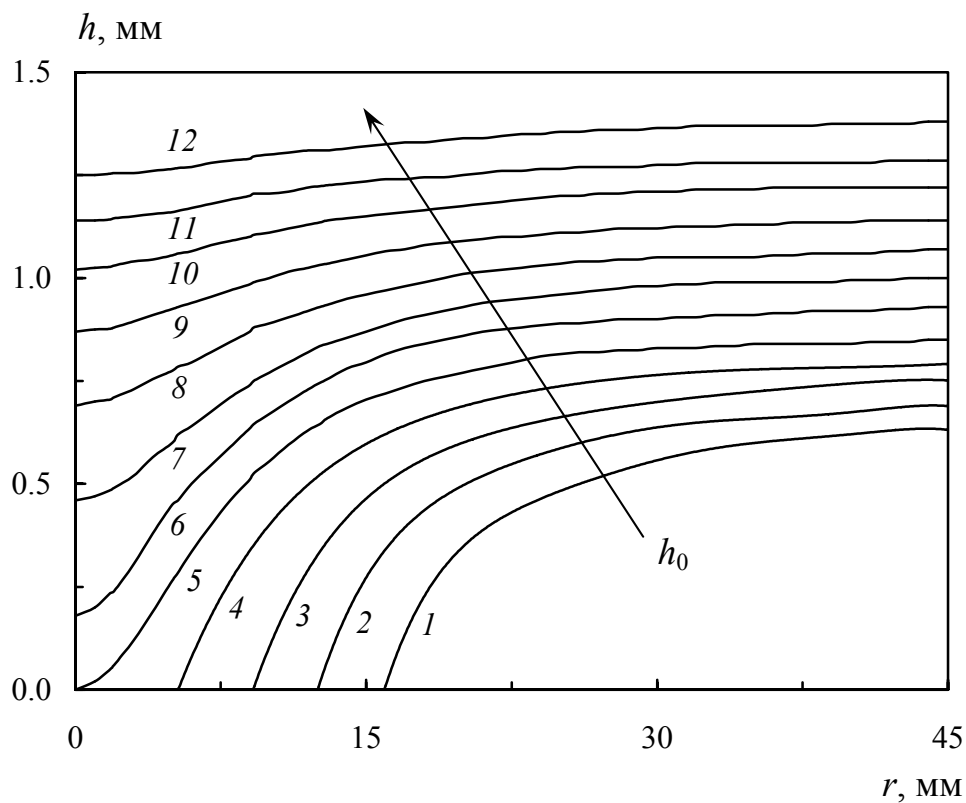


Рис. 2.5. Профили свободной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете при различной начальной толщине слоя.

Нагрев в центре. $\Delta T = 14$ К.

h_0 , мм: 0.47 (1), 0.55 (2), 0.63 (3), 0.71 (4), 0.79 (5), 0.86 (6), 0.94 (7), 1.02 (8), 1.10 (9), 1.18 (10), 1.26 (11), 1.34 (12)

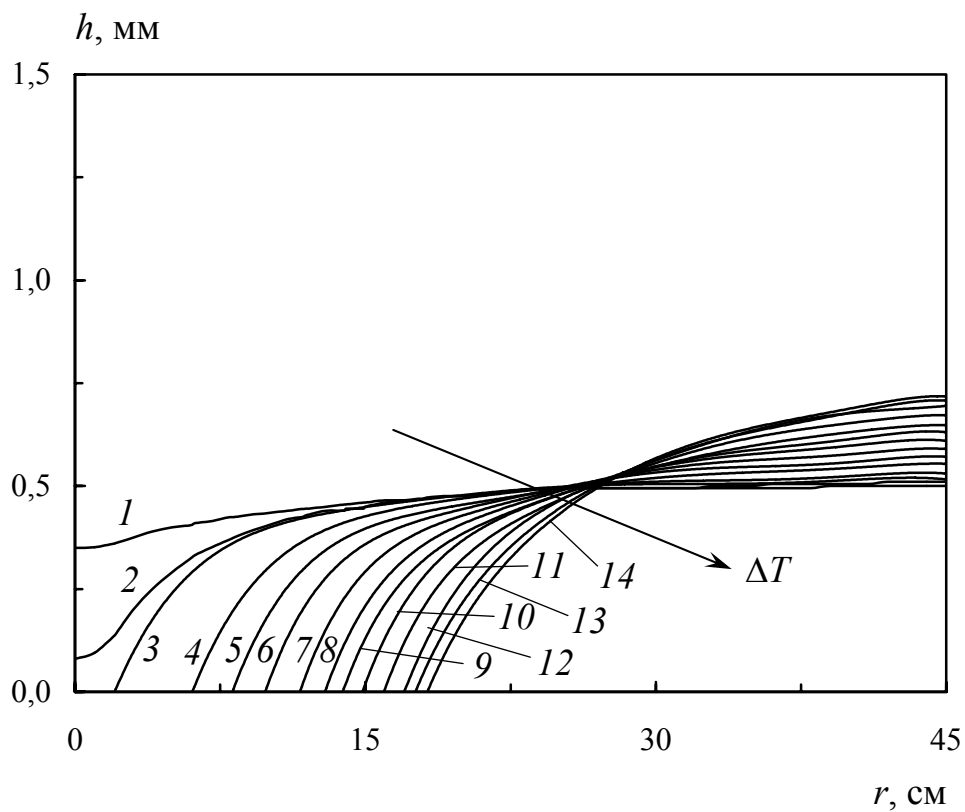


Рис. 2.6. Профили свободной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете при различных перепадах температуры.

Нагрев в центре. $h_0 = 0.47$ мм.

ΔT , °C: 3.5 (1), 5.2 (2), 6.1 (3), 8.4 (4), 10.2 (5), 12.2 (6), 14.3 (7), 16.1 (8), 18.2 (9), 20.2 (10), 22.5 (11), 25.5 (12), 27.7 (13), 30.1 (14)

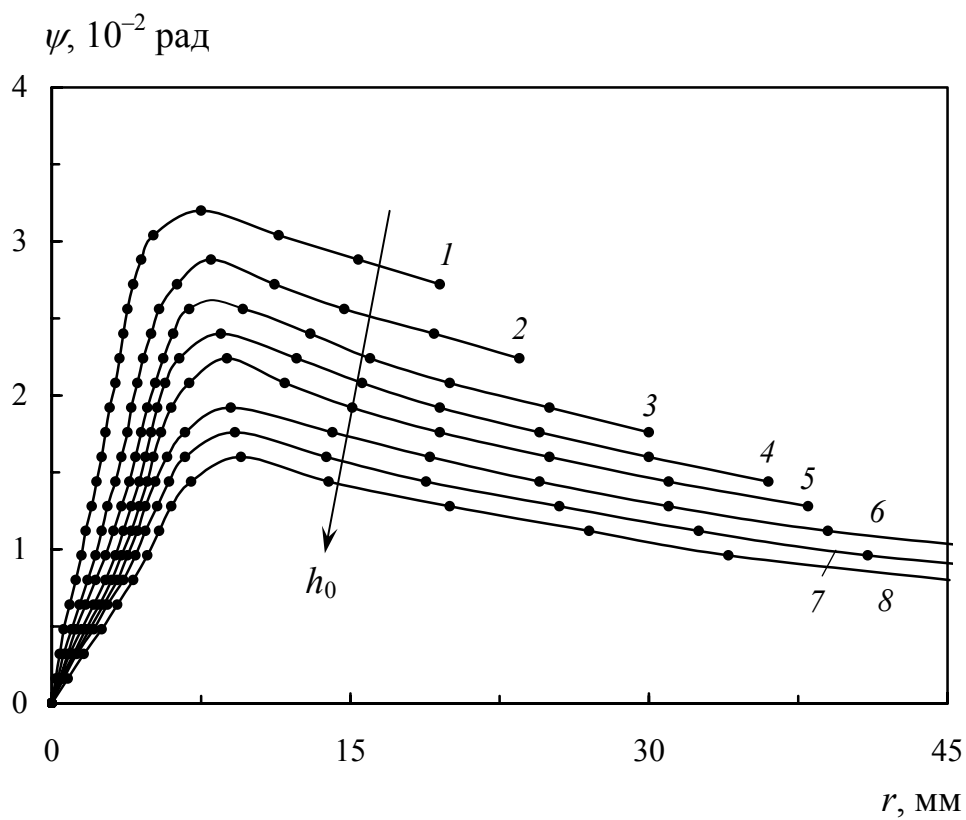


Рис. 2.7. Углы наклона свободной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете. Охлаждение в центре. $\Delta T = 14$ К.

h_0 , мм: 0.08 (1), 0.24 (2), 0.40 (3), 0.48 (4),
0.56 (5), 0.64 (6), 0.72 (7), 0.80 (8)

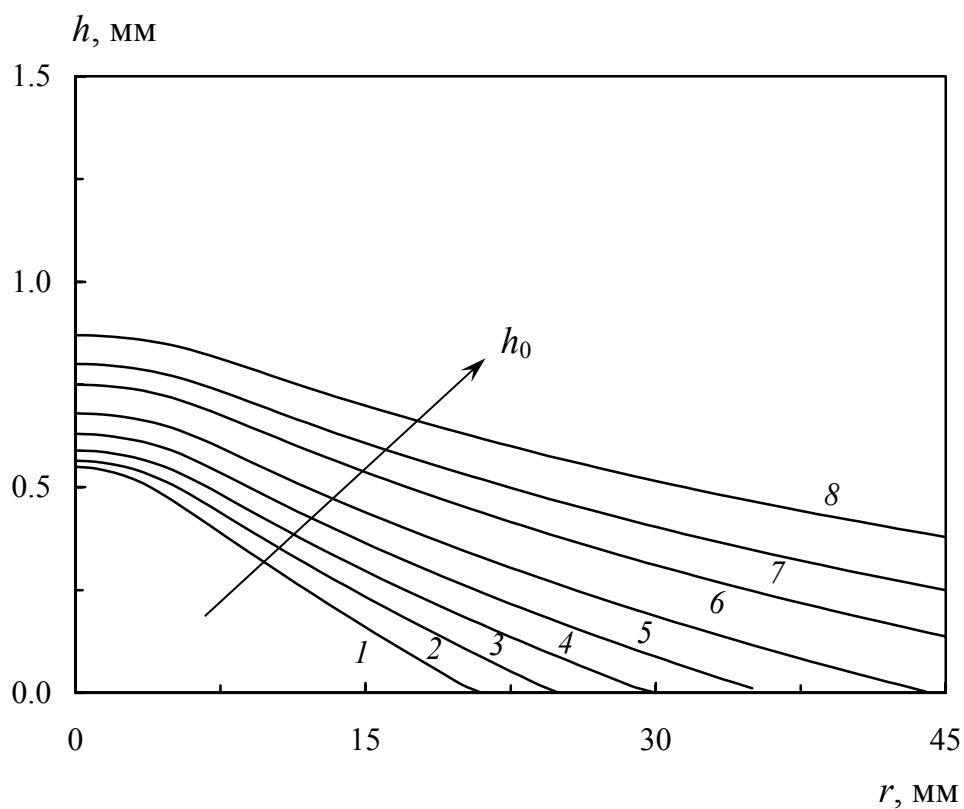


Рис. 2.8. Профили свободной поверхности слоя n -декана в цилиндрической кювете при различной начальной толщине слоя.

Охлаждение в центре. $\Delta T = 14$ К.

h_0 , мм: 0.08 (1), 0.24 (2), , 0.40 (3), 0.48 (4),
0.56 (5), 0.64 (6), 0.72 (7), 0.80 (8)

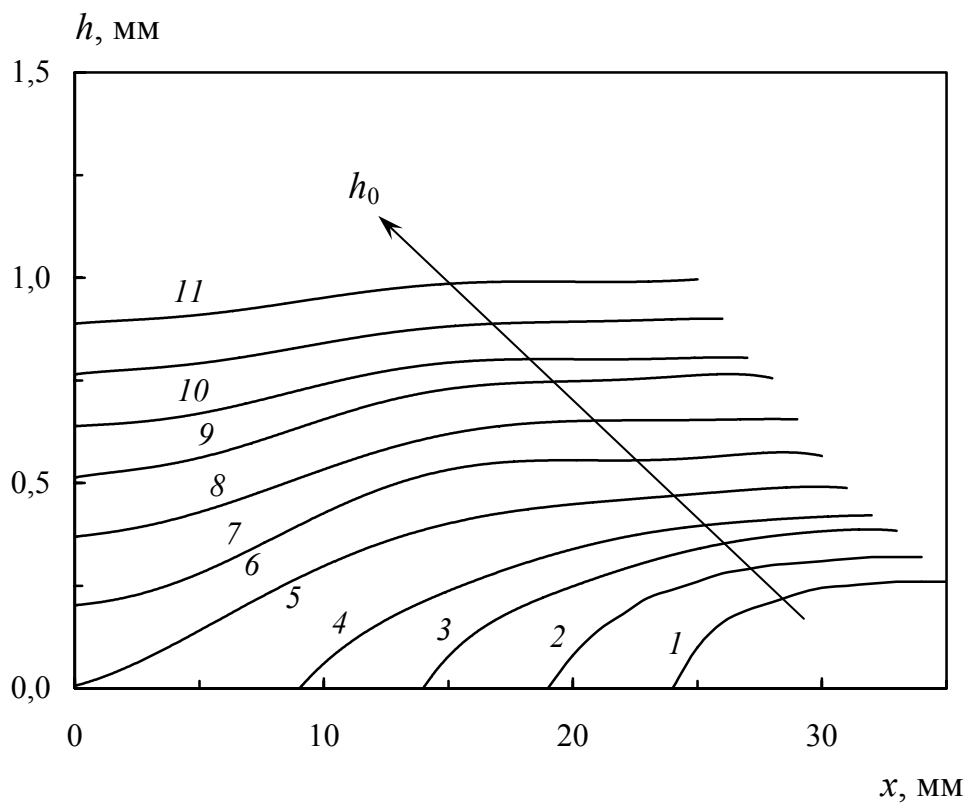


Рис. 2.9. Профили свободной поверхности слоя n -ундекана в прямоугольной кювете при различной начальной толщине слоя.

Нагрев в центре. $\Delta T = 11.4$ К.

h_0 , мм: 0.07 (1), 0.14 (2), 0.21 (3), 0.28 (4), 0.35 (5), 0.42 (6),
0.53 (7), 0.63 (8), 0.74 (9), 0.84 (10), 0.95 (11)

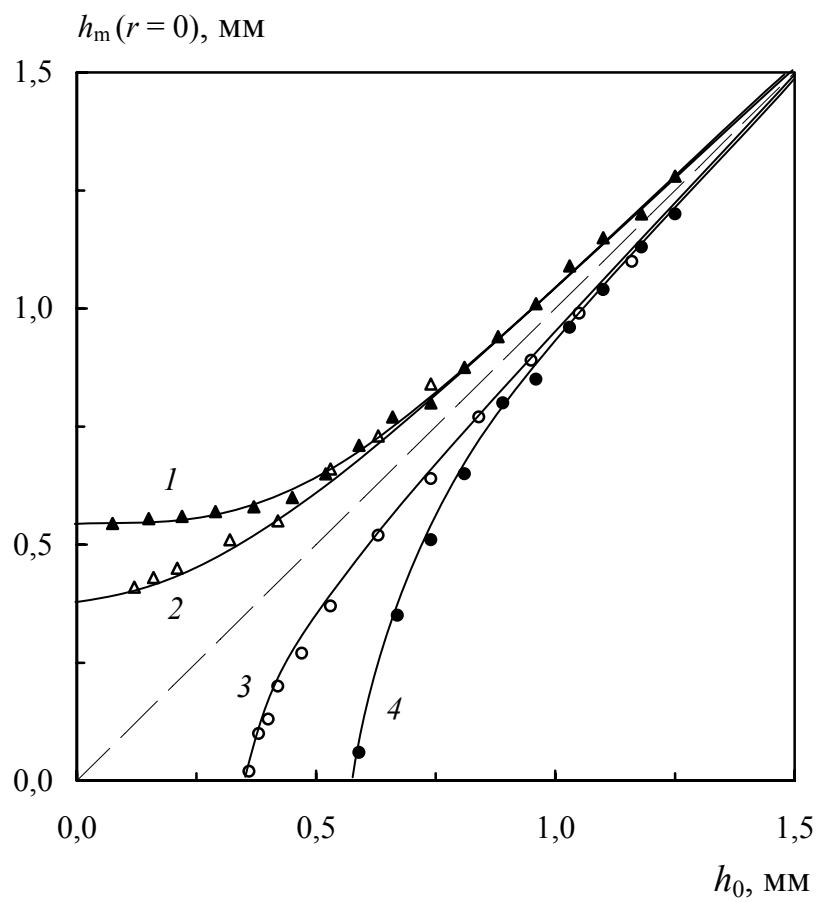


Рис. 2.10. Толщина слоя n -декана в центре кюветы при различной начальной толщине слоя.

- 1 — круглая кювета, охлаждение в центре, $\Delta T = 14$ К;
- 2 — прямоугольная кювета, охлаждение в центре, $\Delta T = 11.4$ К;
- 3 — прямоугольная кювета, нагрев в центре, $\Delta T = 11.4$ К;
- 4 — круглая кювета, нагрев в центре, $\Delta T = 14$ К

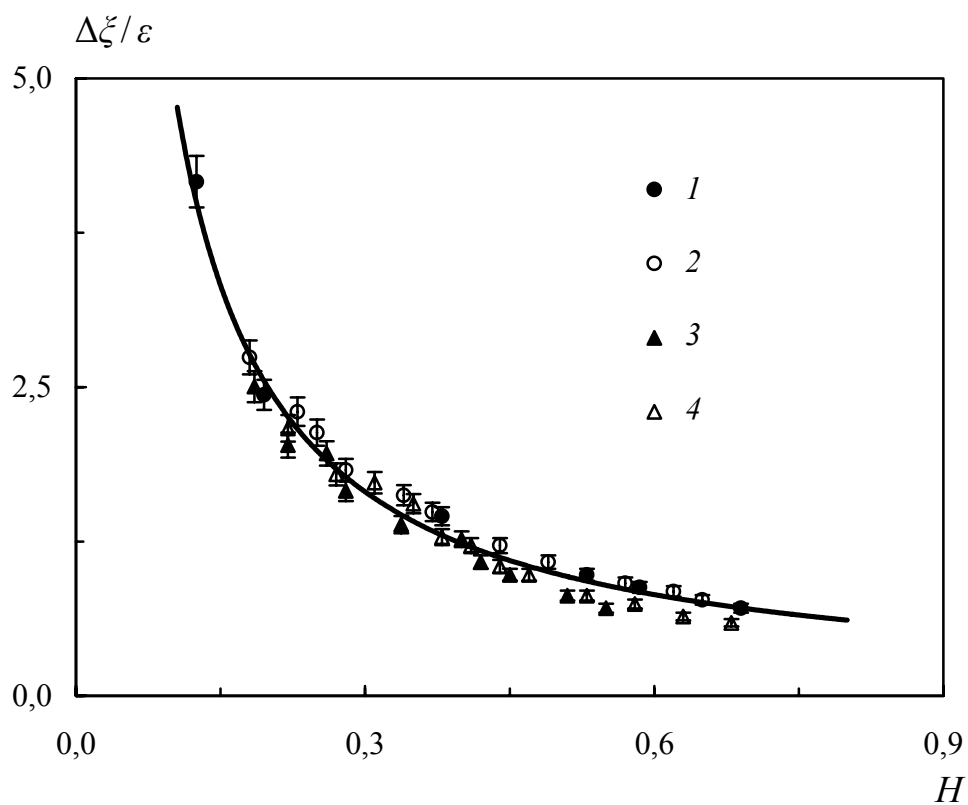


Рис. 2.11. Безразмерный максимальный перепад высот между горячим и холодными краями слоя, отнесенный к безразмерному перепаду температуры. Этиловый спирт.
 ΔT , К: 5.0 (1), 12.5 (2), 14.2 (3), 18.4 (4).
 Кривая проведена по формуле (1.8)

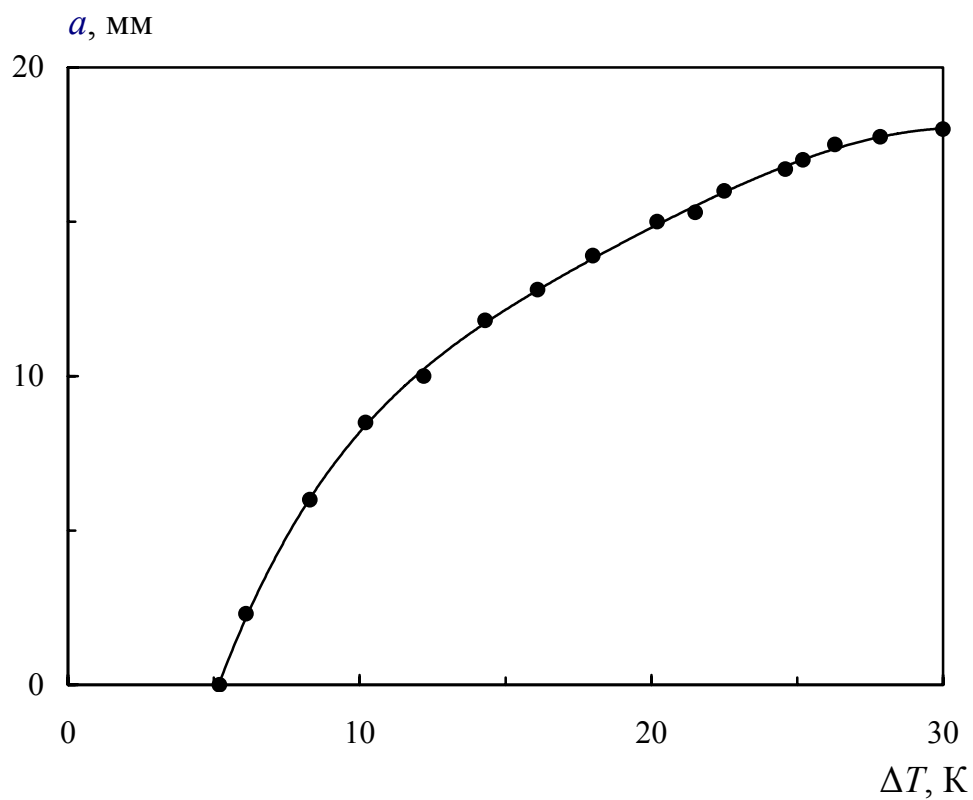


Рис. 2.12. Зависимость радиуса сухого пятна от разности температуры между горячим и холодным участками слоя жидкости в цилиндрической кювете. n -декан, $h_0 = 0.5$ мм

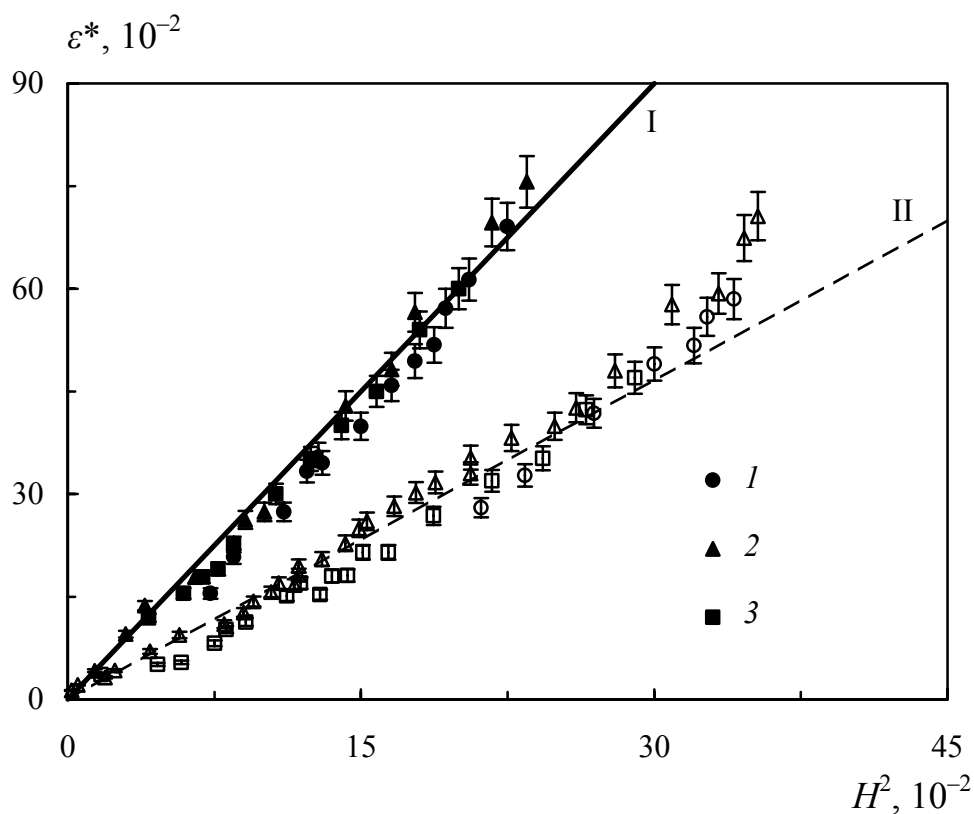


Рис. 2.13. Критические значения безразмерного перепада температуры на краях слоя жидкости, необходимые для его разрыва.

1 — этанол, 2 — *n*-гептан, 3 — *n*-декан.

Прямая I построена по формуле (1.7) для слоя в прямоугольной кювете, прямая II — линейная аппроксимация для слоя в круглой кювете

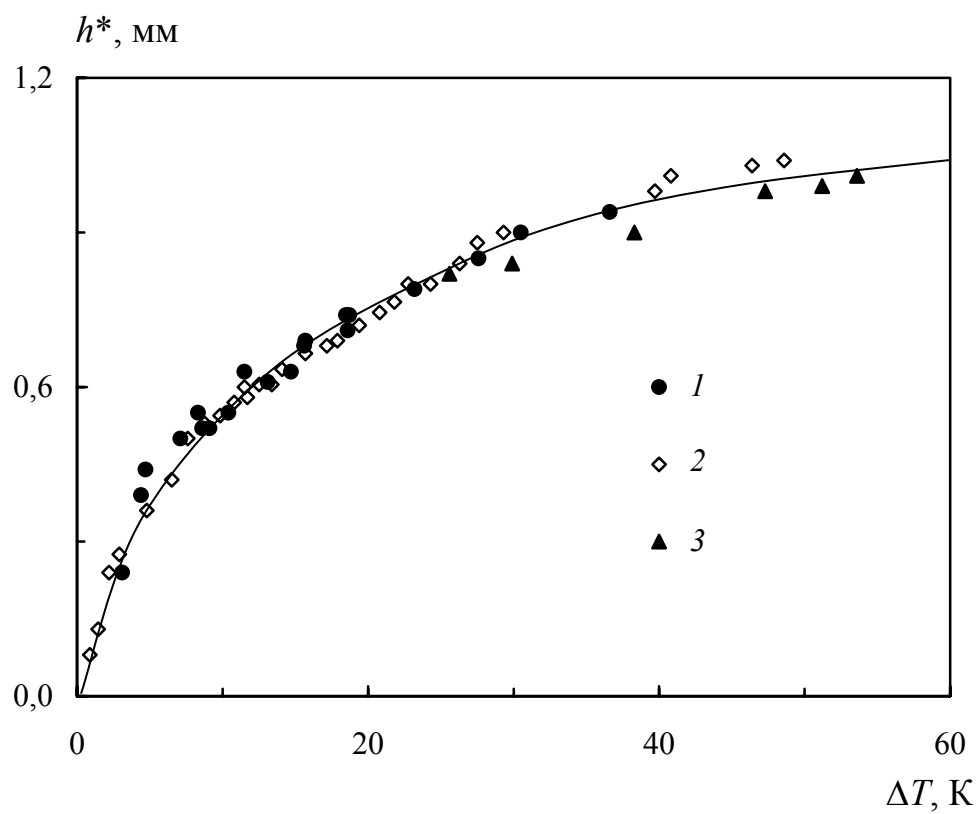


Рис. 2.14. Зависимость критической толщины слоя
от перепада температуры:
1 — *n*-декан, 2 — *n*-гептан, 3 — этанол

2.2. Концентрационно-капиллярная деформация жидкого слоя

2.2.1. Методика эксперимента

В наших экспериментах [92–98] использовались капли жидкости, поверхностное натяжение у которых меньше, чем у жидкости слоя. При внесении на поверхность слоя, такие капли сначала стремятся растечься в пятно минимальной толщины и максимального размера, т.е. в пределе в мономолекулярную пленку, которая затем быстро исчезает в процессе растворения или испарения. Поскольку распределение ПАВ на поверхности является нестационарным, то аналогичным образом ведет себя и деформация слоя. В этих условиях, для сравнения с термокапиллярным случаем, приходится ограничиться измерением характеристик максимальной деформации, а именно, радиуса a образующегося сухого пятна, а также критической толщины слоя h^* , при которой слой начинает разрываться. Контролируемыми величинами в эксперименте являлись первоначальная толщина h_0 невозмущенного жидкого слоя, объем V капли вносимого ПАВ и разность коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей $\Delta\sigma$, вариация которой достигалась использованием различных пар смешиваемых жидкостей. Таким образом удалось обойтись без непосредственного измерения распределения концентрации ПАВ на поверхности.

В качестве ПАВ в одной серии опытов использовался изопропиловый спирт, в качестве жидкости слоя-подложки — дистиллированная вода или водные растворы изопропилового спирта. В других случаях на поверхность тридекана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ помещались капли изопропилового спирта или нормальных углеводородов с меньшим поверхностным натяжением (гексана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, гептана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, декана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, ундекана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$, циклогексана C_6H_{12}). В табл. 2.1 и 2.2 приведены значения коэффициентов поверхностного натяжения использованных жидкостей [5, 207]. Так, например, гексан и гептан являются ПАВом для изопропилового спирта, и наоборот, последний представляет собой ПАВ для остальных углеводородов.

Опыты проводились следующим образом. Для создания тонкого горизонтального слоя высотой от 0.1 до 3 мм выбранная рабочая жидкость объемом 1–20 см³ наливалась в стеклянную кювету в форме короткого вертикального цилиндра (чашку Петри). Кювета располагалась на электронных весах с точностью измерения массы 0.01 г, что позволяло контролировать толщину слоя с погрешностью до 0.01 мм. Нужное количество ПАВ вносилось в виде капли на

середину поверхности жидкого слоя с помощью дозирующей пипетки с диапазоном отмеряемого объема от 0.5 до 55 мкл. Весь процесс регистрировался видеокамерой с частотой 25 кадров/сек. Опыты выполнены при постоянной температуре окружающей среды $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

2.2.2. Условия разрыва слоя жидкости

Введение капли растворимого ПАВ на поверхность слоя жидкости-подложки в центре кюветы приводило к локальному снижению ее поверхностного натяжения, что вызывало возникновение радиально направленных концентрационно-капиллярных сил Марангони, пропорциональных разности значений поверхностного натяжения используемой пары жидкостей. Под действием этих сил внесенный ПАВ начинал быстро распространяться к периферии кюветы, достигая ее за доли секунды (на фотографии рис. 2.15,а показано растекающееся пятно гексана через 0.05 сек после его нанесения на поверхность слоя изопропилового спирта). Это течение, в свою очередь, вовлекало в движение приповерхностные слои жидкости-подложки, вызывая локальное уменьшение толщины слоя под пятном ПАВ. По мере увеличения площади пятна поверхностная концентрация ПАВ уменьшалась, приводя к снижению градиента поверхностного натяжения и скорости растекания ПАВ. Если начальная толщина слоя жидкости была достаточно велика, то деформация быстро (в течение 1–2 сек) исчезала. В более тонких слоях возникшая впадина успевала достичь дна кюветы и происходило обнажение его части. Размер образовавшейся осесимметричной сухой зоны при этом оказывался существенно меньше, чем размер пятна растекшегося ПАВ, а краевой угол соприкасавшейся с твердой поверхностью жидкости отличался от нулевого, как и в случае термокапиллярной деформации [74]. Диаметр сухого пятна сначала возрастал, достигая в некоторый момент времени максимального значения (рис. 2.15,б), а затем также уменьшался (рис. 2.15,в) по мере растворения ПАВ. Зависимости радиуса разрыва слоя изопропилового спирта от времени для некоторых значений начальной толщины слоя приведены на рис. 2.15,г. Чем тоньше был слой жидкости, тем большим по размеру оказывался его разрыв и тем дольше он существовал (в некоторых случаях — до нескольких минут).

Отметим, что в ряде опытов на поверхность слоя изопропанола помещалась капля не ПАВ, а самого изопропанола, но имевшего более высокую температуру (до 60°C). Такая капля являлась тепловым аналогом растворимого ПАВ, поскольку обладала меньшим значением коэффициента поверхностного натя-

жения по сравнению с жидкостью слоя. В этой ситуации деформация поверхности слоя также наблюдалась, однако весьма кратковременная — не более 0.1 сек — и без развития разрыва, в отличие от случая внесения ПАВ. Подобное поведение слоя, по-видимому, обусловлено тем, что коэффициент диффузии тепла на три порядка превышает коэффициент диффузии вещества, приводя, соответственно, к более быстрой диссипации тепловых возмущений. В результате термокапиллярный разрыв слоя жидкости удавалось получить только в случае стационарного перепада температуры.

Как показали измерения, диаметр разрыва в значительной степени определялся толщиной слоя, количеством вносимого ПАВ и разностью значений поверхностного натяжения используемых жидкостей. На рис. 2.16 представлены зависимости максимального радиуса сухой зоны от первоначальной толщины слоя изопропанола при внесении на его поверхность капель гексана определенного объема. Экспериментальные точки, каждая из которых получена усреднением нескольких реализаций, довольно хорошо аппроксимируются полиномиальными кривыми. Погрешность измерений радиуса разрыва, не отраженная на графике, не превышала 5–10%, будучи максимальной в области малых толщин слоя (больших радиусов разрыва), когда возникавшая сухая зона уже теряла концентрическую форму. Полученные результаты позволяли определить критическую толщину h^* слоя, при которой величина деформации поверхности совпадала с толщиной слоя, а радиус сухой зоны уменьшался до нуля. Оказалось, что хотя радиус разрыва возрастал с увеличением количества вносимого ПАВ, критическая толщина слоя не зависела от объема ПАВ (кривые 1–3). Такое поведение h^* объясняется, скорее всего, тем обстоятельством, что используемая дозировка ПАВ многократно превышала его количество, необходимое для образования разрыва слоя. Для пары жидкостей гексан–изопропанол h^* составляло ~1.2 мм. Отметим, что в последующих опытах, в которых на поверхность воды наносилась капля раствора изопропилового спирта различной концентрации, критическая толщина слоя аналогичным образом не зависела от содержания изопропанола в капле.

На рис. 2.17 приведены кривые зависимостей максимального радиуса разрыва от толщины слоя для трех пар жидкостей капля–подложка (гептан–изопропанол, гексан–изопропанол, изопропанол–тридекан), отличавшихся величиной перепада поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ (1.16, 3.29, 3.82 мН/м соответственно). Как видно из графика, критическая толщина слоя, равно как и величина разрыва, увеличивались с ростом $\Delta\sigma$ и интенсивности концентрацион-

но-капиллярного течения. В то же время, опыты, проведенные с кюветами различного радиуса R , показали, что радиус образовавшейся сухой зоны, также как и критическая толщина разрыва (рис. 2.18), практически не зависели от горизонтального размера слоя (по крайней мере, при $R \geq 10$ мм). Погрешность измерения h^* в данном случае не превышала 0.01 мм. Наиболее простой вид имеет зависимость величины разрыва от объема капли ПАВ, представленная на рис. 2.19. Оказалось, что квадрат радиуса сухой зоны (т.е., фактически, ее площадь, определяемая как $S = \pi a^2$) линейно пропорционален объему капли. Этот факт позволил в дальнейших опытах отказаться от вариации данного параметра.

Зависимость h^* от величины перепада поверхностного натяжения была исследована в серии опытов, в которой капли чистого изопропанола наносились на поверхность его водных растворов различной концентрации. Как известно, среди жидкостей наибольшим значением коэффициента поверхностного натяжения (72 мН/м) обладает вода; поэтому для нее все остальные органические жидкости являются поверхностно-активными. Применение воды в качестве подложки позволило достичь в эксперименте максимально возможных перепадов поверхностного натяжения $\Delta\sigma \sim 50$ мН/м (см. табл. 2.2). На рис. 2.20 приведены зависимости максимального радиуса разрыва от толщины слоя раствора с различным содержанием изопропанола.

Как видно из графика, в этом случае разрыв поверхности происходит уже в гораздо более толстых слоях жидкости — толщиной до 2.5 мм. При повышении концентрации изопропанола в растворе — и, соответственно, уменьшении его поверхностного натяжения — критическая толщина слоя также уменьшается. Этот эффект особенно заметен в области малых концентраций ввиду сильно нелинейной зависимости коэффициента поверхностного натяжения от концентрации спирта. Зависимость критической толщины от соответствующей разности значений поверхностного натяжения капли и раствора приведена на рис. 2.21. Экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются логарифмической кривой.

Вспомним, что схожий вид имела и зависимость критической толщины слоя от перепада температуры (рис. 2.14). Для сравнения условий разрыва слоя при концентрационной и тепловой конвекции Марангони, все экспериментальные данные с рис. 2.14. и рис. 2.21 сведены на рис. 2.22. Поскольку в концентрационном случае перепад поверхностного натяжения охватывает существенно бóльший диапазон значений, чем в термокапиллярном, значения по оси абсцисс отложены в логарифмическом масштабе. На этот же график также нанесе-

ны экспериментальные точки, полученные в опытах со внесением капель гексана и гептана на поверхность изопропилового спирта; а также капель гексана, гептана, декана и циклогексана на поверхность тридекана. Сравнение демонстрирует хорошее совпадение тепловой и концентрационной зависимостей критической толщины слоя от перепада поверхностного натяжения. Как можно заметить, экспериментальные точки, относящиеся ко всем ситуациям, группируются в одной области. Несколько заниженные значения h^* для термокапиллярного разрыва по сравнению с концентрационным (примерно на 30%), скорее всего, являются следствием того обстоятельства, что в эксперименте [74] измерения температуры в нагретой и холодной области проводились термopарами, запрессованными в дно кюветы, тогда как реальные перепады температуры на поверхности слоя, благодаря теплоотдаче с нее, могли быть несколько меньше. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что толщина слоя жидкости, при которой начинает происходить его разрыв, практически не зависит от физико-химических свойств самой жидкости (плотности и вязкости), равно как и способа создания перепада поверхностного натяжения на поверхности (теплого или концентрационного), а определяется, в основном, только величиной этого перепада.

Таблица 2.1

***Плотность и поверхностное натяжение
использованных пар жидкостей***

Подложка			Капля ПАВ			
Жидкость	$\rho, 10^3$ кг/м ³	$\sigma, 10^{-3}$ н/м	Жидкость	$\rho, 10^3$ кг/м ³	$\sigma, 10^{-3}$ н/м	$\Delta\sigma, 10^{-3}$ н/м
Изопропанол	0.7809	21.22	н-Гексан	0.6548	17.93	3.29
			н-Гептан	0.6794	20.06	1.16
н-Тридекан	0.7527	25.04	Изопропанол	0.7809	21.22	1.16
			н-Гексан	0.6548	17.93	1.16
			н-Гептан	0.6794	20.06	4.98
			н-Декан	0.7261	23.43	1.61
			Циклогексан	0.7739	24.35	0.69

Таблица 2.2

***Плотность и поверхностное натяжение
водных растворов изопропанола***

Подложка			Капля ПАВ			$\Delta\sigma, 10^{-3}$ Н/м
Концентрация раствора C_0 , %	$\rho, 10^3$ кг/м ³	$\sigma, 10^{-3}$ Н/м	Жидкость	$\rho, 10^3$ кг/м ³	$\sigma, 10^{-3}$ Н/м	
0	0.9982	72.20	Изопропанол	0.7809	21.22	50.98
5	0.9893	56.22				35.00
10	0.9821	40.42				19.20
15	0.9765	35.50				14.28
20	0.9703	30.57				9.35
25	0.9615	28.70				7.48
30	0.9520	26.82				5.60
35	0.9419	26.05				4.83
40	0.9310	25.27				4.05
45	0.9191	24.77				3.55
50	0.9069	24.26				3.04
55	0.8584	23.89				2.67
60	0.8825	23.51				2.29
65	0.8702	23.10				1.88
70	0.8702	22.68				1.46
75	0.8464	22.41				1.19
80	0.8342	22.14				0.92
85	0.8219	21.92				0.70
90	0.8096	21.69				0.47
95	0.7973	21.46				0.24
100	0.7809	21.22				0.00

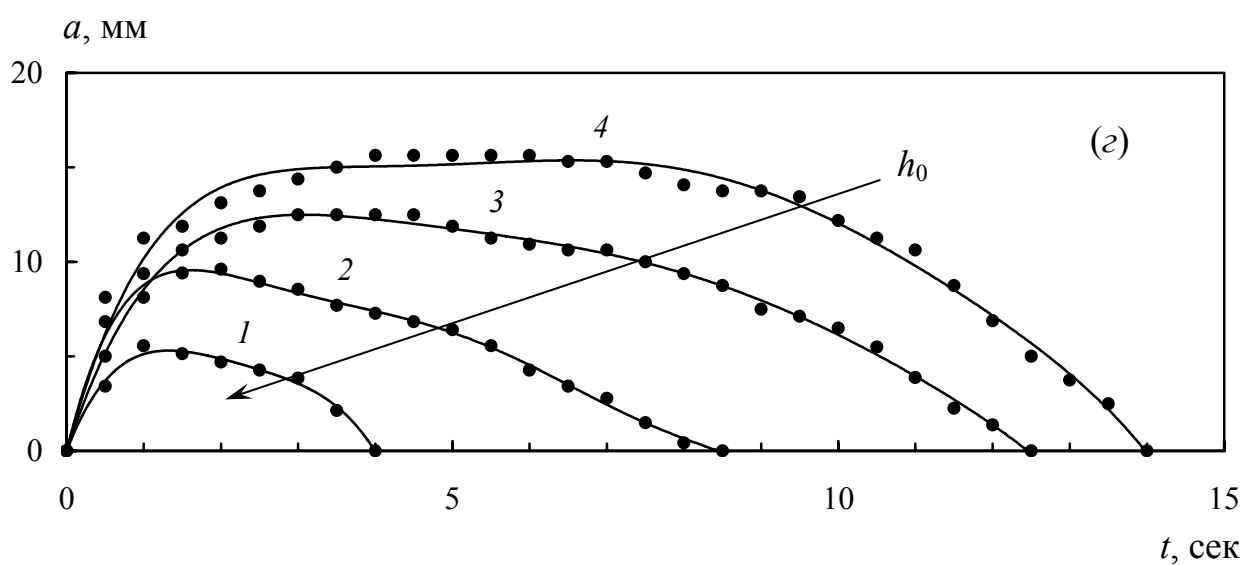
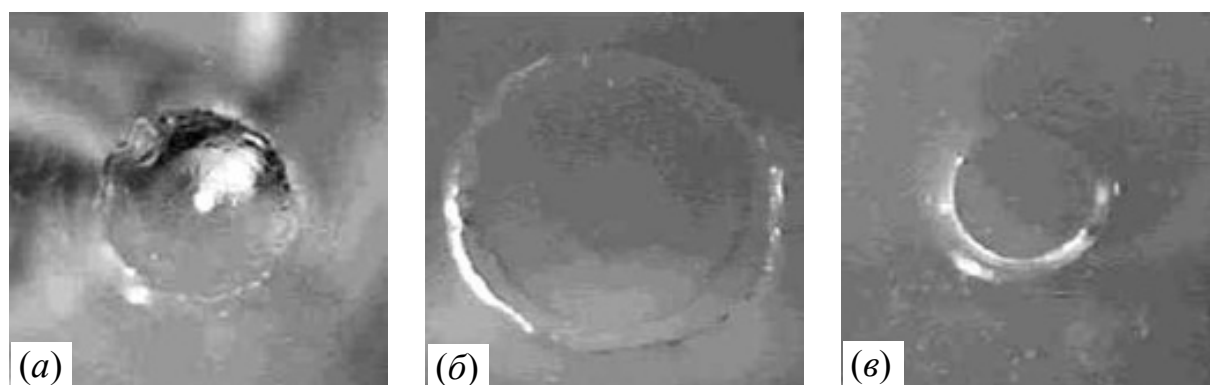


Рис. 2.15. Эволюция деформации, возникшей в результате внесения капли гексана на поверхность слоя изопропилового спирта.

(а)–(в): Разрыв слоя концентрационно-капиллярными силами.

Вид сверху. Начальная толщина слоя $h_0 = 0.7$ мм.

t , сек: 0.3 (а), 5.0 (б), 10.0 (в);

(г): Зависимость радиуса сухой зоны от времени.

Начальная толщина слоя h_0 , мм: 1.0 (1), 0.8 (2), 0.7 (3), 0.6 (4)

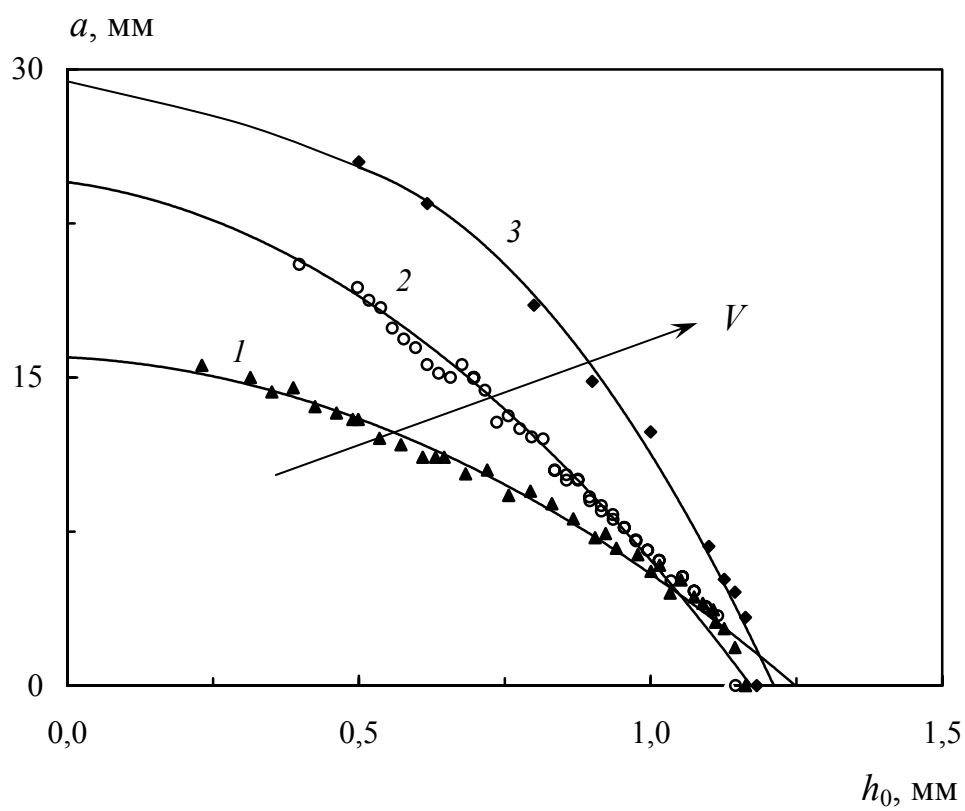


Рис. 2.16. Зависимости максимального радиуса сухой зоны от толщины слоя. Гексан–изопропанол. V , мкл: 10 (1), 20 (2), 50 (3)

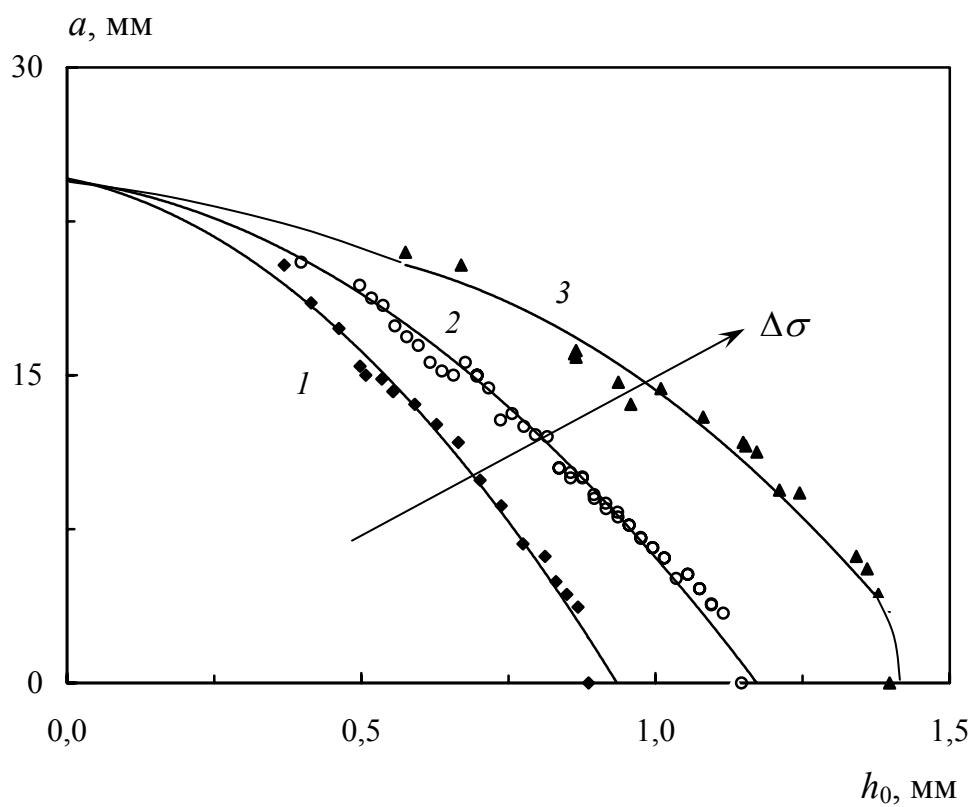


Рис. 2.17. Зависимости максимального радиуса сухой зоны от толщины слоя. Гептан–изопропанол (1), гексан–изопропанол (2), изопропанол–тридекан (3). $V = 20$ мкл

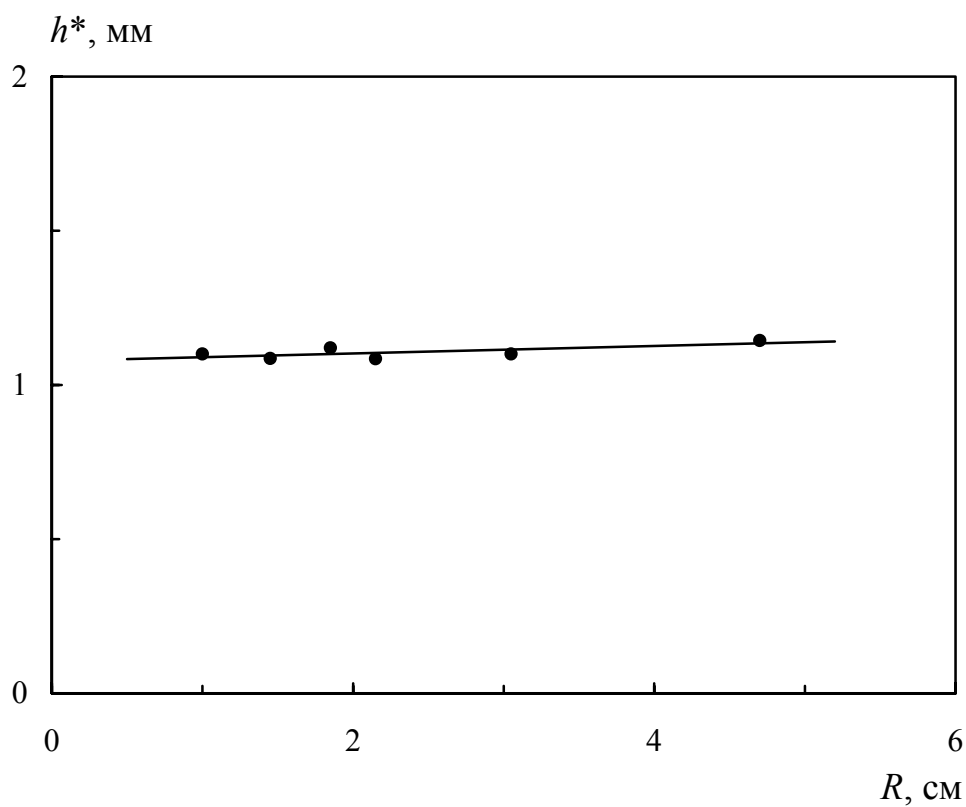


Рис. 2.18. Зависимость критической толщины слоя от радиуса кюветы.
Гексан–изопропанол. $V = 20$ мкл

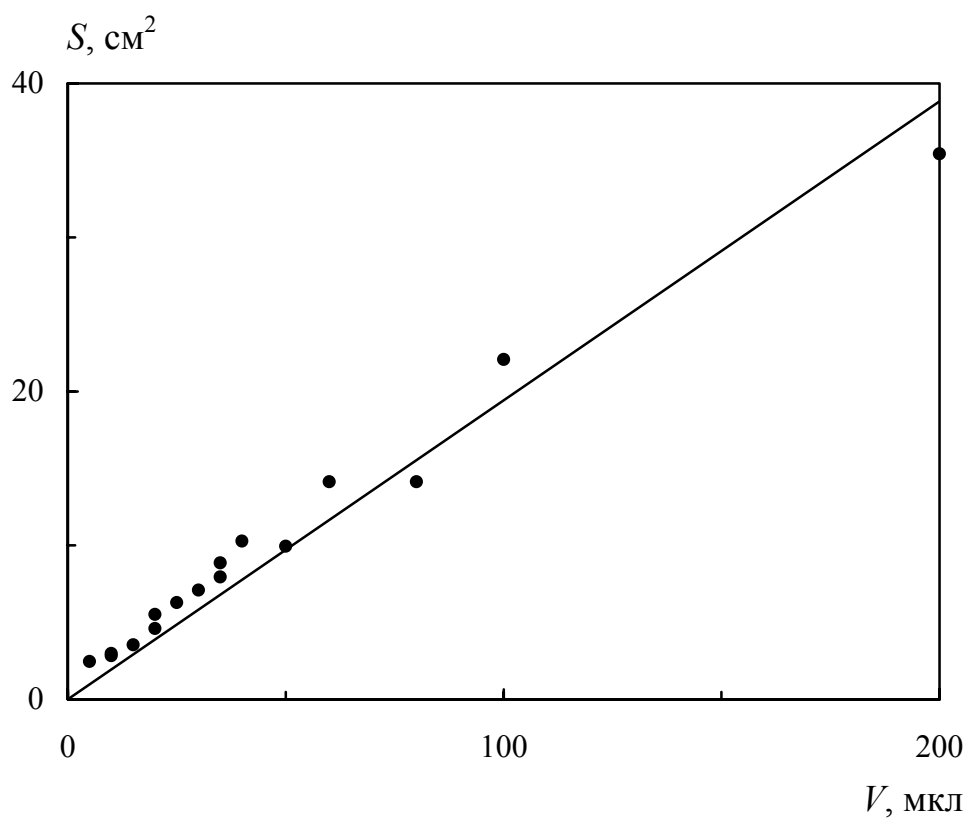


Рис. 2.19. Зависимость площади сухой зоны от объема капли ПАВ.
Гексан–изопропанол. $h_0 = 0.8 \text{ мм}$

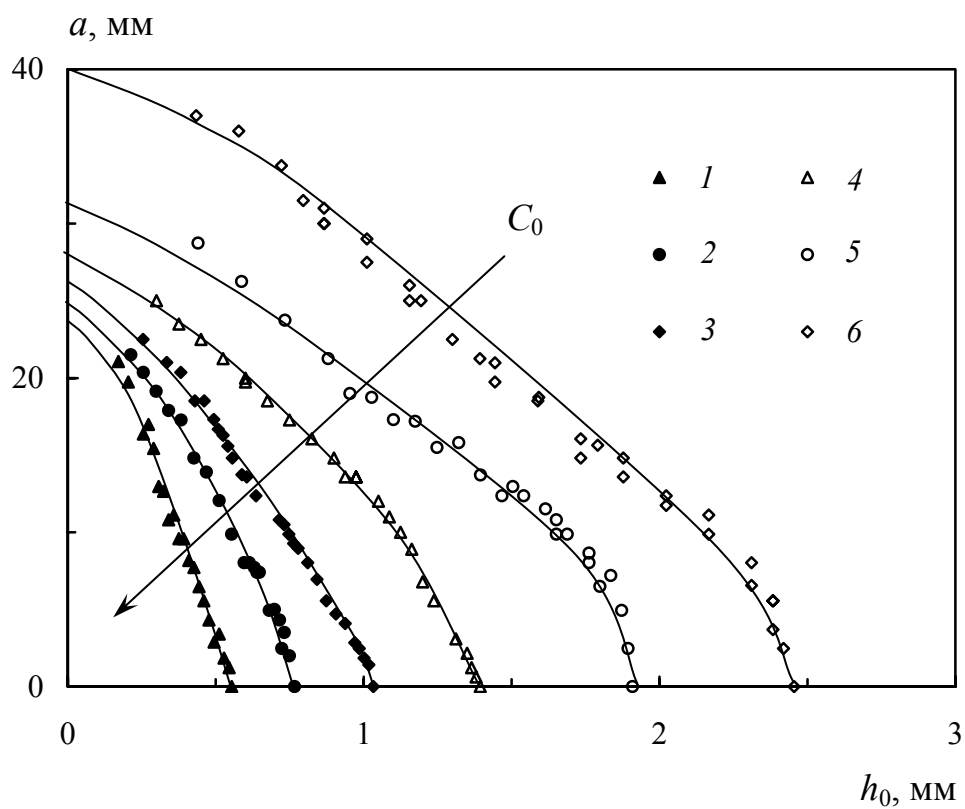


Рис. 2.20. Зависимости максимального радиуса сухой зоны от толщины слоя. Изопропанол–растворы изопропанола.
 C_0 , %: 90 (1), 75 (2), 50 (3), 25 (4), 10 (5), 0 (6)

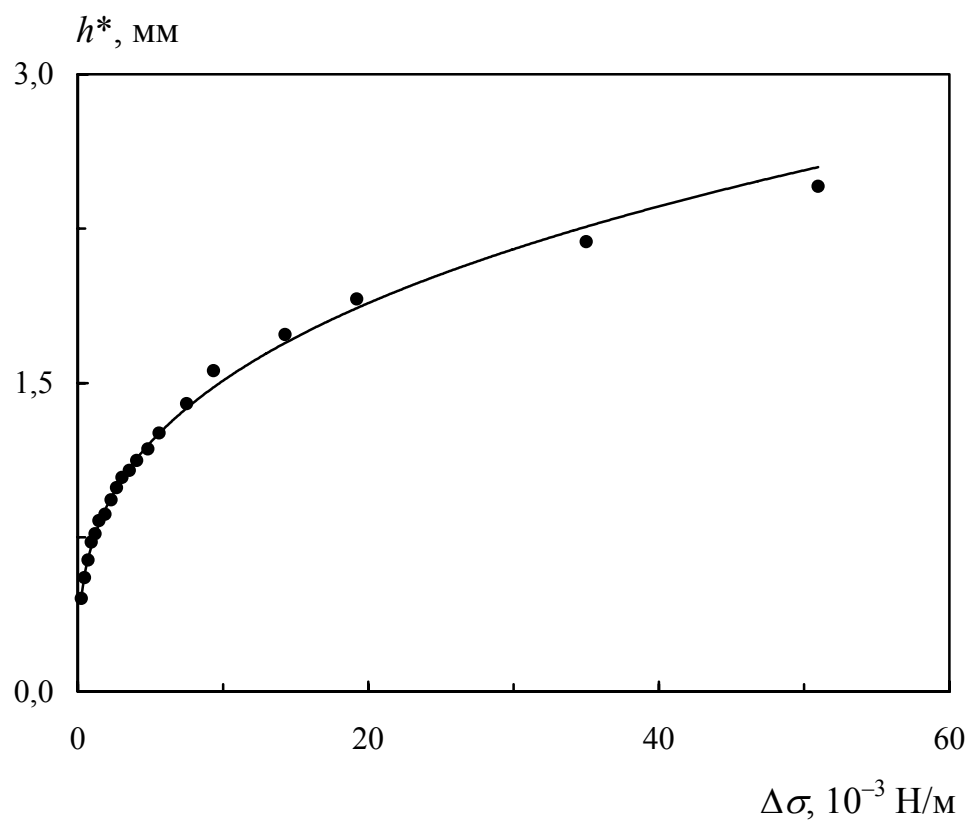


Рис. 2.21. Зависимость критической толщины слоя от разности значений поверхностного натяжения капли и подложки.
Водные растворы изопропанола

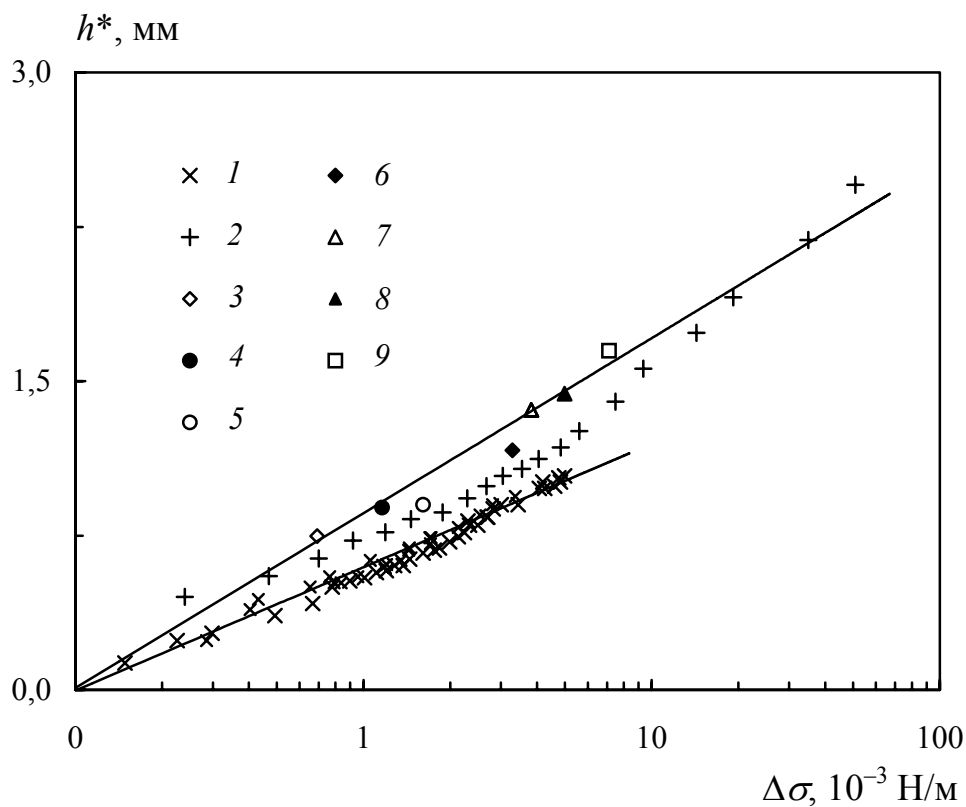


Рис. 2.22. Зависимости критической толщины слоя от разности значений поверхностного натяжения.

(1) — термокапиллярная конвекция,
 (2)–(9) — концентрационно-капиллярная конвекция:
 водные растворы изопропанола (2), циклогексан–тридекан (3),
 гептан–изопропанол (4), декан–тридекан (5),
 гексан–изопропанол (6), изопропанол–тридекан (7),
 гептан–тридекан (8), гексан–тридекан (9)

2.3. Выводы к главе 2

Экспериментально исследовано развитие сильной деформации поверхности тонкого (толщиной до 1.5 мм) слоя вязкой жидкости с верхней свободной границей, расположенного на горизонтальной смачиваемой подложке прямоугольной или круглой формы. Деформация слоя возникает благодаря температурному или концентрационному градиенту поверхностного натяжения в результате неоднородного нагрева слоя или нанесения на свободную поверхность капли растворимой поверхностно-активной жидкости. Теневым методом получены профили стационарной неизотермической свободной поверхности слоя, измерена величина отклонения локальной толщины слоя от невозмущенного значения в зависимости от горизонтальной координаты для разных режимов подогрева и первоначальной толщины слоя h_0 . Обнаружено, что в исследуемой области параметров перепад высот над холодильником и нагревателем пропорционален перепаду температуры и обратно пропорционален h_0 , что согласуется с теорией. Показано, что по достижении определенного перепада температуры слой жидкости разрывается и происходит оголение участка дна. Измерены критические перепады температуры, при которых наблюдается разрыв слоя жидкости, при разных значениях толщины слоя и физических свойствах жидкости. В прямоугольной кювете отмечено количественное совпадение с результатами аналитических расчетов. В круглой кювете разрыв слоя при прочих равных условиях происходит при меньших (примерно на 40%) перепадах температуры.

Экспериментально показано, что концентрационно-капиллярная конвекция Марангони также способна разрушать целостность тонких протяженных слоев жидкости. Изучены условия, при которых происходит разрыв слоя и оголение участка дна в зоне локального понижения поверхностного натяжения под растекающейся каплей растворимого ПАВ. Обнаруженный эффект качественно подобен деформации, вызванной термокапиллярной конвекцией, однако он может проявляться в более толстых (толщиной до 2.5 мм) слоях жидкости благодаря возможности достижения бóльших перепадов поверхностного натяжения, и оказывается нестационарным, исчезая по мере растворения и испарения ПАВ. Для различных пар жидкостей получены зависимости радиуса сухого пятна от времени, объема вносимой капли, горизонтального размера и толщины слоя, разности значений поверхностного натяжения капли и слоя. Критическая толщина слоя жидкости h^* , при которой его деформация достигает дна, была определена для различных пар органических жидкостей, в том числе и для водных

растворов изопропилового спирта различной концентрации, что позволило изучить зависимость h^* от перепада поверхностного натяжения $\Delta\sigma$. Показано, что критическая толщина слоя практически не зависит от свойств жидкостей, горизонтального размера кюветы и количества ПАВ, нанесенного на поверхность слоя, а определяется только величиной $\Delta\sigma$ на поверхности.

Проведено сопоставление результатов изучения концентрационно-капиллярного разрыва и термокапиллярного разрыва в слое цилиндрической формы, подогреваемом в центре и охлаждаемом по периферии. Сравнение продемонстрировало хорошее совпадение тепловой и концентрационной зависимостей критической толщины слоя от перепада поверхностного натяжения. Таким образом, разрыв слоя не зависит от способа создания капиллярного течения на его поверхности (теплого или концентрационного) и обусловлен только его интенсивностью, пропорциональной $\Delta\sigma$.

ГЛАВА 3

КАПИЛЛЯРНЫЙ ДРЕЙФ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ

3.1. Термокапиллярный дрейф пузырьков в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом

3.1.1. Методика эксперимента

Экспериментальные исследования [74] проводились по методике, предложенной в работе [160]. Целью эксперимента являлось определение границ применимости этой методики для изучения термокапиллярного дрейфа в других жидкостях и в более широком интервале температур, для чего было проведено измерение скорости дрейфа в воде при средних температурах, существенно бóльших $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также детальное исследование режимов термогравитационной конвекции вдали и вблизи от точки инверсии β_T в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом.

Горизонтальный градиент температуры $\nabla T = \partial T / \partial x$ должен вызывать в вертикальном слое жидкости плоскопараллельное конвективное течение, обычный профиль которого показан на рис. 3.1,а — под действием сил плавучести более нагретая и потому более легкая жидкость поднимается вдоль горячей стенки и опускается вдоль холодной. Пузырек же, под одновременным действием выталкивающей и термокапиллярной сил, движется наклонно к вертикали и потому пересекает конвективный поток. Рассмотрим, как конвекция может сказаться на движении пузырька. Во-первых, поток жидкости может непосредственно увлекать за собой пузырек. Однако при выбранной симметрии опыта это могло бы только ускорять или замедлять всплывание пузырька, не искривляя его траекторию. Гораздо существеннее влияние поперечной силы, возникающей вследствие того, что пузырек всплывает в конвективном потоке, и обусловленной наличием горизонтального градиента давления вследствие разности скоростей обтекания пузырька жидкостью с разных сторон (эффект Саффмана (Saffman P.G.) [191]). Эта сила, имеющая ту же природу, что и подъемная сила при обтекании крыла самолета, направлена в ту сторону, где больше скорость

потока относительно пузырька. Поскольку при своем дрейфе пузырек пересекает сложные профили скорости, поперечные силы меняют свое направление: на разных участках траектории пузырька они направлены либо в сторону термокапиллярного дрейфа, либо навстречу ему.

В случае, схематически показанном на рис. 3.1,*a*, вблизи середины слоя жидкости поперечная сила f препятствует дрейфу пузырька, всплывающего со скоростью u в потоке жидкости, имеющем скорость w (скорость жидкости относительно пузырька равна $(w - u)$). Вблизи стенок эта сила, наоборот, препятствовала бы дрейфу, отталкивая пузырек от холодильника и прижимая его к нагревателю. Вследствие этого перемещение пузырька по горизонтали становится неравномерным и весьма запутанным. В обычных условиях при интенсивной конвекции термокапиллярный дрейф вообще не будет замечен на фоне движения пузырька под действием поперечных сил. В связи с вышесказанным, особое внимание в настоящем исследовании было уделено изучению гравитационной тепловой конвекции, как наиболее опасного побочного эффекта, в условиях опыта, предназначенного для измерения термодрейфа, т.е. при средней температуре воды близкой к температуре точки инверсии коэффициента объемного расширения.

Схема экспериментальной установки, представляющей собой модифицированную для исследований термогравитационной конвекции установку работы [160], состояла из кюветы с жидкостью и устройств для подачи пузырьков воздуха, фоторегистрации движения и терморегистрации распределения температуры. В качестве рабочей жидкости использовалась прокипяченная дистиллированная вода. Схема установки показана на рис. 3.2. Кювета была выполнена в виде узкой вертикальной щели толщиной 7 мм между массивными латунными пластинами 1 размерами 220×100×10 мм, снизу и с торцов ограниченной тонкими (толщиной 4 мм) плоскопараллельными прозрачными стенками из плексигласа. Одна из латунных пластин контактировала с электрическим нагревателем 3, другая — с холодильником 2, представляющим собой змеевик с циркулирующей в ней жидкостью. Температура холодильника T_1 поддерживалась с помощью внешнего термостата UT-10. Точность поддержания температуры термостата не хуже 0.1 К. Для задания температуры, близкой к 0 °С, термостат объемом 10 л был заполнен смесью воды с тающим льдом. Перепад температуры $\Delta T = T_2 - T_1$ между нагревателем и холодильником измерялся дифференциальной медь-константановой термопарой 9, спаи которой вставлялись в глубокие узкие сверления в латунных пластинах. Распределение темпе-

ратуры внутри самой жидкости осуществлялось с помощью термозонда, опускавшегося сверху до половины высоты кюветы. Толщина медного и константанового проводов термопары зонда не превышала 0.1 мм. Координаты положения зонда определялись по крупномасштабным фотографиям. Э.д.с. обеих термопар фиксировалась терморегистратором 10, в качестве которого использовался потенциометр Р 363/1.

Для внесения в слой жидкости пузырьков воздуха использовалась опускаемая сверху в кювету изогнутая L-образная стеклянная трубка с капиллярным кончиком, соединенная с медицинским шприцем и использовавшаяся ранее в экспериментах [141–142] (см. раздел 1.3.2). Диаметр пузырьков определялся по специальным крупномасштабным фотографиям, а также вычислялись по измеренным значениям вертикальной компоненты скорости всплытия пузырьков из условия равенства силы Архимеда силе вязкого сопротивления. Последняя предполагалась подчиняющейся формуле Адамара-Рибчинского (Hadamard J., Rybczynski W.) [105–106]. Измеренные и рассчитанные значения диаметра пузырьков хорошо согласуются между собой. Точность определения размера пузырька составляла 0.01 мм, максимальная погрешность не превышала 5%.

Кювета освещалась с помощью коллимационной системы 7, формировавшей вертикальный параллельный пучок света. Для увеличения освещенности снизу помещалось горизонтальное зеркало 8, отражавшее свет обратно в кювету. В опытах по изучению структуры конвективного термогравитационного течения из параллельного пучка света с помощью щели толщиной 1 мм вырезался плоский световой нож, освещающий среднее по ширине сечение полости. Визуализация течения достигалась путем добавления в воду частиц алюминиевой пудры. Фотографирование производилось через торцы кюветы в свете, рассеянном частицами пудры или всплывающими пузырьками. В качестве источника света 6 использовалась импульсная газоразрядная лампа строботометра СТ–5. Частота вспышек (50–100 Гц в опытах по исследованию конвекции и 0.2–5 Гц в опытах по измерению скорости пузырьков) задавалась генератором сигналов специальной формы Г6–15 и измерялась электронным частотомером ЧЗ–34. Точность задания частоты составляла 0.01 Гц. Скорость пузырьков или частиц алюминиевой пудры определялась по результатам обмеров прерывистых треков на негативах. Измерение координат расположения треков на негативах производилось на цифровом инструментальном микроскопе ИМЦ, точность измерения координат составляла 0.001 мм.

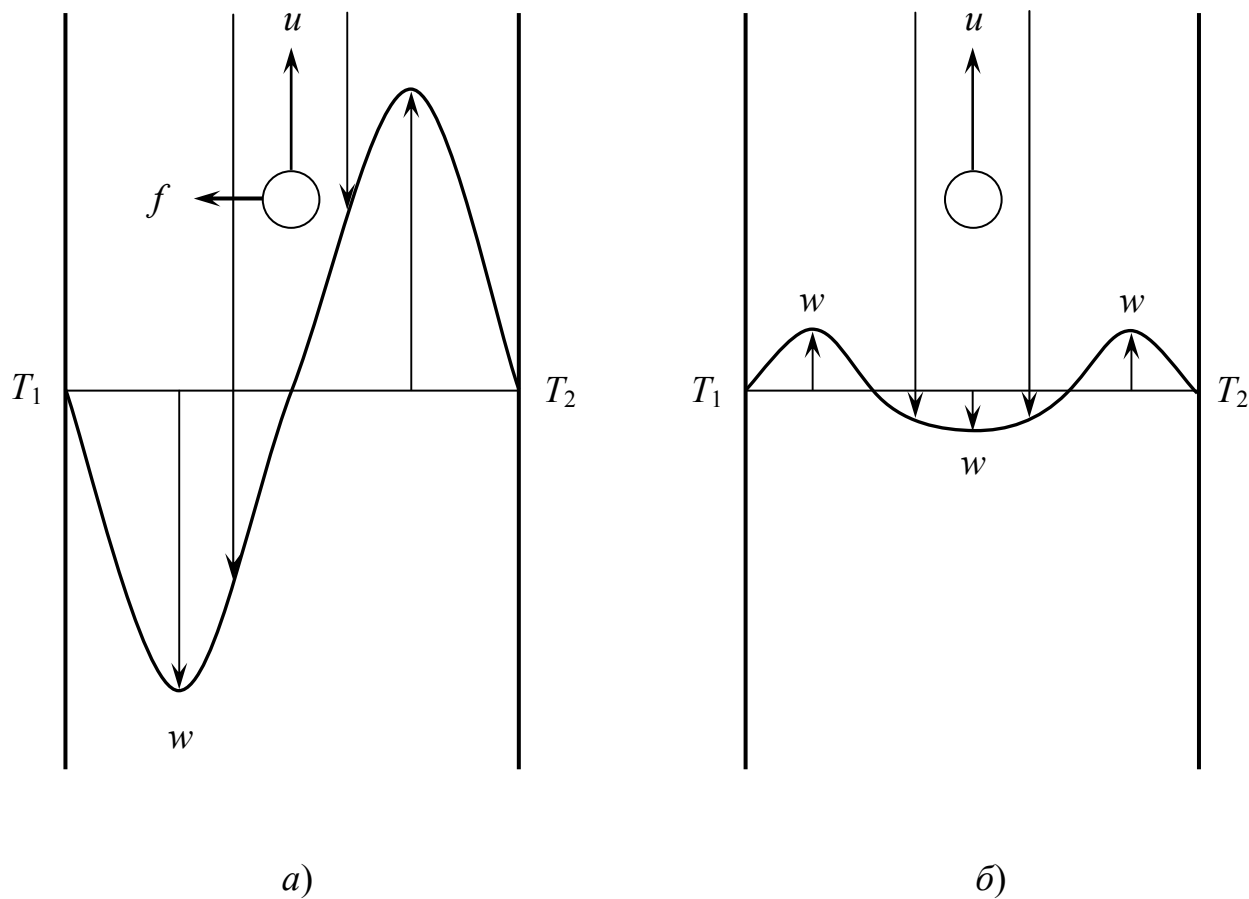


Рис. 3.1. Термокапиллярный дрейф пузырьков
в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом.

а) обычный профиль термогравитационной конвекции

при $4\text{ }^{\circ}\text{C} < T_1 < T_2$

б) профиль термогравитационной конвекции в воде

вблизи точки инверсии коэффициента объемного расширения

при $T_1 < 4\text{ }^{\circ}\text{C} < T_2$

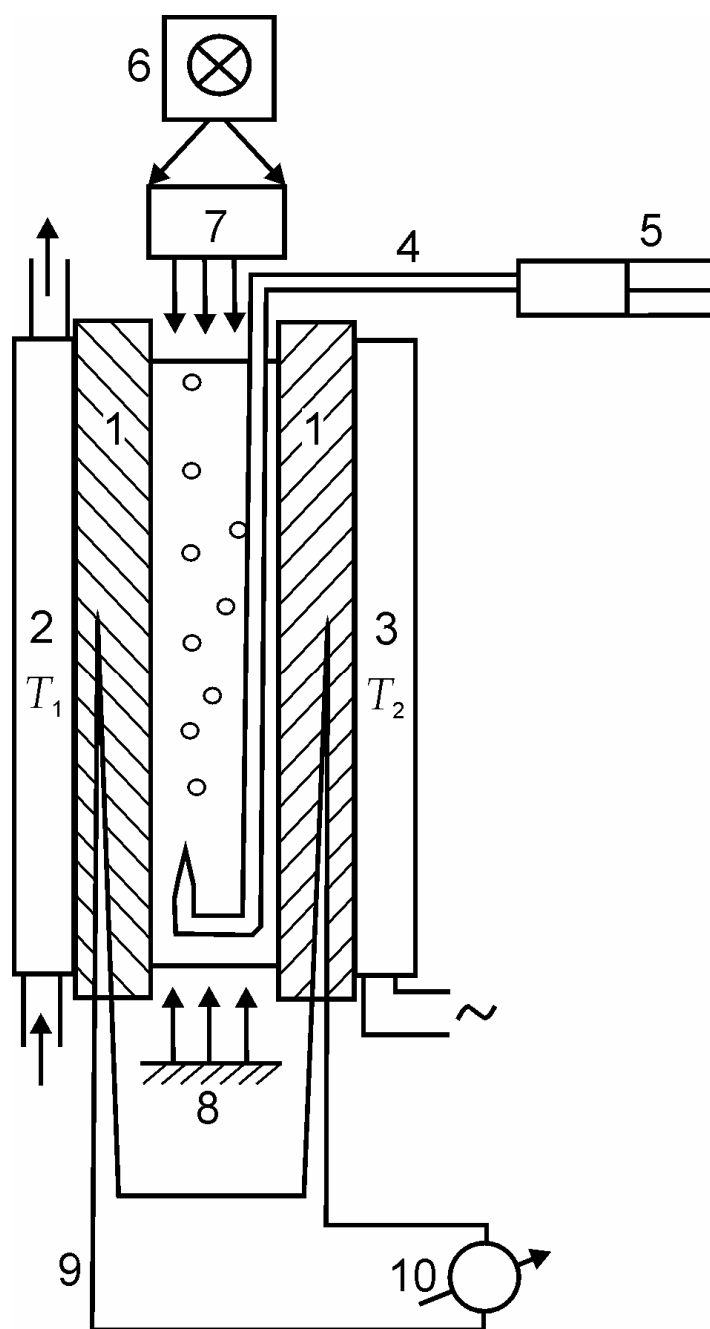


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки для измерения скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом. $T_2 > T_1$.

1 — теплообменники; 2 — холодильник; 3 — нагреватель;
 4 — стеклянная трубка; 5 — шприц; 6 — импульсный источник света;
 7 — коллиматор; 8 — зеркало; 9 — дифференциальная термопара;
 10 — терморегистратор.

3.1.2. Скорость дрейфа пузырьков

В изотермической жидкости пузырьки поднимались строго вертикально и равномерно со скоростью порядка 10–30 см/сек. При включении подогрева всплывающие пузырьки отклонялись в сторону нагревателя. На рис. 3.3 приведены типичные траектории движения пузырьков диаметром 0.7 мм в изотермическом (линия I) и неизотермическом (линия II) случаях. Точки, перенесенные с негативов, обозначают положения пузырьков при вспышках импульсного источника. Результаты повторных опытов (обозначенные разными значками для шести изученных пузырьков) укладываются на одни и те же прямые, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов. Изменение положения пузырька в два последовательных момента времени позволяет определить обе (горизонтальную и вертикальную) компоненты скорости движения пузырька. На графике можно отчетливо видеть, что скорость всплывания более чем на порядок превышает скорость термокапиллярного дрейфа.

В описанных экспериментах скорость всплывания оказалась соответствующей формуле Адамара-Рибчинского для вязкого обтекания сферы с динамической межфазной поверхностью ($f = 4\pi\eta a u$), а не формуле Стокса [156] для сферы с твердой поверхностью ($f = 6\pi\eta a u$). Данный факт может быть косвенным подтверждением достаточной чистоты межфазной поверхности пузырька. Хорошо известно, что поверхность воды, вследствие обладания одним из наибольших значений коэффициента поверхностного натяжения, оказывается очень чувствительной к загрязнению твердыми или жидкими поверхностно-активными примесями. По этой причине вода, даже многократно дистиллированная, традиционно считается весьма неподходящим объектом для наблюдения термокапиллярных явлений. Возникающие на поверхности термокапиллярные напряжения вынуждают перераспределяться адсорбированную на ней примесь, которая, таким образом, может легко скомпенсировать эти напряжения за счет градиента своей поверхностной концентрации. Схожим образом очень маленькие пузырьки, имеющие небольшую площадь свободной поверхности и медленнодвигающиеся, покрываются пленкой примесей и их движение становится похожим на движение твердых шариков [156]. В нашем случае успех эксперимента, позволившего впервые изучить термокапиллярный дрейф именно на воде в качестве рабочей жидкости, следует отнести за счет того, что измерения скорости проводились в достаточно динамическом режиме, когда пузырек весьма быстро всплывает в жидкости. При движении пузырька примесь

сносится к заднему по ходу движения полюсу пузырька, а его поверхность, таким образом, все время обновляется. Аналогично в работе [208] О.А.Евдокимовой и В.Г.Петуховой удалось обнаружить термокапиллярное течение на поверхности воды, находящейся в открытом сверху канале с поперечным градиентом температуры, только при заполнении канала проточной водой с достаточно большими скоростями ее расхода. Время формирования пузырька на кончике трубки не превышало 0.1 сек, что также не позволяло его поверхности сильно загрязниться. С целью избежать дополнительных источников загрязнения поверхности при добавке в воду алюминиевой пудры, измерения скоростей термогравитационной конвекции и термокапиллярного дрейфа проводились в разных опытах.

Другим источником погрешности измерений в эксперименте является наличие термогравитационной конвекции. Воздействие тепловых конвективных потоков может проявиться как в непосредственном увлечении пузырька течением жидкости, так и в искажении первоначально линейного распределения температуры в жидкости и изменении величины горизонтального градиента температуры. Для оценки влияния этого побочного эффекта были экспериментально изучены профили скорости конвективного потока воды в вертикальном слое с боковым подогревом как в случае, когда средняя температура воды $T_{\text{ср}}$ в кювете достаточно близка к температуре точки инверсии коэффициента поверхностного натяжения $T^* = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.4), так и при нормальных комнатных температурных условиях ($T_{\text{ср}} \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) (рис. 3.5).

В согласии с теоретическим анализом [161], в вертикальном слое воды были обнаружены различные режимы конвективного течения, зависящие от положения точки с температурой T^* по ширине слоя. Если эта точка расположена около середины слоя по ширине, так, что $(T^* - T_1)/(T_2 - T^*) \approx 1$ (например, температура холодильника $T_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура нагревателя $T_2 = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$), то профиль скорости горизонтально симметричен (кривая 2 на рис. 3.4). Такой необычный конвективный профиль объясняется тем обстоятельством, что плотность воды максимальна при T^* и уменьшается как при нагревании, так и охлаждении. Поэтому тяжелая вода опускается вдоль оси экспериментальной кюветы, а более легкая поднимается у обеих стенок, соответствуя профилю Пуазейля. При таком распределении скоростей расход жидкости в потоке минимален. В случае, когда точка с температурой T^* расположена вблизи горячей стенки (температура холодильника $T_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура нагревателя

$T_2 = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $(T^* - T_1)/(T_2 - T^*) \gg 1$), более легкой оказывается холодная жидкость, которая поднимается у холодильника, в то время как тяжелая опускается у нагревателя (кривая 1). И только при $(T^* - T_1)/(T_2 - T^*) \ll 1$ в воде устанавливается обычный конвективный профиль (кривые 3 и 4), при котором вода опускается возле холодильника и поднимается возле нагревателя. Таким образом, при $T_1 \approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ростом градиента температуры примерно до величины $\nabla T = 9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ происходит в основном лишь перестройка структуры течения (последовательно профили 1, 2, 3), сопровождаемая только небольшим увеличением расхода жидкости. Скорость w этих конвективных потоков остается также весьма не велика и составляет десятые доли мм/сек. В дальнейшем интенсивность конвекции растет пропорционально $(\nabla T)^2$. Это видно, например, из сравнения профилей скорости 3 и 4 на рис. 3.4.

Сравнительная слабость тепловой гравитационной конвекции при средней температуре, близкой к T^* , иллюстрируется сопоставлением величин скорости течения на рис. 3.4 с рис. 3.5, на котором представлены профили скорости при таких же значениях градиента температуры, но при температуре холодной стенки $T_1 = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Здесь величина скорости w возрастает на порядок и достигает уже нескольких мм/сек. Так, максимальная скорость профиля 2 на рис. 3.4 оказывается почти в 25 раз ниже, чем у профиля 2 на рис. 3.5 при примерно одинаковом перепаде температуры между холодильником и нагревателем. Таким образом, осуществление эксперимента при температурах, близких к $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, действительно резко снижает интенсивность побочной конвекции. Симметричность течения (см. рис. 3.1 и рис. 3.4, профиль 2) также уменьшает погрешность измерений при изучении термокапиллярного дрейфа в средней части экспериментальной кюветы. Оценки, сделанные по результатам измерения скорости термогравитационной конвекции, показывают, что при $\nabla T < 15\text{ K}/\text{см}$ искажения скорости термокапиллярного дрейфа за счет действия поперечных сил лежат в пределах погрешности эксперимента.

Другим источником ошибок может быть искажение поля температур в жидкости, также вызываемое конвекцией. Распределение температуры по ширине слоя приведено на рис. 3.6. Как можно увидеть из графика, при относительно небольших величинах градиента температуры ∇T зависимость температуры от горизонтальной координаты остается линейной. Однако, начиная со значений $\nabla T > 15\text{ K}/\text{см}$ (кривая 5), становится заметной неоднородность температурного градиента — в центре кюветы появляется ядро, величина ∇T в кото-

ром оказывается меньше, чем в пристеночных областях. Вследствие этого скорость термокапиллярного дрейфа пузырьков должна замедляться в средней части слоя и может оказаться заниженной по сравнению с теоретическими значениями, рассчитанными по перепаду температуры между холодной и нагретой стенками полости.

Проведенное исследование профилей скорости и распределений температуры в экспериментальной кювете позволило определить диапазон параметров, при которых интенсивность термогравитационной конвекции мала и не может оказывать существенного влияния на термокапиллярный дрейф пузырьков. Результаты измерения скорости термокапиллярного дрейфа как функции градиента температуры представлены на рис. 3.7. По оси ординат отложено отношение скорости u к радиусу пузырька a , которое в соответствии с теорией линейно зависит от ∇T . Сплошная линия построена по формуле (1.11). Каждая экспериментальная точка получена усреднением результатов нескольких опытов с пузырьками разных размеров при одном и том же градиенте температуры. Значения чисел Марангони для этих пузырьков не превышают 10^2 .

Поскольку скорости пузырьков измерялись в средней части слоя (в ядре), абсциссы экспериментальных точек должны представлять собой реальные значения градиента температуры в этой зоне, отличающиеся от задаваемого температурами холодильника и нагревателя. Такие значения ∇T взяты с графиков рис. 3.6, построенных в предварительных опытах. Это позволило пересчитать абсциссы точек, соответствующим измерениям [160] (символы I) от значений $\nabla T = (T_2 - T_1) / h$ (пунктирные линии для четырех крайних справа точек) к значениям, соответствующим локальному градиенту температуры в ядре слоя. Экспериментальные результаты хорошо соответствуют теоретическим (прямая линия на рис. 3.7) в той области параметров $\nabla T < 15$ К/см, $Ma_T < 100$) где связанные с конвекцией побочные эффекты не существенны. Измеренные значения скорости лежат здесь в среднем всего на 10% ниже вычисленных.

При бóльших градиентах температуры скорость термокапиллярного дрейфа резко падает, несмотря на увеличение ∇T . Это можно объяснить усилением тормозящего действия поперечной силы, которая, как и скорость конвекции, пропорциональна $(\nabla T)^2$, в то время как скорость дрейфа пропорциональна только первой степени ∇T . Здесь же возрастает относительная погрешность значений скорости дрейфа. Последнее связано, по-видимому, с изменением величины и даже направления поперечной силы при пересечении пузырьком кон-

вективного потока с профилем 3 или 4 на рис. 3.4. Основная серия результатов (символы 1), представленных на рис. 3.7, получена в [160] при температуре холодильника $T_1 = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. вблизи точки инверсии коэффициента объемного расширения. Для сравнения здесь же приведены экспериментальные точки, полученные в наших опытах при $T_1 = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (символы 2). При малых градиентах температуры эти точки также укладываются в общую зависимость. Однако, в связи с большой интенсивностью конвекции, расхождение с теорией становится слишком сильным уже при $\nabla T > 10\text{ K/см}$, поэтому сильно заниженные значения скорости дрейфа при таких градиентах температуры на графике не показаны. В опытах с водой при комнатной температуре, а также с другими жидкостями (этанол, керосин) с более высоким значением конвективного параметра q , скорость дрейфа измерить вообще не удастся — на негативах не заметно отклонения траекторий, соответствующих движению пузырьков с градиентом температуры, от вертикали. Очевидно, термокапиллярный дрейф в этих жидкостях уже полностью компенсируется влиянием конвективного течения. В опытах с ацетоном, обладающим наибольшим значением конвективного параметра, замечено даже небольшое отклонение пузырьков к холодной стенке.

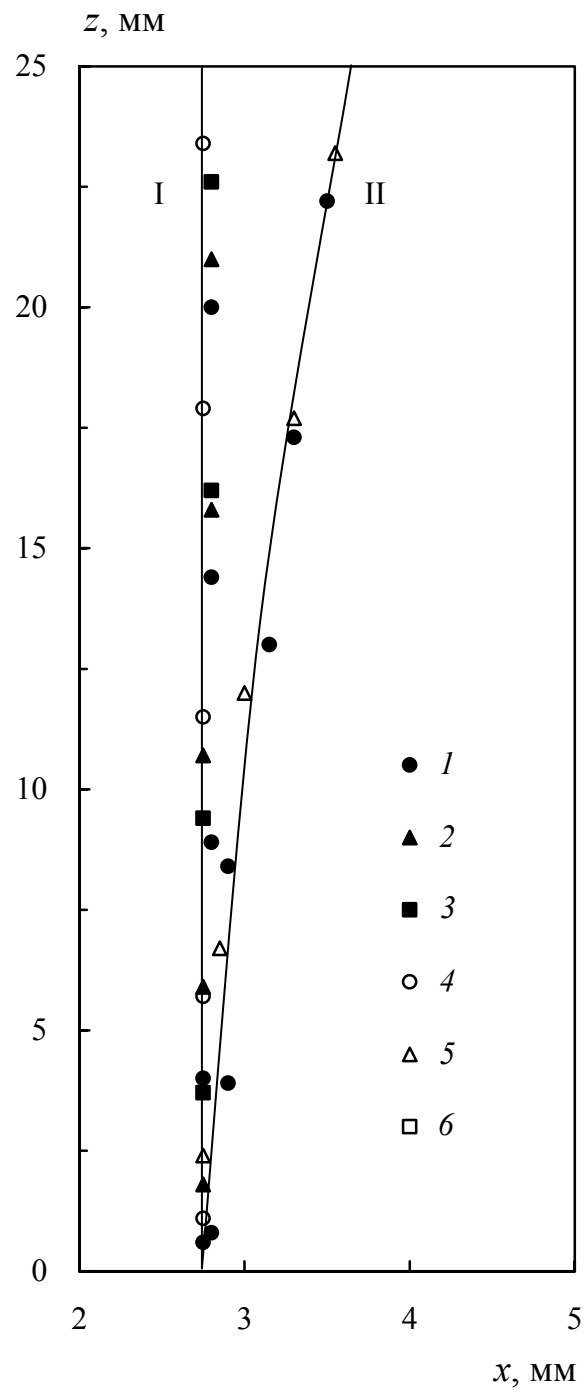


Рис. 3.3. Траектории движения пузырьков воздуха в изотермическом (I) и неизотермическом (II) случаях в вертикальном слое жидкости с боковым подогревом. Вода, диаметр пузырька 0.7 мм, $\nabla T = 5.4$ К/см.

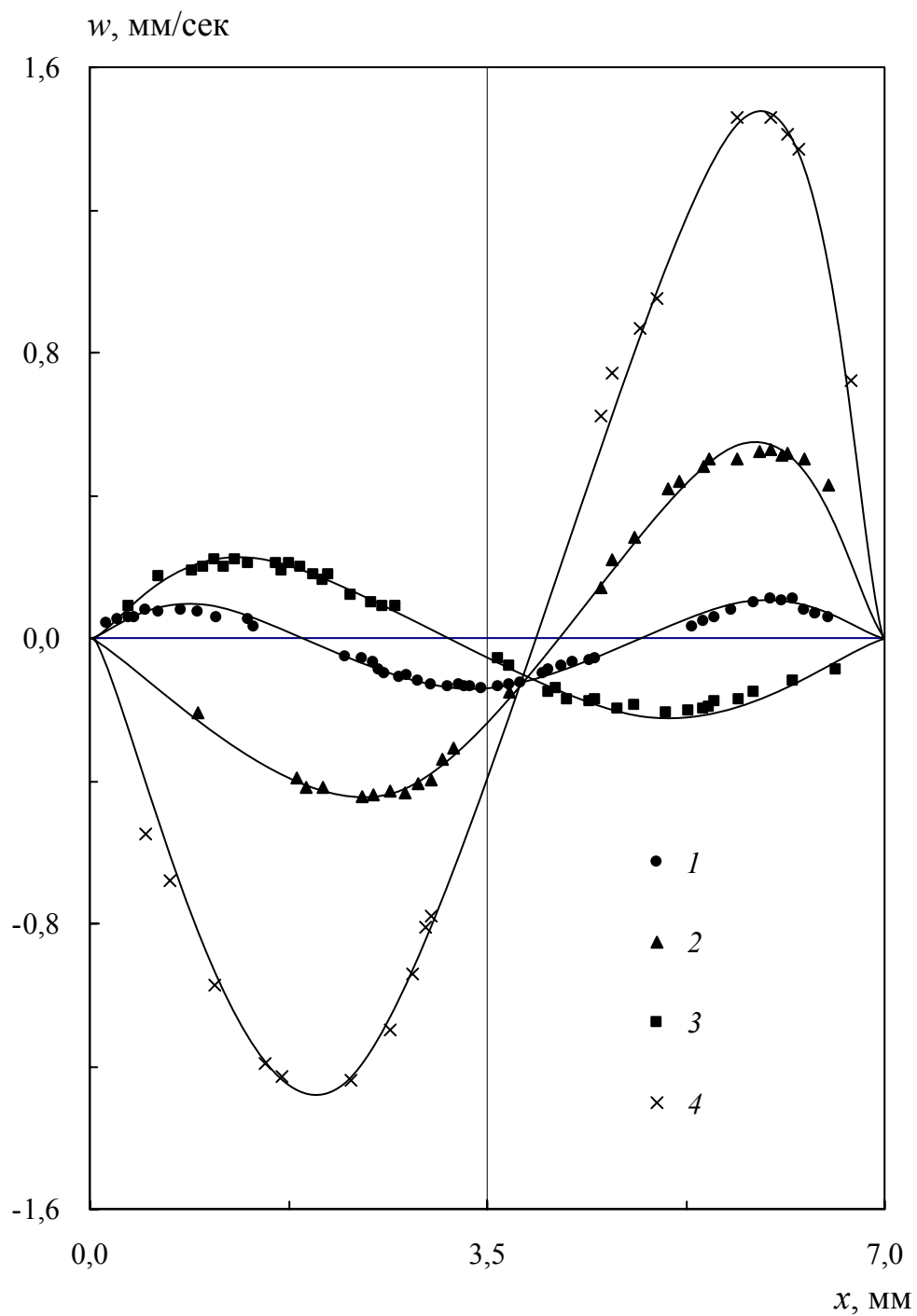


Рис. 3.4. Профили скорости конвективного потока воды в вертикальном слое с боковым подогревом при средней температуре, близкой к 4°C . Температура холодной стенки $T_1 = 0.6^\circ\text{C}$. ΔT : 3.5 (1), 7.2 (2), 9.2 (3), 12.2 (4) K

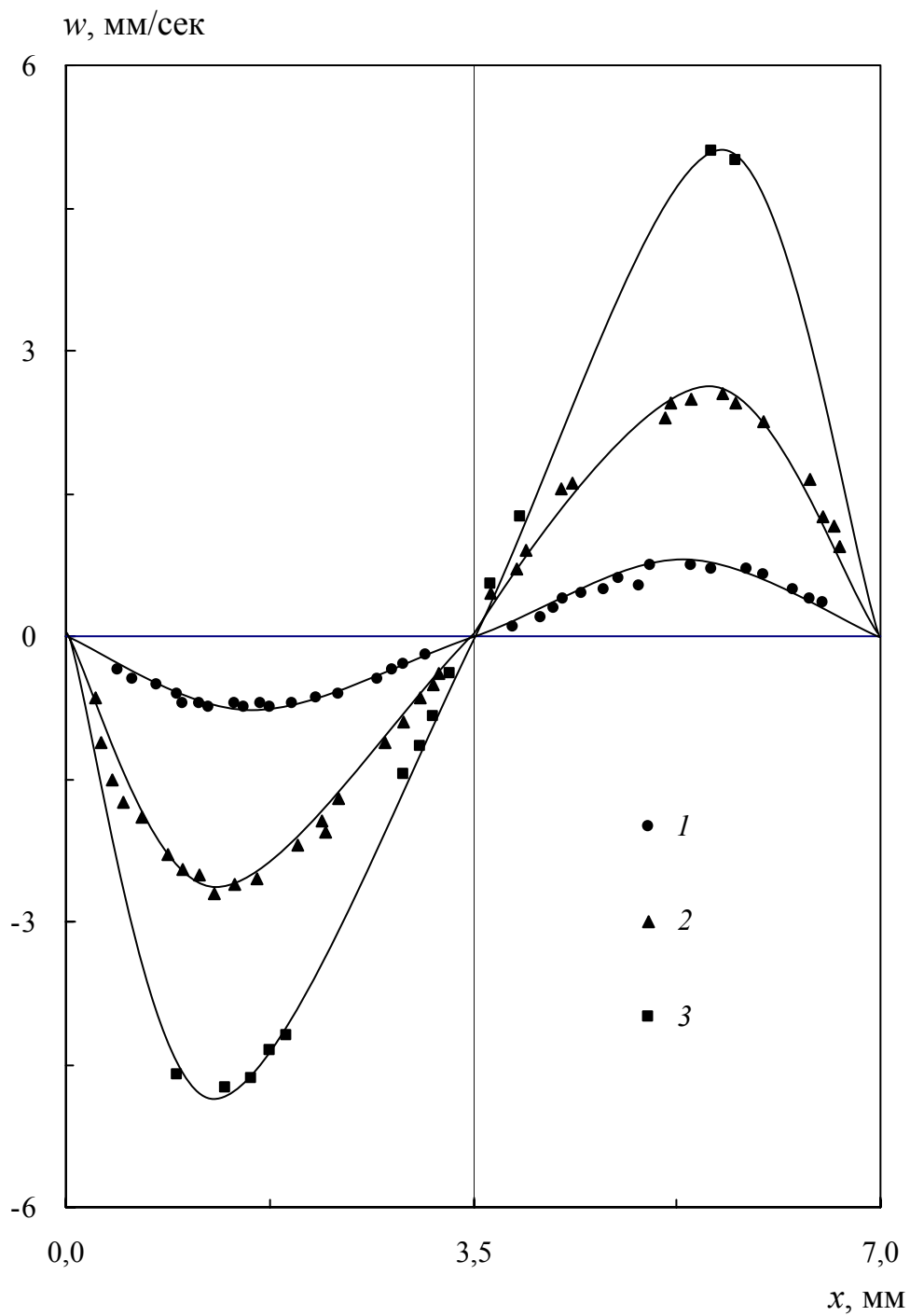


Рис. 3.5. Профили скорости конвективного потока воды в вертикальном слое с боковым подогревом при средней температуре, большей 4°C . Температура холодной стенки $T_1 = 8^\circ\text{C}$. ΔT : 3.4 (1), 8.2 (2), 15.9 (3) К

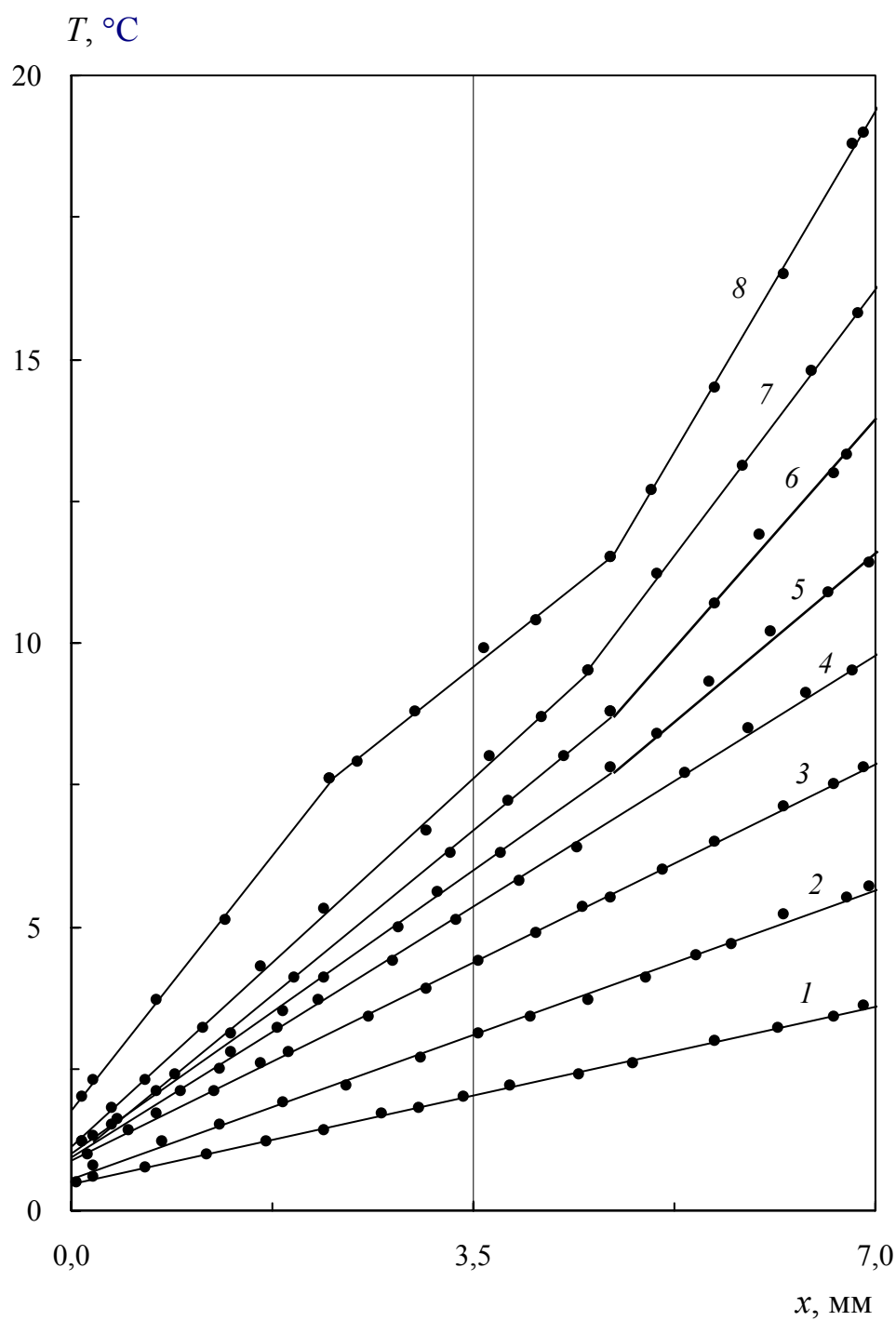


Рис. 3.6. Распределение температуры по ширине вертикального слоя воды с боковым подогревом.

$T_1 = 0.6^{\circ}\text{C}$. ∇T : 4.5 (1), 7.3 (2), 10.1 (3), 12.4 (4), 14.9 (5), 18.3 (6), 21.5 (7), 25.0 (8) K/cm

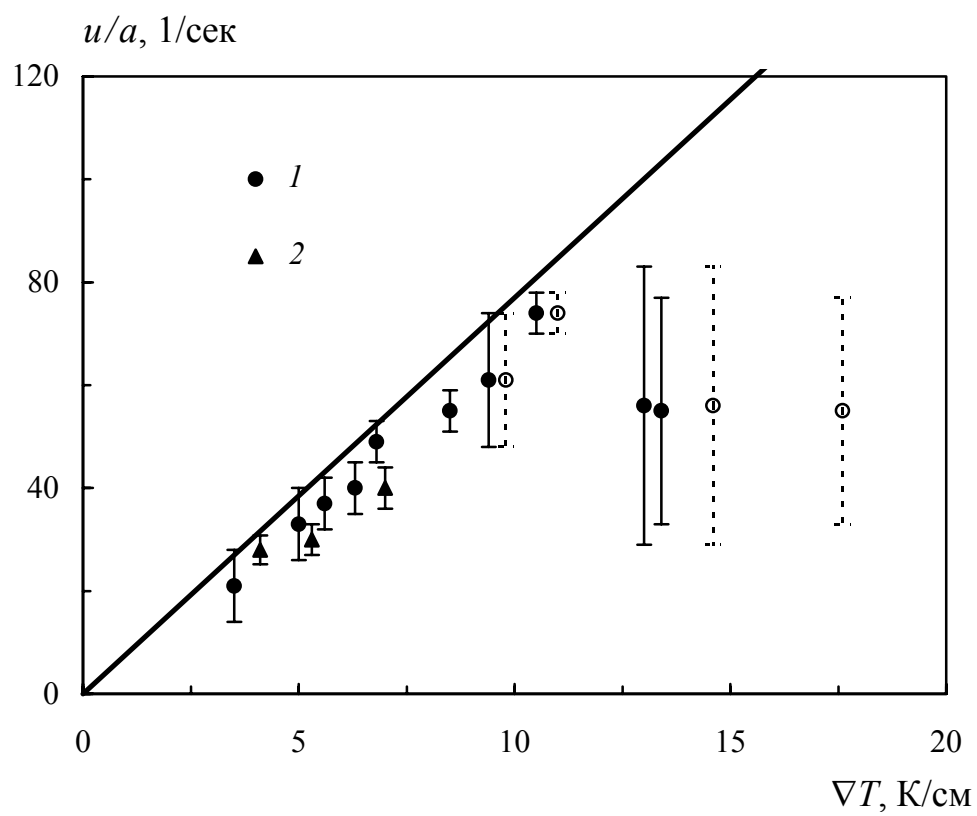


Рис. 3.7. Зависимость скорости термокапиллярного дрейфа (отнесенной к радиусу пузырька) от градиента температуры.

1 — $T_1 = 0.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 — $T_1 = 6 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2. Термокапиллярный дрейф пузырьков в жидкости, заполняющей тонкую горизонтальную полость

3.2.1. Методика эксперимента

В экспериментах [164] использовалась принципиально иная методика исследований термокапиллярного дрейфа. Изучение движения пузырьков производилось в подогреваемых сбоку плоских горизонтальных слоях жидкости с целью ограничить твердой поверхностью возможность вертикального всплывания пузырьков. В этом случае пузырек, прижатый архимедовой выталкивающей силой к верхней границе слоя, был в состоянии перемещаться только горизонтально в направлении температурного градиента (рис. 3.8,а). Для минимизации интенсивности термогравитационной конвекции в жидкости толщина слоя в опытах не превышала 2 мм, так что числа Релея оказывались малы даже при значительных градиентах температуры и потому адвективное течение во всех использованных жидкостях не могло заметно влиять на скорость дрейфа пузырьков. Таким образом, удастся избавиться от осложняющего влияния гравитационных явлений на термокапиллярное движение пузырьков. Однако, при подобной постановке задачи придется учитывать появление нового побочного эффекта — трения пузырька о стенки кюветы.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3.8,б. Слой жидкости *1* располагался в полости размером 36×36×2 мм между двумя параллельными горизонтальными стеклами 2. Нижнее стекло толщиной 1 мм помещалось на металлической пластине 3, в которой был создан однородный горизонтальный градиент температуры с помощью двух теплообменников 4, подключенных к ультратермостатам. Сверху слой жидкости был ограничен толстым (толщиной 10 мм) оптическим стеклом, через которое осуществлялась фото/видео регистрация движения пузырька камерой 5. Такая небольшая толщина нижней стеклянной прослойки между жидкостью и металлом обеспечивала на нижней границе слоя условия, близкие к теплопроводным, тогда как его верхнюю границу можно было считать теплоизолированной. Температурные измерения проводились медь-константановыми термопарами, горячие спаи которых вводились непосредственно в слой жидкости. Холодные спаи были помещены в сосуд Дьюара с тающим льдом и поддерживались при температуре 0 °С. В отдельных специальных опытах, предназначенных для исследования температурного поля внутри жидкого слоя, использовалось 13 термопар, располагаемых на трех уровнях по вертикали: близи нижней границы полости, в середине и вблизи

верхней границы (схема расположения термопар показана на рис. 3.9,а). Это позволило измерять градиент температуры как в горизонтальном, так и вертикальном сечениях жидкого слоя. В основных опытах по определению скорости термокапиллярного дрейфа температурная регистрация осуществлялась только одной дифференциальной термопарой со спаями, расположенными по краям полости, чтобы не мешать движению пузырьков. Э.д.с. термопары определялась цифровым вольтметром В7-21 с ценой деления 1 мкВ, что обеспечивало точность измерения температуры не хуже 0.1 К.

Пузырек воздуха, специально оставляемый в экспериментальной модели после ее заполнения рабочей жидкостью, располагался под поверхностью верхнего стекла. Размеры пузырьков (по горизонтали) составляли от 0.4 до 20 мм. Маленькие пузырьки с диаметром менее толщины слоя ($d < 2$ мм) касались только верхней стенки слоя. Несмотря на то, что они были прижаты к стеклу архимедовой силой, такие пузырьки сохраняли сферическую форму, поскольку их радиус существенно меньше, чем капиллярная постоянная. Пузырьки большего размера ($d > 2$ мм) принимают форму плоского диска, заключенного между стенками. В начале опыта экспериментальная модель располагалась с легким наклоном, так, чтобы первоначально пузырек находился возле холодной стенки. После установления в жидкости постоянного градиента температуры модель возвращалась в горизонтальное положение. Точность установки модели в горизонтальное положение контролировалась оптическим квадрантом КО-30 и составляла $30''$ ($1.5 \cdot 10^{-4}$ рад). Под действием градиента температуры пузырек начинал перемещаться в сторону нагревателя. Скорости движения и размеры пузырька определялись путем фотографирования модели сверху при импульсном освещении с частотами 1–20 Гц. Частота измерялась цифровым частотомером ЧЗ–34, обеспечивающим точность определения времени 0.01 сек. Диаметр пузырька, кроме того, непосредственно измерялся оптическим катетометром с точностью отсчета 0.01 мм. В качестве рабочих жидкостей использовались этиловый и метиловый спирты, n -гептан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ и ацетон CH_3COCH_3 , которые обладают достаточно малой вязкостью и хорошо смачивают стеклянную поверхность.

При поддержании постоянными температуры холодильника T_1 и нагревателя T_2 в слое жидкости должен установиться однородный градиент температуры. Линейное распределение температуры по длине слоя может быть нарушено по двум причинам. Одна из них заключается в существовании теплоотдачи от жидкости в окружающую среду через верхнюю стенку, теплопроводность ко-

торой не равна нулю. В результате в слое жидкости может образоваться поперечный (по вертикали) градиент температуры, а абсолютное значение горизонтального градиента уменьшается. Другой возможной причиной искажения температурного поля является наличие в жидкости горизонтального конвективного течения (адвекции), которая, хоть и не очень интенсивна для выбранной геометрии полости (числа Ra малы), однако, не исчезает совсем и также может способствовать уменьшению горизонтального градиента температуры.

Результаты измерения поля температуры в трех вертикальных сечениях I, II и III представлены на рис. 3.9,б. Опыты проводились при трех разных значениях горизонтального градиента температуры (точки 1, 2, 3). Как можно видеть из графиков, на краях слоя жидкости (сечения III и II) действительно существует значительный вертикальный градиент температуры, по величине сопоставимый с горизонтальным градиентом. Однако, в средней части полости (сечение I), где и проводилось измерение скорости термокапиллярного дрейфа, вертикальная неоднородность температуры не превышает 10% от горизонтального градиента ∇T , и, следовательно, не должна оказывать существенное влияние на движение пузырька. Распределение температуры вдоль жидкого слоя (по горизонтали) для тех же режимов подогрева показано на рис. 3.10,а. Как видно из графиков, с точностью до погрешности измерений градиенты температуры во всех случаях постоянны. При этом разница в значениях градиента, измеренного в нижнем, ближайшем к металлической теплопроводной пластине, сечении VI и в верхнем, ближайшем к верхней стеклянной пластине сечении IV, также не превышает 10%. По результатам проведенных температурных измерений оказалось возможным в дальнейшем в основных опытах по определению скорости термокапиллярного дрейфа ограничиться использованием только одной дифференциальной термодпары со спаями, расположенными в среднем по высоте сечении V полости.

3.2.2. Скорость дрейфа пузырьков

Результаты экспериментов показали, что скорость термокапиллярного дрейфа пузырьков в значительной степени определяется их формой и размером. На рис. 3.11 представлены зависимости скорости дрейфа u от диаметра пузырька d при фиксированном градиенте температуры в опытах с n -гептаном и этиловым спиртом. Пока пузырьки достаточно малы, остаются сферическими и касаются только верхней стенки (область $d < h$), их скорость растет с увеличением диаметра. При дальнейшем увеличении размера, начиная со значений $d = h$,

пузырек начинает сплющиваться между стенками, приобретая форму таблетки или лепешки. Скорость его движения при этом, как видно из графика, падает. Несколько неожиданное уменьшение скорости такого цилиндрического пузырька можно объяснить увеличением силы сопротивления со стороны жидкости, вынужденной теперь обтекать пузырек по периметру. С ростом d , как показано в работах Шикмана (Siekman J.) и Йоханна (Johann W.) [209–211], теоретически рассмотревших термокапиллярное обтекание цилиндрического пузырька потоком жидкости, сила сопротивления возрастает, а скорость пузырька уменьшается пропорционально $1/d$. Однако, после некоторой переходной области, начиная со значений $d < 1.5 \cdot h$ скорость дрейфа вновь начинает увеличиваться, подчиняясь линейному закону. Таким образом, на графике рис. 3.11 можно четко различить три различные характерные области зависимости пузырька от его размеров и формы, которые, по-видимому, должны соответствовать трем различным механизмам обтекания пузырька и его взаимодействия со стенками.

Упоминавшееся выше адвективное течение также может сказаться на результатах измерения скорости дрейфа за счет непосредственного увлечения пузырьков потоком жидкости. На рис. 3.10,б приведены профили скорости адвекции, измеренные при разных значениях градиента температуры способом внесения в поток жидкости светорассеивающих частиц. Становится очевидным, что влияние адвективного течения должно наиболее сильно сказываться на дрейфе маленьких пузырьков ($d < 1$ мм), которые находятся в области максимальных значений скорости потока, имеющих, к тому же, один порядок величины ($\sim 10^{-1}$ мм/сек) со скоростью самого дрейфа (см. рис. 3.11). Поскольку в верхней части слоя адвективное течение направлено навстречу направлению термокапиллярного дрейфа, результаты измерений его скорости для пузырьков диаметром менее 1 мм могут оказаться заниженными. Для пузырьков большего размера ($d > 2$ мм), занимающих всю высоту полости с жидкостью, влияние верхнего и нижнего (возвратного) адвективных течений компенсируют друг друга. Кроме того, для таких пузырьков скорость термокапиллярного дрейфа уже на порядок превышает характерные скорости адвективного течения, вследствие чего его влиянием можно пренебречь.

В эксперименте было также замечено, что очень маленькие пузырьки с диаметром ~ 0.2 – 0.4 мм остаются неподвижными, как бы "прилипают" к стеклу, и начинают двигаться только при достижении определенного градиента температуры. Такое поведение пузырьков не может быть объяснено противодействующими

щим влиянием адвективного течения, поскольку маленькие пузырьки ведут себя аналогичным образом и при наклоне модели под углом к горизонту, когда движущей силой является уже не термокапиллярная сила, а составляющая силы тяжести, и термогравитационное течение в жидкости отсутствует. Скорее всего, движению пузырьков ранее, чем движущая сила достигнет некоторого определенного значения, мешает наличие начальных напряжений сдвига, аналогичных "трению покоя" в механике.

В большинстве опытов измерялось время прохождения пузырьком определенного пути, равного 1 см, в средней части экспериментальной кюветы, т.е. фактически определялась некоторая средняя скорость дрейфа пузырьков. Между тем, скорость движения пузырьков во время их термокапиллярного дрейфа не остается постоянной. При своем перемещении под действием градиента температуры к нагревателю пузырьки переходят в область с постоянно увеличивающейся средней температурой жидкости. Благодаря этому динамическая вязкость жидкости монотонно уменьшается и, соответственно, скорость движения пузырьков возрастает. Одновременно происходит и заметное увеличение диаметра пузырька в результате повышения с температурой давления насыщенных паров внутри пузырька. Зависимости мгновенных диаметра цилиндрического пузырька и скорости его движения от локальной температуры жидкости в опытах с метиловым спиртом представлены на рис. 3.12. Как можно видеть, и диаметр, и скорость возрастают с увеличением температуры достаточно линейно. Так, при изменении температуры на 20 К (от 25 °С до 40 °С) диаметр увеличился примерно на 24%, а скорость на 36%, т.е. в 1.5 раза сильнее. Вязкость же метанола в том же интервале температур, напротив, уменьшается на 20%. Поэтому, благодаря линейной зависимости скорости дрейфа от диаметра для пузырьков цилиндрической формы (см. рис. 3.11), значение безразмерной скорости движения остается примерно одинаковым. На рис. 3.13 представлены временные зависимости безразмерной скорости (скорости дрейфа пузырьков u , отнесенной к единице скорости $U = \frac{d}{\eta} \sigma'_T \nabla T$) в опытах с этиловым и метиловым спиртами. В обоих случаях скорость дрейфа остается примерно постоянной в течение всего времени эксперимента, хотя и не совпадает для обоих спиртов по абсолютному значению.

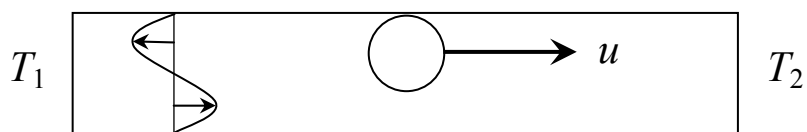
Из результатов измерений следует также, что скорость термокапиллярного дрейфа линейно возрастает с увеличением градиента температуры, достигая величин ~ 1 мм/сек при значениях $\nabla T \sim 1$ К/см. На графике рис. 3.14 представлена

зависимость скорости дрейфа u , отнесенной к радиусу пузырька a , деленному на динамическую вязкость жидкости η , от градиента температуры. Такой выбор координаты по оси ординат позволил свести на одном графике результаты, полученные в опытах с пузырьками разного размера в нескольких жидкостях, существенно различающимися по вязкости — ацетоне, n -гептане и этиловом спирте. Коэффициент динамической вязкости рассчитывался по среднеобъемной температуре жидкости. Все результаты соответствуют только пузырькам сферической формы, т.е. таким, диаметр которых меньше толщины слоя ($d = 0.6\text{--}2.0$ мм). Рис. 3.14 показывает, что скорость термокапиллярного дрейфа действительно пропорциональна градиенту температуры, радиусу пузырька и обратно пропорциональна вязкости жидкости, а все экспериментальные точки, полученные в опытах с различными жидкостями, хорошо ложатся на одну прямую. Аналогичные, линейные по градиенту температуры, зависимости получены и в опытах с пузырьками больших размеров, имеющих цилиндрическую форму (рис. 3.15, прямые линии 2 и 3). Однако, значения скорости дрейфа для цилиндрических пузырьков при той же толщине слоя $h = 2$ мм (линия 2) оказались примерно на 45% ниже, чем для сферических пузырьков (линия 1). В слое жидкости с меньшей толщиной $h = 1$ мм наблюдается снижение величины скорости термокапиллярного дрейфа цилиндрических пузырьков еще на 20% (линия 3) по сравнению с пузырьками такого же размера при толщине слоя 2 мм.

На рис. 3.16 представлены зависимости безразмерной скорости термокапиллярного дрейфа от теплового числа Марангони $Ma_T = \frac{d^2}{\eta\chi} \sigma'_T \nabla T$, опреде-

ленному в качестве горизонтального размера по диаметру пузырька, в опытах с n -гептаном и этиловым спиртом. Для цилиндрических пузырьков большого размера безразмерная скорость составляет соответственно $2.1 \cdot 10^{-2}$ для этанола и $1.2 \cdot 10^{-2}$ для n -гептана. Таким образом, как можно видеть из сравнения величины скорости дрейфа пузырьков, касающихся твердой стенки, со скоростью свободного дрейфа пузырьков в большом объеме жидкости (см. рис. 3.7) и с теоретическими оценками (1.11), взаимодействие с близко расположенными стенками полости приводит к уменьшению скорости в десятки раз и становится одним из основных факторов, влияющих на движение пузырьков при описанной выше методике проведения опыта.

а)



б)

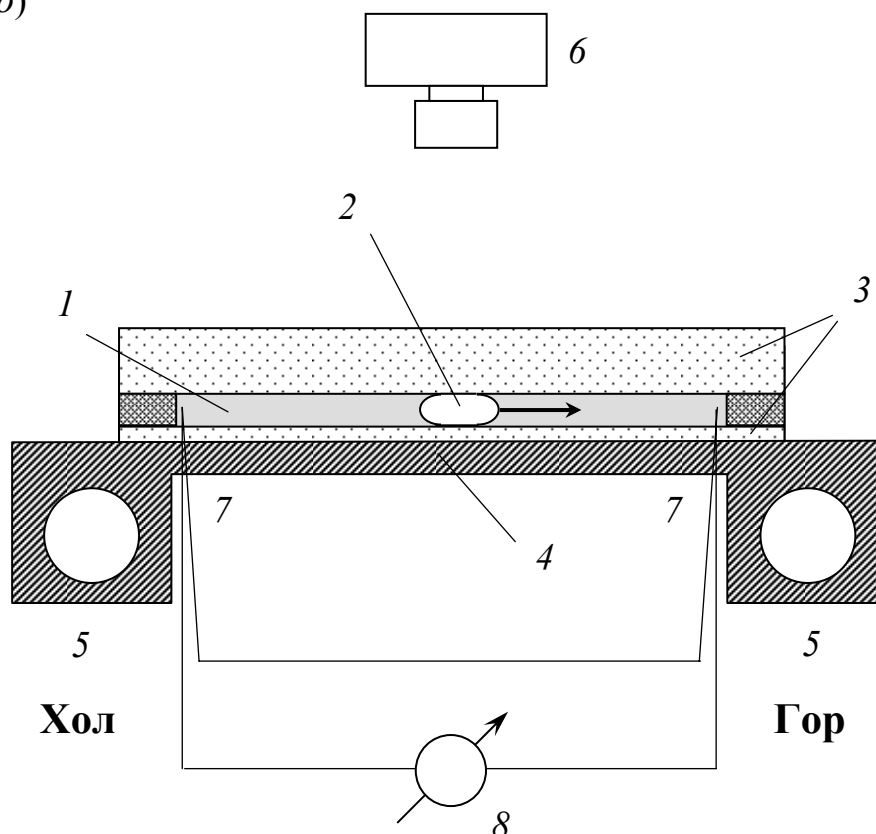


Рис. 3.8. Схема экспериментальной установки для измерения скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков в тонком горизонтальном слое жидкости. $T_2 > T_1$.

1 — слой жидкости; 2 — пузырек жидкости;
 3 — стеклянные поверхности; 4 — металлическая пластина;
 5 — теплообменники; 6 — видео/фотокамера; 7 — термодатчики;
 8 — терморегистратор

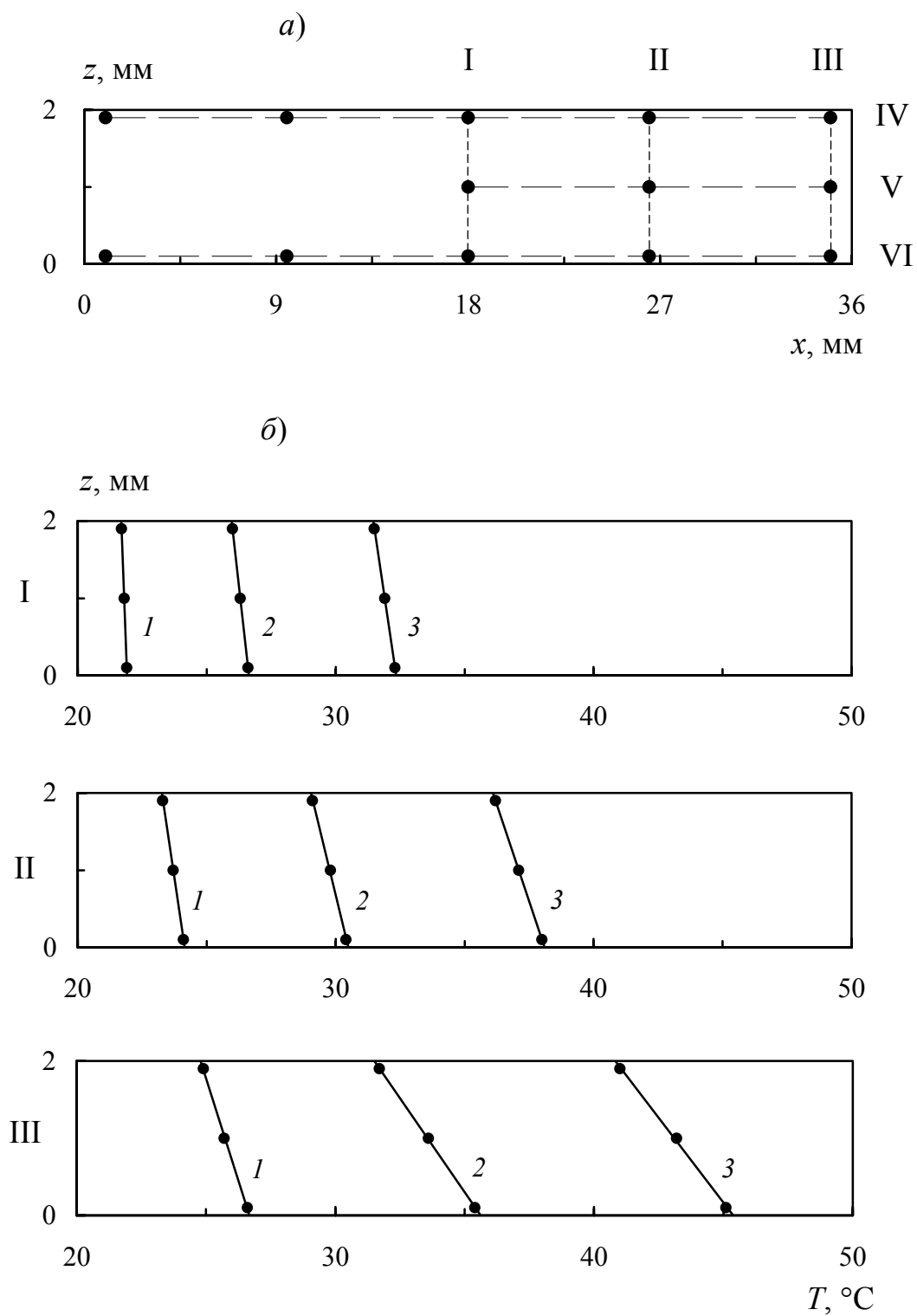


Рис. 3.9. Схема расположения термопар (а) и распределение температуры по высоте слоя этилового спирта (б).

I, II, III — вертикальные сечения.

IV, V, VI — горизонтальные сечения.

∇T : 2.3 (1), 4.5 (2), 7.5 (3) K/cm

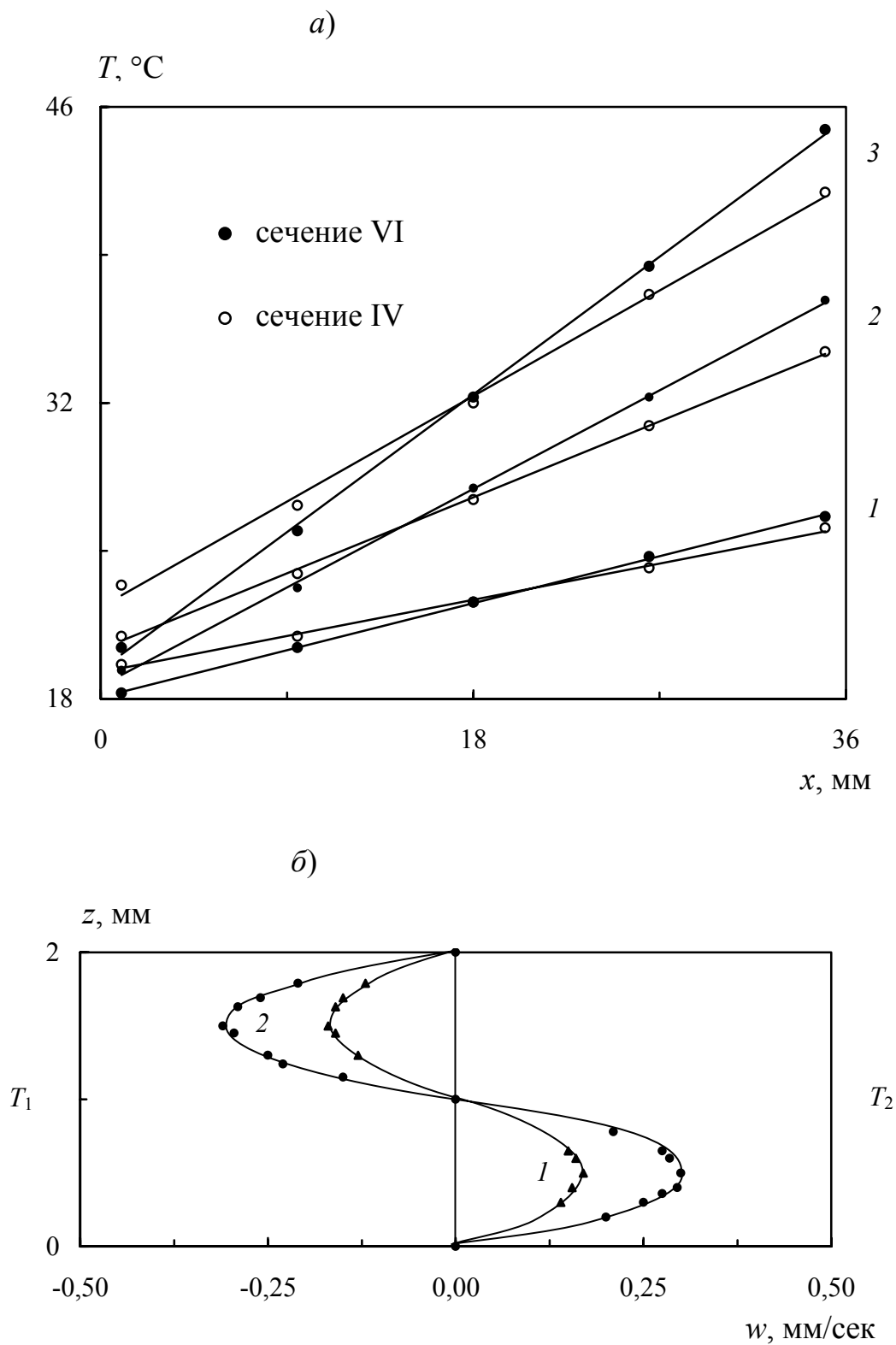


Рис. 3.10. Распределение температуры вдоль жидкого слоя (а) и профили скорости адвективного течения жидкости (б).

а) Этанол. ∇T : 2.3 (1), 4.5 (2), 7.5 (3) К/см

б) Этанол. $T_2 > T_1$. ∇T : 2.5 (1), 4.2 (2) К/см

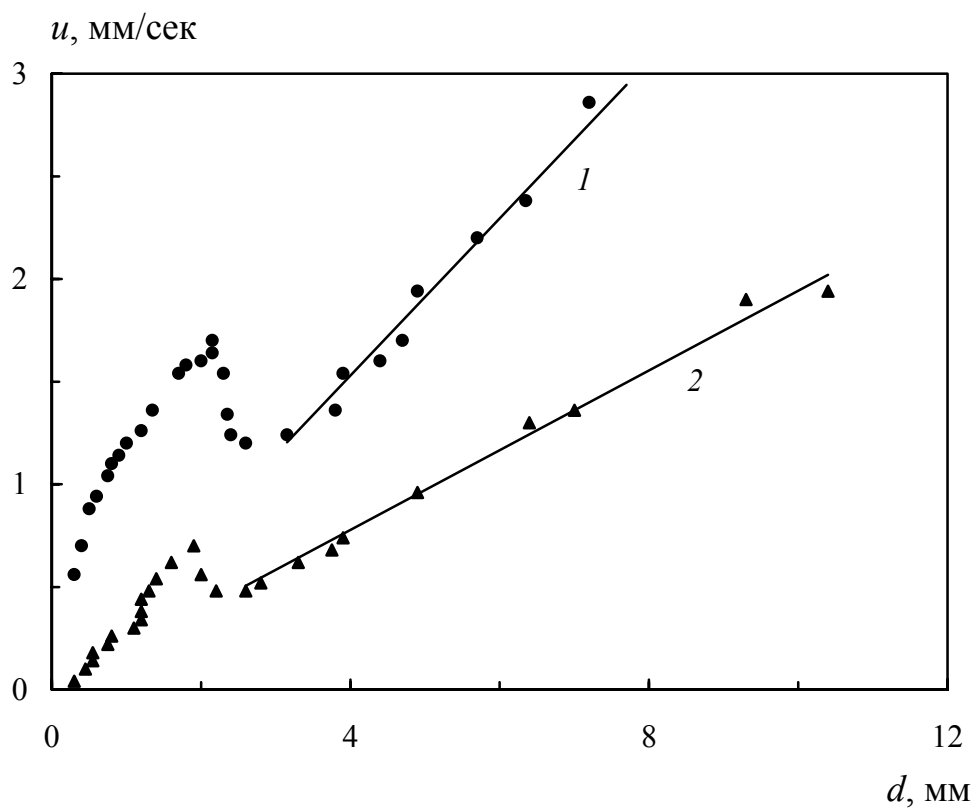


Рис. 3.11. Зависимости скорости термокапиллярного дрейфа от диаметра пузырьков. $\nabla T = 2.5$ К/см.

1 — n-гептан, 2 — этиловый спирт.

Прямые линии построены методом наименьших квадратов

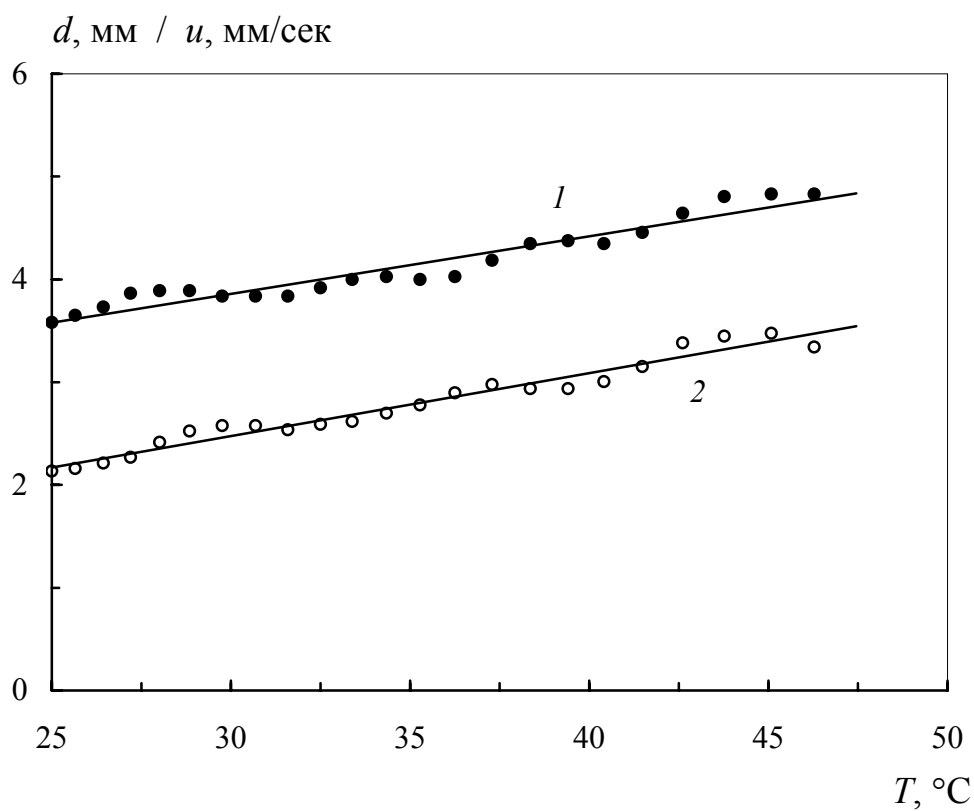


Рис. 3.12. Зависимости диаметра пузырька (1) и скорости термокапиллярного дрейфа (2) от локальной температуры. Метанол.

$$\nabla T = 4.0 \text{ K/см.}$$

Прямые линии построены методом наименьших квадратов

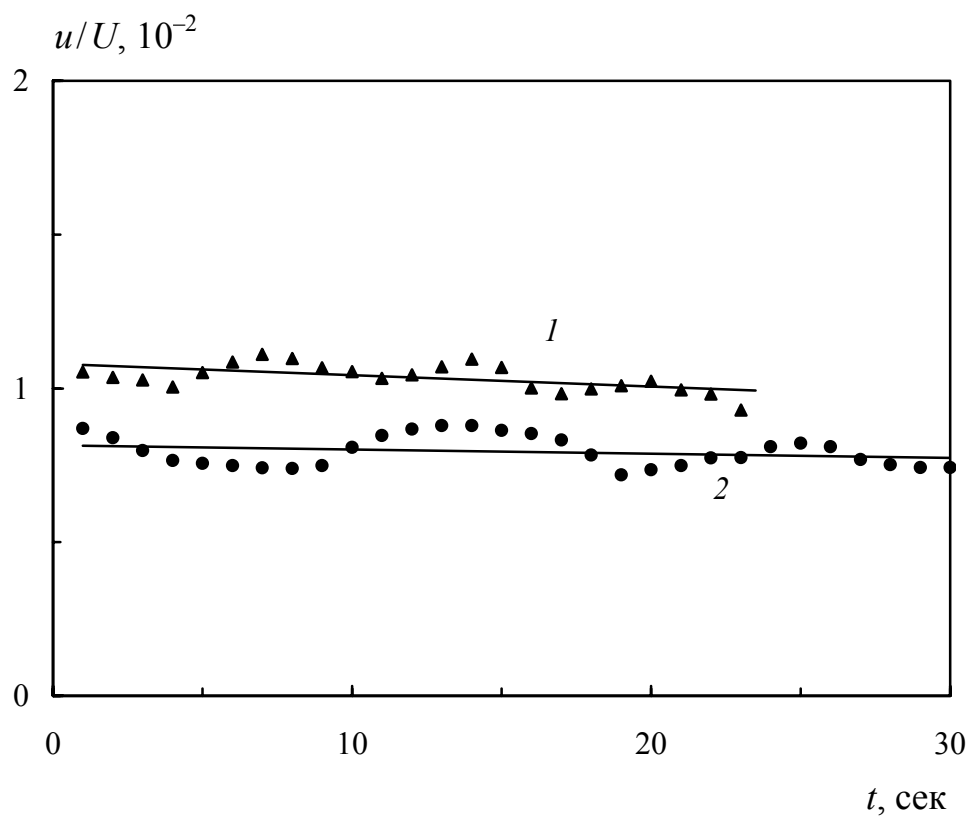


Рис. 3.13. Зависимости безразмерной скорости термокапиллярного дрейфа от времени движения. $\nabla T = 2.5 \text{ K/см}$.

1 — метиловый спирт, 2 — этиловый спирт.

Прямые линии построены методом наименьших квадратов

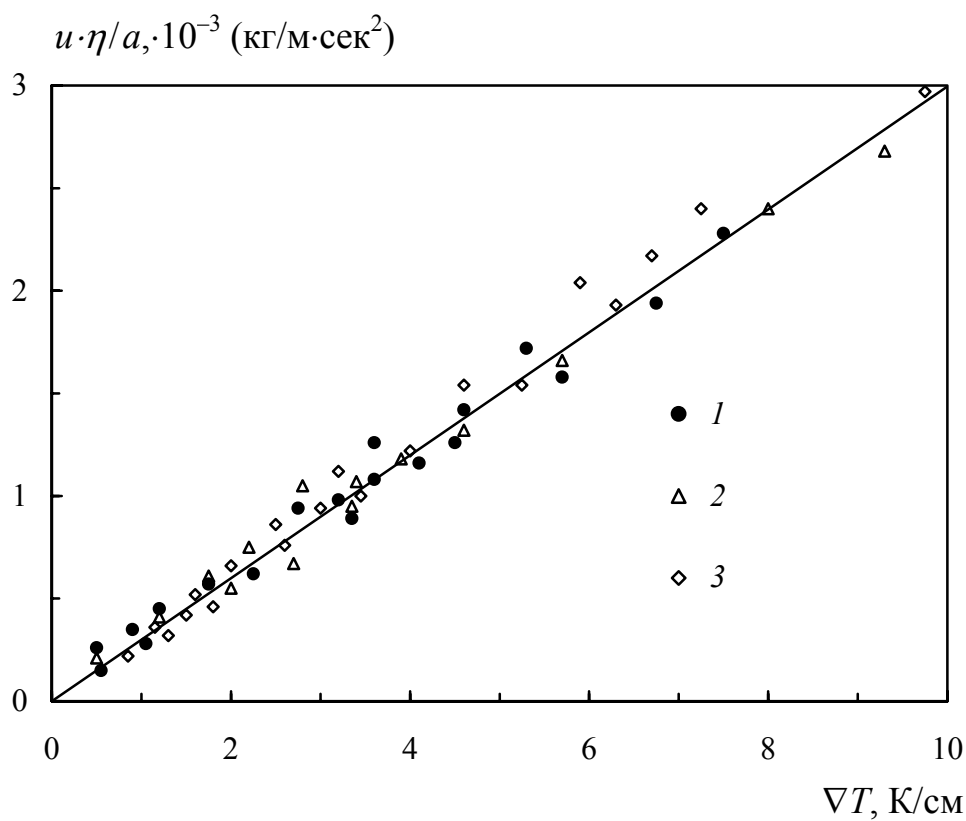


Рис. 3.14. Зависимость скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков (отнесенной к диаметру пузырька, деленному на динамическую вязкость жидкости) от градиента температуры.

1 — ацетон, 2 — *n*-гептан, 3 — этиловый спирт.

Прямая линия построена методом наименьших квадратов

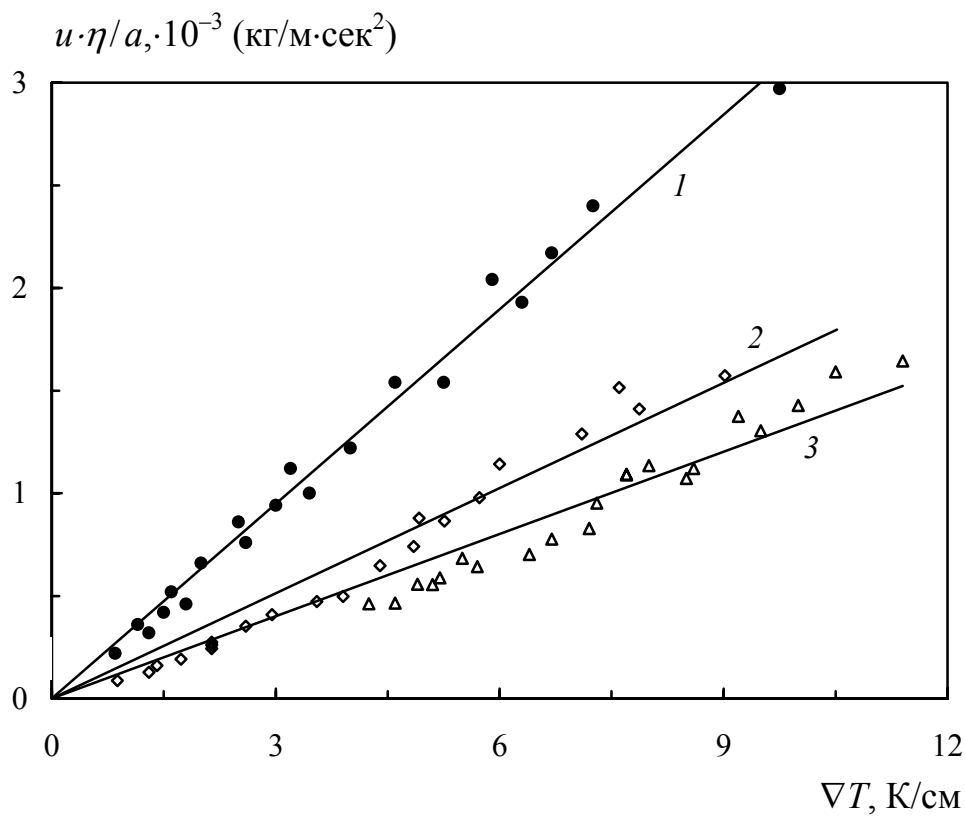


Рис. 3.15. Зависимости скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков (отнесенной к диаметру пузырька, деленному на динамическую вязкость жидкости) от градиента температуры.

Этиловый спирт.

1 — $h = 2$ мм, $d < h$; 2 — $h = 2$ мм, $d > h$; 3 — $h = 1$ мм, $d > h$.

Прямые линии построены методом наименьших квадратов

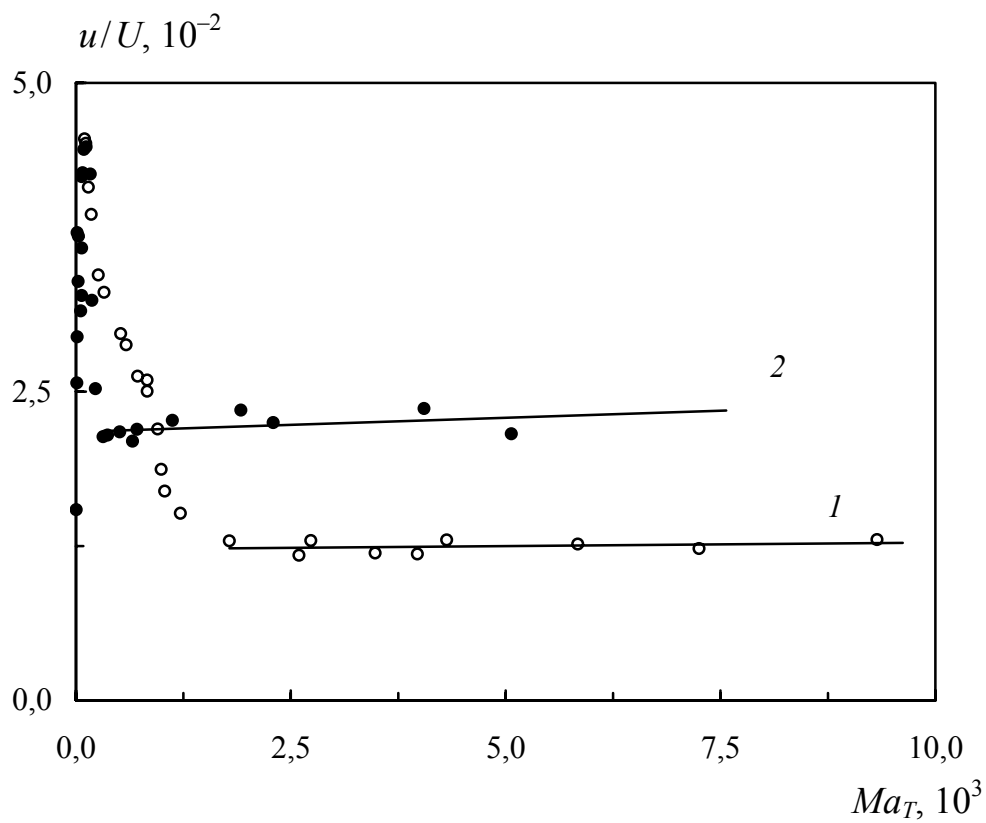


Рис. 3.16. Зависимости безразмерной скорости термокапиллярного дрейфа от теплового числа Марангони.

$$\nabla T = 2.5 \text{ K/см.}$$

1 — n-гептан, 2 — этиловый спирт.

Прямые линии построены методом наименьших квадратов

3.2.3. Учет взаимодействия пузырьков со стенками полости

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными аналитических расчетов Ю.К.Братухина [164], в которых учитывались различные режимы обтекания пузырька жидкостью. В этой работе аналитически решалась задача о медленном термокапиллярном дрейфе воздушного пузырька диаметром d в плоском горизонтальном слое вязкой жидкости, ограниченном твердыми стенками. Общая постановка задачи для поля скоростей, температуры и давления была аналогична рассмотренной Ю.К.Братухиным ранее в [100] для пузырька в бесконечном объеме жидкости. Однако, теперь в задачу через граничные условия вошел еще один контролируемый параметр — безразмерная толщина слоя H . Безразмерная скорость дрейфа искалась как функция этого параметра. В качестве единицы длины был выбран радиус пузырька, т.е. $H = h/a$. По отдельности были рассмотрены три возможных области изменения H : $H \rightarrow \infty$, $H \sim 1$ и $H \rightarrow 0$. В первом случае сферический пузырек прижимается к верхней твердой поверхности слоя архимедовыми силами, а нижняя поверхность удалена на бесконечность. Искривлением формы пузырька под действием силы тяжести и вязких напряжений пренебрегалось, поскольку капиллярная постоянная много больше диаметра пузырька. Обтекание пузырька жидкостью считалось таким же, как и в работе [100]. Взаимодействие пузырька со стенкой, отсутствовавшее в [100], учитывалось с помощью интегральных условий путем введения некоторой эффективной силы трения f пузырька о стенку. При этом различались сила "сухого трения" f_1 и сила вязкого трения f_2 , определяемые из размерных соображений. Так, при движении пузырька по шероховатой поверхности, кривизна пузырька, переваливающего через бугорок высотой β , слегка изменяется. Это приводит к появлению силы $f_1 = \frac{2\pi\sigma\beta}{\sigma'_T(\partial T/\partial x)a^2}$.

Для оценки вязкого трения предполагалось, что пузырек перекачивается по тонкому жидкому слою толщины δ_1 , остающемуся между пузырьком и стеклом. Поскольку скорость в такой жидкой прослойке изменяется на расстоянии δ_1 на величину u , то силу трения можно аппроксимировать формулой:

$$f_2 = \frac{ud}{U\delta_1}.$$

Во втором случае $H \sim 1$ размеры слоя сравнимы с размерами пузырька, который, таким образом, сжат между обеими поверхностями и образует цилиндрическую круглую полость в форме таблетки, радиус которой принят за 1. В

цилиндрической системе координат решалась двумерная задача обтекания цилиндра потоком вязкой жидкости, определялась движущая термокапиллярная сила. Для оценки силы трения f предполагалось, что пузырек движется между плоскостями как шайба, причем между ним и твердыми поверхностями снова имеется тонкая жидкая прослойка толщины δ_2 : $f = \frac{\mu d}{U \delta_2}$. В третьем случае

$H \rightarrow 0$ пузырек, стиснутый двумя близкими плоскостями, образует тонкий диск единичного радиуса, поэтому можно пренебречь обтеканием жидкостью боковой поверхности цилиндра и возникающими здесь силами, и рассматривать только течение в зазорах между торцами пузырька и стенками. Толщины этих зазоров, вообще говоря, слегка отличающиеся в меру влияния архимедовой силы, считались одинаковыми и равными δ_3 .

Окончательно скорость дрейфа пузырьков определялась из условия равенства силы вязких термокапиллярных напряжений и силы трения. Величины β , δ_1 , δ_2 и δ_3 , не определяемые из эксперимента, в теории играли роль подгоночных параметров. На графике рис. 3.17 изображены теоретические кривые зависимости безразмерной скорости дрейфа от диаметра пузырька, отнесенному к толщине слоя, построенные по формулам работы [164] для всех трех режимов движения. На график в тех же координатах нанесены экспериментальные точки, полученные в опытах с этиловым спиртом. Зависимости скорости от диаметра, измеренные и вычисленные, качественно согласуются, а при соответственном подборе подгоночных параметров совпадают между собой. Характерно, что для пузырьков большого размера ($H \rightarrow 0$) безразмерная скорость дрейфа остается постоянной и не зависит от толщины слоя H . В размерном виде это означает, что скорость дрейфа таких цилиндрических пузырьков оказывается линейно пропорциональной их диаметру, причем коэффициент этой пропорциональности определяется толщиной жидкой пленки δ между торцами пузырька и стенками модели. Именно различиями в величине толщины этой пленки в разных жидкостях может быть обусловлена разница в значения безразмерной скорости термокапиллярного дрейфа для n -гептана, этилового и метилового спиртов на рис. 3.13 и рис. 3.16.

Таким образом, для оценки сил трения между пузырьком и стенками кюветы имеет принципиальное значение, является ли это трение "сухим" или же пузырек воздуха отделен от поверхности стекла тонким слоем (пленкой) жидкости. Существование тонкой жидкой прослойки между пузырьком и стенками

являлось необходимым условием существования дрейфа, поскольку только в этом случае пузырек не "залипал" на стенках и мог свободно скользить вдоль них. С целью экспериментальной проверки предположения о существовании такого слоя жидкости между верхним и нижним "торцами" поверхности цилиндрического пузырька и поверхностью стекла были проведены специальные опыты. Заполненная жидкостью полость толщиной 2 мм была ограничена сверху тонкой плоскопараллельной стеклянной пластинкой (рис. 3.18) и освещалась пучком монохроматического лазерного света под углом, близким к нормальному. Если кювета не была заполнена жидкостью (нижняя поверхность стеклянной пластинки сухая), то в отраженном свете наблюдалась интерференционная картина — локализованные на поверхности стекла хорошо известные полосы равной толщины, в создании которых принимали участие лучи 1 и 2, отраженные соответственно от верхней и нижней поверхностей стеклянной пластинки (рис. 3.18,а). В нашем случае интерференционная картина представляла собой систему параллельных полос, обусловленную некоторой клиновидностью использованной пластинки. При заполнении полости толуолом, показатель преломления которого $n = 1.496$ близок к показателю преломления стекла, второй из перечисленных отраженных лучей исчезал и интерференционная картина пропадала. Затем в полость помещался пузырек воздуха, имеющий форму таблетки диаметром 1.0–1.5 мм. При отсутствии жидкой пленки над пузырьком (в том случае, если пузырек имеет только боковую свободную поверхность, а сверху и снизу воздух контактирует с сухой твердой поверхностью) в этом районе должна была бы вновь восстановиться прежняя интерференционная картина. Однако, как видно из интерферограммы на рис. 3.18,б, появившаяся в месте расположения пузырька интерференционная картина существенно отличается от первоначальной. Ее изменение наглядно свидетельствует о присутствии между пузырьком и стенкой полости пленки жидкости, поскольку в последнем случае интерферируют уже лучи 1 и 3, отраженные от верхней поверхности стеклянной пластинки и от свободной нижней поверхности пленки (границы раздела жидкость–воздух). Таким образом, для осуществления успешного эксперимента по наблюдению термокапиллярного дрейфа рабочая жидкость должна хорошо смачивать стенки кюветы.

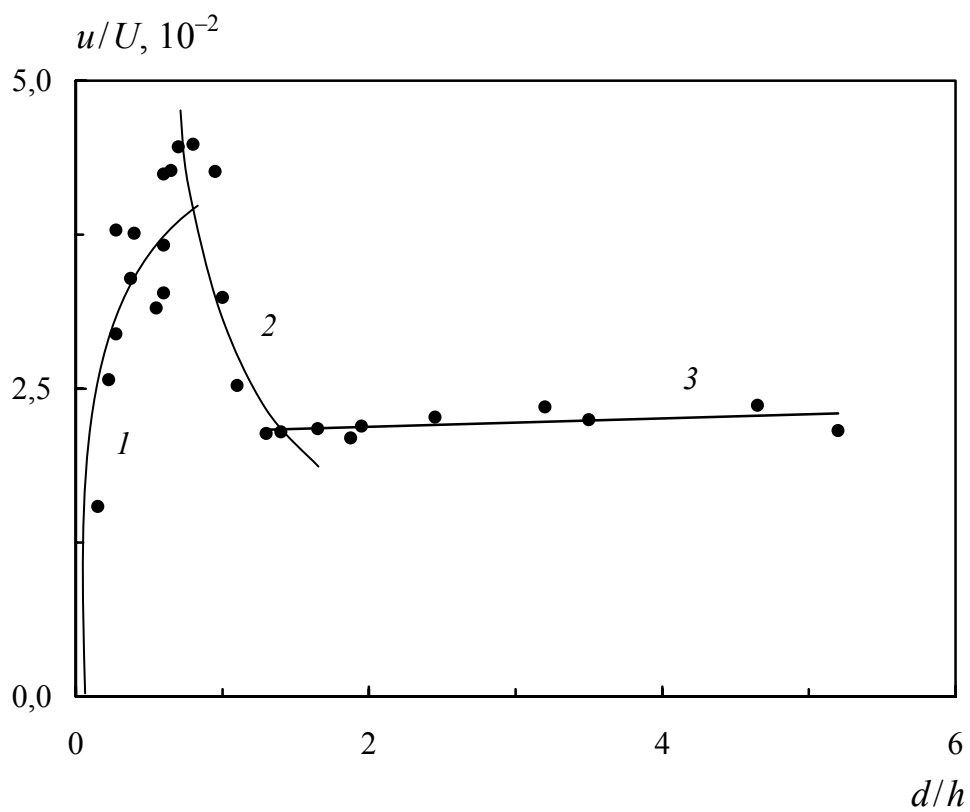


Рис. 3.17. Значения безразмерной скорости термокапиллярного дрейфа для пузырьков разных размеров и формы.
Этиловый спирт.

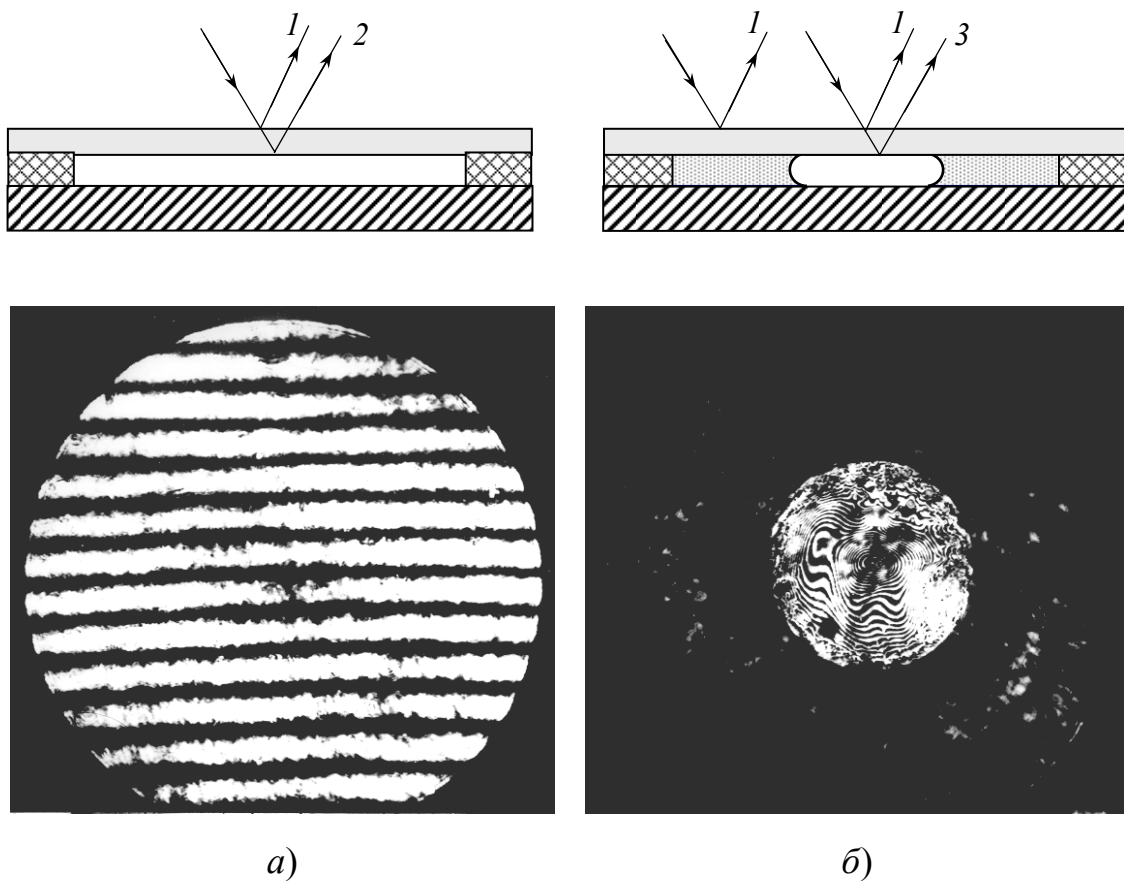


Рис. 3.18. Интерференционные картины — полосы равной толщины — в кювете не заполненной жидкостью (*а*) и в кювете, заполненной толуолом, в центре которой расположен газовый пузырек (*б*)

3.3. Концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков

3.3.1. Методика эксперимента

В нашем эксперименте [212–215] для нейтрализации влияния гравитационных сил использовалась методика, аналогичная примененной ранее при изучении термокапиллярного дрейфа пузырьков в неоднородно нагретой жидкости [163, 164]. Небольшие пузырьки воздуха помещались в тонкий горизонтальный слой жидкости, представляющей собой неоднородный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) с продольным градиентом концентрации. Создание горизонтального градиента концентрации представляет собой гораздо более существенные трудности, чем создание градиента температуры. Такой градиент не может быть стационарным, поскольку состояние жидкости с горизонтальным градиентом плотности, обусловленным неоднородностью концентрации, в поле силы тяжести является неустойчивым, что порождает в полости с жидкостью адвективное течение. Основная идея эксперимента заключалась в использовании очень тонкого слоя жидкости, такого, чтобы интенсивность, и, соответственно, скорость адвективного течения оставалась малой. В этом случае характерные времена конвекции превышали характерные времена диффузии ПАВ и последняя успевала выравнивать возникающий вертикальный перепад концентрации за счет взаимного растворения жидкостей, аналогично тому, как это происходит в теплопроводном случае с возмущениями температуры. Тем не менее, в отсутствие постоянного введения обогащенного ПАВом раствора с одного из торцов кюветы и, соответственно, отбора избыточной жидкости с противоположного ее торца, величина градиента концентрации с течением времени неизбежно уменьшалась благодаря как конвективному течению, так и диффузионным процессам, выравнивающим концентрацию раствора в горизонтальном направлении. Но поскольку уменьшение градиента концентрации в тонком слое происходило достаточно медленно (по сравнению со скоростью концентрационно-капиллярного движения пузырьков), такой квазистационарный градиент удалось использовать для изучения концентрационно-капиллярного дрейфа.

Регистрация распределения концентрации ПАВ в слое жидкости осуществлялась с помощью интерферометрии. Известно, что бесконтактные оптические методы, в частности, интерференционные, широко используются в гидродинамике для визуализации неоднородностей температуры и концентрации в жидкости в виде изолиний показателя преломления. Особенно успешным оказывается применение интерферометрии для изучения концентрационного конвективного

и диффузионного массопереноса в многокомпонентных жидких средах с межфазной границей. Такие потоки обычно сопровождаются значительным изменением локальной плотности жидкой смеси, но малым выделением тепла, что позволяет сравнительно легко интерпретировать концентрационную интерференционную картину, не осложненную искажениями за счет градиента температуры. Другой специфической особенностью массопереноса, отличающей его от переноса тепла, являются большие характерные времена диффузии вещества, благодаря чему пространственная структура полей концентрации в исследуемой системе жидкостей воспроизводит картину возникающих конвективных течений, поскольку линии равной концентрации оказываются "вмороженными" в поток жидкости. Таким образом, видеозапись интерферограмм в реальном времени позволяет отслеживать эволюцию нестационарных потоков.

Экспериментальная кювета представляла собой расположенную горизонтально прямоугольную полость размером 90×40 мм со стенками из тщательно выставленных плоскопараллельно толстых стекол с зеркальным полупрозрачным покрытием со стороны слоя жидкости, которые создавали интерференционную ячейку, настроенную на полосу бесконечной ширины. Толщина ячейки составляла всего 1.2 мм. Наблюдение велось сверху (со стороны широких граней) в отраженном свете. Для визуализации распределения концентрации ПАВ в полости использовался лазерный автоколлимационный интерферометр Физо [216–217]. В изотермическом случае интерферометр позволял визуализировать неоднородности концентрации в растворе в виде системы линий, представлявших собой полосы равного оптического пути. Если состав смеси изменялся только в перпендикулярных к зондирующему световому потоку направлениях, как в нашем случае, то каждую интерференционную полосу можно было отождествить с определенной величиной концентрации ПАВ $C(x)$. Чувствительность прибора, соответствующая разнице в интерференционной картине между двумя однотонными соседними полосами, определялась толщиной слоя и физико-химическими свойствами раствора, зависящими, в свою очередь, от средней концентрации $C_{\text{ср}}$ ввиду нелинейной зависимости показателя преломления от концентрации. Так, для слоя раствора метилового спирта толщиной 1.2 мм в исследованном диапазоне концентраций переход от одной однотонной полосы к другой в интерференционной картине соответствовал в среднем изменению концентрации спирта в воде на 0.5%. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3.19.

В кювету помещалась неоднородная смесь двух взаимно растворимых жидкостей с различными коэффициентами поверхностного натяжения. Использовались водные растворы метилового спирта с концентрациями C_0 от 80 до 100% (здесь и далее под концентрацией понимается массовая доля растворенного в воде ПАВ). Выбор растворов метанола в качестве рабочих жидкостей был сделан после проведения тестовых опытов с различными смесями, в ходе которых было установлено, что в большинстве жидкостей возникающее концентрационно-капиллярное течение оказывается слишком слабым, чтобы преодолеть силы трения пузырьков о стенки полости и вызвать их движение. В опытах с растворами метанола концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков отчетливо наблюдался благодаря наиболее удачной комбинации физико-химических свойств этого спирта. Помимо удовлетворения основным требованиям, предъявляемым к рабочей жидкости— полное смачивание, прозрачность, неагрессивность, близкая к воде плотность, низкое поверхностное натяжение — метиловый спирт обладает достаточно большим концентрационным коэффициентом поверхностного натяжения и, главное, минимальной вязкостью, что значительно повышает интенсивность концентрационно-капиллярных течений. В выбранном диапазоне концентраций растворы метанола имеют почти линейную концентрационную зависимость плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателя преломления (см. табл. 5.5–5.9 в Приложении). Все опыты выполнены в изотермическом режиме при температуре окружающей среды $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Создание в горизонтальном слое раствора продольного градиента концентрации осуществлялось по следующей методике. Вначале экспериментальная кювета устанавливалась вертикально на своей малой грани и до половины объема заполнялась раствором метилового спирта с концентрацией $C_0 = 80\text{--}90\%$ (соответствующая интерференционная картина приведена на рис. 3.20,а), после чего сверху доливался более легкий чистый ($C_0 = 100\%$) спирт (рис. 3.20,б). В результате через 10–20 сек в кювете благодаря силе тяжести устанавливалось стратифицированное по плотности распределение концентрации, представлявшее собой две расположенные друг под другом области исходных растворов с узкой зоной диффузионного перехода между ними (рис. 3.20,в). Вследствие малости величины коэффициента диффузии такое гравитационно-устойчивое вертикальное распределение концентрации могло существовать в течение нескольких часов. Затем кювета переводилась в горизонтальное положение, отчего возникал значительный продольный перепад плотности, приводивший систему

жидкостей к конвективному сдвиговому движению. При этом ширина диффузионной зоны резко начинала увеличиваться со временем, а градиент концентрации ПАВ в ней соответственно уменьшаться (рис. 3.21,*а–в*). Однако интенсивность этого течения также быстро уменьшалась в силу малости толщины слоя и активного перемешивания спирта и его раствора во встречных потоках. Таким образом, уже через несколько минут в центре кюветы формировалась протяженная область не очень большого, но достаточно однородного продольного градиента концентрации (рис. 3.21,*в*). Область была ограничена узкими зонами исходных жидкостей вблизи торцов кюветы.

Измеренные зависимости изменения продольного градиента концентрации в центре горизонтальной кюветы от времени представлены на рис. 3.22,*а* (на рис. 3.22,*б* этот же график для наглядности приведен в логарифмическом временном масштабе). В одном случае слой чистого метанола был налит поверх раствора с концентрацией 80% (точки 1), в другом — 90% (точки 2). Как можно видеть из графика, уже через время равное ~1 мин после начала растекания зоны градиента ПАВ обе кривые практически сливаются в одну, несмотря на разницу в 10% в первоначальном перепаде концентраций. В обоих случаях градиент сначала быстро уменьшался примерно до 2,5 %/см благодаря сдвиговому конвективному движению жидкости, а затем медленно монотонно убывал в течение достаточно длительного периода времени, достигающего десятков минут, который соответствовал режиму растворения, близкому к диффузионному. При этом сформировавшееся продольное распределение концентрации оставалось достаточно устойчивым. Вероятно, возникавшие перепады плотности были настолько малы, что уже не могли вызвать интенсивное конвективное течение. Подтверждением этого служил тот факт, что если кювету затем снова возвращалась в вертикальное положение, то образовавшаяся в ней стратификация жидкости по плотности сохранялась без изменения. Хочется отметить, что установление квазистационарного горизонтального градиента концентрации происходило именно и только благодаря такой малой (~1 мм) толщине слоя жидкости. В опытах с кюветами большей толщины (~2 мм и более) картина конвективного течения оказывалась совершенно иной: при повороте таких кювет — после заливки жидкостей — из вертикального положения в горизонтальное происходило очень быстрое натекание более легкой жидкости на тяжелую и формировалась система в виде двух расположенных друг над другом тонких горизонтальных слоев, значительно отличающихся по концентрации. Таким образом, малая

толщина слоя жидкости оказалась одним из определяющих требований успешности эксперимента.

Сформированный описанным выше образом квазистационарный, близкий к линейному, горизонтальный градиент концентрации метилового спирта в дальнейшем и был использован для изучения концентрационно-капиллярного дрейфа пузырьков. С этой целью в слой раствора с помощью медицинского шприца вносился пузырек воздуха, принимавший форму плоского диска с диаметром d , равным 5–15 мм. В опытах было обнаружено, что как только пузырек отделялся от иглки шприца, он не оставался неподвижным, а сразу начинал перемещаться в сторону области раствора с большей концентрации спирта (рис. 3.21, *з–е*). Одновременная видеорегистрация концентрационного поля и положения в нем пузырька позволила определить градиент концентрации, размер пузырька и скорость его движения в различные моменты времени. Точность измерения концентрации составляла $\sim 0.1\%$, диаметра пузырька — 0.01 мм, скорости — 0.01 мм/с. Относительная погрешность измерений скорости не превышала 5%. Горизонтальность кюветы контролировалась оптическим квадрантом с точностью 0.01° .

3.3.2. Скорость дрейфа пузырьков

Выполненные опыты показали, что, как и в случае термокапиллярного дрейфа [164], скорость концентрационного движения оказалась прямо пропорциональна горизонтальному градиенту концентрации ПАВ $\nabla C = \partial C / \partial x$ и размеру пузырька. Соответствующие линейные зависимости скорости дрейфа u от радиуса пузырька a (при двух значениях ∇C) и от градиента концентрации (при двух значениях a) представлены на (рис. 3.23) и (рис. 3.24).

Результаты всех опытов с пузырьками разных размеров при различных значениях градиента концентрации ∇C сведены на график рис. 3.25 (линия 1),

где по оси абсцисс отложена величина $U = \frac{\Delta \sigma}{\eta} = \frac{\sigma'_C \Delta C}{\eta}$, принятая за единицу

скорости концентрационно-капиллярного дрейфа. Для сравнения на этом же графике приведены результаты измерений скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков воздуха в метаноле (линия 2), выполненных по методике работы [164]. В этом случае единицей скорости термокапиллярного дрейфа является

$U = \frac{\Delta \sigma}{\eta} = \frac{\sigma'_T \Delta T}{\eta}$. Здесь ΔC и ΔT — соответственно градиенты концентрации

ПАВ и температуры на противоположных (по ходу движения) полюсах пузырь-

ка. Обе зависимости демонстрируют хорошее линейное соотношение между измеренной и рассчитанной скоростями дрейфа, но абсолютные значения величины u в термокапиллярном случае оказывается почти в 1.5 раза выше, чем в концентрационно-капиллярном. Причина такого разногласия заключается в том, что скорость концентрационно-капиллярного дрейфа в опытах не оставалась постоянной, а уменьшалась со временем, отчего представленные на рис. 3.25 значения скорости оказались несколько заниженными вследствие усреднения за время измерения (составлявшего ~ 10 сек).

Термокапиллярная и концентрационно-капиллярная зависимости скорости движения пузырька от времени приведены на рис. 3.26. Здесь по оси ординат отложена скорость дрейфа u , обезразмеренная на единицу скорости U . Видно, что если в однородном градиенте температуры пузырек двигался с постоянной, не зависящей от времени скоростью (линия 2), то в концентрационном поле скорость пузырька монотонно уменьшалась до нуля в течение ~ 40 – 60 сек (линия 1). Это происходило даже в том случае, если в растворе, окружавшем пузырек, все еще сохранялся значительный градиент концентрации. Характерно, что новый пузырек, внесенный рядом с уже остановившимся, тем не менее начинал двигаться. При изменении размера пузырька ситуация качественно сохранялась, хотя время движения и длина пройденного пути возрастали с увеличением диаметра. Для объяснения уменьшения скорости можно предположить, что в процессе движения пузырька происходило насыщение его поверхности спиртом за счет адсорбции из раствора. Объемная диффузия ПАВ оказывалась неспособной полностью противодействовать адсорбции в создании однородного распределения концентрации на свободной поверхности и вблизи нее. Как результат, поверхностное натяжение на всей границе пузырька достаточно быстро становилось одинаковым, независимо от величины однородного градиента концентрации во внешней жидкости, и, таким образом, причина движения пузырька исчезала.

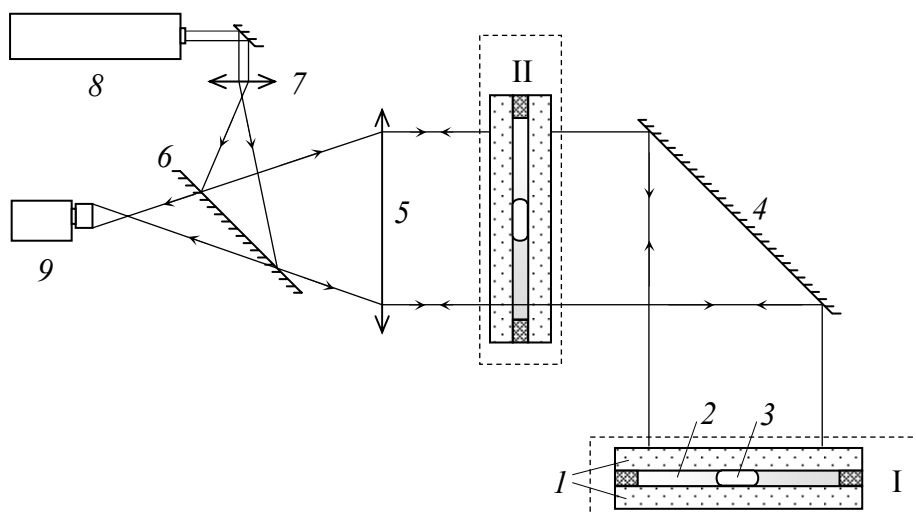


Рис. 3.19. Схема экспериментальной установки:

- (1) — плоские стекла с полупрозрачным зеркальным покрытием;
 (2) — слой жидкости; (3) — пузырек воздуха; (4) — зеркало;
 (5) — объектив; (6) — полупрозрачное зеркало;
 (7) — микрообъектив; (8) — He-Ne лазер; (9) — видеокамера.
 I, II — положения кюветы соответственно при горизонтальной
 и вертикальной ориентации

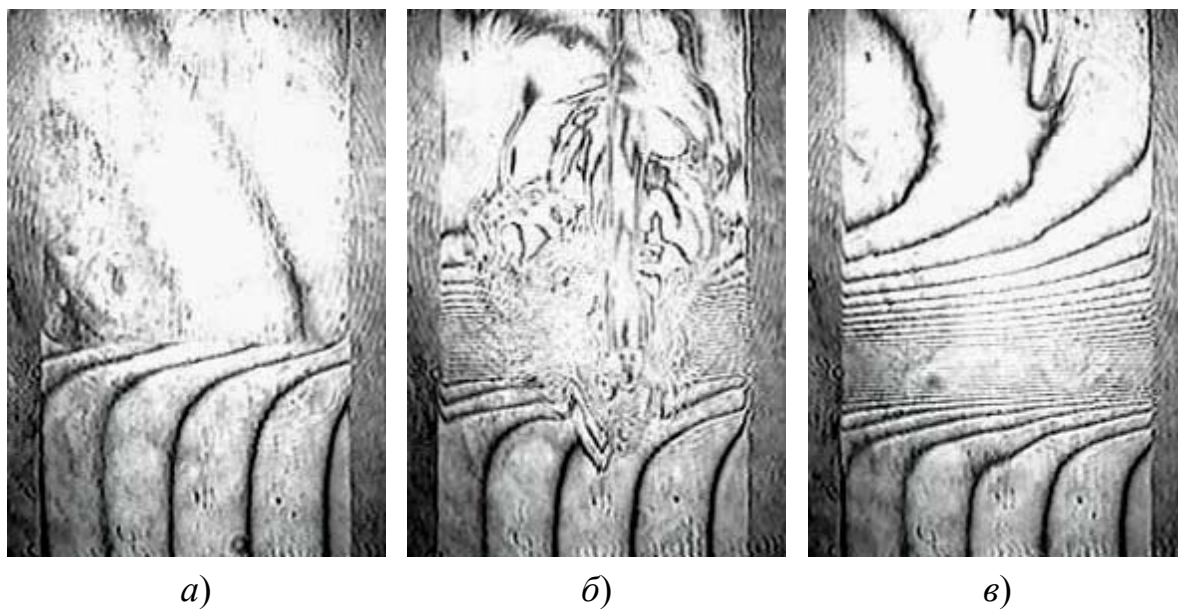


Рис. 3.20. Интерферограммы поля концентрации
метилового спирта в кювете

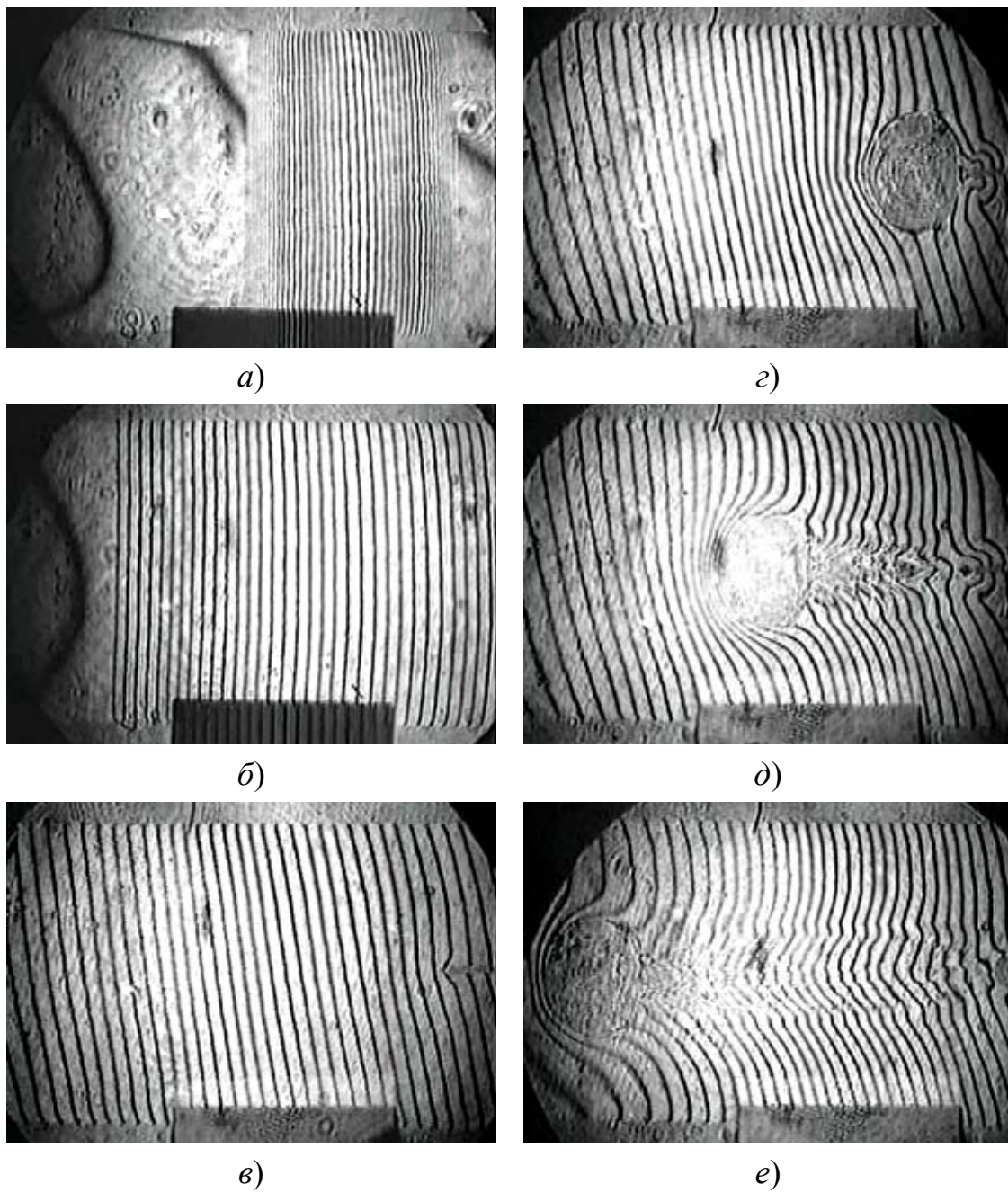


Рис. 3.21. Интерферограммы поля концентрации метилового спирта в кювете. Темный прямоугольник ниже пузырька — маркер длиной 3.0 см

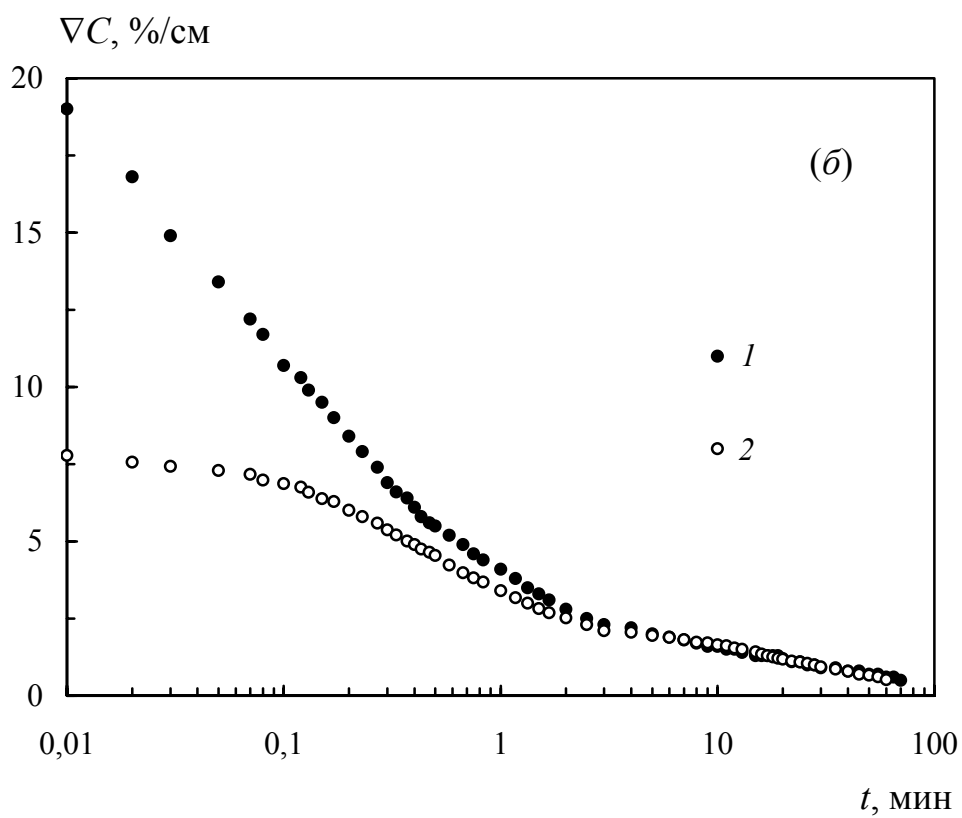
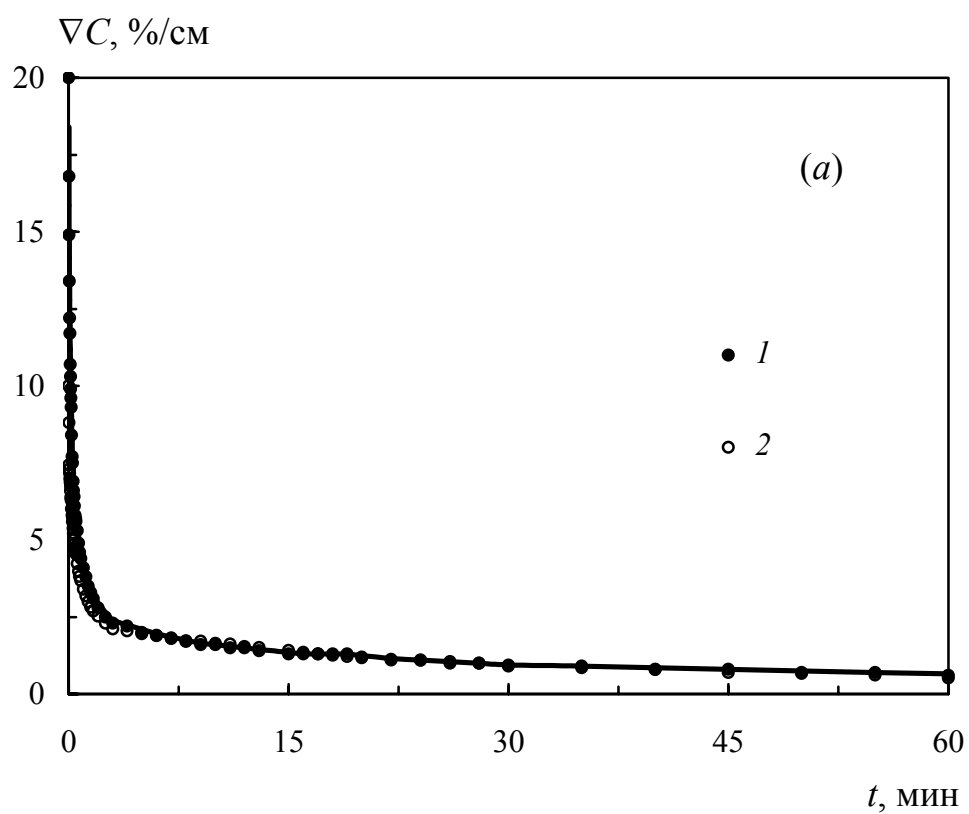


Рис. 3.22. Зависимости продольного градиента концентрации метилового спирта в центре кюветы от времени.
Начальная концентрация спирта в растворе C_0 , %: 80 (1), 90 (2)

Таблица 3.1

Диапазон параметров экспериментальных данных

Жидкость	$C_{\text{ср}}$ %	∇C %/см	a мм	u мм/сек	U мм/сек	u/U , 10^{-2}	Ma_c , 10^3	Re
Метанол	96.7	1.53	5.55	1.71	188	0.91	816	1 236
	95.6	2.00	7.70	3.31	327	1.01	1 967	2 866
	95.6	2.03	5.55	2.33	239	0.98	1 034	1 504
	95.5	2.07	6.45	2.55	282	0.91	1 420	2 057
	95.3	2.14	4.30	2.05	193	1.06	648	934
	95.3	2.15	7.70	3.58	347	1.03	2 087	3 004
	95.1	2.26	5.55	2.53	260	0.97	1 129	1 611
	94.9	2.36	6.00	3.05	291	1.05	1 366	1 934
	94.7	2.41	3.45	1.83	170	1.07	459	648
	94.5	2.50	7.70	3.84	391	0.98	2 355	3 299
	94.1	2.71	5.75	3.31	311	1.06	1 399	1 929
	93.4	3.11	4.30	2.97	260	1.14	874	1 177
	93.2	3.29	7.70	4.56	489	0.93	2 943	3 935
	93.1	3.38	7.70	5.59	501	1.12	3 012	4 015
	92.9	3.55	8.55	6.65	580	1.15	3 876	5 137
	92.4	4.12	4.30	3.43	332	1.03	1 116	1 454

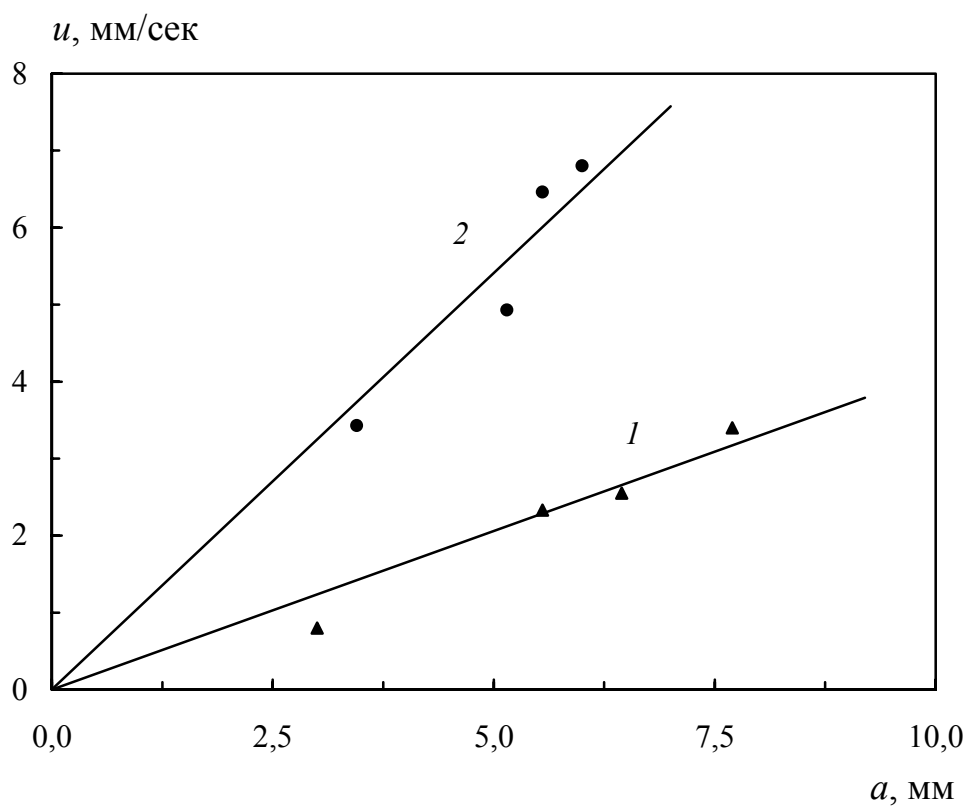


Рис. 3.23. Зависимость скорости дрейфа от радиуса пузырька.

Градиент концентрации ∇C , %/см: 2,0 (1); 4,0 (2)

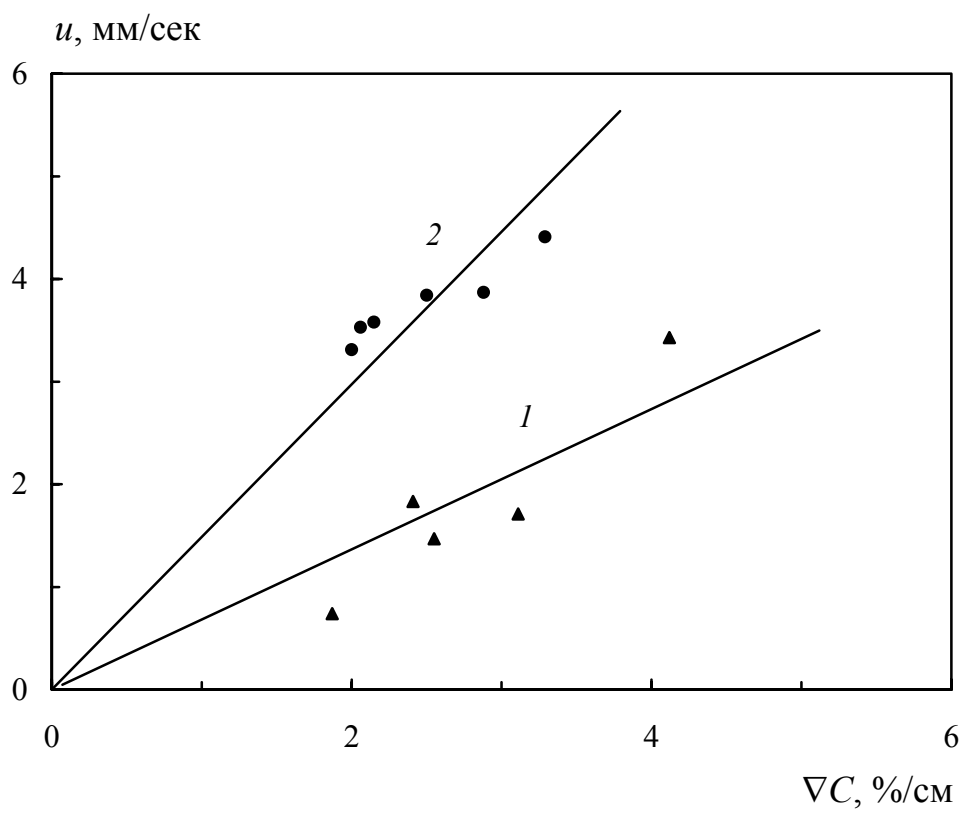


Рис. 3.24. Зависимость скорости дрейфа от градиента концентрации.
Радиус пузырька a , мм: 3.5 (1), 7.7 (2)

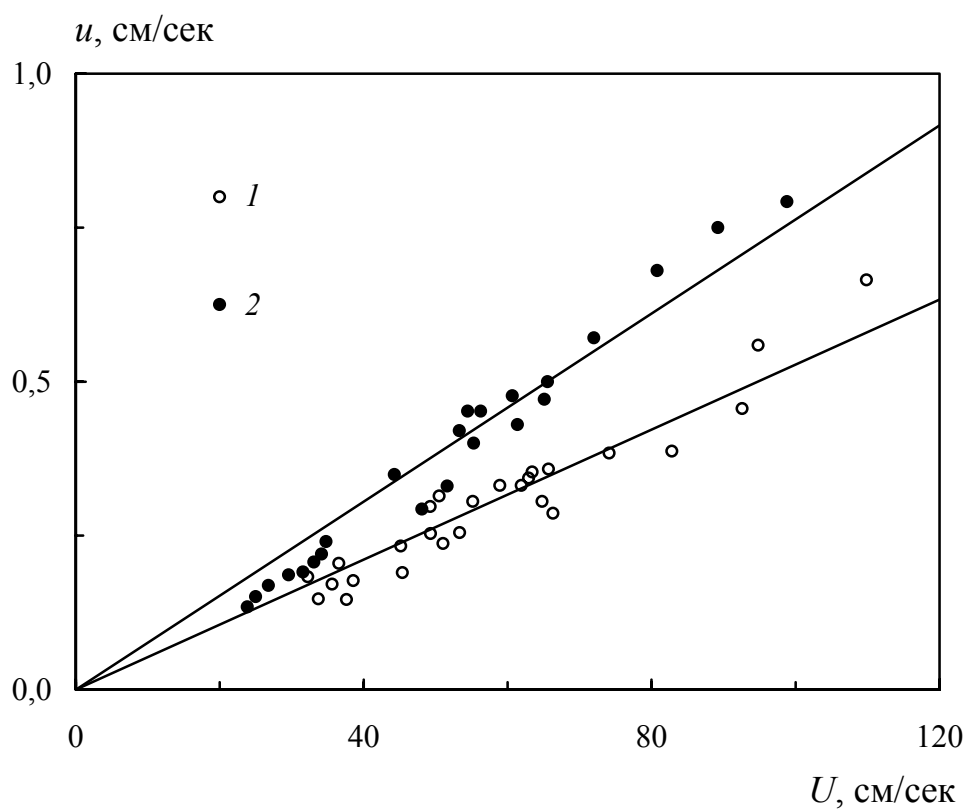


Рис. 3.25. Скорость движения пузырька.
 (1) — концентрационно-капиллярный дрейф (метанол),
 (2) — термо-капиллярный дрейф (этанол)

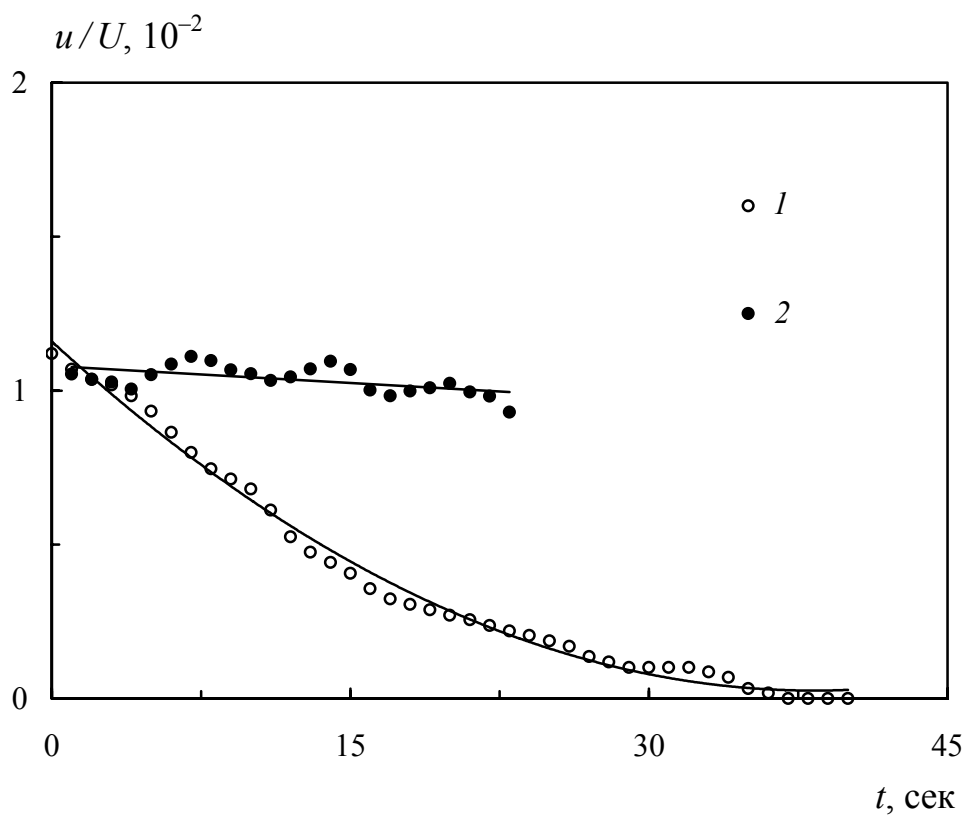


Рис. 3.26. Зависимости скорости движения пузырька от времени.
 (1) — концентрационно-капиллярный дрейф. Метанол, диаметр пузырька $d = 7$ мм, градиент концентрации $\nabla C = 2.5$ %/см;
 (2) — термо-капиллярный дрейф. Метанол, диаметр пузырька $d = 4.2$ мм, градиент температуры $\nabla T = 3.5$ °C/см

3.4. Выводы к главе 3

В наземных лабораторных условиях (в поле нормальной силы тяжести) оказалось вполне возможным экспериментально наблюдать и исследовать явление термокапиллярного дрейфа пузырьков воздуха в неоднородно нагретой жидкости в сторону увеличения температуры. Для этого были предложены и успешно применены экспериментальные методики измерения скорости дрейфа, при которых направление градиента температуры выбиралось перпендикулярно вектору силы тяжести, что позволило разделить вертикальную составляющую скорости за счет всплытия пузырьков под действием сил Архимеда и горизонтальную составляющую скорости за счет действия термокапиллярных сил. Для минимизации побочного влияния термогравитационной конвекции, в одном случае в качестве рабочей жидкости использовалась вода при средней температуре, близкой к точке инверсии коэффициента объемного расширения. Показано, что в условиях отсутствия термогравитационных сил измеренные скорости термокапиллярного дрейфа вплоть до значений числа Марангони < 100 достаточно хорошо согласуются с теоретическими расчетами, выполненными в приближении пренебрежимо малых чисел Рейнольдса и Марангони. Однако, применимость такой методики весьма сильно ограничена использованием единственной жидкости (воды) при фиксированной средней температуре, близкой к $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, малыми размерами пузырьков $< 4\text{ мм}$ и узким диапазоном используемых градиентов температуры $< 15\text{ К/см}$. Подробное исследование режимов термогравитационной конвекции показало, что в других температурных условиях температурный дрейф не наблюдается на фоне развитой термогравитационной конвекции.

В другом случае пузырьки помещались в тонкий горизонтальный слой жидкости с продольным градиентом температуры, ограниченный сверху и снизу твердыми поверхностями, в котором гравитационное всплытие пузырька было невозможно и он в результате мог перемещаться только в горизонтальном направлении под действием термокапиллярных сил. Такая методика позволила наблюдать и исследовать термокапиллярный дрейф пузырьков в различных жидкостях без существенных ограничений на их размер и величину градиента температуры. Однако, в этом случае сильно сказывается трение движущегося пузырька о стенки полости, отчего скорость термокапиллярного дрейфа пузырьков оказывается значительно (в 20 раз) меньше скорости их свободного движения в неограниченном объеме жидкости. Тем не менее, в диапазоне всех

достигнутых в эксперименте значений чисел Марангони $< 10^4$ наблюдается линейная пропорциональность скорости дрейфа диаметру пузырька и градиенту температуры, предсказанная теорией для случая $Ma_T = 0$.

Разработанная методика изучения движения пузырьков в тонком горизонтальном слое жидкости была положена в основу экспериментов по обнаружению явления концентрационно-капиллярного дрейфа в неоднородных растворах ПАВ с продольными градиентом концентрации. Впервые удалось непосредственно наблюдать дрейф пузырьков воздуха в водных растворах метилового спирта в сторону увеличения концентрации ПАВ, вызванный концентрационно-капиллярными силами. Предложен оригинальный способ создания квазистационарного горизонтального градиента концентрации ПАВ в очень тонком (толщиной < 1.2 мм) слое раствора. Для визуализации распределения концентрации предложен интерферометрический метод, разработаны конструкции автоколлимационного интерферометра Физо и интерференционной ячейки, настроенной на полосу бесконечной ширины. Определены зависимости скорости дрейфа от размеров пузырьков, времени, градиента концентрации и параметров жидкости. Проведено сопоставление скоростей движения пузырьков под действием соответственно термокапиллярных и концентрационно-капиллярных сил. Показано, что в обоих (тепловом и концентрационном) случаях скорость дрейфа прямо пропорциональна градиенту поверхностного натяжения и диаметру пузырька. При этом максимальная скорость концентрационно-капиллярного дрейфа количественно совпадает со скоростью термокапиллярного. Вместе с тем, обнаружено, что концентрационно-капиллярное движение, в отличие от термокапиллярного, достаточно быстро затухает со временем; определена продолжительность действия концентрационного эффекта. Выдвинуто предположение, что причиной этого явления является адсорбция ПАВ на свободной поверхности пузырька, выравнивающая значение поверхностного натяжения на его поверхности.

ГЛАВА 4

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ

4.1. Концентрационное течение вокруг пузырька в двухслойной системе жидкостей

Экспериментально исследовалась концентрационно-капиллярная конвекция Марангони вблизи поверхности пузырька, помещенного в протяженный горизонтальный слой жидкости с вертикальным перепадом концентрации ПАВ [218–221]. Для создания такого градиента использовалась экспериментальная кювета, описанная в разделе 3.2, но с несколько большей толщиной — 2.6 мм. Как и ранее, кювета в вертикальном положении последовательно заполнялась двумя слоями взаимно растворимых жидкостей. При ее повороте из вертикального положения в горизонтальное происходило натекание более легкого слоя на тяжелый, и в результате формировалась двухслойная система жидкостей с вертикальной стратификацией по концентрации. В опытах использовались вода и водные растворы различных ПАВ: уксусной кислоты в диапазоне концентраций от 0 до 70%, метилового, изопропилового и этилового спиртов с концентрациями 50–100%. Характерно, что плотность уксусной кислоты больше плотности воды, а спиртов — меньше. Таким образом, были реализованы варианты, когда слой ПАВ располагался как над, так и под слоем воды, т.е. на поверхности пузырька мог формироваться градиент поверхностного натяжения, направленный как вниз, так и вверх. При горизонтальном положении кюветы направления распространения зондирующего излучения и градиента плотности невозмущенной жидкой системы совпадали, в связи с чем интерференционная картина представляла собой однотонное поле (оптическая разность хода отсутствовала). После помещения в кювету пузырька воздуха цилиндрической формы (с диаметром больше толщины слоя) вдоль его боковой поверхности должно сформироваться течение Марангони, при котором ПАВ переносится концентрационно-капиллярными силами соответственно к нижней (в опытах с мети-

ловым спиртом) или к верхней (в опытах с уксусной кислотой) границе пузырька.

По аналогии с термокапиллярной конвекцией можно было ожидать, что возникшее течение окажется стационарным. Привнесенная более легкая или тяжелая жидкая фракция должна частично растворяться в окружающей среде, а частично возвращаться обратно (соответственно всплывать или тонуть), создавая монотонное конвективное течение в виде осесимметричного вертикального вихря. Оказалось, однако, что возникавшая конвекция имела ярко выраженный колебательный характер. Ее развитие иллюстрирует серия интерферограмм на рис. 4.1. В первое время после внесения пузырька в окружавшей его жидкости не наблюдалось никакого течения и концентрационное поле вокруг него не изменялось (рис. 4.1,*а*). Внезапно вокруг пузырька возникала система концентрических изолиний концентрации (рис. 4.1,*б*), являющаяся результатом резкого выброса в окружающий раствор излишков ПАВ, накапливаемых под действием концентрационно-капиллярных сил соответственно в нижней или верхней части поверхности пузырька. В дальнейшем, по мере того как сила Архимеда восстанавливала вертикальную стратификацию раствора по плотности, возмущение концентрационного поля исчезало (рис. 4.1,*в*), и интерференционная картина вновь становилась однотонной.

Данный процесс повторялся с хорошей периодичностью до тех пор, пока вся жидкость вокруг пузырька не перемешивалась в однородную среду. Период этих колебаний (под периодом колебаний подразумевается промежуток времени между двумя всплесками интенсивной конвекции Марангони) составлял от нескольких секунд до нескольких минут и зависел от времени, толщины слоя, горизонтального диаметра пузырька, начального перепада концентраций и свойств жидкостей. На рис. 4.2 представлена зависимость частоты колебаний от времени для пузырьков диаметром 2.4–15.0 мм в двухслойной системе жидкостей, состоявшей из 40 %-го раствора уксусной кислоты и воды. Видно, что по мере перемешивания раствора и уменьшения вертикального градиента концентрации период колебаний, составлявший вначале около 10 сек, постепенно увеличивался (частота, соответственно, уменьшалась) и колебания пузырька происходили все реже и реже, а примерно через 10 мин прекращались. При этом существенной зависимости частоты колебаний от размера пузырька не обнаружено, она лишь незначительно снижалась с уменьшением диаметра, и, кроме того, более мелкие пузырьки замирали немного раньше. Сама частота колебаний больше определялась толщиной слоя (т.е. вертикальным размером поверх-

ности пузырька) и градиентом концентрации. С увеличением толщины слоя или же с уменьшением первоначального перепада концентраций (рис. 4.3) период колебаний немного увеличивался. В то же время, продолжительность (время существования) колебаний весьма сильно возрастала с увеличением начального перепада концентраций. Характерная особенность всех наблюдаемых колебаний, однако, состояла в том, что исчезали они также внезапно: в течение продолжительного времени осцилляции концентрационного поля вокруг пузырька происходили с медленно убывающим периодом, а затем вдруг прекращались, несмотря на то, что в жидкости все еще существовал некоторый вертикальный градиент концентрации.

В наибольшей степени обнаруженное явление оказалось зависящим от выбора ПАВ и диапазона его концентраций. В экспериментах с водой и 15–60%-ми растворами уксусной кислоты наблюдались ярко выраженные колебания с большим (от десятков секунд и выше) периодом. При меньших концентрациях ПАВ колебания не наступали вовсе, а при больших (более 60%) происходили настолько часто, что сливались в непрерывное "кипение" насыщенного ПАВ раствора вокруг пузырька. В опытах с растворами спиртов, напротив, интервал концентраций, в которых наблюдаются колебания, оказался значительно уже, и основным режимом массообмена являлось "кипение". Очевидно, что на самом деле период и продолжительность колебаний определяются не столько самой разностью концентрации, сколько соответствующей ей разностью значений поверхностного натяжения, концентрационная зависимость которого для большинства растворов имеет нелинейный характер. Так, на графике рис. 4.4 приведена зависимость частоты колебаний от времени для системы жидкостей, состоящей из двух растворов уксусной кислоты разной концентрации — 30 % и 70 %. В данном случае вследствие меньшей разницы в значениях поверхностного натяжения растворов перенос ПАВ происходит медленнее. Несмотря на то, что начальный перепад концентрации ПАВ такой же, как в опытах с водой и 40 %-ным раствором уксуса (см. рис. 4.3, кривая 2), период увеличился до нескольких минут, и, соответственно, продолжаться такие колебания теперь могли уже в течение нескольких часов.

Обнаруженные факты свидетельствуют о пороговом характере возникновения концентрационно-капиллярных течений, для которых необходимо достижение критических значений некоторыми параметрами, определяемыми как геометрией задачи, так и физическими характеристиками жидкостей (главным образом, поверхностным натяжением, а также плотностью и вязкостью). При

этом нестационарный характер концентрационной конвекции Марангони, периодически "вспыхивающей" и "угасающей", мог являться следствием взаимодействия (конкуренции) диффузионного и конвективного концентрационных механизмов массообмена. При этом конвективный механизм, в свою очередь, складывается из двух различных по своей природе течений, обладающих существенно разными характерными временами. Первое представляло собой интенсивную конвекцию Марангони, переносившую ПАВ по свободной поверхности пузырька и быстро затухавшую вследствие выравнивания поверхностной концентрации ПАВ в результате перемешивания раствора вблизи пузырька. Второе было обусловлено действием архимедовых сил и проявлялось в всплытии раствора соответственно с более высокой концентрацией спирта или более низкой концентрацией уксусной кислоты в объеме полости. Это течение постепенно восстанавливало нарушенную у поверхности пузырька вертикальную стратификацию раствора, после чего и происходила вновь вспышка интенсивного капиллярного течения.

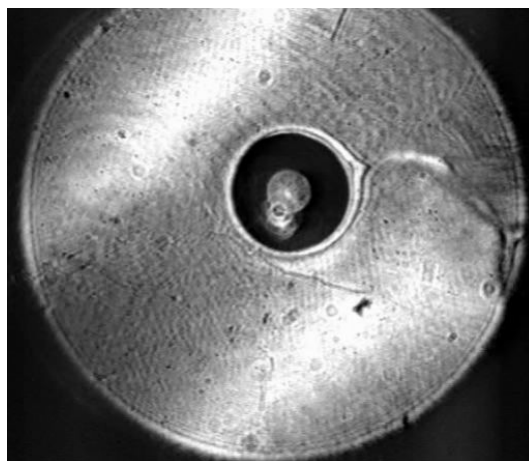
Возникновение наблюдаемых колебаний концентрационного поля вокруг пузырька, как представляется, может происходить следующим образом. Контактирующая с более насыщенным раствором поверхность пузырька активно адсорбирует ПАВ. В случае, когда слой раствора ПАВ располагается сверху, как в опытах с растворами изопропилового спирта (см. схематический чертеж на рис. 4.5,а), возникающие на поверхности пузырька тангенциальные концентрационно-капиллярные силы Марангони заставляют избыток ПАВ перетекать вдоль поверхности к противоположному полюсу пузырька (вниз) и постепенно накапливаться там в виде своеобразной "лужицы". Возникшая ситуация является неустойчивой, так как более легкий спирт оказывается в окружении жидкости большей плотности, однако капиллярные силы препятствуют его всплытию вверх и удерживают его внутри пузырька. Тем не менее, по достижении некоторой критической толщины слоя ПАВ его давление превышает капиллярное, и спирт выбрасывается через поверхность пузырька в окружающий его раствор. Возникающая вследствие этого выброса волна возмущения искажает горизонтальные изолинии концентрационного поля, что и наблюдалось на интерферограммах. Вырвавшийся спирт затем всплывает благодаря архимедовым силам и в растворе восстанавливается стратификация плотности, близкая к первоначальной. Весь процесс будет повторяться до тех пор, пока не прекратится перенос ПАВ по поверхности пузырька вследствие исчезновения внешнего градиента концентрации ввиду перемешивания растворов, или же из-за полного на-

сыщения поверхности ПАВ. Ясно, что чем медленнее происходит перенос ПАВ по поверхности пузырька и его дальнейшее накопление, тем большим оказывается период колебаний и тем дольше длятся сами колебания.

В случае, когда слой ПАВ располагается снизу (его плотность больше плотности воды, как в опытах с уксусной кислотой), ситуация оказывается вертикально зеркально симметричной (рис. 4.5,б). Аналогичным образом, благодаря постоянному концентрационно-капиллярному течению ПАВ по поверхности пузырька, своеобразная "шапка" из более концентрированной и тяжелой уксусной кислоты постоянно собирается в его верхней части, откуда и сбрасывается периодически в раствор под действием силы тяжести. Очевидно, что описанное явление может наблюдаться исключительно в случае именно концентрационно-капиллярной конвекции Марангони. При термокапиллярной конвекции вокруг газового пузырька в жидкости с вертикальным градиентом температуры подобная колебательная неустойчивость развиться не может, как вследствие отсутствия механизма адсорбции тепла на поверхности, так и ввиду малых характерных времен тепловой диффузии. Благодаря большому значению коэффициента температуропроводности жидкостей, тепловое возмущение, вызванное переносом жидкости вдоль поверхности, быстро исчезает и неустойчивость не успевает возникнуть. В концентрационно-капиллярном же случае коэффициенты диффузии вещества настолько малы, что ПАВ просто не успевает диссипировать в окружающий раствор и вынужден накапливаться вблизи поверхности, тем самым создавая основание для Релей-Тейлоровской неустойчивости.

Такой осцилляционный режим реализуется при подходящих соотношениях интенсивностей конвективного и диффузионного механизмов массопереноса. В том случае, когда вертикальный перепад концентрации в двухслойной системе жидкости становится невелик, и потому интенсивность концентрационно-капиллярного течения снижается настолько, что обусловленные ею массоперенос становится сравним по величине с диффузионным, колебания прекращаются и течение приобретает стационарный характер, схожий с термокапиллярным. Напротив, в случае, когда разница в значениях концентрации (и, следовательно, поверхностного натяжения) жидкостей оказывается очень велика, а вязкость раствора мала (например, в экспериментах с водой и чистым 100 %-ным метанолом), возникающее вокруг пузырька концентрационно-капиллярное течение уже настолько интенсивно искажает первоначальное вертикально стратифицированное поле концентрации, что в слое жидкости появляется также существенный горизонтальный концентрационный градиент стохастического направ-

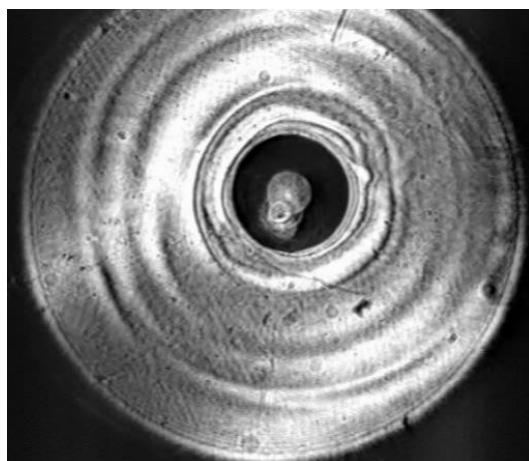
ления, достаточный для капиллярного дрейфа пузырьков. Это приводит к появлению еще одного концентрационно-капиллярного эффекта — в сильном вертикальном градиенте концентрации пузырьки начинают хаотично перемещаться в горизонтальной плоскости, подобно тому, как происходит Броуновское движение частиц. Соответствующие интерферометрические картины поля концентраций и фотографии движения пузырька приведены на рис. 4.6. К сожалению, способ наблюдения сверху при горизонтальной ориентации слоя жидкости не позволял непосредственно исследовать структуру конвективных течений внутри слоя и проследить эволюцию вертикального распределения концентрации ПАВ в жидкости.



a)



б)



в)

Рис. 4.1. Эволюция возмущения поля концентрации вокруг пузырька воздуха в горизонтальном слое водного раствора изопропилового спирта. Толщина слоя $h = 2.6$ мм, перепад концентрации $\Delta C = 20\%$, диаметр пузырька $d = 5.0$ мм.
Вид сверху. t , сек: 0 (*a*), 2.0 (*б*), 10.0 (*в*)

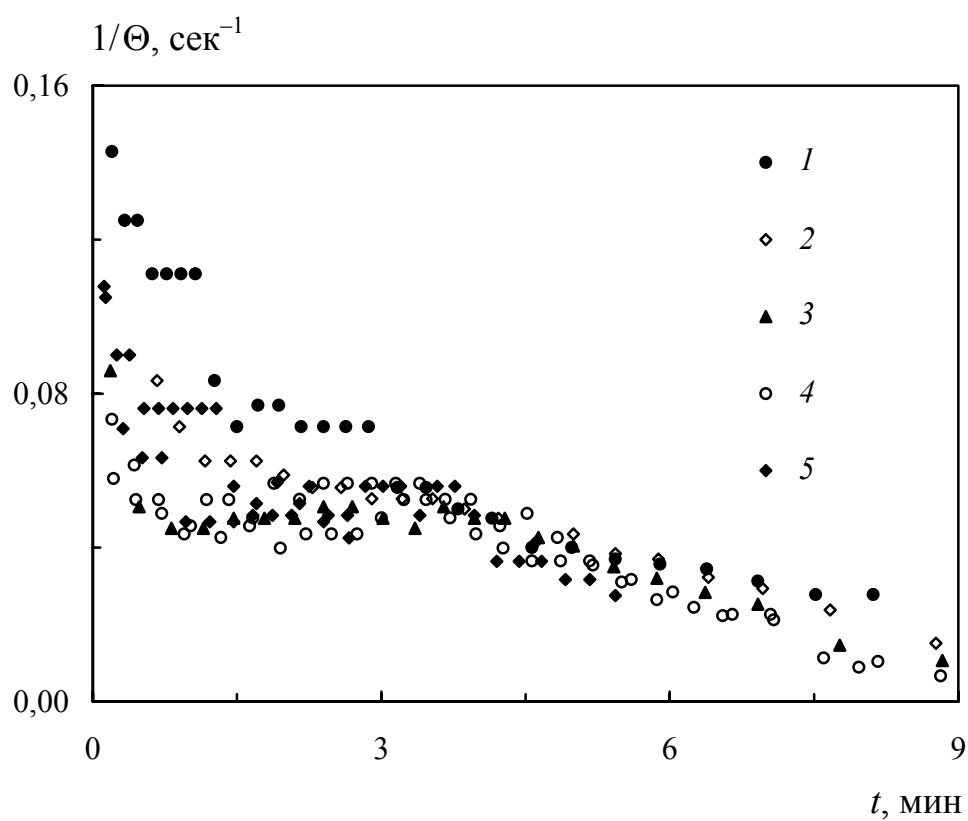


Рис. 4.2. Зависимости частоты колебаний от времени для пузырьков различного диаметра в двухслойной системе жидкостей, состоявшей из 40%-го раствора уксусной кислоты и воды.
 d , мм: 15.0 (1), 10.7 (2), 7.1 (3), 5.1 (4), 2.4 (5)

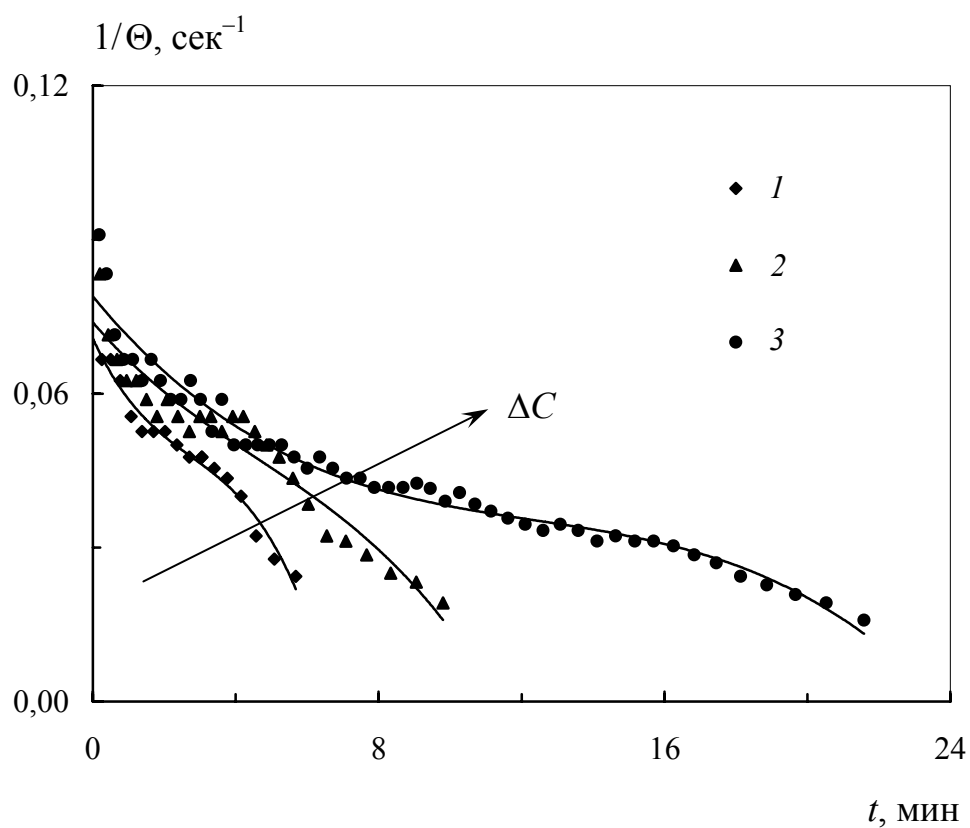


Рис. 4.3. Зависимости частоты колебаний от времени
в двухслойной системе жидкостей, состоявшей из раствора
уксусной кислоты и воды.
Начальный перепад концентраций ΔC , %: 20 (1), 40 (2), 70 (3).
Диаметр пузырьков $d = 4.8\text{--}5.9$ мм

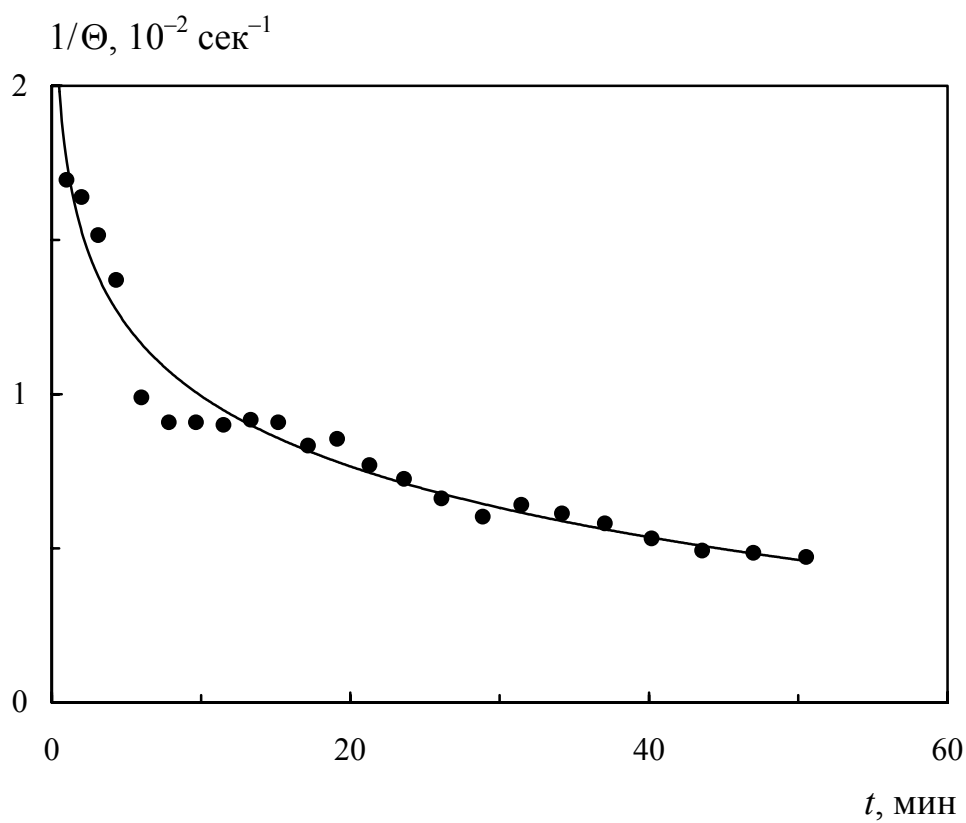


Рис. 4.4. Зависимости частоты колебаний от времени
в двухслойной системе жидкостей, состоявшей
из растворов уксусной кислоты 30 и 70 %.
Диаметр пузырька $d = 5.1$ мм

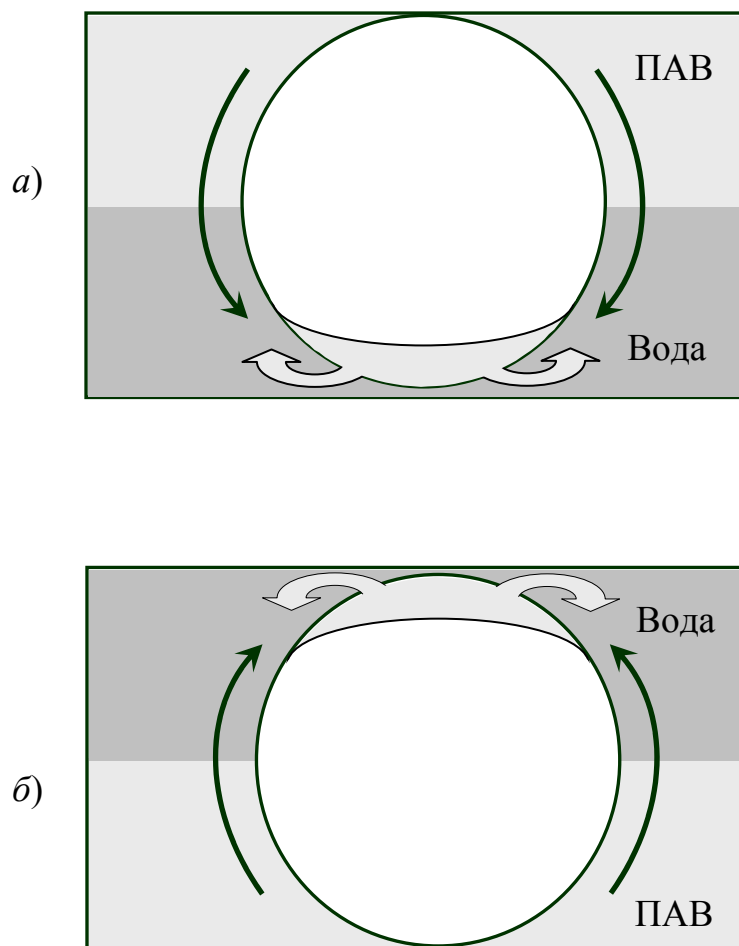
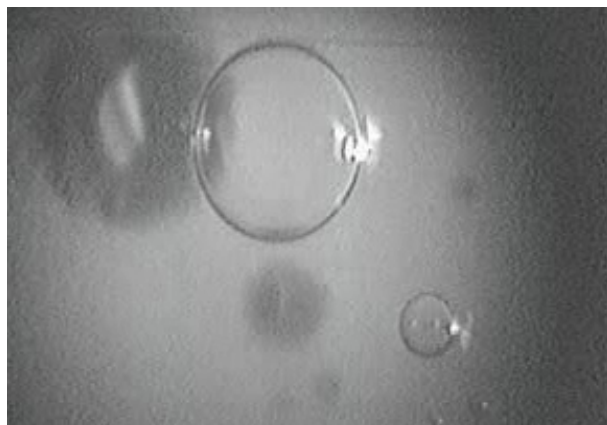


Рис. 4.5. Схема концентрационного течения
 вокруг пузырька в двухслойной системе жидкостей:
 а) верхний слой — изопропиловый спирт, нижний — вода;
 б) верхний слой — вода, нижний — уксусная кислота



a)



a)



б)



б)



в)



в)

Рис. 4.6. Интерферограммы поля концентраций
и фотографии перемещения пузырька в двухслойной системе
жидкостей с большим перепадом концентрации.
Вид сверху. t , сек: 0 (*a*), 15 (*б*), 30 (*в*)

4.2. Концентрационное течение вокруг пузырька в вертикально стратифицированном растворе ПАВ

4.2.1. Методика эксперимента

С целью выяснения причин периодической интенсификации массообмена вокруг пузырька в жидкости с вертикальным градиентом ПАВ была проведена серия опытов, позволившая в плоском слое жидкости визуализировать структуру конвективных течений и вертикального распределения концентрации ПАВ и объяснить механизм появления колебательных режимов [222–226].

Исследование осциллирующего течения вокруг пузырька было выполнено в той же интерферометрической ячейке Хеле-Шоу толщиной 1.2 мм, но установленной вертикально на своей узкой грани (см. рис. 3.19, положение экспериментальной кюветы II). Наблюдение при этом осуществлялось сбоку — со стороны широких граней ячейки. В полость последовательно наливались две взаимно растворимые жидкости с различными значениями поверхностного натяжения и плотности — легкая поверх более тяжелой. Роль первой жидкости выполняла дистиллированная вода, в качестве второй использовались водные растворы жидкостей, поверхностно-активных по отношению к воде, в частности, растворы уксусной кислоты с начальной массовой концентрацией C_0 от 30 до 70% и изопропилового спирта с $C_0 = 10$ –50%. Выбор таких пар жидкостей был обусловлен максимальным перепадом поверхностного натяжения между использованным ПАВ и водой, а также монотонными зависимостями плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателя преломления водных растворов этих ПАВ в выбранном диапазоне концентраций (см. табл. 5.5–5.8 в Приложении).

Спустя некоторое время в ячейке в результате диффузии между жидкостями формировалась зона с устойчивой вертикальной стратификацией концентрации ПАВ (рис. 4.7). Поскольку вода тяжелее растворов изопропилового спирта и легче растворов уксусной кислоты, градиент концентрации оказывался направленным вверх в одном случае и вниз в другом. В середину диффузионной зоны с помощью шприца помещался пузырек воздуха объемом 20–30 мкл. Вследствие малой толщины ячейки пузырек расплющивался и принимал форму тонкого диска со свободной боковой поверхностью. Такой пузырек можно было считать цилиндрическим, а возникавшее вокруг него конвективное течение — двумерным. От всплытия пузырек удерживала рамка в виде сжатого колечка из тонкой проволоки, специально сконструированная таким образом, чтобы остав-

лять свободной бóльшую часть (в том числе верхней) поверхности пузырька и таким образом минимально препятствовать развитию конвекции Марангони.

Для изучения структуры течений и полей концентрации в виде системы изолиний показателя преломления использовался интерферометр Физо. Разница в значениях показателя преломления между двумя соседними однотонными интерференционными полосами, рассчитанная для ячейки данной толщины, составляла 0.27×10^{-3} . Учитывая нелинейный вид концентрационных зависимостей показателя преломления, это соответствовало изменению концентрации ПАВ в растворе на 0.40–0.75% для уксусной кислоты и 0.30–0.45% для изопропилового спирта (разница в концентрации между полосами снижается с ростом средней концентрации раствора). Максимальная погрешность измерения концентрации не превышала 0.1%. Все концентрационные опыты были выполнены при постоянной температуре окружающей среды $20 \pm 1^\circ\text{C}$. При изучении термокапиллярной конвекции ячейка заполнялась чистым изопропиловым спиртом, который подогревался сверху с помощью расположенного в верхней части кюветы электрического нагревателя. Это позволяло создавать в жидкости вертикальный, направленный вверх градиент температуры.

4.2.2. Поля температуры и концентрации вокруг пузырька

В термокапиллярных экспериментах [222, 224] с изопропиловым спиртом поле показателя преломления, зависящего от температуры, позволяло получить распределение температуры в жидкости. Перепад температуры между соседними интерференционными полосами определялся экспериментально из специальных опытов, дополненных термопарными измерениями, с целью учесть и скомпенсировать тепловое расширение стенок кюветы, также влияющее на вид интерференционной картины.

На рис. 4.8,*а* представлены интерферограммы теплового поля вокруг пузырька в опытах с изопропиловым спиртом, подогреваемом сверху. Высота пузырька около 4 мм, ширина — 6 мм. Через некоторое время после включения нагревателя (~10 мин), требующегося для диффузионного прогрева жидкости, в кювете устанавливалась вертикальная стратификация температуры, в дальнейшем практически не меняющаяся со временем. Как видно из интерферограммы, изотермы невозмущенного поля температуры вдали от пузырька представляют собой горизонтальные линии, которые вблизи поверхности пузырька немного загибаются вниз. Это свидетельствует об установлении в жидкости стационарного термокапиллярного течения Марангони в виде двух симметричных верти-

кальных вихрей — жидкость на поверхности пузырька, увлекаемая капиллярными силами, переносится к его нижнему полюсу, а вдали от него поднимается вверх, создавая возвратное течение. Зависимость температуры от вертикальной координаты, отсчитываемой от центра пузырька, соответствующая изображенной на рис. 4.8,*а* интерференционной картине, показана на рис. 4.8,*б*. Вертикальные пунктирные линии на графике отмечают положение границ пузырька. Линия 1 соответствует невозмущенному термокапиллярным течением распределению температуры, линия 2 — локальной температуре на поверхности пузырька. Как можно заметить, градиент температуры вдоль поверхности пузырька уменьшился незначительно, соответственно термокапиллярное течение Марангони вокруг пузырька не прекращалось.

В концентрационнокапиллярном случае ситуация оказывается иной [225–226]. На рис. 4.9 представлены интерферограммы концентрационного поля вокруг пузырька в опытах с растворами изопропилового спирта. Концентрация спирта в верхней части кюветы составляла 50%, в нижней — 0% (чистая вода), формируя таким образом в кювете стационарную вертикальную стратификацию концентрации ПАВ с направленным вниз градиентом поверхностного натяжения (рис. 4.9,*а*). Изолинии невозмущенного поля концентрации на интерферограмме горизонтальны. Вначале, как и в тепловом случае, в тонком слое жидкости, прилегающем к поверхности пузырька, под действием концентрационно-капиллярных тангенциальных сил возникает течение, направленное к нижнему полюсу. На интерференционной картине заметно, как это течение увлекает за собой ПАВ, искривляя изолинии концентрации и заставляя их огибать пузырек снизу (рис. 4.9,*б–в*). В результате концентрация ПАВ на всей поверхности пузырька выравнивается, соответствуя концентрации на его верхнем полюсе. Зависимости концентрации раствора от вертикальной координаты в разные моменты времени вдали и вблизи от поверхности пузырька представлены на рис. 4.10. Поверхностное натяжения становится однородным и концентрационно-капиллярное течение затухает, в отличие от термокапиллярного движения, которое поддерживалось диффузией тепла. Однако, достигнутое равновесие в системе жидкостей не является окончательным. За время конвекции капиллярные силы сформировали под пузырьком область более концентрированного раствора ПАВ, плотность которого существенно меньше, чем вокруг нее. Эта стратификация является неустойчивой. Поэтому, как только исчезает поддерживающее ее концентрационно-капиллярное течение, равновесие нарушается.

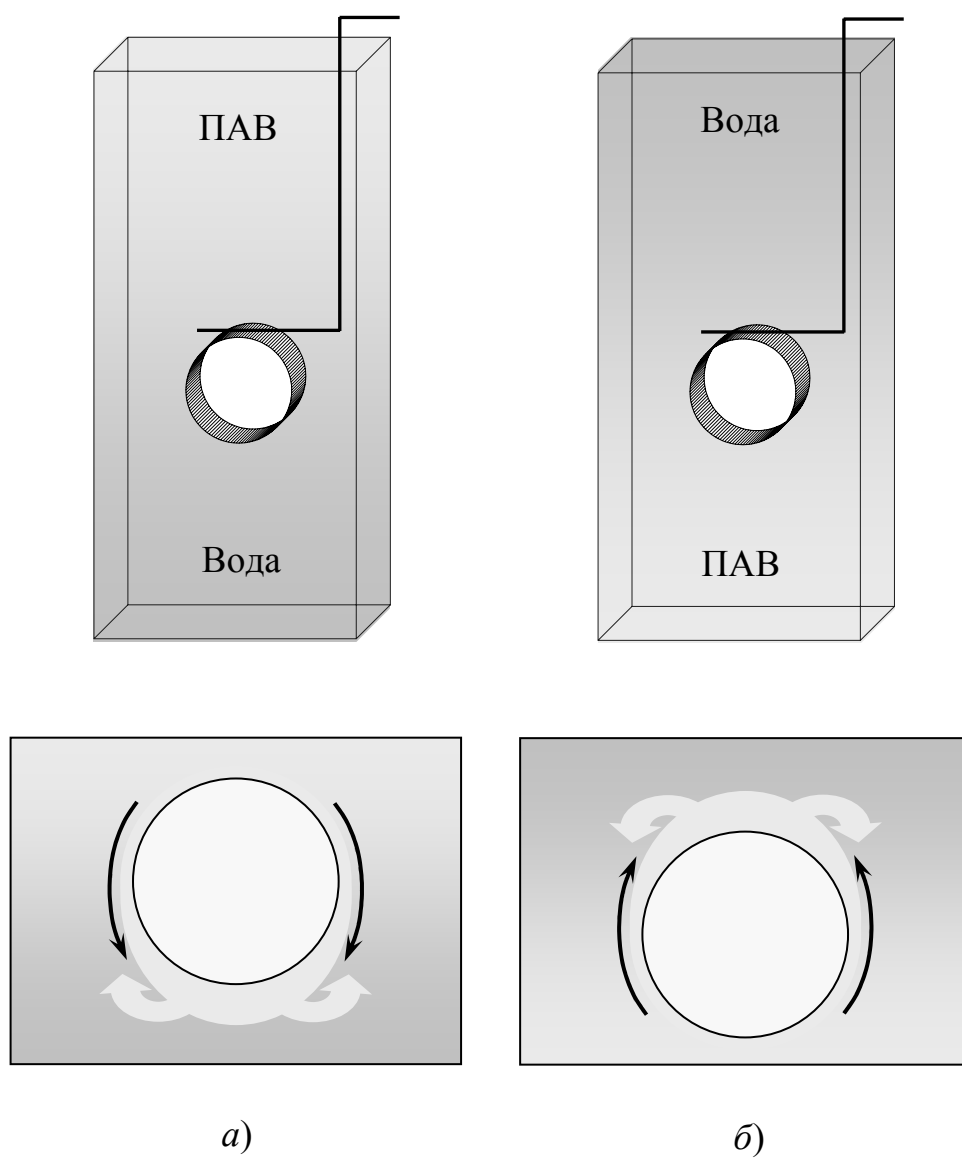


Рис. 4.7. Вид экспериментальной кюветы
и схема концентрационного течения вокруг пузырька
в вертикально стратифицированном растворе ПАВ:
а) верхний слой — изопропиловый спирт, нижний — вода;
б) верхний слой — вода, нижний — уксусная кислота

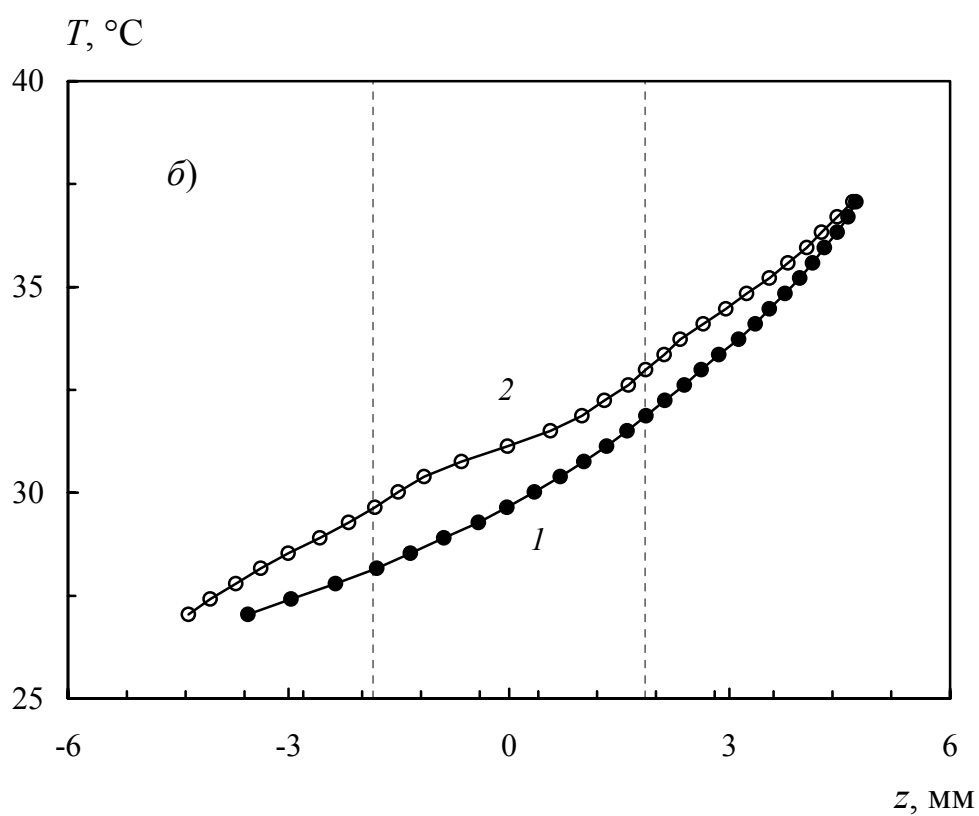
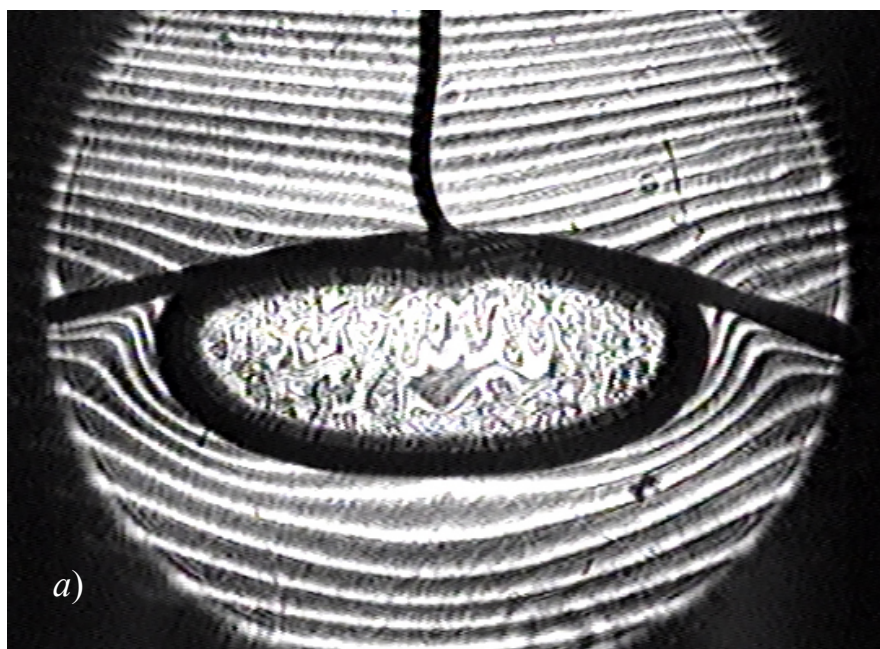
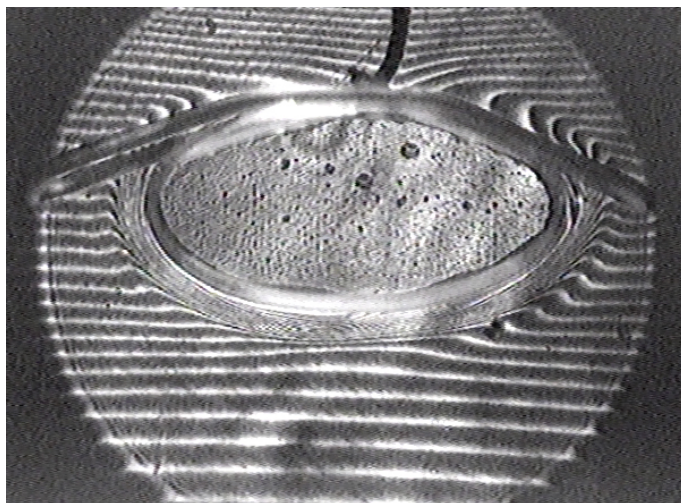


Рис. 4.8. Распределение температуры вокруг пузырька.

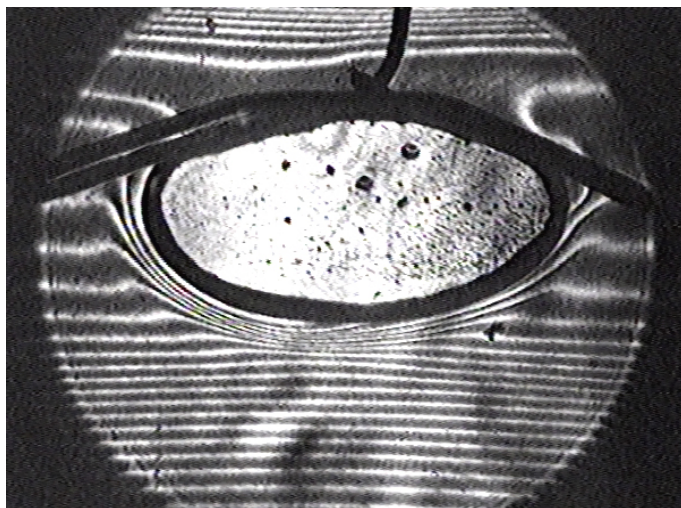
a) интерференционная картина теплового поля;

б) зависимости температуры жидкости от вертикальной координаты:

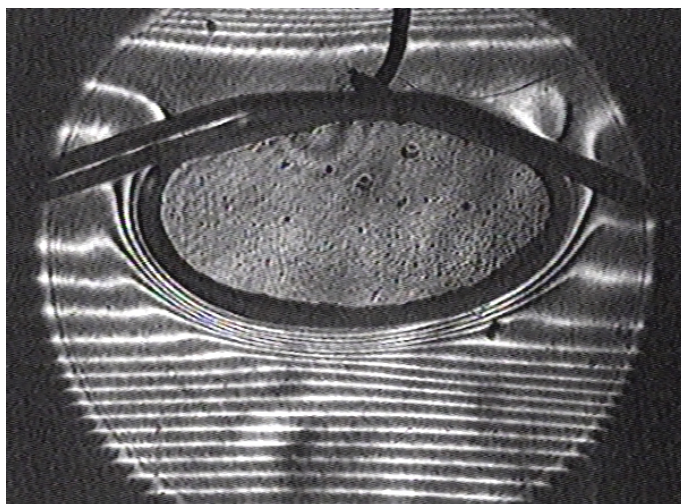
1 — вдали от пузырька, *2* — возле поверхности пузырька



a)



б)



в)

Рис. 4.9. Интерферограммы поля концентрации вокруг пузырька.
 t : 0 (*a*), 60 (*б*), 180 (*в*) мин

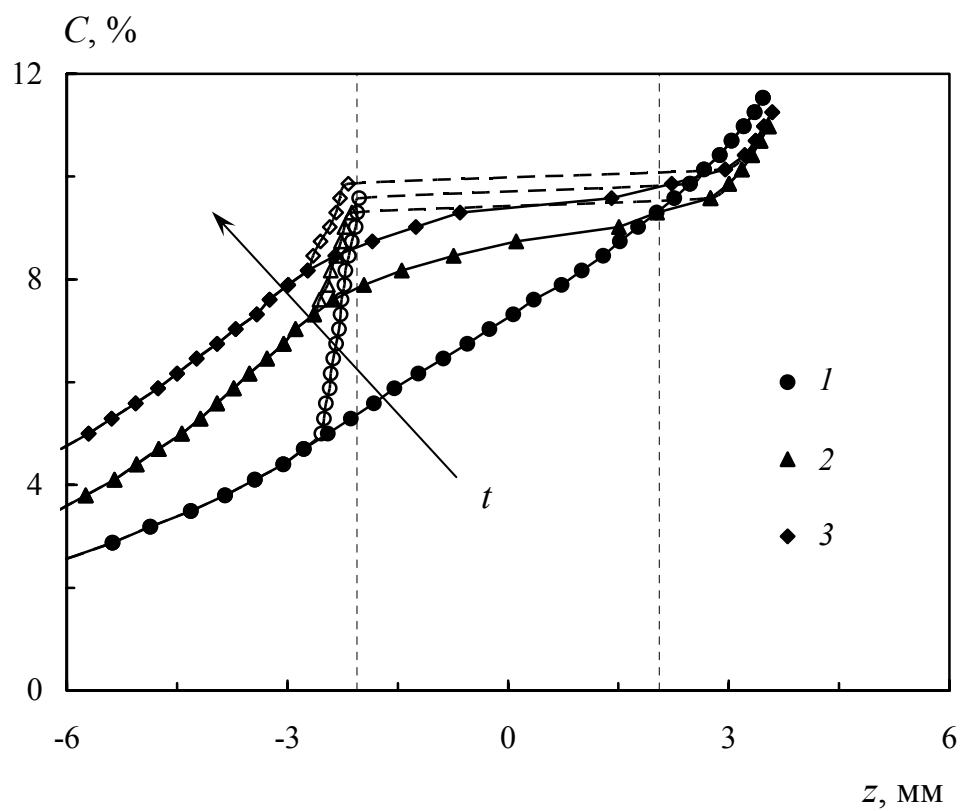


Рис. 4.10. Зависимости концентрации раствора
от вертикальной координаты в разные моменты времени:
сплошная линия — вдали от пузырька,
пунктирная линия — возле поверхности пузырька.
 t : 0 (а), 60 (б), 180 (в) мин

4.2.3. Эволюция полей концентрации

В отсутствии пузырька воздуха интерференционная картина концентрационного поля в стратифицированном растворе представляла собой систему горизонтальных линий. Появление пузырька вносило в распределение концентрации существенные искажения. Вследствие формирования градиента концентрации на боковой поверхности пузырька возникали тангенциальные концентрационно-капиллярные силы, инициирующие развитие конвекции Марангони. На рис. 4.11 представлены интерференционные картины концентрационного поля вокруг пузырька в неоднородной смеси жидкостей, образованной сверху водой, а снизу — раствором уксусной кислоты с $C_0 = 70\%$ (ей соответствует самая нижняя полоса на интерферограммах). Время отсчитано от начала первого цикла колебаний. Над пузырьком видна проволочная рамка, удерживающая его в неподвижности. Высота пузырька, слегка деформированного силой тяжести, составляла 3.8 мм, ширина — 6.0 мм. В изучаемом случае поверхностные силы направлены к верхнему полюсу пузырька. Под их действием раствор, насыщенный ПАВ, из нижней приполярной области устремлялся вверх, окружая тонким слоем весь пузырек (рис. 4.11,а). Возникновение этого слоя оказалось характерной чертой концентрационно-капиллярной конвекции, отличающей ее от термокапиллярного течения. Из-за больших характерных времен диффузии избыток ПАВ, переносимый по поверхности пузырька, не успевал растворяться в окружающей жидкости. В результате раствор с высоким содержанием ПАВ накапливался вблизи верхнего полюса в виде своеобразной "шапки", а сформировавшийся вокруг пузырька слой с однородной концентрацией устранял перепад концентрации ПАВ между полюсами, являвшийся источником Марангони движения. Как только восходящее капиллярное движение по поверхности пузырька прекращалось, динамическое равновесие концентрационной "шапки", более тяжелой, чем окружающая ее жидкость, нарушалось, и струи концентрированного раствора уксусной кислоты под действием архимедовых сил начинали опускаться вниз справа и слева от пузырька.

Это движение, в свою очередь, вызывало появление под пузырьком струи, направленной вверх и приносившей на его поверхность раствор с высокой концентрацией ПАВ (рис. 4.11,б). Восстановление перепада концентрации ПАВ между полюсами пузырька вновь приводило в действие силы Марангони, которые резко ускоряли восходящее течение. В результате у боковой поверхности цилиндрического пузырька возникало интенсивное конвективное движение в

виде двух симметричных вихрей (см. рис. 4.11,в). Развиваясь, вихревые ячейки захватывали все бóльший объем жидкости с высокой концентрацией ПАВ (рис. 4.11,г). Благодаря этому, средняя плотность раствора в ячейках повышалась и они смещались вниз, отсекая в итоге от нижнего полюса пузырька струю ПАВ, подпитывающую движение (рис. 4.11,д). Как только это происходило, конвекция прекращалась также быстро, как и возникала. Весь процесс развития и затухания интенсивного движения вокруг пузырька занимал не более 30 с. Затем, под действием силы тяжести, вертикальная стратификация раствора постепенно восстанавливалась (рис. 4.11,е), приближаясь к первоначальному виду, приведенному на рис. 4.11,а. Через некоторое время весь процесс повторялся. Период наблюдаемых автоколебаний в системе составлял около 1–2 мин; время же, в течение которого наблюдались колебания, достигало нескольких часов, ограничиваясь, по-видимому, только временем существования градиента концентрации ПАВ в кювете.

На рис. 4.12,а–в представлены интерференционные картины концентрационного поля вокруг пузырька через 30 мин после начала опыта, а на рис. 4.12,г–е — через 180 мин. Видно, как под пузырьком формируется область однородного раствора, которая возникает в результате перемешивающего действия вихревых ячеек и с течением времени расширяется. Однако, поскольку вертикальный градиент концентрации около пузырька сохраняется, то колебания продолжают-ся, хоть и с меньшей интенсивностью. Отметим, что с течением времени зона развития вихрей смещается в нижнюю часть поверхности пузырька, где концентрация ПАВ максимальна ввиду насыщения поверхности уксусной кислотой вследствие ее адсорбции.

В опытах с растворами изопропилового спирта ($C_0 = 40\%$), когда градиент поверхностного натяжения направлен вверх (вода снизу), возникавшая структура концентрационного поля и течений была зеркально симметричной: ПАВ на поверхности пузырька переносился к его нижнему полюсу (рис. 4.13,а), а вращение периодически возникающих конвективных вихрей происходило в другую сторону (рис. 4.13,б–в). Высота пузырька 3.8 мм, ширина — 7.5 мм. На рис. 4.13,г–е приведены распределения концентрации, наблюдаемые через 60 мин после начала колебаний. В этом случае однородная зона сформировалась над пузырьком (см. рис. 4.13,г). Как и в случае с уксусной кислотой, градиент концентрации спирта вблизи пузырька с течением времени несколько уменьшился, что вызвало снижение интенсивности возникающих вихрей (см. рис. 4.13,д–е).

4.2.4. Динамика периода колебаний

Видеозапись интерферограмм поля концентрации вокруг пузырька позволила проследить его эволюцию. Во избежание сильного влияния периодического развития возмущений измерение осредненных характеристик концентрационного поля производилось на достаточно большом расстоянии от пузырька (порядка его диаметра) и в моменты времени, предшествующие началу каждого цикла колебаний, когда интенсивность конвективного движения максимально снижалась. На рис. 4.14 приведено распределение концентрации по высоте в различные моменты времени для воды и 70%-ного раствора уксусной кислоты.

За начало отсчета принят центр пузырька, а вертикальные пунктирные линии на графике отмечают его границы. Хорошо видно, что в начальный момент концентрация равномерно убывала с высотой (линия 1). Затем пузырек начинал активно перемешивать окружающую жидкость, уменьшая как перепад концентрации между его полюсами (линии 2–5), так и концентрацию раствора под ним.

Зависимость среднего градиента концентрации ∇C , определенного по разности концентрации между полюсами пузырька, приведена на рис. 4.15. В начальный момент времени градиент был максимален и равнялся 6.5 %/мм. Соответствующие ему значения концентрационных чисел Марангони

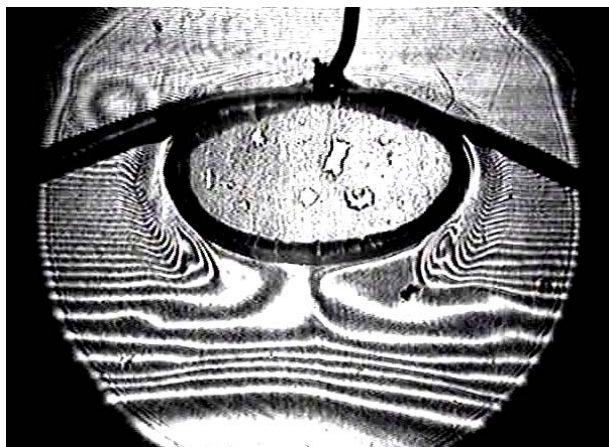
$$Ma_c = \frac{h^2}{\eta D} \frac{\partial \sigma}{\partial C} \nabla C \text{ и Грасгофа } Gr_c = \frac{\rho g \beta_c h^4}{\eta^2} \nabla C \text{ составляли } 4.1 \times 10^6 \text{ и } 1.9 \times 10^3.$$

В дальнейшем градиент концентрации ПАВ резко убывал со временем, примерно через 60 мин после начала колебаний достигая минимального значения 4.4 %/мм ($Ma_c = 3.0 \times 10^6$, $Gr_c = 1.4 \times 10^3$, соответствующее распределение концентрации описывается линией 4 на графике рис. 4.14), после чего вновь медленно возрастал до 5.2 %/мм ($Ma_c = 3.1 \times 10^6$, $Gr_c = 2.0 \times 10^3$), оставаясь затем постоянным. Это повторное увеличение градиента ПАВ, судя по всему, связано с возрастанием относительных вкладов диффузии и крупномасштабного гравитационного течения в создание распределения концентрации вокруг пузырька по мере снижения интенсивности капиллярного движения.

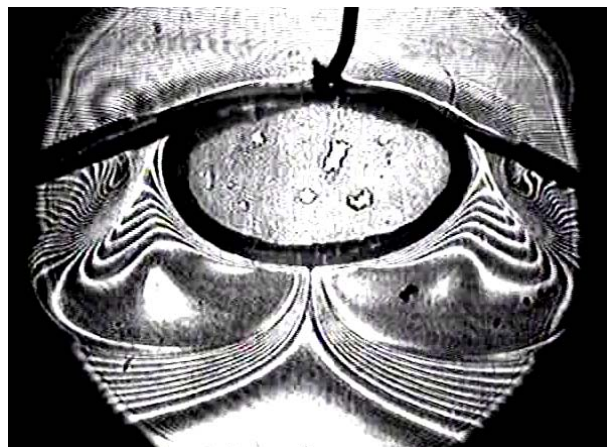
Аналогичное изучение эволюции концентрационного распределения (рис. 4.16) и среднего по высоте пузырька градиента концентрации (рис. 4.17) проведено и для системы вода–40%-ный раствор изопропилового спирта. В этом случае, по сравнению с растворами уксусной кислоты, уменьшение, а затем последующее возрастание градиента концентрации выражено в значитель-

но меньшей степени (см. рис. 4.17, линия 1). Причина такого поведения градиента, судя по всему, заключается в том, что с уменьшением скоростей капиллярного движения восстановление вертикального градиента концентрации вблизи пузырька за счет гравитации и диффузии в растворах спирта происходит намного медленнее благодаря бóльшей вязкости и меньшему коэффициенту диффузии. В опытах с менее концентрированными растворами спирта ($C_0 = 20\%$) такого экстремума уже не наблюдается и градиент монотонно уменьшается (линия 2 на рис. 4.17) от $1.0 \text{ \%}/\text{мм}$ ($Ma_C = 16.8 \times 10^6$, $Gr_C = 1.8 \times 10^3$) до $0.3 \text{ \%}/\text{мм}$ ($Ma_C = 3.5 \times 10^6$, $Gr_C = 0.4 \times 10^3$).

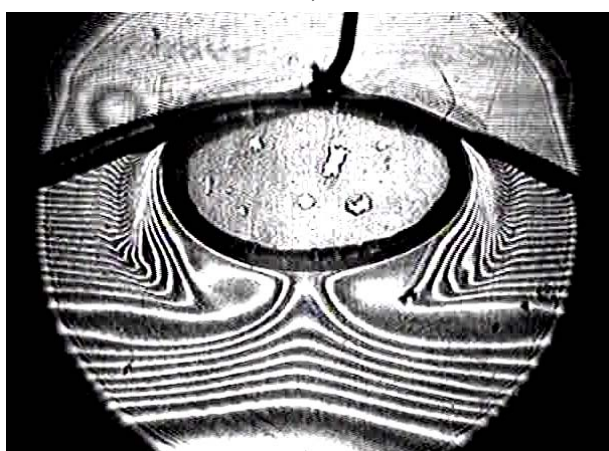
Одновременно с изменением градиента концентрации изменялся и период конвективных колебаний. В опытах с 20%-ным раствором изопропилового спирта наблюдалось монотонное увеличение периода колебаний со временем, причем период, быстро нараставший в течение первого часа, в дальнейшем уже мало менялся (кривая 1 на рис. 4.18). В опытах с раствором уксусной кислоты период колебаний в течение первого часа также увеличивался (рис. 4.18, кривая 2), но затем начинал уменьшаться, т.е. временная зависимость периода имела качественно противоположный вид, чем зависимость градиента концентрации от времени. Таким образом, в обоих случаях наблюдалась пропорциональность между частотой колебаний (обратным периодом) и градиентом концентрации в окружающей пузырек жидкости. На рис. 4.19 по оси ординат приведена безразмерная частота $(\Theta/\tau)^{-1}$, отнесенная к концентрационному числу Марангони. По оси абсцисс отложено безразмерное время t/τ (в качестве единицы выбрано вязкое время $\tau = \rho h^2 / \eta$). Как видно из графика, после стадии установления колебаний величина $(\Theta/\tau)^{-1} \cdot Ma_C^{-1}$ оказывается одного порядка для различных жидкостей и остается достаточно постоянной в течение всего времени опыта вне зависимости от ориентации градиента концентрации (экспериментальные точки, относящиеся к обеим ситуациям, группируются вокруг одной прямой, почти параллельной оси времени). Полученный результат доказывает, что, несмотря на сложный характер взаимодействия различных механизмов массопереноса, ответственными за развитие периодического конвективного движения около пузырька в неоднородном растворе жидкого ПАВ в основном являются концентрационно-капиллярные силы Марангони.



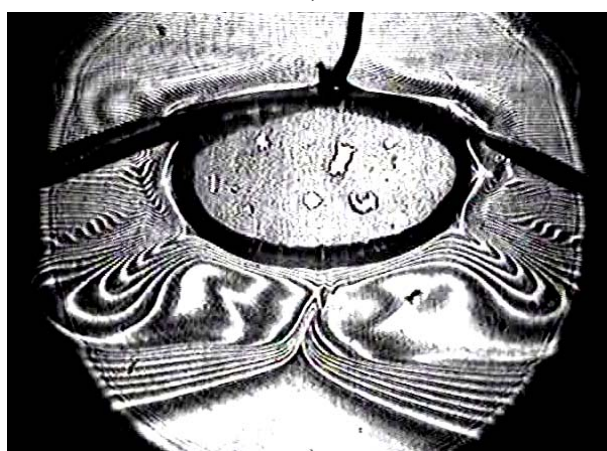
a)



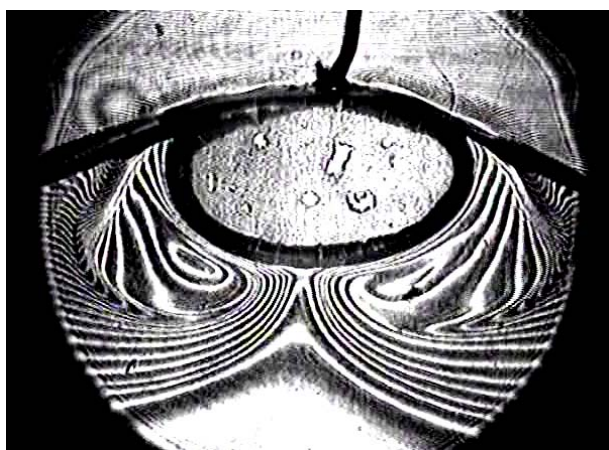
z)



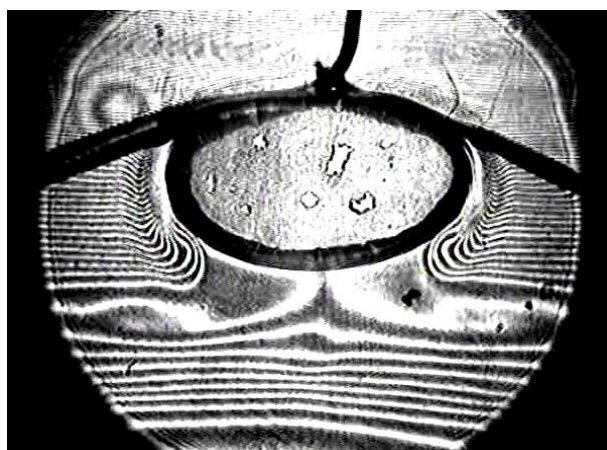
б)



д)



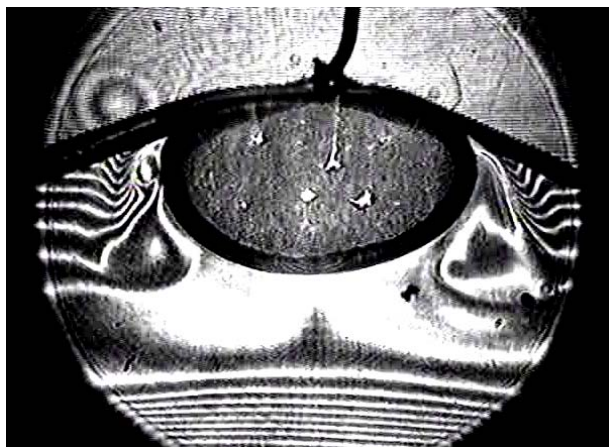
е)



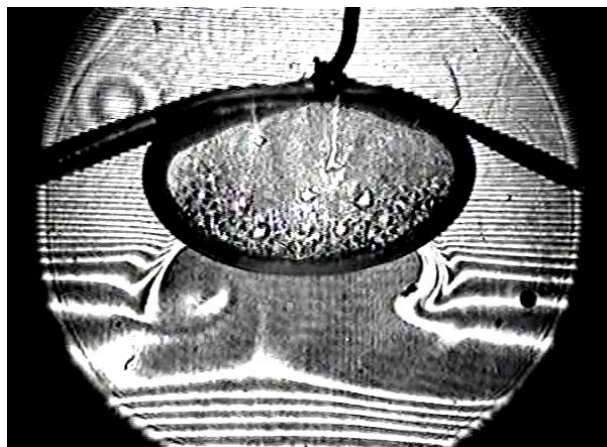
в)

Рис. 4.11. Интерферограммы поля концентрации уксусной кислоты
вблизи пузырька воздуха в течение первого цикла колебаний.

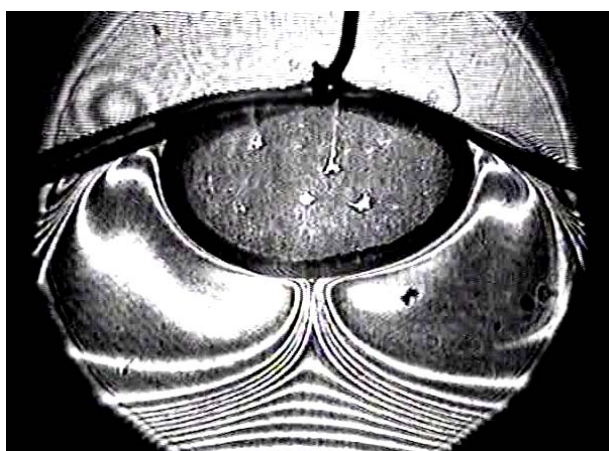
t , сек: 0 (*a*), 2.25 (*б*), 4.5 (*в*), 8.25 (*z*), 12.0 (*д*), 72.0 (*е*)



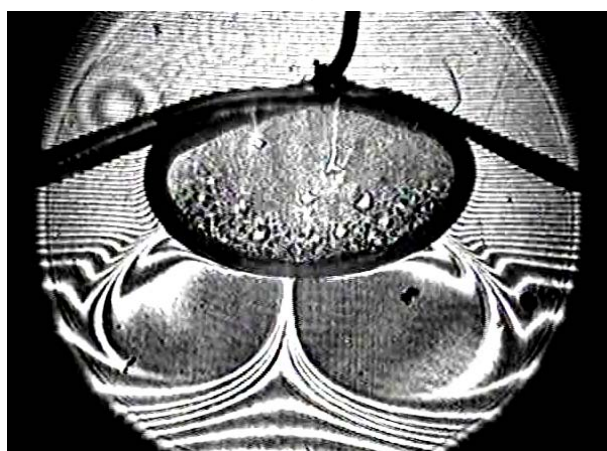
a)



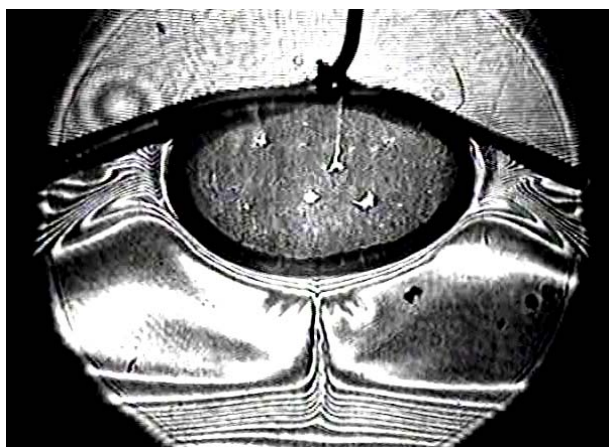
z)



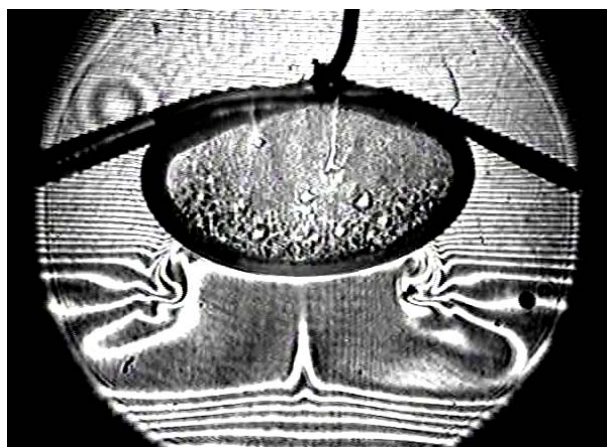
б)



д)

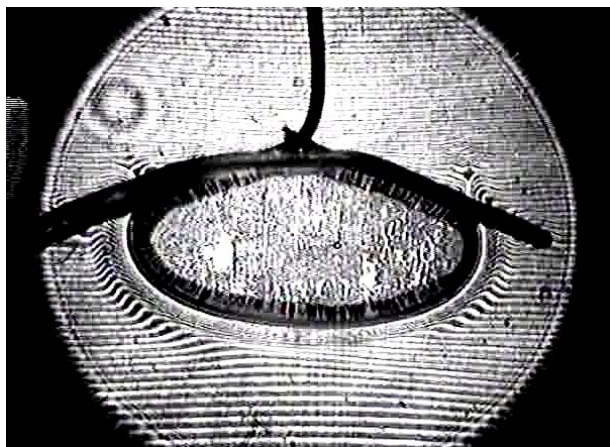


в)

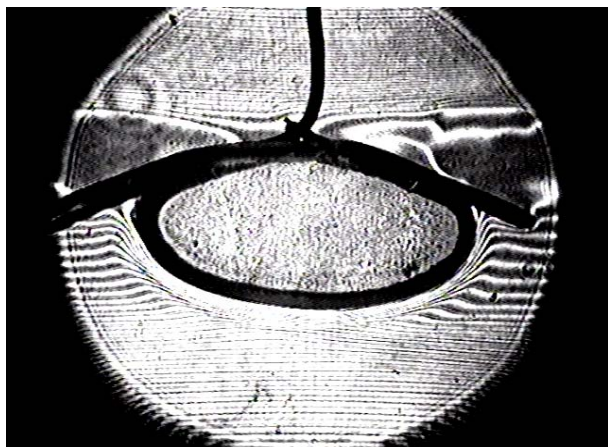


е)

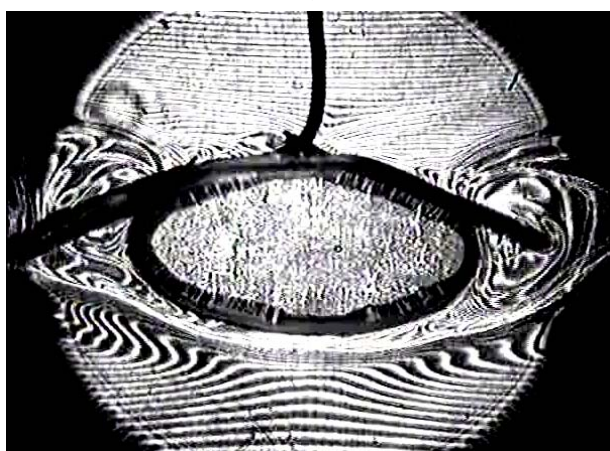
Рис. 4.12. Изменение поля концентрации уксусной кислоты
вблизи пузырька с течением времени от начала колебаний.
 t , мин: 30.0 (*a*), 30.3 (*б*), 30.45 (*в*), 180.0 (*z*), 180.3 (*д*), 180.45 (*е*)



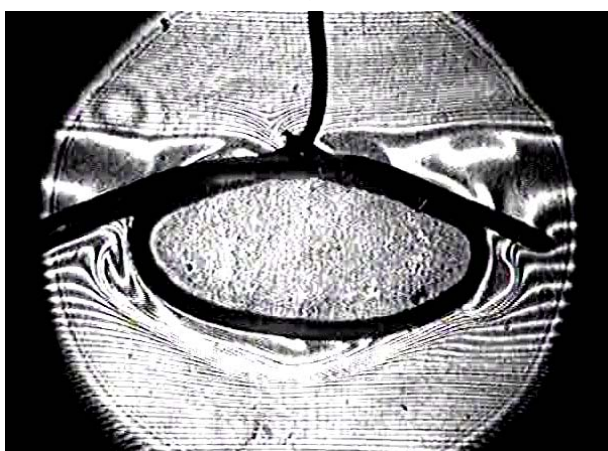
a)



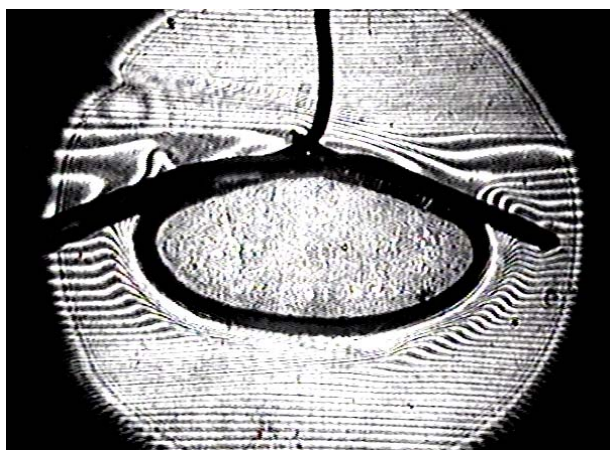
z)



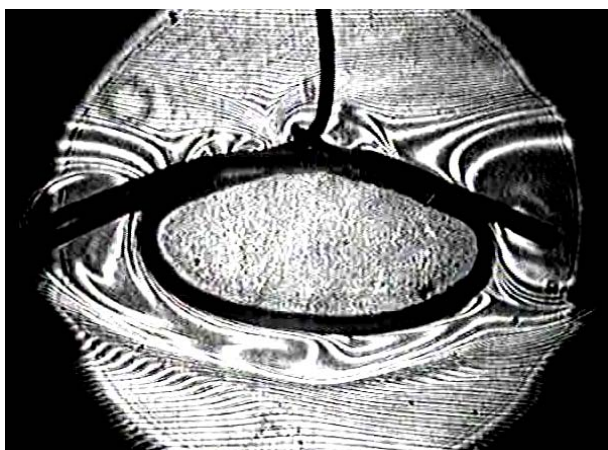
б)



д)



в)



е)

Рис. 4.13. Интерферограммы поля концентрации
изопропилового спирта вблизи пузырька.
 t , мин: 0 (*a*), 0.3 (*б*), 1.0 (*в*), 60.0 (*z*), 60.1 (*д*), 60.3 (*е*)

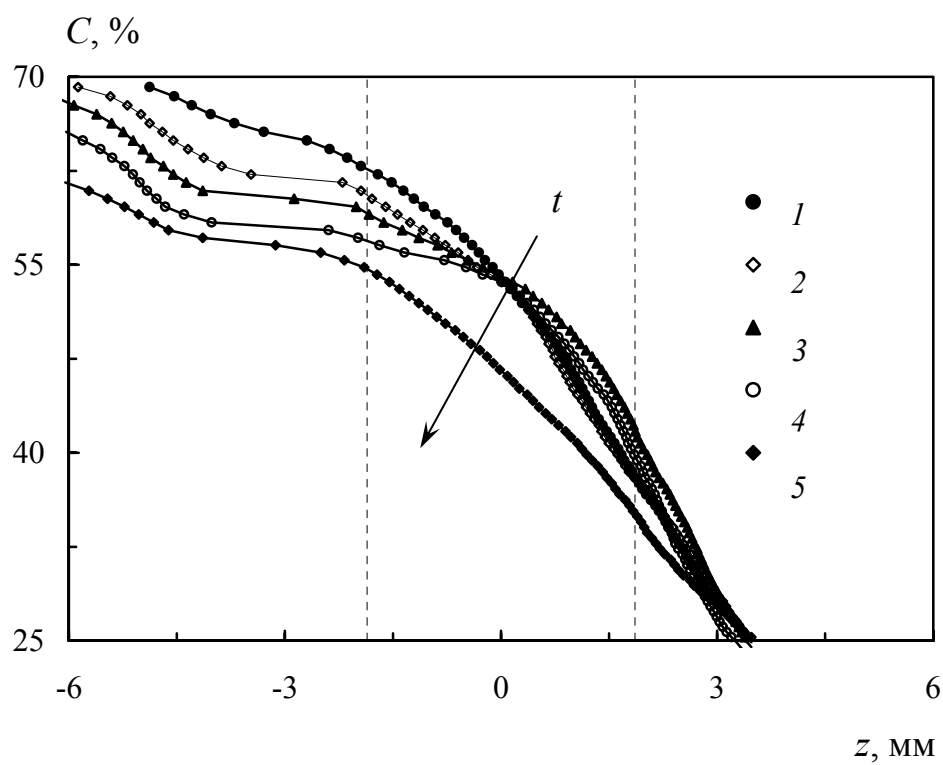


Рис. 4.14. Зависимости концентрации уксусной кислоты от вертикальной координаты для раствора с $C_0 = 70\%$ в различные моменты времени.
 t : 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4) и 210 (5) мин

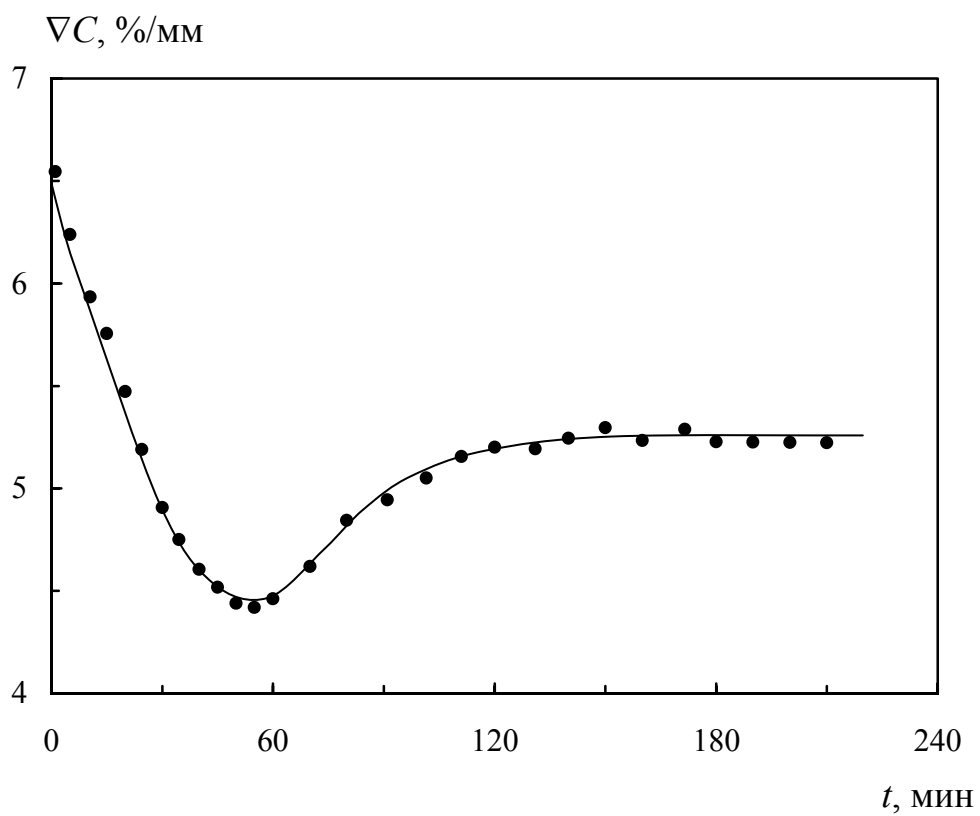


Рис. 4.15. Зависимости градиента концентрации уксусной кислоты около пузырька от времени

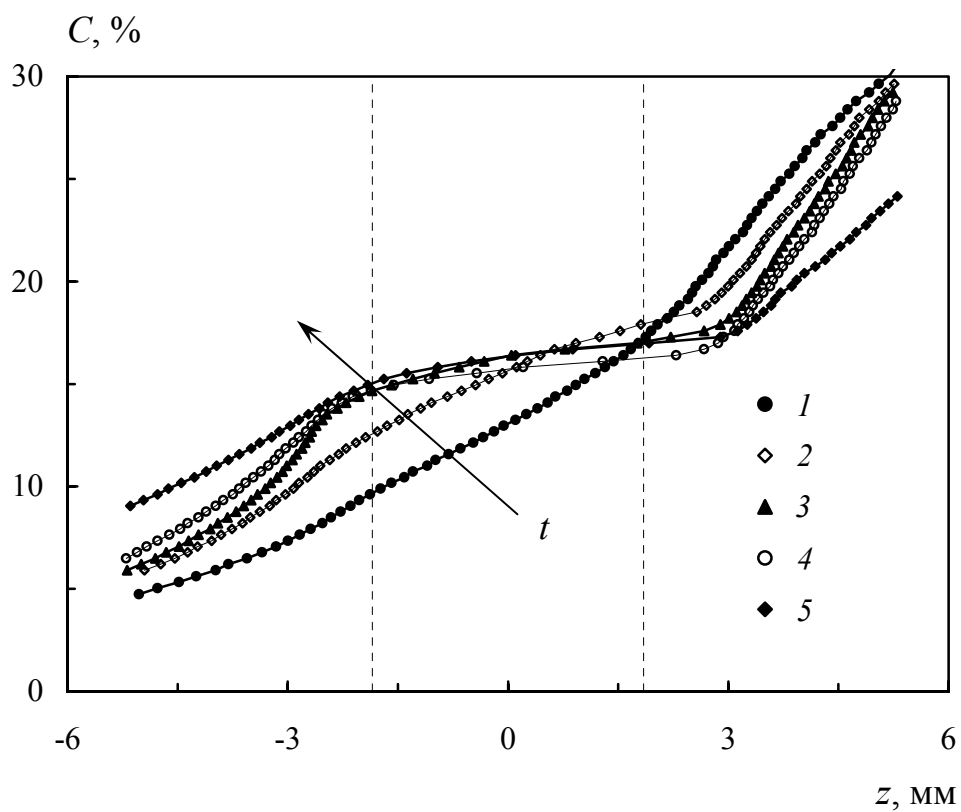


Рис. 4.16. Зависимости концентрации изопропилового спирта от вертикальной координаты для раствора с $C_0 = 40\%$ в различные моменты времени.
 t : 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4) и 240 (5) мин

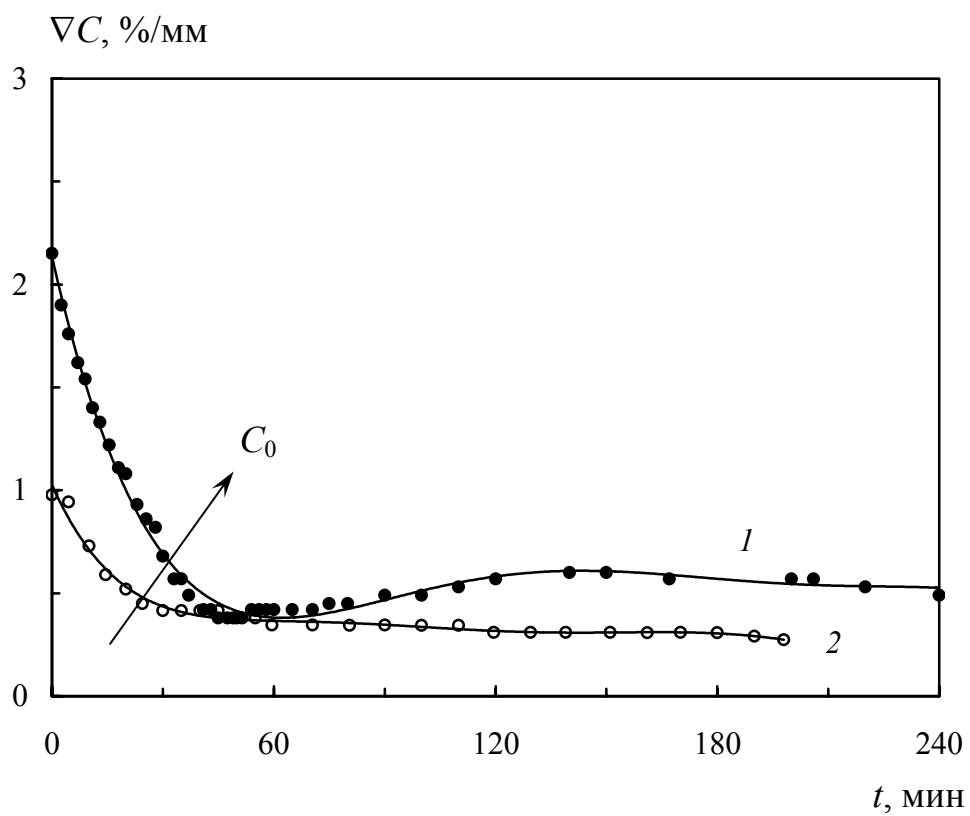


Рис. 4.17. Зависимости градиента концентрации
изопропилового спирта около пузырька от времени.
 C_0 : 40 (1), 20 (2) %

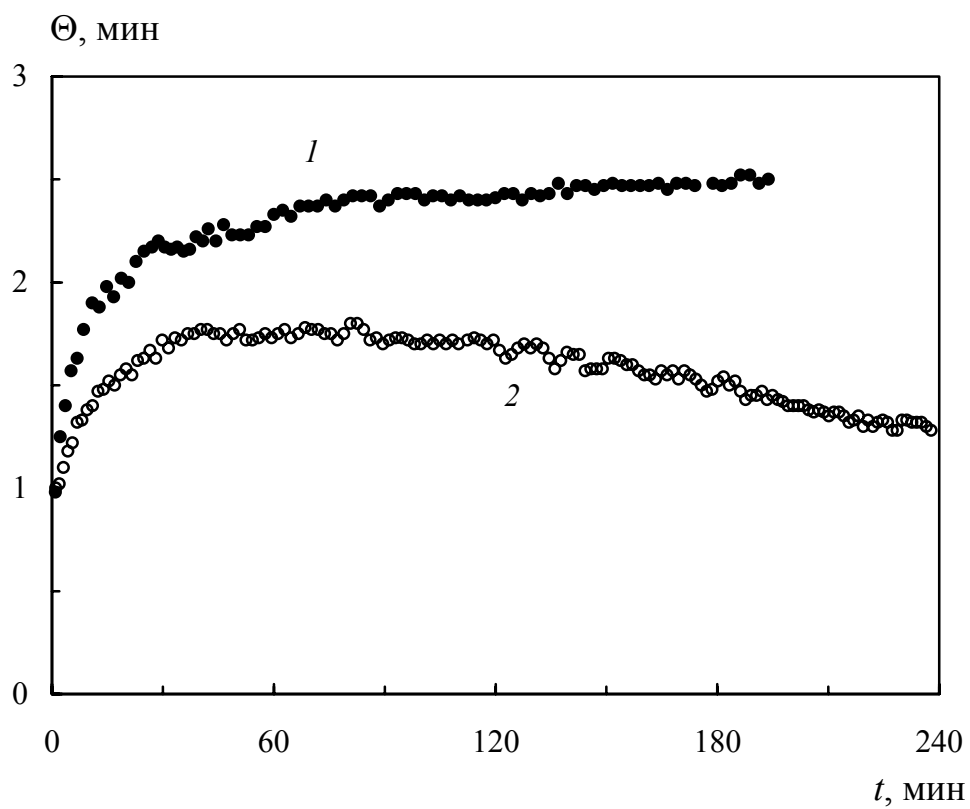


Рис. 4.18. Зависимости периода осцилляций
концентрационного поля вокруг пузырька от времени.
1 — изопропиловый спирт, 2 — уксусная кислота

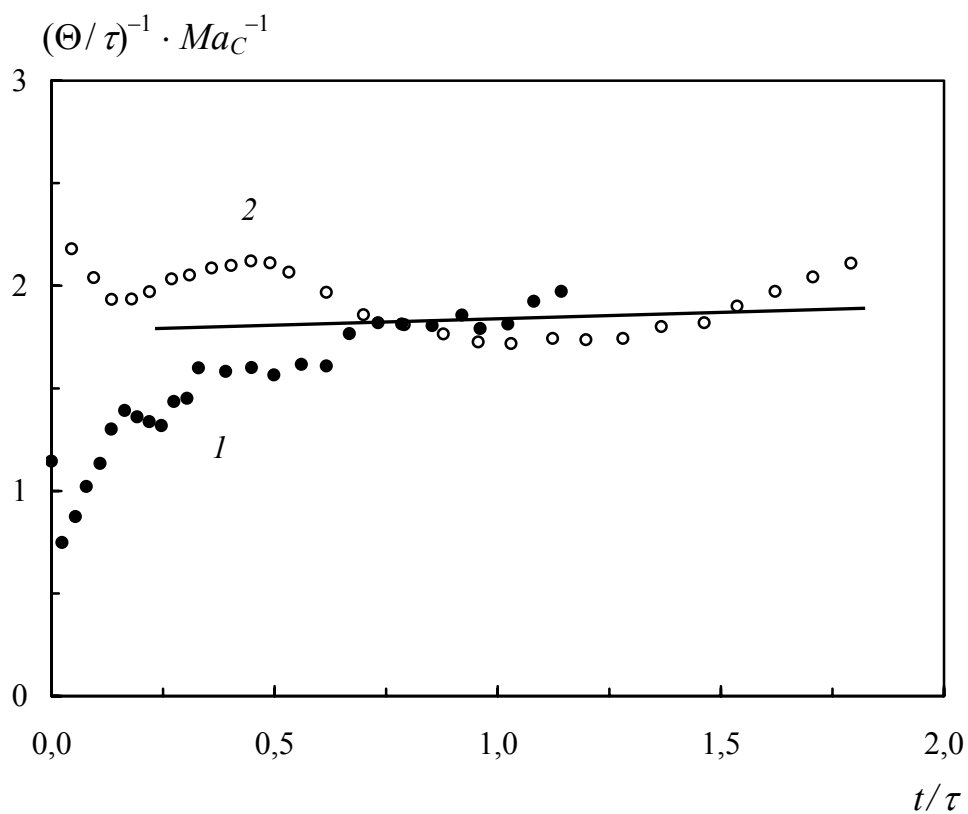


Рис. 4.19. Зависимости безразмерной частоты осцилляций, отнесенной к концентрационному числу Марангони, от времени.

1 — изопропиловый спирт, 2 — уксусная кислота.

Прямая линия построена методом наименьших квадратов

4.3. Концентрационное течение вокруг пузырька в плоском прямоугольном канале

4.3.1. Методика эксперимента

Дальнейшие исследования [227–239] были проведены с воздушными пузырьками, помещенными в протяженный горизонтальный канал прямоугольного сечения (рис. 4.20,а). Выбор такой геометрии полости, с одной стороны, позволял получить своеобразный аналог "вертикального среза" горизонтального слоя стратифицированной жидкости с пузырьком, с другой стороны, открывал широкие возможности для сопоставления экспериментальных результатов с данными численного моделирования конвекции Марангони вблизи свободной поверхности в прямоугольной области (в двухмерной постановке). В эксперименте жидкость заполняла узкий зазор между двумя вертикально расположенными стеклами с зеркальным полупрозрачным покрытием (вертикально ориентированная ячейка Хеле-Шоу), внутри которого твердыми вставками сверху и снизу был выделен горизонтальный канал высотой $h = 2$ мм и толщиной 1.2 мм. Благодаря малой толщине зазора возникающие в жидкости течения и распределения концентрации можно было считать двухмерными.

Опыты были выполнены с различными начальными распределениями концентрации ПАВ, в качестве последних использовались водные растворы метилового, этилового и изопропилового спиртов. Растворы метилового спирта характеризуются наименьшими значениями вязкости и концентрационного коэффициента поверхностного натяжения, а изопропилового — наибольшими. Коэффициенты диффузии, напротив, максимальны для растворов метилового спирта и минимальны для растворов изопропилового спирта (см. табл. 5.9 в Приложении). Плотности всех спиртов весьма близки. Таким образом, в эксперименте удалось охватить широкий диапазон свойств жидкости и безразмерных диффузионных чисел Марангони и Грасгофа.

Канал просвечивался горизонтальным пучком света интерферометра Физо (см. рис. 4.20,б), что позволяло визуализировать в нем поле концентрации ПАВ в вертикальном сечении в виде системы изолиний показателя преломления. Разница в значениях показателя преломления между двумя соседними однотонными интерференционными полосами, рассчитанная для данной толщины канала, составляла 0.27×10^{-3} . С учетом нелинейного вида концентрационных зависимостей показателя преломления, это соответствовало изменению концентрации ПАВ в растворе примерно на 0.33–0.35% для изопропилового, 0.38–

0.53% для этилового и 1.10–1.33% для метилового спиртов. Погрешность измерения концентрации не превышала 0.05%. Интерференционные картины в проходящем свете регистрировались видеокамерой (25 сек^{-1} , разрешение 640×480). Все опыты были выполнены при постоянной температуре окружающей среды $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

В первой серии опытов канал первоначально заполнялся дистиллированной водой или однородным раствором спирта с начальной концентрацией 1–10%. С стороны одного из торцов в канал с помощью медицинского шприца помещался пузырек, который полностью перекрывал канал и имел свободной одну боковую границу. Затем с другого торца начинали добавлять более концентрированный (до 40%) и потому более легкий раствор спирта, одновременно откачивая излишек жидкости из нижней части канала. В результате различия плотностей жидкостей в канале формировалось относительно медленное крупномасштабное адвективное гравитационное течение, при котором узкий "язык" более концентрированного раствора ПАВ подтекал вдоль верхней границы канала к поверхности пузырька, формируя вблизи него область с направленным вверх градиентом концентрации. Величина градиента задавалась скоростью и концентрацией натекающего потока ПАВ, а также начальной концентрацией заполняющего канал раствора.

Во второй серии опытов в канале изначально создавалась вертикальная стратификация по концентрации ПАВ, а уже затем в него помещался пузырек воздуха. Этот способ позволял достигать гораздо более высоких значений начального градиента концентрации, и соответственно, концентрационного числа Марангони, от чего в значительной мере зависела интенсивность и продолжительность возникающих колебаний.

4.3.2. Структура конвективного течения

На рис. 4.21 представлены интерферограммы концентрационного поля вблизи боковой границы пузырька воздуха в растворе изопропилового спирта. Обнаружено, что в отличие от термокапиллярной конвекции, концентрационно-капиллярное течение развивалось отнюдь не сразу по достижению "языком" ПАВ поверхности пузырька, а лишь спустя некоторое время (момент касания потока ПАВ поверхности принят за начало отсчета времени). Так, в опыте с пузырьком воздуха в растворе изопропилового спирта (рис. 4.21,а–б) интервал времени Δt между моментом касания ПАВ поверхности и моментом возникновения конвективного вихря (рис. 4.21,в) составлял 28 сек, при этом перепад

концентрации в растворе ΔC^* между нижней и верхней границами пузырька, вызванный продолжением движения "языка", достигал 2.2%. Затем равновесие внезапно нарушалось и очень быстро — в течение примерно 0.2 с — вспыхивало интенсивное течение Марангони, когда ПАВ, увлекаемый капиллярными силами, переносился вдоль поверхности пузырька в ее нижнюю часть (рис. 4.21,з). Возникавшее течение, в силу неразрывности жидкости, ускоряло подток более концентрированного раствора ПАВ к поверхности пузырька вдоль верхней границы полости, тем самым резко интенсифицируя концентрационно-капиллярное течение. Благодаря этому развивался конвективный вихрь, с внешней стороны которого жидкость, ранее увлеченная пристенным Марангони движением, всплывала под действием архимедовых сил, создавая возвратное течение. Развиваясь и захватывая все большее количество раствора с высокой концентрацией ПАВ, вихревая ячейка становилась легче и, поднимаясь вверх, в конце концов, отсекала от верхней части пузырька поступающую струю спирта. В результате течение Марангони прекращалось, а поверхность пузырька оказывалась окруженной тонким слоем жидкости с одинаковой концентрацией ПАВ.

Однако, затухание капиллярных течений не означало прекращения движения жидкости в канале, поскольку выравнивание возникшего горизонтального градиента концентрации ПАВ в растворе вызывало развитие медленного адвективного движения. Это течение, восстанавливая нарушенную стратификацию по концентрации, вновь подтягивало к верхней части пузырька более концентрированный раствор ПАВ (рис. 4.21,д). После того, как поток ПАВ касался поверхности, вновь возникал капиллярный вихрь (рис. 4.21,е–ж). Цикл повторялся многократно, причем период колебаний увеличивался со временем, а интенсивность вихревого течения снижалась, что обусловлено постепенным уменьшением вертикального градиента концентрации в растворе вследствие конвективного перемешивания. Конвекция Марангони прекращалась, когда концентрация в канале почти полностью выравнивалась.

Характерно, что в течение всех последующих после первого циклов, развитие капиллярного движения начиналось уже при гораздо меньших перепадах концентрации вдоль поверхности пузырька (см. рис. 4.21,е, начало второго цикла, $\Delta C^* \sim 0.6\%$). В то же время, средняя концентрация ПАВ на поверхности пузырька постепенно возрастала от цикла к циклу (рис. 4.22), что может служить одним из объяснений наблюдаемого существенного снижения критического перепада концентрации на поверхности пузырьков в моменты возникновения следующих циклов вихревого конвективного течения.

Аналогичные автоколебания наблюдались и в случае помещения пузырька в канал с вертикально стратифицированным раствором ПАВ. Возникновение свободной поверхности разрушало устойчивую стратификацию поля концентрации. Типичные интерференционные картины эволюции концентрационного поля вблизи пузырька в течение одного колебательного цикла для случая такого начального распределения этилового спирта представлены на рис. 4.23. Как можно увидеть из интерферограмм, развитие концентрационной конвекции Марангони происходило уже в течении десятых долей секунды после момента появления пузырька в растворе, принятого за начало отсчета времени (рис. 4.23, *а–б*). Вспыхнувшая конвекция оказывалась настолько интенсивной, что успевала разрушить вертикальную стратификацию раствора ПАВ за время меньшее 1 сек (рис. 4.23, *в–г*), что приводило к затуханию капиллярного движения. Затем возникшая в результате перемешивания смесь с одинаковой плотностью оттеснялась адвективным течением от пузырька в срединную часть канала (рис. 4.23, *д–е*). Постепенно у границы пузырька восстанавливалась стратификация, близкая к первоначальной (рис. 4.23, *ж*), и кратковременная конвекция Марангони возникала вновь. Таким образом, устанавливалось осциллирующее течение с начальным периодом, близким к 20 сек. Схожие интерференционные картины наблюдались и в опытах с изопропанолом и метанолом (рис. 4.24).

4.3.3. Порог возникновения концентрационно-капиллярных напряжений

Наблюдаемая задержка в развитии конвекции Марангони может быть связана с формированием поверхностной фазы ПАВ, регулирующей переход растворимой компоненты смеси из одной фазы в другую. Обычно полагают, что процесс возникновения поверхностной фазы можно разбить на два этапа. Межфазной поверхности жидкой системы молекулы ПАВ достигают диффузионным путем, поскольку нормальная составляющая конвективной скорости на поверхности равна нулю из-за непроницаемости границы, а уже сама поверхностная фаза формируется процессами адсорбции и десорбции. В опытах с подтекающим "языком" ПАВ задержка возникновения конвекции Марангони Δt могла составлять от нескольких десятков секунд до минут — в зависимости от скорости потока ПАВ. Такой большой разброс связан с тем, что, по-видимому, интервал времени Δt складывается из двух времен. Первое представляет собой время преодоления молекулами ПАВ в диффузионном режиме нескольких молекулярных слоев воды вблизи свободной поверхности, второе — время создания пер-

воначального "островка" новой поверхностной фазы, необходимого для формирования перепада поверхностного натяжения.

Изучение зависимости критического числа Марангони

$Ma_c^* = \frac{h}{\eta D} \frac{\partial \sigma}{\partial C} \Delta C^*$, определенного по максимальному перепаду концентра-

ции ΔC^* между верхней и нижней границами пузырька в моменты времени, соответствующие началу вспышек интенсивной конвекции, от интервала времени Δt между касанием потоком ПАВ поверхности пузырька и возникновением вихря показало, что до начала вспышки капиллярной конвекции при больших скоростях течения непосредственно вблизи пузырька успевает возникнуть большой градиент концентрации благодаря значительным диффузионным временам выхода молекул ПАВ на поверхность. В то же время, при малых скоростях течения (при Δt более 1 мин) основную роль играет уже процесс достижения определенной поверхностной концентрации, поэтому критические значения чисел Марангони Ma_c^* оказываются примерно одинаковыми для различных скоростей потока и разных ПАВ (рис. 4.25). На этом графике по оси абсцисс отложен интервал времени, обезразмеренный на единицу конвективного времени $\tau = \rho h^2 / \eta$. Таким образом, при достаточно малых скоростях адвективного течения в жидкости (интервалах времени составляющих больше, чем 1×10^{-2} от конвективного времени) выход ПАВ на межфазную поверхность определяется в основном диффузионным, а не конвективным механизмом.

Как уже отмечалось ранее, в каждом последующем цикле колебательного течения возникновение концентрационно-капиллярного вихря происходит при меньших перепадах концентрации между полюсами пузырька, т.е. при меньших значениях критического диффузионного числа Марангони Ma_c^* . На рис. 4.26 приведены зависимости Ma_c^* от номера цикла N , полученные в опытах с этиловым и изопропиловым спиртами. Поскольку наблюдаемое уменьшение величины Ma_c^* связано с изменением средней концентрации раствора вокруг пузырька, в отдельных опытах была исследована зависимость критических чисел Марангони, соответствующих моменту возникновению первого вихря, от начального содержания ПАВ в окружающем пузырек растворе [234–235, 239]. С этой целью канал заполнялся не чистой водой, а однородными растворами спирта с различной начальной концентрацией C_0 . Оказалось, что по мере роста C_0 значения Ma_c^* монотонно уменьшаются. Поскольку повышение содержания ПАВ в растворе в первую очередь ведет к уменьшению поверхностного натя-

жения σ на его свободной поверхности, наблюдается явная корреляция критических чисел Марангони со значениями σ . Таким образом, выход ПАВ из раствора на межфазную границу с понижением поверхностного натяжения на ней существенно облегчается. Молекулы чистой воды, обладающей максимально большим коэффициентом поверхностного натяжения (72 мН/м), на свободной поверхности оказываются настолько плотно упакованы и сцеплены друг с другом, что создают эффект упругой стенки для набегающего потока ПАВ. В результате происходит деформация потока и он растекается вдоль межфазной границы, огибая ее, но не попадая на поверхность. Далее молекулам ПАВ приходится преодолевать пограничный молекулярный барьер в чисто диффузионном режиме. Течение Марангони начинается при увеличении внешнего градиента ПАВ, когда на верхнем участке поверхности пузырька, контактирующей с наиболее концентрированным раствором, возникает локальный переизбыток молекул ПАВ и равновесие капиллярных сил нарушается. В дальнейшем средняя концентрация спирта на поверхности возрастает, что снижает поверхностное натяжение, и развитие капиллярного движения оказывается возможным уже при гораздо меньших перепадах концентрации.

Результаты измерений критических чисел Марангони, полученных в опытах с различной начальной концентрацией растворов этанола и изопропанола, представлены на графике рис. 4.27 (сплошная линия, построенная по точкам 3 и 4) в виде зависимости Ma_c^* от значений числа $Cr = \eta^2 / \rho \sigma h$ (*crispation number*) и характеризующему отношению влияния диффузии и поверхностного натяжения. На этом же графике показаны также критические числа Марангони, соответствующие моментам начала разных циклов вихревого течения, полученные с графика рис. 4.26 (точки 1 и 2). При этом числа Cr , соответствующие этим моментам времени, рассчитаны, в свою очередь, по значениям поверхностного натяжения, соответствующим средней концентрации ПАВ на поверхности воздушных пузырьков в моменты интенсификации движения и определенным из графика рис. 4.22. Как можно видеть на рис. 4.27, значения Ma_c^* , полученные в различных опытах и условиях, оказались достаточно близки по величине, а качественный вид всех кривых хорошо согласуется между собой.

4.3.4. Динамика периода колебаний

В эксперименте были изучены временные зависимости периода колебаний конвективного течения вблизи пузырька в канале с растворами этанола, изопропанола и метанола с различным заданным начальным перепадом концен-

трации. Время отсчитывалось с момента начала первого колебания. Во всех случаях частота осцилляции течения жидкости около поверхности пузырька вначале оказывалась достаточно высокой (период T , соответственно, малым — ~5–10 сек). Затем период колебаний монотонно увеличивался со временем, а через некоторое время колебания внезапно прекращались. Характерно, что опытах с бóльшей начальной концентрацией использованных растворов изопропанола ($C_0 = 40\%$) частота колебаний оказалась меньше, а сами колебания заканчивались значительно раньше, чем в опытах с менее концентрированными растворами ($C_0 = 20\%$). Это является следствием того обстоятельства, что, хотя перепады концентрации на нижней и верхней границах канала в обоих случаях получались примерно одинаковыми, средняя концентрация раствора около пузырька различалась, поэтому перепад поверхностного натяжения на его поверхности во втором случае оказывался бóльшим, чем в первом, ввиду нелинейной зависимости поверхностного натяжения спирта от концентрации. Соответственно, значения концентрационных чисел Марангони Ma_C оказывались выше, что означало развитие более интенсивной и продолжительной концентрационно-капиллярной конвекции. Полученные результаты хорошо согласуются с наблюдениями [218, 219] для концентрационной конвекции около пузырька в горизонтальном слое с вертикальным градиентом ПАВ, где временная зависимость периода колебаний имела аналогичный характер.

Данные эксперимента свидетельствуют о том, что, по крайней мере, на начальном этапе, частота осцилляций течения в значительной степени определялась градиентом поверхностного натяжения на поверхности пузырька (зависящем, в свою очередь, от средней концентрации раствора и перепада концентрации между нижней и верхней границами слоя жидкости). Затем, после довольно непродолжительного процесса перемешивания пузырьком начально неоднородного раствора, в канале устанавливалось крупномасштабное адвективное течение, обусловленное появлением продольных перепадов плотности раствора. Период колебаний на этом этапе определялся интенсивностью течения, подносящего новый ПАВ на поверхность пузырька, и тем самым дающего импульс для развития вихревого Марангони течения. Так, если в первых колебательных циклах время между "вспыхиванием" и "затуханием" вихревой ячейки составляло примерно 0.3 от времени всего колебательного цикла, то в дальнейшем это соотношение сокращалось до 0.1 и оставалось примерно постоянным.

Причиной увеличения с течением времени периода колебаний являлось постепенное конвективное перемешивание раствора, вследствие чего средняя

концентрация ПАВ в канале увеличивалась, а вертикальный перепад концентрации понижался. Это приводило к уменьшению эффективных чисел Марангони и Грасгофа $Gr_c = \frac{\rho g h^3}{\eta^2} \frac{\partial \rho}{\partial C} \Delta C$. В данном случае число Грасгофа определялось по разности концентрации спирта на верхней и нижней границах канала, измеренной на достаточном удалении от поверхности пузырька (на расстоянии, равном тройной высоте слоя), где отсутствовали искажения вертикального градиента концентрации, вызванные конвекцией Марангони вблизи пузырька. Временные зависимости периода конвективных колебаний и соответствующих им значений эффективных чисел Марангони и Грасгофа, полученных в опытах с разными спиртами, в безразмерной форме представлены на рис. 4.28, рис. 4.29 и рис. 4.30.

Полученные экспериментальные данные сравнивались с результатами численного анализа [288, 229, 237, 240, 241], проведенным Р.В.Бирихом и Р.Н.Рудаковым. В работах [288, 229] задача решалась на модели конвекции с диффузионным выносом ПАВ на поверхность пузырька (без формирования поверхностной фазы). Рассматривалась вытянутая в горизонтальном направлении прямоугольная полость, одна из вертикальных границ которой моделировала поверхность пузырька, непроницаемую для ПАВ. В полости задавался начальный горизонтальный градиент концентрации ПАВ. Расчеты показали, что при больших значениях числа Шмидта $Sc = \eta / \rho D$ ($\sim 10^3$) в полости могли устанавливаться автоколебательные режимы концентрационных течений. На фоне медленной гравитационной конвекции наблюдались кратковременные вспышки на порядок более интенсивной Марангони конвекции. Эксперимент и численный расчет достаточно хорошо согласуются по структуре конвективного движения и периоду колебаний. Период автоколебаний уменьшается с ростом числа Грасгофа и слабо зависит от числа Марангони. Зависимость периода установившихся колебаний от числа Грасгофа представлена на рис. 4.31. Точки 1–4 на графике представляют результаты экспериментов с разными спиртами. Сплошная линия соответствует расчету, полученному для значений $Ma_c = 10^6$, $Sc = 10^3$.

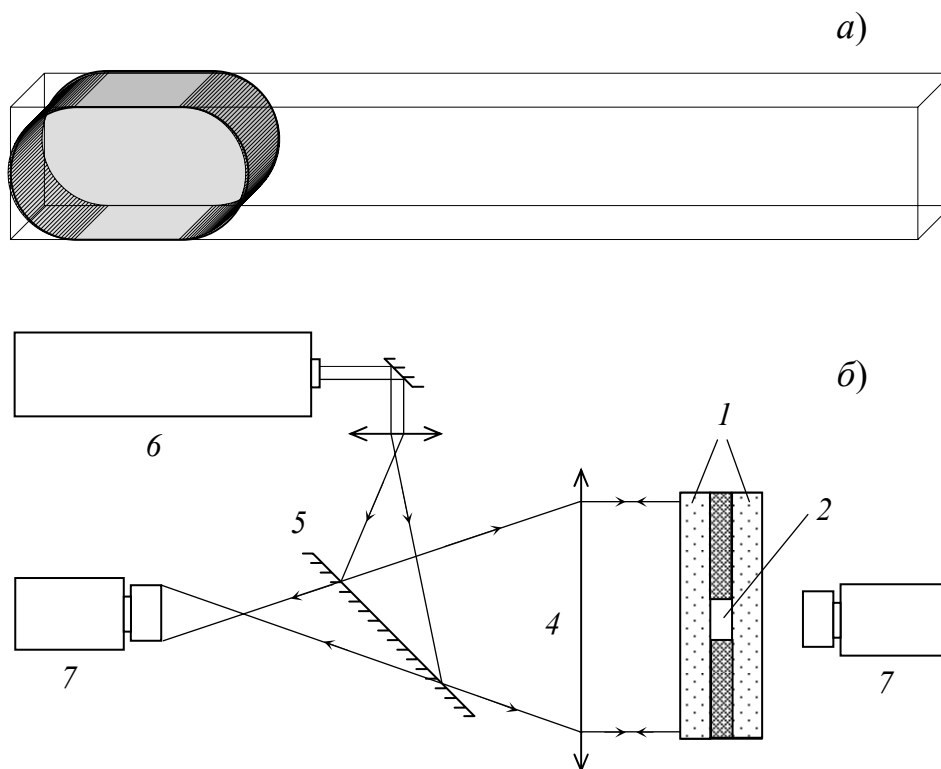


Рис. 4.20.

а) Пузырек в протяженном горизонтальном канале
прямоугольного сечения;

б) Схема экспериментальной установки:

1 — интерферометрические полупрозрачные стекла,
2 — канал с жидкостью, *3* — пузырек воздуха, *4* — объектив,
5 — полупрозрачное зеркало, *6* — лазер, *7* — видеокамера

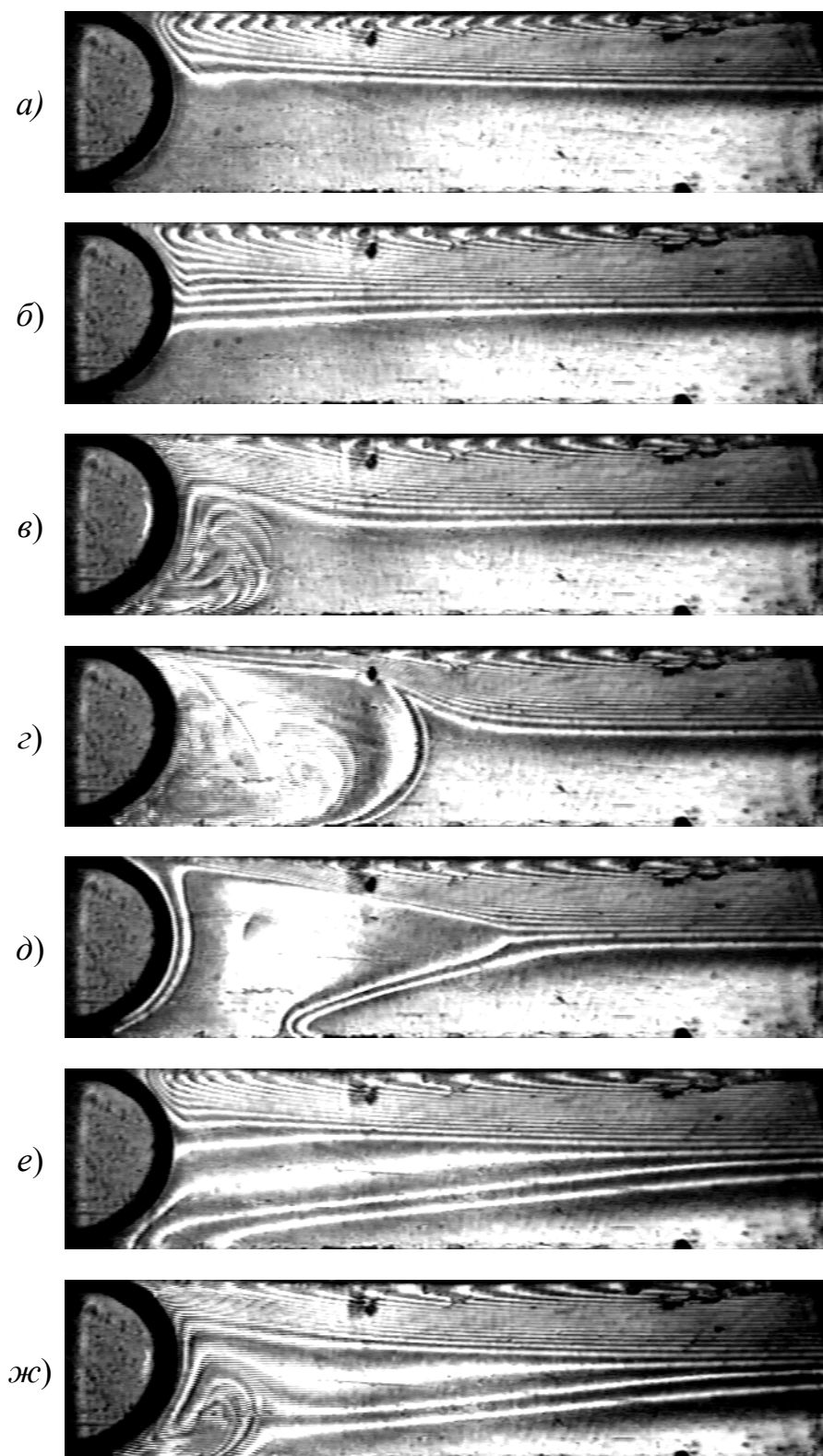


Рис. 4.21. Интерферограммы поля концентрации
 изопропилового спирта вблизи пузырька воздуха
 в канале в опытах с подтеканием "языка" ПАВ.
t, сек: 0 (*a*), 28.0 (*б*), 28.1 (*в*), 28.2 (*г*), 29.2 (*д*), 34.2 (*е*), 34.3 (*жс*)

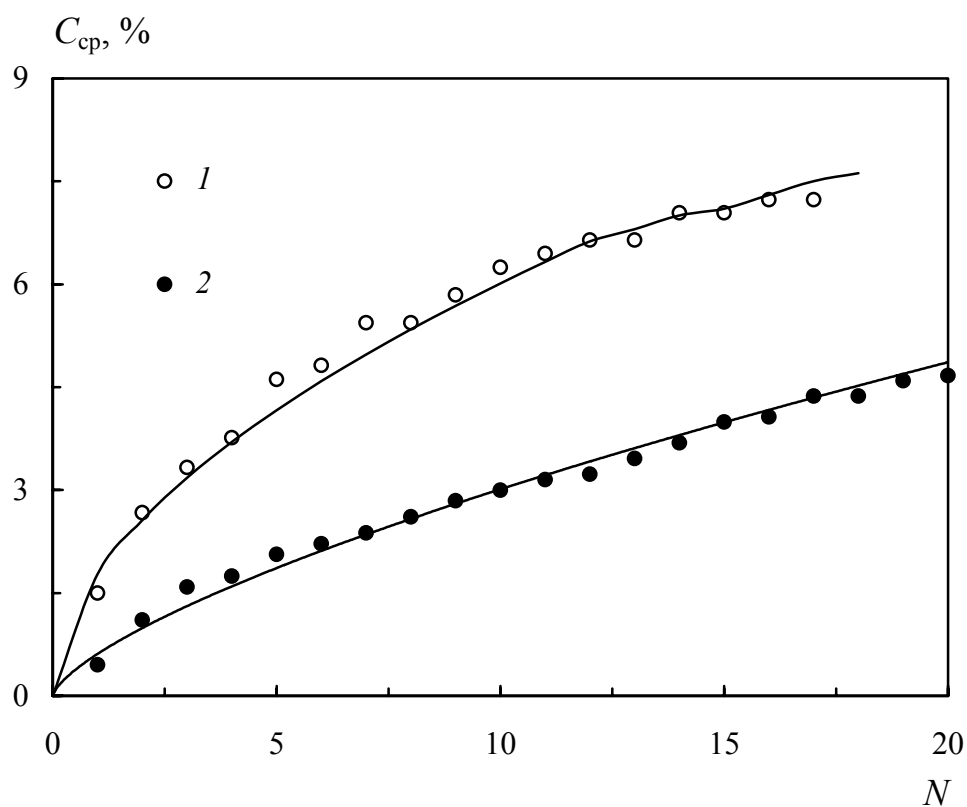


Рис. 4.22. Средняя концентрация ПАВ на поверхности пузырька
в моменты начала каждого цикла интенсивной конвекции.

N — номер цикла.

1 — этанол, 2 — изопропанол

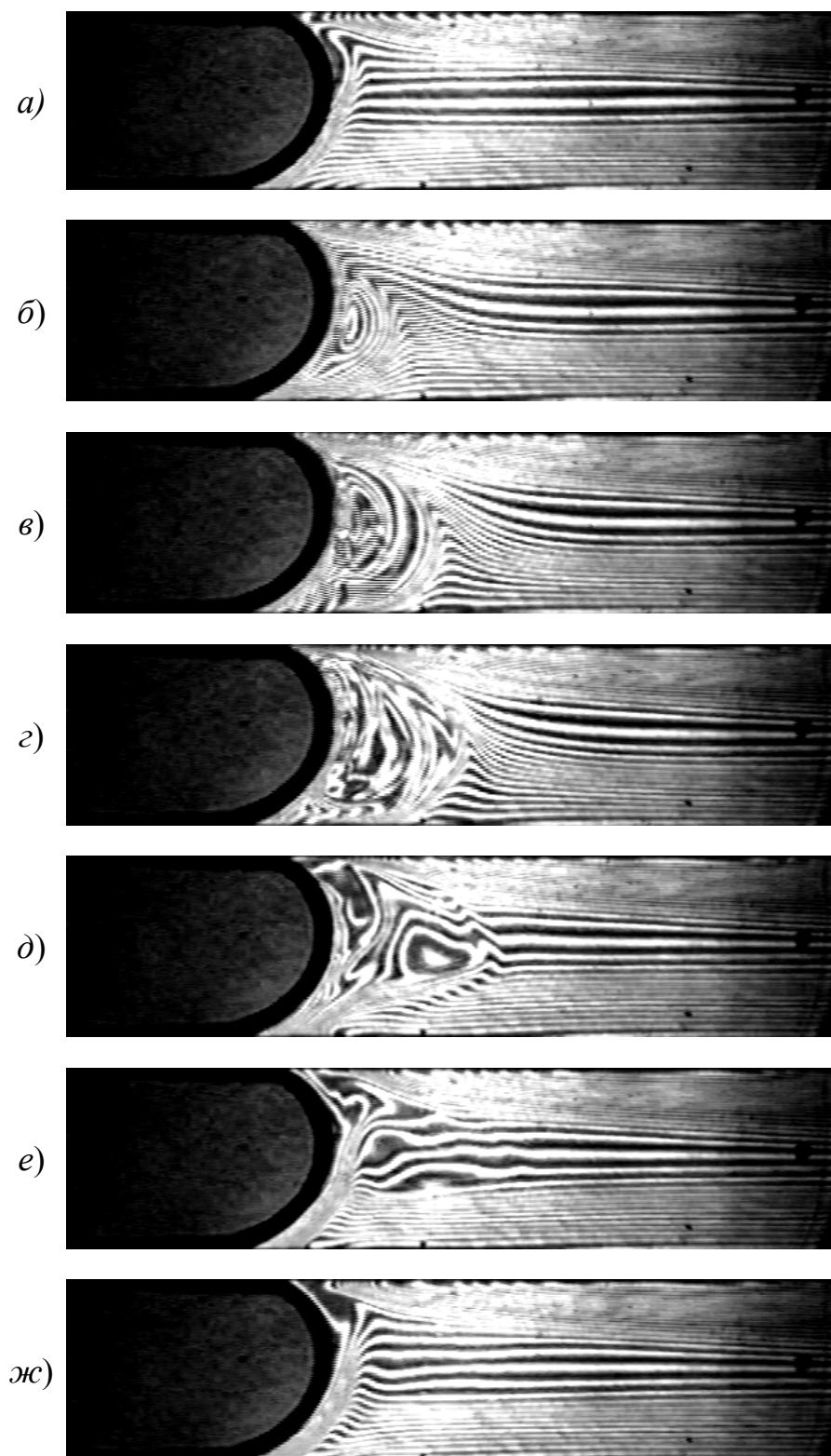


Рис. 4.23. Интерферограммы поля концентрации
этилового спирта вблизи пузырька воздуха в канале
в опытах с начальной вертикальной стратификацией ПАВ.
 t , сек: 0 (*a*); 0.2 (*б*); 0.4 (*в*); 0.8 (*г*); 5 (*д*); 10 (*е*); 20 (*ж*)

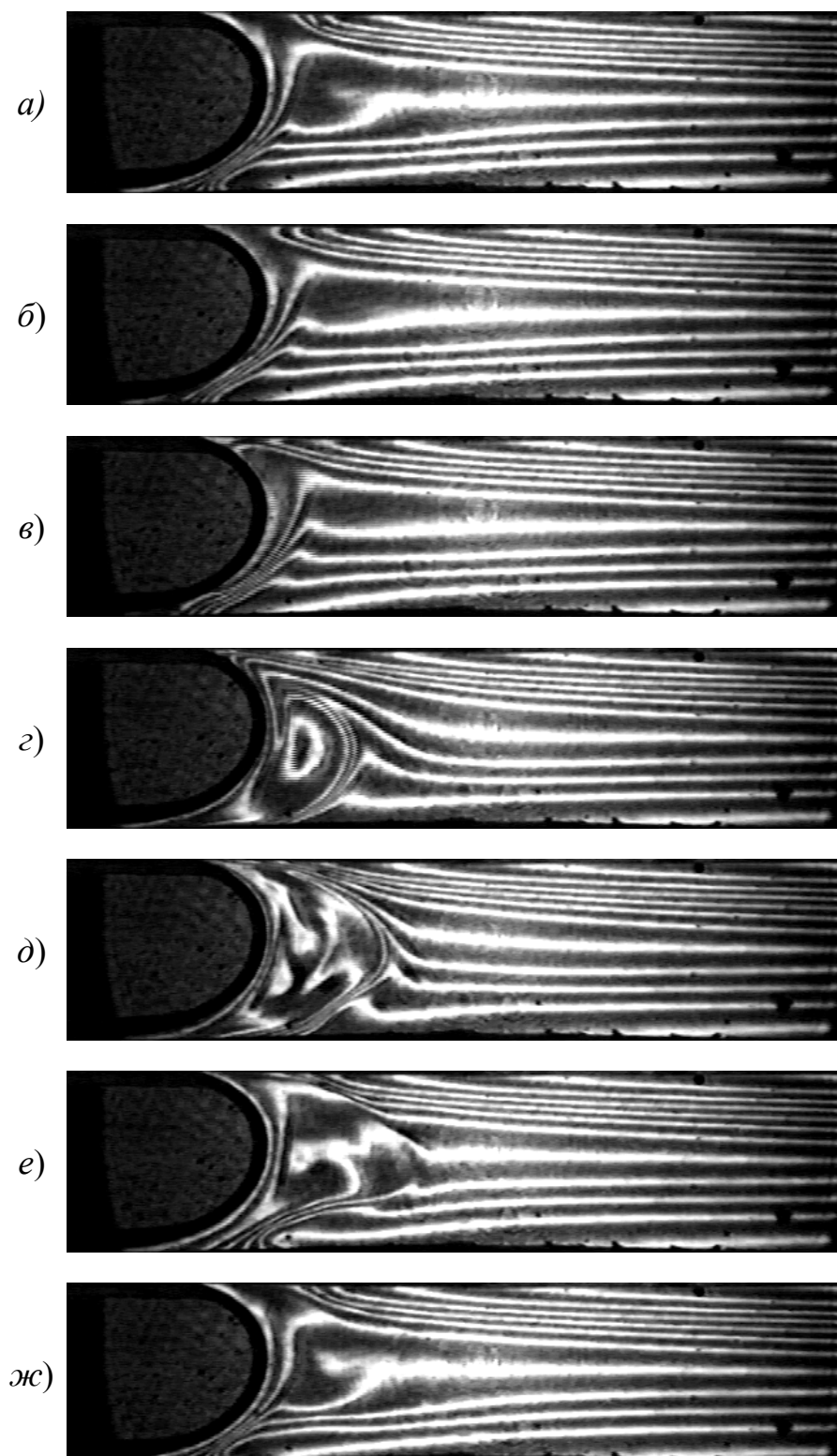


Рис. 4.24. Интерферограммы поля концентрации метилового спирта вблизи пузырька воздуха в канале в опытах с начальной вертикальной стратификацией ПАВ.
 t , сек: 8 (*a*); 15 (*б*); 22 (*в*); 22.4 (*г*); 23.2 (*д*); 25 (*е*); 28 (*жс*)

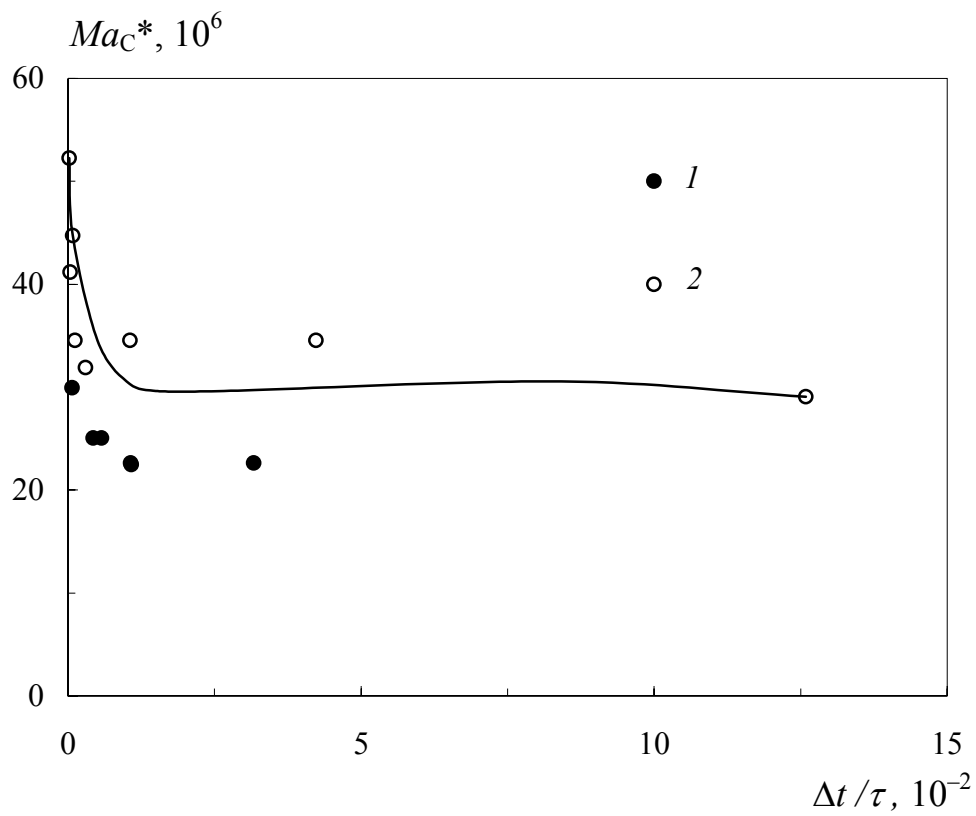


Рис. 4.25. Зависимость критического числа Марангони от безразмерного интервала времени между касанием ПАВ поверхности пузырька и возникновением вихря.
 1 — этанол, 2 — изопропанол

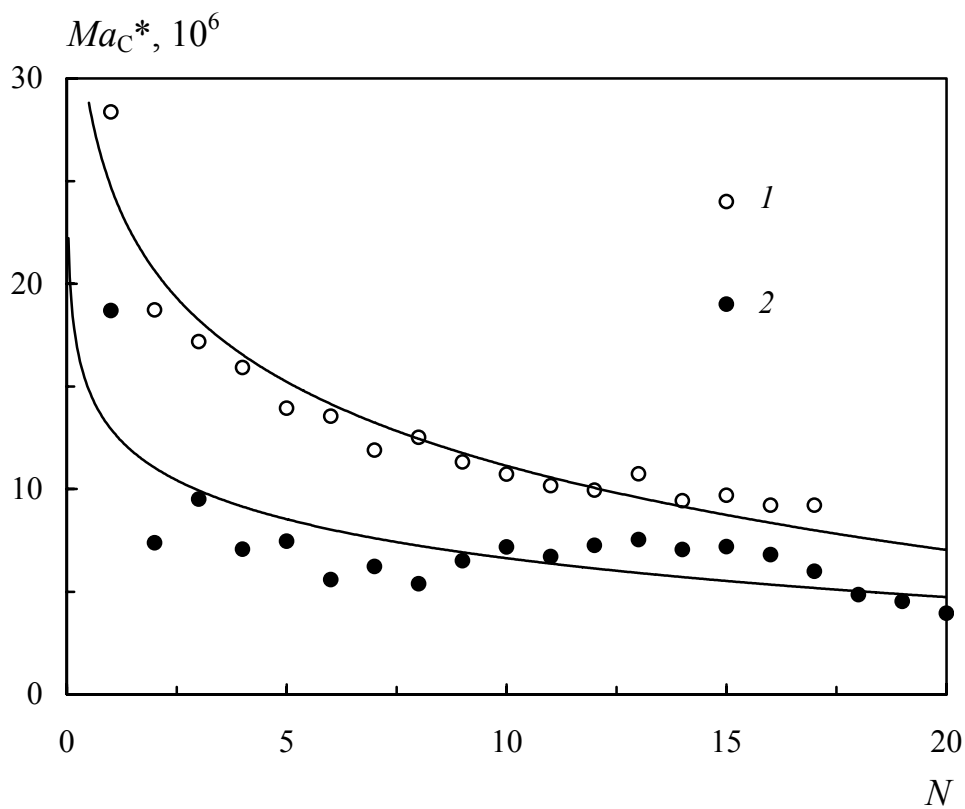


Рис. 4.26. Критические числа Марангони в моменты начала каждого цикла интенсивной конвекции вокруг пузырька.

N — номер цикла.

1 — этанол, 2 — изопропанол

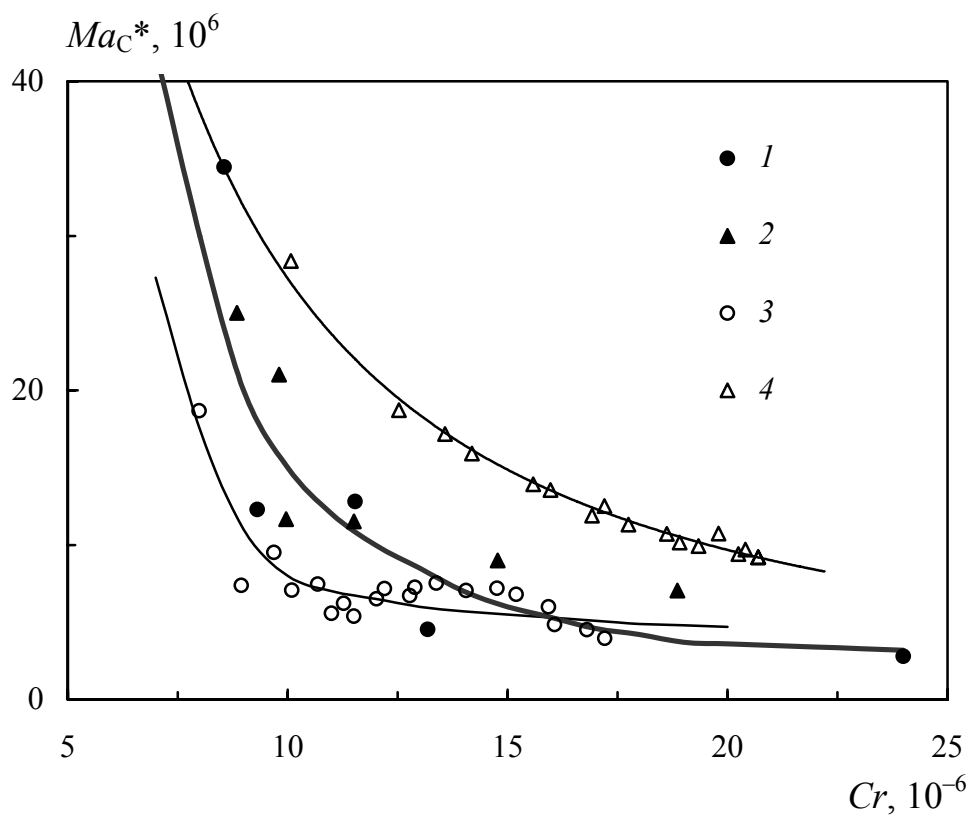


Рис. 4.27. Зависимости критического числа Марангони от числа Cr (*crispation number*) для пузырьков в растворах ПАВ различной начальной концентрации (1 — этанол, 2 — изопропанол) и в моменты начала циклов интенсивной конвекции (3 — этанол, 4 — изопропанол)

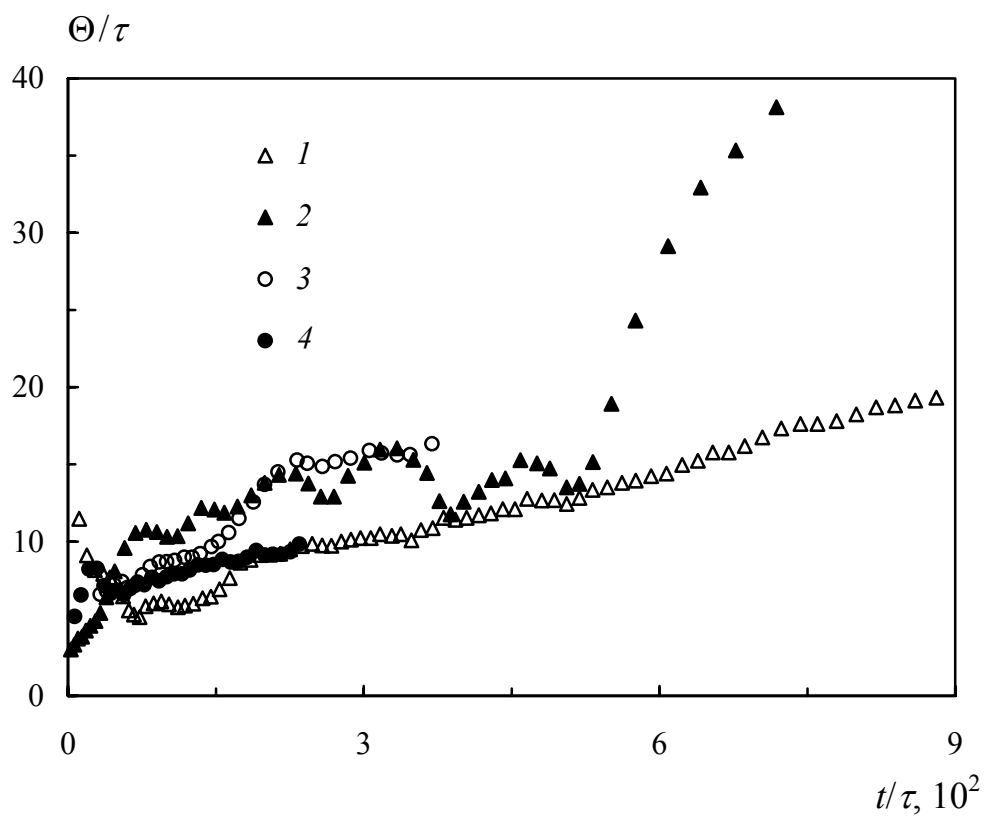


Рис. 4.28. Зависимости периода колебаний от времени (в безразмерном виде) в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4). Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "языком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации

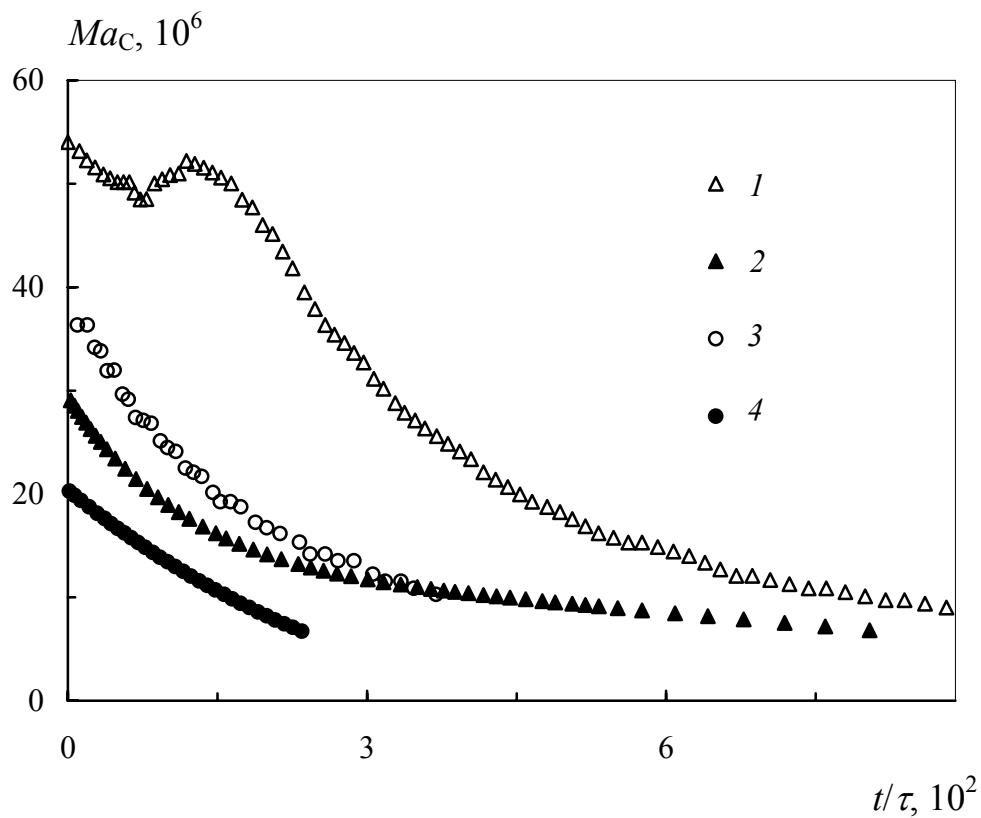


Рис. 4.29. Зависимости числа Марангони от безразмерного времени в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4). Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "языком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации

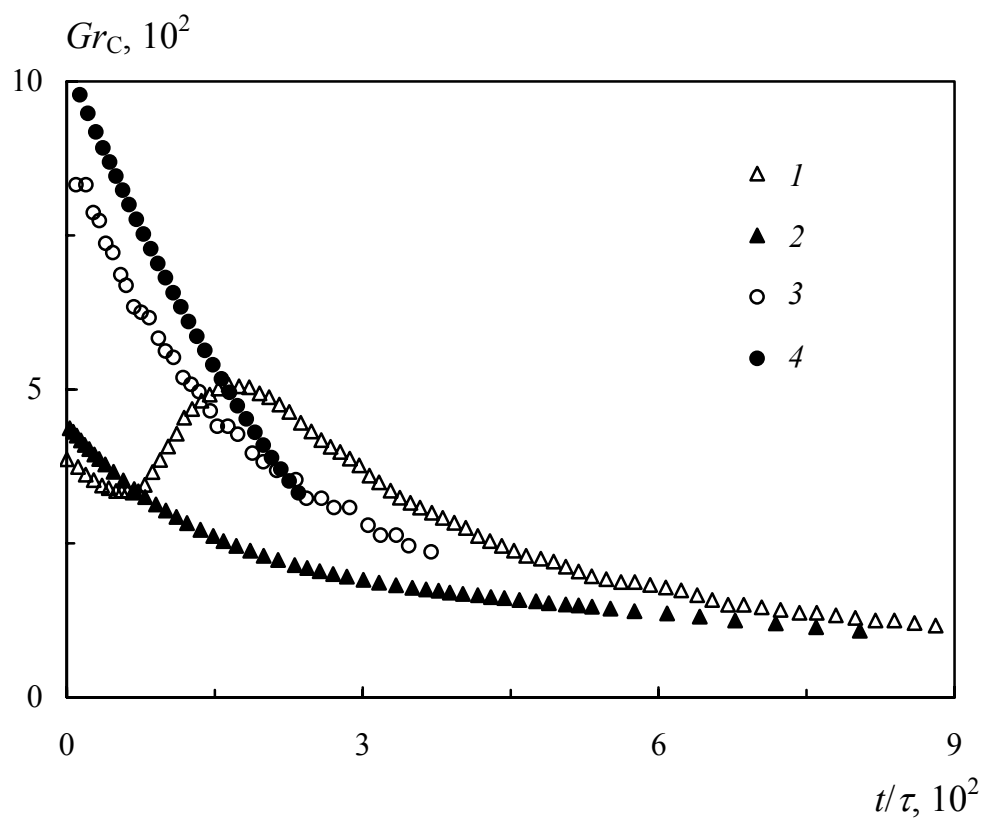


Рис. 4.30. Зависимости числа Грасгофа от безразмерного времени в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4). Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "языком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации

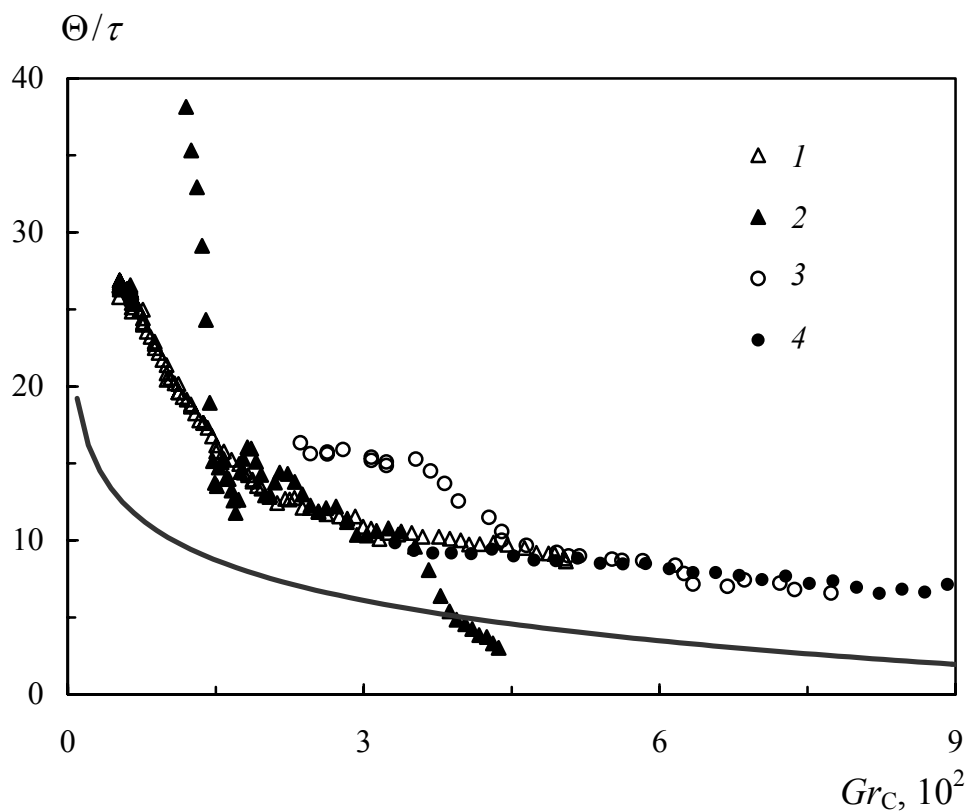


Рис. 4.31. Зависимости безразмерного периода колебаний от числа Грасгофа в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4).

Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "языком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации. Сплошная линия — результаты численного расчета [228]

4.4. Выводы к главе 4

Экспериментальные исследования, выполненные в водных растворах с вертикальным градиентом концентрации ПАВ, выявили новый эффект, заключающийся в возникновении осцилляционных режимов концентрационной конвекции вокруг помещенных в раствор неподвижных пузырьков воздуха. Причиной осцилляции течения является взаимодействие диффузии и двух концентрационных (капиллярного и гравитационного) конвективных механизмов массообмена, обладающих разными характерными временами. В аналогичном тепловом случае при подогреве снизу, когда теплая жидкость переносится вдоль поверхности пузырька к верхнему холодному полюсу под действием термокапиллярных сил, характерные времена термокапиллярного движения больше характерных времен диффузии тепла благодаря относительно большим значениям коэффициента теплопроводности жидкой среды. В результате вертикальный градиент температуры, нарушенный вблизи поверхности пузырька термокапиллярным течением, успевает восстанавливаться и остается постоянным, поддерживая стационарное конвективное течение в жидкости вокруг пузырька.

В концентрационном случае, характеризуемом в тысячи раз меньшими коэффициентами диффузии, избыток ПАВ, перенесенный к одному из вертикальных полюсов пузырька концентрационно-капиллярными силами, уже не успевает раствориться в окружающем растворе. Поэтому после возникновения интенсивной концентрационно-капиллярной конвекции образовавшийся конвективный вихрь очень быстро перемешивает жидкость вокруг пузырька и градиент концентрации на поверхности пузырька исчезает. Тем самым концентрационно-капиллярная конвекция уничтожает собственный движущий механизм и почти полностью прекращается. Зато развивается концентрационная гравитационная конвекция, вызванная образовавшимся горизонтальным градиентом плотности раствора, которая восстанавливает первоначальную вертикальную стратификацию жидкости по концентрации. Это приводит к новой вспышке конвекции Марангони. Описанный процесс происходит периодически и продолжается до тех пор, пока в растворе существует достаточный вертикальный градиент концентрации ПАВ. То обстоятельство, что конвективное перемешивание жидкости не требует внешнего источника движения, позволяет считать перспективным использование газовых пузырьков для ускорения массообменных процессов в неоднородных бинарных растворах в условиях, когда механическое перемешивание смеси невозможно.

В работе исследованы случаи нахождения пузырька в объемах жидкости различной геометрии: в тонком горизонтальном слое, в тонком вертикальном слое, в плоском горизонтальном канале прямоугольного сечения. Эволюция поля концентрации в вертикальном сечении вокруг пузырька изучена интерферометрическим методом, который позволяет наблюдать также структуру концентрационно-капиллярного течения благодаря "вмороженности" изолиний концентрации в поток жидкости.

Экспериментально получены зависимости периода колебаний, градиента концентрации ПАВ, средней концентрации раствора, диффузионных чисел Марангони и Грасгофа от времени. Выявлено, что в вертикальном слое жидкости отношение безразмерной частоты колебаний к числу Марангони не зависит от времени, совпадает для разных жидкостей и противоположных направлений градиента концентрации. Для случая пузырька, зажато между стенками горизонтального канала прямоугольного сечения, проведено сопоставление наблюдаемого в эксперименте течения с результатами численного моделирования на базе полных уравнений концентрационной конвекции при больших значениях числа Шмидта с диффузионным выносом ПАВ на поверхность пузырька без формирования поверхностной фазы. Полученные в численном расчете распределения концентрации ПАВ на разных фазах колебаний хорошо согласуются с результатами эксперимента. Экспериментальные зависимости безразмерного периода колебаний в различных жидкостях от числа Грасгофа, являющегося основным параметром численного расчета, определяющим колебательный режим конвективного течения, качественно согласуется с теоретической кривой.

Экспериментально исследована динамика возникновения концентрационно-капиллярного течения на поверхности пузырьков. Выполненные опыты показали, что в отличие от термокапиллярного течения Марангони, в концентрационно-капиллярном случае существует значительное запаздывание формирования градиента ПАВ и начала развития концентрационно-капиллярной конвекции на поверхности, контактирующей с неоднородным по концентрации ПАВ раствором, относительно момента касания поверхности подтекающим потоком ПАВ. Это запаздывание, достигающее в некоторых случаях значительных (до десятков минут) промежутков времени, обусловлено более медленным, по сравнению с тепловым, диффузионным выходом молекул жидкости с низким поверхностным натяжением на границу раздела. Само развитие движения Марангони под действием концентрационно-капиллярных тангенциальных поверхностных сил происходит, таким образом, пороговым образом при достиже-

нии некоторого критического градиента концентрации ПАВ на межфазной границе. Критические перепады концентрации (критические числа Марангони), необходимые для инициирования массопереноса жидкости вдоль границы раздела, определены в зависимости от скорости подтекания "языка" более концентрированного раствора и от начальной концентрации спирта вокруг пузырька. Выявлена пропорциональность критических чисел Марангони значениям поверхностного натяжения растворов — чем ниже начальное поверхностное натяжение, тем меньше оказывается значение критического градиента концентрации и тем быстрее он формируется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959. 699 с.
2. Levich V.G., Krylov V.S. Surface-tension-driven phenomena // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1969. № 1. P. 293–316.
3. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effects // *Nature*. 1960. V. 187, № 4733. P. 186–188.
4. Marangoni C. Sull'espansione delle gocce di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido. Pavia: Tipografia dei fratelli Fusi, 1865.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
6. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. Т. 3. Л.: Химия, 1964. 1008 с.
7. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А.Абрамзона и Е.Д.Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
8. Berg J.C., Acrivos A., Boudart M. Evaporative convection // *Adv. Chem. Engineering*. 1966. V. 6. P. 61.
9. Surfactant replacement therapy / Ed. D.L.Shapiro and R.H.Notter, New York, 1989.
10. Повицкий А.С., Любин Л.Я. Основы динамики и теплообмена жидкостей и газов при невесомости. М.: Машиностроение, 1972.
11. Ганиев Р.Ф., Лапчинский В.Ф. Проблемы механики в космической технологии. М.: Машиностроение, 1978. 119 с.
12. Авдуевский В.С., Бармин И.В., Гришин С.Д. и др. Проблемы космического производства. М.: Машиностроение, 1980. 221 с.
13. Гришин С.Д., Лесков Л.В. Индустриализация космоса: Проблемы и перспективы. М.: Наука, 1987. 352 с.
14. Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости / Сб. статей под ред. В.С.Авдуевского и В.И.Полежаева. М.: Наука, 1982. 264 с.
15. Гидромеханика и процессы переноса в невесомости / Сб. статей под ред. В.С.Авдуевского. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 168 с.
16. Технологические эксперименты в невесомости / Сб. статей под ред. В.С.Авдуевского. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 180 с.
17. Microgravity Fluid Mechanics / Ed. H.J.Rath. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 610 p.

18. Physics of fluids in microgravity / Ed. R.Monti. London-New York: Taylor & Francis, 2001. 610 p.
19. Гидромеханика невесомости / Под ред. А.Д.Мышкиса. М.: Наука, 1976. 504 с.
20. Sanfeld A., Legros J.-C., Velarde M.G. Chapter III — Fluid dynamics // Fluid science and material science in space / Ed. H.U.Walter. Berlin: Springer-Verlag, 1987. P. 84–139.
21. Birikh R.V., Briskman V.A., Velarde M.G., Legros J.-C. Liquid interfacial systems: oscillations and instability. New York-Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. 367 p.
22. Острах С. Роль конвекции в технологических процессах, проводимых в условиях микрогравитации // Космическая технология / Под ред. Л.Стега. М.: Мир, 1980. С. 9–37.
23. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
24. Адамсон А.У. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
25. Gaines G.L. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. New-York: Wiley Interscience, 1966.
26. Palmer H.J., Berg J.C. Convective instability in liquid pools heated from below // J. Fluid Mech. 1971. V. 47. P. 779–787.
27. Palmer H.J., Berg J.C. Experiments on the stability of surfactant solution pools heated from below // J. Fluid Mech. 1972. V. 51. P. 385.
28. Kamotani Y., Ostrach S. Experimental study of natural convection in shallow enclosures with horizontal temperature and concentration gradients // J. Heat & Mass Transfer. 1985. V. 28, № 1. P. 165–173.
29. Chen Y.S., Lu Y.L., Yang Y.M., Maa J.R. Surfactant effects on the motion of a droplet in thermocapillary migration // Int. J. Multiphase Flow. 1997. V. 23, № 2. P. 325–335.
30. Thomson J. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors // Philos.Mag. 1855. № 10. P. 330–333.
31. Van der Mensbrugghe G. Sur la tension superficielle des liquids au point de vue de certains mouvements observes a leur surface // Mem. Acad. Royale Belgique (Brussel). 1870. V. 34, № 1. P. 1–67.
32. Van der Mensbrugghe G. Sur la tension superficielle des liquids au point de vue de certains mouvements observes a leur surface(second memoire) // Mem. Acad. Royale Belgique (Brussel). 1873. V. 37, № 4. P. 1–32.

33. Marangoni C. Sull'espansione delle gocce sulle superficie liquide // *Nuovo Cimento* (Ser. 2). 1870. № 3. P. 105.
34. Marangoni C. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flussigkeit auf der Oberfläche einer anderen // *Ann. Phys. Chem.* (Poggendorff). 1871. V. 143. P. 337–354.
35. Marangoni C. Difesa della teoria dell'elasticità superficiale dei liquidi. Plasticità superficiale // *Nuovo Cimento* (Ser. 3). 1878. № 3. P. 50–68, 97–115, 193–211.
36. Plateau J. *Statique experimentale et theorique des liquides soumis aux seules forces moleculaires*. V. 1. Paris: Gauthier-Villars, 1873.
37. Dupre de Rennes A. *Theorie mecanique de la chaleur*. Paris: Gauthier-Villars, 1869.
38. Hershey A.V. Ridges in a liquid surface due to the temperature dependence of surface tension // *Physical review*. 1939. V. 56, № 2. P. 204.
39. Yih Chia-Shun. Fluid motion induced by surface tension variations // *Phys. Fluids*. 1968. V. 11, № 3. P. 447–480.
40. Yih Chia-Shun. Three-dimentional motion of a liquid film induced by surface tension variation or gravity // *Phys. Fluids*. 1969. V. 12, № 10. P. 1982–1987.
41. Adler J., Sowerby L. Shallow three-dimentional flows with variable surface tension // *J. Fluid Mech*. 1970. V. 42, № 3. P. 549–559.
42. Бирих Р.В. О термокапиллярной конвекции в горизонтальном слое жидкости // *Прикладная механика и техническая физика*. 1966. № 3. С. 69–72.
43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика жидкости*. М.: Мир, 1971. С. 296–297.
44. Пшеничников А.Ф., Токменина А.Г. Деформация свободной поверхности жидкости термокапиллярным движением // *Известия АН СССР. Механика жидкости и газа*. 1983. № 3. С. 150–153.
45. Зуев А.Л., Пшеничников А.Ф. Деформация и разрыв пленки жидкости под действием термокапиллярной конвекции // *Прикладная механика и техническая физика*. 1987. № 3. С. 90–95.
46. Братухин Ю.К., Якушин В.И. Свободная конвекция в двухслойной жидкости // *Гидродинамика. Ученые записки Пермского гос. университета*. Вып. 3. Пермь: ПГУ, 1970. С. 187–206.
47. Loulerque J.C., Manneville P., Pomeau Y. Interface deflections induced by the Marangoni effects: an application to infrared-visible image conversion // *J. of Physics D*. 1981. V. 14, № 11. P. 1967–1977.

48. Loulerque J.C. Deformation of surfaces of a thin liquid film by thermal perturbation // J. Thin. Solid Films. 1981. V. 82, № 1. P. 61–71.
49. Pimputkar M., Ostrach S. Transient thermocapillary flow in thin liquid layers // Physics of Fluids. 1980. V. 23, № 7. P. 1281–1285.
50. Копбосынов Б.К., Пухначев В.В. Термокапиллярное движение в тонком слое жидкости // Гидромеханика и процессы переноса в невесомости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С.116–125.
51. Кожухарова Ж., Славчев С. Нестационарное термокапиллярное течение в тонком слое вязкой жидкости // Теоретична и приложна механика. 1983. Т. 14, № 4. С. 64–73.
52. Выборнов С.И., Саночкин Ю.В. Термокапиллярная ячейка в слое тяжелой жидкости, подогреваемой сверху // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1985. № 1. С. 176–180.
53. Саночкин Ю.В., Тухватуллин Р.С., Филиппов С.С. Численное моделирование термокапиллярной конвекции в слое жидкости при локальном нагреве ее свободной поверхности // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1987. № 4. С. 108–113.
54. Вальциферов Ю.В., Рязанцев Ю.С., Шевцова В.М. Термокапиллярная конвекция в слое жидкости при локальном нагреве // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1987. № 5. С. 151–156.
55. Кирдяшкин А.Г. Структура тепловых гравитационных и термокапиллярных течений в горизонтальном слое жидкости в условиях горизонтального градиента температуры // Препринт 79-82. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1982. 34 с.
56. Кирдяшкин А.Г. Термокапиллярная и термогравитационная конвекция в горизонтальном слое жидкости // Гидромеханика и процессы переноса в невесомости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С.126–135.
57. Бердников В.С. Термокапиллярная конвекция в горизонтальном слое жидкости // Теплофизические исследования. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1977. С.99–104.
58. Бердников В.С., Забродин А.Г., Марков В.А. Тепловая гравитационно-капиллярная конвекция в прямоугольной полости // Гидромеханика и процессы переноса в невесомости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С.136–151.
59. Ochiai J. et all. Experimental study on Marangoni convection // Results Spacelab-1. ESA, 1985. P.291–295.

60. Острах С., Прадхан А. Термокапиллярная конвекция в условиях пониженной гравитации // Ракетная техника и космонавтика. 1978. Т. 16, № 5. С. 6–13. —Пер. статьи Ostrach S., Pradhan A. Surface-tension induced convection at reduced gravity // AIAA J. 1978. V. 16, № 5. P. 419–424.
61. McGrew J.L., Rehm T.L., Griskey R.G. The effect of temperature induced surface tension gradients on bubbles mechanics // J. Appl. Scient. Research. 1974. V. 29. P. 195–210.
62. Cerisier P. et all. Deformation de la surface libre en convection de Benard-Marangoni // J. de Physique. 1984. V. 45, № 3. P. 405–411.
63. Чигарев Н.Б., Несис Е.И. О поведении капель жидкости на неравномерно нагретой твердой поверхности // Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22, № 4. С. 825–826.
64. Da Costa G., Calatroni J. Self-holograms of laser-induced surface depressions in heavy hydrocarbons // J. Appl. Optics. 1978. V. 17, № 15. P. 2381–2385.
65. Da Costa G., Calatroni J. Transient deformation of liquid surfaces by laser-induced thermocapillarity // J. Appl. Optics. 1979. V. 18, № 2. P. 233–235.
66. Суходольский А.Т. Светокапиллярные явления // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1986. Т. 50, № 6. С. 1095–1102.
67. Суходольский А.Т., Растопов С.Ф. Применение лазерно-индуцированного эффекта Марангони для записи дифракционных решеток // Квантовая электроника. 1987. Т. 14, № 8. С. 1709–1711.
68. Альварес-Суарес В.А., Рязанцев Ю.С. О термокапиллярном движении, вызванном локальным нагревом жидкости импульсом ультрафиолетового излучения // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1986. № 6. С. 165–168.
69. Безуглый Б.А. Капиллярная конвекция, управляемая тепловым действием света, и ее применение в способах регистрации информации // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.
70. Безуглый Б.А., Иванова Н.А., Федорец А.А. Теоретическое и экспериментальное исследование фотоиндуцированной капиллярной конвекции // Отчет о НИР деп. в ВИНТИ, № госрег. 02.200.106846, инв. № 1.2001103608, 2001. 31 с.
71. Безуглый Б.А., Иванова Н.А., Зуева А.Ю. Термокапиллярная деформация тонкого слоя жидкости вызванная пучком лазера // Прикладная механика и техническая физика. 2001. Т. 3, № 42. С. 130–134.

72. Безуглый Б.А., Федорец А.А., Тарасов О.А., Иванова Н.А. Фотоиндуцированные капиллярные эффекты: новые области применения. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 6. С. 82–85.
73. Иванова Н.А. Капиллярные движения пузырьков и капель, управляемые тепловым воздействием света // Дис. ... канд. физ.-мат. наук., Тюмень: ТЮМГУ, 2004.
74. Братухин Ю.К., Брискман В.А., Зуев А.Л., Пшеничников А.Ф. Деформация поверхности и перемещение слоев и капель жидкости под действием термокапиллярных сил // Сб. научн. тр. "Гидромеханика и теплообмен при получении материалов". М.: Наука, 1990. С. 273–281.
75. Briskman V.A., Zuev A.L., Lyubimova T.P., Nepomnyashchy A.A. Thermo-capillary flows and deformations of the surface in systems of fluid layers with longitudinal temperature gradient in microgravity // Int. J. Microgravity Science and Technology. 1991. V. 4, № 2. P. 98–99.
76. Briskman V.A., Zuev A.L. Influence of different factors on the thermocapillary deformation of a thin liquid layer // Hydromechanics and heat/mass transfer in microgravity. Gordon & Breach Science Publishers, 1992. P. 139–144.
77. Бирих Р.В., Брискман В.А., Зуев А.Л., Чернатынский В.И., Якушин В.И. О взаимодействии термовибрационного и термокапиллярного механизмов конвекции // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1994. № 5. С. 107–121.
78. Scogen N. // Am. J. Phys. 1958. V. 26. P. 25.
79. Mu Wang, Nai-ben Ming. In situ observation of surface-tension-induced oscillation of aqueous-solution films in needlelike crystal growth // Physical review A. 1991. V. 44, № 12. P. 7898–7901.
80. Bull J.L., Grotberg J.B. Surfactant spreading on thin viscous films: film thickness evolution and periodic wall stretch // Experiments in Fluids. 2003. V. 34. P. 1–15.
81. Gaver D.P., Grotberg J.B. The dynamics of a localized surfactant on a thin film // J. Fluid Mech. 1990. V. 213. P. 127–148.
82. Jensen O.E., Grotberg J.B. Insoluble surfactant spreading on a thin viscous film — shock evolution and film rupture // J. Fluid Mech. 1992. V. 240. P. 259–288.
83. Halpern D., Grotberg J.B. Dynamics and transport of a localized soluble surfactant on a thin-film // J. Fluid Mech. 1992. V. 237. P. 1–11.

84. Jensen O.E., Grotberg J.B. The spreading of heat or soluble surfactant along a thin liquid-film // *Phys. Fluids A (Fluid Dyn.)* 1993. V. 5, № 1. P. 58–68.
85. Ahmad J., Hansen R.S. A simple quantitative treatment of the spreading of monolayers on thin liquid films // *J. Colloid Interface Sci.* 1972. V. 38. P. 601–604.
86. Gaver D.P., Grotberg J.B. Droplet spreading on a thin viscous film // *J. Fluid Mech.* 1992. V. 235. P. 399–414.
87. Starov V., de Ryck A., Velarde M.G. On the spreading of an insoluble surfactant over a thin viscous liquid layer // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 190. P. 104–113.
88. Безуглый Б.А., Шепеленок С.В., Иванова Н.А. Оптические свойства аномальной капли // *Письма в ЖТФ.* 1998. Т. 24, № 24. С. 61–64.
89. Безуглый Б.А., Иванова Н.А. // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. № 15. С. 76.
90. Безуглый Б.А., Иванова Н.А. Создание, перемещение и слияние капель жидкости с помощью пучка света // *Известия РАН. Механика жидкости и газа.* 2006. № 2. С. 122–130.
91. Безуглый Б.А., Иванова Н.А. Создание капли в тонком слое двухкомпонентного раствора при помощи теплового действия лазерного излучения // *Коллоидный журнал.* 2007. Т. 69, № 6. С. 784–790.
92. Briskman V.A., Legros J.-C., Velarde M.G., Viviani A., Zuev A.L. Experimental studies of Marangoni convection in thin liquid layers caused by soluble surfactant // *Proc. 1st Int. Symp. on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and Biotechnology, Sorrento, Italy, 2000. ESA SP-454, 2001.* P. 207–214.
93. Зуев А.Л. Концентрационно-капиллярная деформация тонкого слоя жидкости // *Сб. научн. тр. "Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты в сложных системах". Екатеринбург: УрО РАН, 2003.* С. 56–67.
94. Зуев А.Л. Деформация и разрыв слоя жидкости концентрационно-капиллярным течением // *Сб. научн. тр. "Гидродинамика". Вып. 16. Пермь: ПГУ, 2007.* С. 64–78.
95. Зуев А.Л. Разрыв слоя жидкости концентрационно-капиллярным течением // *Коллоидный журнал.* 2007. Т. 69, № 3. С. 315–322.
96. Viviani A., Zuev A.L. Deformation and rupture of a horizontal liquid layer by thermal and solutal Marangoni flows // *Proc. 3rd Int. Conf. on Thermal Engineering Theory and Applications, Amman, Jordan, 21–23 May 2007.* P. 253–258.

97. Viviani A., Zuev A.L. Experimental study into conditions of solutocapillary rupture of horizontal liquid layer on a solid substrate // Proc. XXXV Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics", Repino, St. Petersburg, Russia, 20–28 June 2007. P. 481–488.
98. Viviani A., Zuev A.L. Deformation and rupture of a horizontal liquid layer by thermal and solutal Marangoni flows // Int. J. Energy Conversion and Management. 2008. V. 49, № 11. P. 3232–3236.
99. Young N.O., Goldstein J.S., Block M.J. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient // J. Fluid Mech. 1959. V. 6. P. 350–356.
100. Братухин Ю.К. Термокапиллярный дрейф капельки вязкой жидкости // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1975. № 5. С.156–161.
101. Wozniak G., Siekman J., Srulijes J. Thermocapillary bubble and drop dynamics under reduced gravity — survey and prospects // Z. Flugwiss Weltraumforsch. 1988. V. 12. P. 137–144.
102. Transport processes in drops, bubbles and particles / Ed. R.P.Chhabra and D. de Kee. New York: Hemisphere Publ. Corp, 1992.
103. Subramanian R.S., Balasubramaniam R. The motion of bubbles and drops in reduced gravity. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
104. Subramanian R.S., Balasubramaniam R., Wozniak G. Fluid mechanics of bubbles and drops // Physics of fluids in microgravity / Ed. R.Monti. London-New York: Taylor & Francis, 2001. P. 149–177.
105. Hadamard J. Mouvement permanent lent d'une sphere liquide et visqueuse dans un liquide visqueux // Compt. Rend. Acad. Sci. 1911. V. 152. P. 1735–1738.
106. Rybczynski W. Uber die fortschreitende Bewegung einer flussigen Kugel in einem zahren Medium // Bull. Acad. Sci. Ser. A. 1911. P. 40–46.
107. Harper J.F., Moore D.W., Pearson J.R.A. The effect of the variation of surface tension with temperature on the motion of bubbles and drops // J. Fluid Mech. 1967. V. 27, № 2. P. 361–366.
108. Повицкий А.С., Любин Л.Я. Термокапиллярные явления в жидкости при отсутствии массовых сил // Прикладная механика и техническая физика. 1961. № 2. С. 40–46.
109. Кузнецов В.М., Луговцов Б.А., Шер Е.И. О движении газовых пузырьков в жидкости под действием градиента температуры // Прикладная механика и техническая физика. 1966. № 1. С. 124–126.

110. Яламов Ю.И., Санасарян А.С. Движение капель в неоднородной по температуре вязкой среде // Инженерно-физический журнал. 1975. Т. 28, № 6. С. 1061–1064.
111. Thompson R.L., DeWitt K.J., Labus T.L. Marangoni bubble motion phenomenon in zero gravity // Chem.Eng. Commun. 1980. V. 5. P. 299-314.
112. Subramanian R.S. Slow migration of a gas bubbles in a thermal gradient // AIChE J. 1981. V. 27, № 4. P. 646.
113. Merritt R.M. Bubble migration and interactions in a vertical temperature gradient // Ph.D. Thesis in Chemical Engineering. Clarkson University, USA, 1988.
114. Crespo A., Migoya E., Manuel F. Thermocapillary migration of bubbles at large Reynolds numbers // Int. J. Multiphase flow. 1998. V. 24, № 4. P. 685–692.
115. Crespo A., Manuel F. Bubble motion in a reduced gravity // Proc. 4th Europ. Symp. on material sciences under microgravity conditions, Madrid, Spain, 1983. P. 44–49.
116. Balasubramaniam R., Chai A. Thermocapillary migration of droplets: an exact solution for small Marangoni numbers // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 119, № 2. P. 531–538.
117. Haj-Hariri H., Nadim A., Borhan A. Effect of inertia on the thermocapillary velocity of a drop // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 140, № 1. P. 277–286.
118. Братухин Ю.К. Обтекание газового пузыря потоком неравномерно нагретой жидкости при малых числах Марангони // Инженерно-физический журнал. 1977. Т. 32, № 2. С. 251–256.
119. Dill L.H., Balasubramaniam R. Unsteady thermocapillary migration of isolated drops in creeping flow // Int.J. Heat Fluids Flow. 1992. V. 13, № 1. P. 78–85.
120. Galindo V., Gerbeth G., Langbein D., Treuner M. Unsteady thermocapillary migration of isolated spherical drops in a uniform temperature gradient // Int. J. Microgravity Science and Technology. 1994. V. 7, № 3. P. 234–241.
121. Shankar N., Subramanian R.S. The Stokes motion of gas bubble due to interfacial tension gradients at low to moderate Marangoni numbers // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 123, № 2. P. 512–522.
122. Merrit R.M., Subramanian R.S. Bubble migration under the combined action of buoyancy and thermocapillarity // Microgravity Fluid Mechanics. Proc. IUTAM Symp. on Microgravity Fluid Mechanics, Bremen, 2–6 September 1991 / Edited by H.J.Rath. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1992. P. 145–152. P. 237–244.

123. Szymczyk J., Siekmann J. Numerical calculation of the thermocapillary motion of a bubble under microgravity // Chem. Eng. Commun. 1985. V. 69. P. 129-147.
124. Balasubramaniam R., Lavery J.E. Numerical simulation of thermocapillary bubble migration under microgravity for large Reynolds and Marangoni numbers // Num. Heat Transfer. 1987. V. 16, № 1. P. 175–187.
125. Balasubramaniam R. Thermocapillary bubble migration — solution of the energy equation for potential-flow approximated velocity field // Computational Fluid Dynamics. 1995. V. 3, № 4. P. 407–414.
126. Treuner M., Galindo V., Gerbeth G., Langbein D., Rath H.G. Thermocapillary bubble migration at Reynolds and Marangoni numbers under low gravity // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 179. P. 114–127.
127. Chen J.C., Lee Y.T. Effect of surface deformation on thermocapillary bubble migration // AIAA J. 1992. V. 30, № 4. P. 993–998.
128. Oliver D.L.R., DeWitt K.J. Transient motion of a gas bubble in a thermal gradient in low gravity // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 164. P. 263–268.
129. Welch S.V.J. Transient thermocapillary migration of deformable bubbles // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 208. P. 500–508.
130. Ehmann M., Wozniak G., Siekmann J. Numerical analysis of the thermocapillary migration of a fluid particle under zero-gravity // Z. Angew. Math.Mech. 1992. V. 72, № 8. P. 347–358.
131. Nas S. Computational investigation of thermocapillary migration of bubbles and drops in zero gravity // Ph.D. Thesis in Aerospace Engineering, University of Michigan, 1995.
132. Haj-Hariri H., Sci Q., Borhan A. Thermocapillary motion of deformable drops at finite Reynolds and Marangoni numbers // Phys. Fluids. 1997. V. 9, № 4. P. 845–855.
133. Ma X., Balasubramaniam R., Subramanian R.S. Numerical simulation of thermocapillary drop motion with inertial circulation // Num. Heat transfer. 1999. V. 35. P. 291–309.
134. Balasubramaniam R., Subramanian R.S. Thermocapillary bubble migration — thermal boundary layers for large Marangoni numbers // Int. J. Multiphase Flow. 1996. V. 22, № 3. P. 593–612.
135. Balasubramaniam R., Subramanian R.S. The migration of a drop in a uniform temperature gradient at large Marangoni numbers // Physics of Fluids. 2000. V. 12, № 4. P. 733–743.

136. Balasubramaniam R. Thermocapillary and buoyant bubble motion with variable viscosity // *Int. J. Multiphase Flow*. 1998. V. 24, № 4. P. 679–683.
137. Lin C.C. *Hydrodynamic stability*. Cambridge: University press, 1955.
138. Chandrasekhar S. *Hydrodynamics and hydrodynamic stability*. Oxford: Clarendon Press, 1961.
139. Hardy S.C. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient // *J. Colloid Interface Sci.* 1979. V. 69, № 1. P. 157–162.
140. Merrit R.M., Subramanian R.S. The migration of isolated gas bubbles in a vertical temperature gradient // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 125, № 1. P. 333–339.
141. Брискман В.А., Зуев А.Л. Наземное моделирование термокапиллярного дрейфа пузырей в условиях невесомости // Сб. научн. тр. "Технологические эксперименты в невесомости". Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С.95–100.
142. Зуев А.Л. Термокапиллярные явления в слоях и каплях жидкостей // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пермь: ПГУ, 1988. 185 с.
143. Plateau J. Sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur // *Mem. Acad. Royale Belgique (Brussel). Nouv. Ser.* № 23. P. 1849.
144. Delitzsch V., Eckelmann H., Wuest W. The influence of thermocapillarity on the migration of droplets in a liquid possessing a uniform temperature gradient // *Proc. 5th Europ. Symp. on material sciences under microgravity conditions*, Schloss Elmau, Germany, 1984. P. 245–249.
145. Wozniak G. Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Thermokapillarität auf die Bewegung von Tropfen und Blasen // *Ph.D. Thesis in Mechanics*, Universität-GH-Essen, Germany, 1986.
146. Hahnel M., Delitzsch V., Eckelmann H. The motion of droplets in a vertical temperature gradient // *Phys. Fluids A*. 1989. V. 1, № 9. P. 1460–1466.
147. Rashidnia N., Balasubramaniam R. Thermocapillary migration of liquid droplets in a temperature gradient in a density matched system // *Experiments in Fluids*. 1991. V. 11 P. 167–174.
148. Chen J., Stebe K.J. Surfactant-induced retardation of the thermocapillary migration of a droplet // *J. Fluid Mech.* 1997. V. 340. P. 35–59.
149. Ma X. Numerical simulation and experiments on liquid drops in a vertical temperature gradient in a liquid of nearly the same density // *Ph.D. Thesis in Chemical Engineering*. Clarkson University, USA, 1998.

150. Lacy L.L., Witherow W.K., Facemire B.R., Nishioka G.M. Optical studies of a model binary miscibility gap system // NASA Technical Memorandum 82494. 1982.
151. Barton K.D., Subramanian R.S. The migration of liquid drops in a vertical temperature gradient // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 133, № 1. P. 211–222.
152. Barton K.D., Subramanian R.S. Thermocapillary migration of a liquid drop normal to a plane surface // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 137, № 1. P. 170–182.
153. Barton K.D., Subramanian R.S. Migration of liquid drops in a vertical temperature gradient — interaction effects near a horizontal surface // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 141, № 1. P. 146–156.
154. Barton K.D. Thermocapillary migration of drops // Ph.D. Thesis in Chemical Engineering. Clarkson University, USA, 1990.
155. Nallani M., Subramanian R.S. Migration of methanol drops in a vertical temperature gradient in a silicone oil // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 157. P. 24–31.
156. Stokes G.G. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums // Trans. Camb. Phil. Soc. 1851. V. 9, № 2. P. 8–106.
157. Srividia C.V. Migration of Fluorinert FC-75 drops in silicone oil in a vertical temperature gradient // Ph.D. Thesis in Chemical Engineering. Clarkson University, Potsdam, USA, 1993.
158. Уилкоккс В.Р., Субраманян Р.Ш., Папазян Дж.М., Смит Х.Д., Маттокс Д.М. Отбор жидкостей для исследования термокапиллярного движения пузырька // Ракетная техника и космонавтика. 1979. Т. 17, № 9. С. 115–117. —Пер. статьи Wilcox W.R., Subramanian R.S., Papazian J.M., Smith H.D., Mattox D.M. Screening of liquids for thermocapillary bubble movement // AIAA J. 1979. V. 17, № 9. P. 1022–1024.
159. Папазян Дж.М., Уилкоккс В.Р. Взаимодействие пузырьков с межфазной поверхностью затвердевания // Ракетная техника и космонавтика. 1978. Т. 16, № 5. С. 41–47. —Пер. статьи Papazian J.M., Wilcox W.R. Interaction of bubbles with solidification interfaces // AIAA J. 1978. V. 16, № 5. P. 447–451.
160. Братухин Ю.К., Евдокимова О.А., Пшеничников А.Ф. Движение газовых пузырей в неоднородно нагретой жидкости // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1979. № 5. С. 55–57.

161. Пшеничников А.Ф. Свободная конвекция воды между вертикальными плоскостями при температурах, близких к 4 °С // Гидродинамика. Ученые записки Пермского гос. университета. Вып. 3. Пермь: ПГУ, 1971. № 248. С. 169–172.
162. Братухин Ю.К., Брискман В.А., Зуев А.Л., Пшеничников А.Ф., Ривкинд В.Я. Экспериментальное исследование термокапиллярного дрейфа пузырей газа в жидкости // Сб. научн. тр. "Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости". М.: Наука, 1982. С.98–109.
163. Bratukhin Yu.K., Briskman V.A., Viviani A., Zuev A.L. On terrestrial modeling of thermocapillary migration of gas bubbles at weak buoyant convection // AIAA Paper № 2001-0763, 2001. P. 1–7.
164. Братухин Ю.К., Зуев А.Л. Термокапиллярный дрейф пузырька воздуха в горизонтальной ячейке Хеле-Шоу // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1984. № 3. С. 62–67.
165. Smith H.D., Mattox D.M., Wilcox W.R., Subramanian R.S., Meyyappan M. Experimental observation of the thermocapillary driven motion of bubbles in a molten glass under low gravity conditions // Material Processing in the reduced gravity / Ed. G.E.Rindone. New York: North-Holland, 1982. P. 279–288.
166. Meyyappan M., Subramanian R.S., Wilcox W.R., Smith H.D. Bubble behavior in molten glass in a temperature gradient // Material Processing in the reduced gravity / Ed. G.E.Rindone. New York: North-Holland, 1982. P. 311–314.
167. Thompson R.L. Marangoni bubble motion in zero gravity // Ph.D. Thesis in Engineering science, University of Toledo, USA, 1979.
168. Langbein D., Heide W. The separation of liquids due to Marangoni convection // Advances in Space Research. 1984. V. 4, № 5. P. 27–36.
169. Hahle R., Neuhaus D., Siekmann J., Wozniak G., Srulijes J. Separation of fluid phases and a bubble dynamics in a temperature gradient — a Spacelab D1 experiment // Z. Flugwiss Weltraumforsch. 1987. V. 11. P. 211–213.
170. Szymczyk J., Wozniak G., Siekmann J. On Marangoni bubble motion at higher Reynolds and Marangoni numbers under microgravity // Int. J. Microgravity Science and Technology. 1987. V. 1, № 1. P. 27–29.
171. Neuhaus D., Feuerbacher B. Bubble motion induced by a temperature gradient // Proc. 6th Europ. Symp. on material sciences under microgravity conditions, Bordeaux, France, 1987. P. 241–244.
172. Wozniak G. On the thermocapillary motion of droplets under reduced gravity // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 141, № 1. P. 245–254.

173. Braun B., Ikier C., Klein H., Woermann D. Thermocapillary migration of droplets in a binary mixture with miscibility gap during liquid/liquid phase separation under reduced gravity // *J. Colloid Interface Sci.* 1993. V. 159. P. 515–516.
174. Viviani A., Golia C. Microgravity experiments on thermocapillary bubble migration in presense of non linear surface tension // *Proc. 49th Int. Astronational Congress, Melbourne, Australia, 1998.* IAF paper № 98-J.3.09. P. 1–7.
175. Viviani A., Golia C. Non-classical thermocapillary bubble migration // *Proc. 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, USA, 1999.* AIAA paper № 99-0709. P. 1–7.
176. Legros J.C., Limbourg-Fontaine M.C., Petre G. Study of the surface tension minimum of aqueous alcohol solutions and movements at the interface air/solution // *Proc. 4th Europ. Symp. on material sciences under microgravity conditions, Madrid, Spain, 1983.* P. 191–199.
177. Hadland P.H., Balasubramaniam R., Wozniak G., Subramanian R.S. Thermocapillary migration of bubbles and drops at moderate to large Marangoni number and moderate Reynolds number in reduced gravity // *Experiments in Fluids.* 1999. V. 26. P. 240–248.
178. Bond W.N. Bubbles and drops and Stokes law // *Phil. Mag. Ser. 1927.* № 7. P. 889–898.
179. Bond W.N., Newton D. Bubbles, drops and Stokes law // *Phil. Mag. Ser. 1928.* № 7. P. 794–800.
180. Фрумкин А., Левич В.Г. Влияние поверхностно-активных веществ на течения на межфазных поверхностях // *Журнал физической химии.* Т. 21. С. 1183–1204.
181. Kim H.S., Subramanian R.S. Thermocapillary migration of a droplets with insoluble surfactant I. Surfactant cap // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 127, № 2. P. 417–428.
182. Kim H.S., Subramanian R.S. Thermocapillary migration of a droplets with insoluble surfactant II. General case // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 130, № 1. P. 112–129.
183. Nadim A., Borhan A. The effects of surfactants on the motion and deformation of a droplet in thermocapillary migration // *Physicochemical Hydrodynamics.* 1989. V. 11, № 5/6. P. 753–764.
184. Nadim A., Haj-Hariri H., Borhan A. Thermocapillary migration of slightly deformed droplets // *Particulate Science and Technology.* 1990. V. 8. P. 191–198.

185. Левич В.Г., Кузнецов А.М. Движение капель в жидкости вызванное поверхностно активными веществами // Доклады Академии наук СССР. 1962. Т. 146, № 1. С. 145.
186. Nernst W. Experimental and theoretical applications of thermodynamics to chemistry. New Haven: 1913.
187. Levich V.G. Physicochemical hydrodynamics. Englewood Cliffs, NJ: Prentice - Hall, 1962/
188. Mukai K., Lin W. // Tetsu-to Hagané. 1994. V. 80. P. 527.
189. Mukai K., Lin W. // Tetsu-to Hagané. 1994. V. 80. P. 533.
190. Wang Z., Mukai K., Lee I.J. Behavior of fine bubbles in front of the solidifying interface // ISIJ Int. 1999. V. 39, № 6. P. 553–562.
191. Saffman P.G. The lift on a small sphere in a slow shear flow // J. Fluid Mech. 1965. V. 22. P. 385.
192. Kao Y.S., Kenning D.B.R. Thermocapillary flow near a hemispherical bubble on a heated wall // J. Fluid Mech. 1972. V. 53, № 4. P. 715–735.
193. Arlabosse P. Etude des transferts de chaleur et de masse par effet Marangoni: application à la compréhension du mécanisme d'ébullition en apesenteur // Ph.D. Thesis, University of Provence, France, 1997.
194. Betz J. Strömung und Wärmeübergang bei thermokapillarer Konvektion an Gasblasen // Ph.D. Thesis, München Technical University, Germany, 1997.
195. Wozniak K. Experimentelle Untersuchung der thermokapillarer Konvektion einer Blase mittels "Particle-Image-Velocimetry" unter Anwendung eines neuen Auswertalgorithmus // Ph.D. Thesis, Universität-GH-Essen, Germany, 1991.
196. Raake D., Siekmann J., Chun C.-H. Temperature and velocity fields due to surface tension driven flow // Experiments in Fluids. 1989. V. 7 P. 164–172.
197. Wozniak K., Wozniak G., Rösgen T. Particle-image-velocimetry applied to thermocapillary convection // Experiments in Fluids. 1990. V. 10. P. 12–16.
198. Chun C.-H., Raake D., Hansmann G. Oscillating convection modes in the surroundings of an air bubble under a horizontal heated wall // Experiments in Fluids. 1991. V. 11. P. 359–367.
199. Rashidnia N. Bubble dynamics on a heated surface // J. Thermophysics. 1997. V. 11. P. 477–480.
200. Kassemi M., Rashidnia N. Steady and oscillatory thermocapillary convection generated by a bubble // Phys Fluids. 2000. V. 12. P. 3133–3146.

201. Arlabosse P., Tadrist L., Tadrist H., Pantaloni J. Experimental analysis of the heat transfer induced by thermocapillary convection around a bubble // *Heat Transfer*. 2000. V. 122. P. 66–73.
202. Betz J., Straub J. Numerical and experimental study of the heat transfer and fluid flow by thermocapillary convection around gas bubbles // *Heat and Mass Transfer*. 2001. V. 37. P. 215–227.
203. Wozniak K., Balasubramaniam R., Hadland P.H., Subramanian R.S. Temperature fields in a liquid due to the thermocapillary motion of bubbles and drops // *Experiments in Fluids*. 2001. V. 31. P. 84–89.
204. Reynard C., Santini R., Tadrist L. Experimental study of the gravity influence on the periodic thermocapillary convection around a bubble // *Heat Transfer*. 2001. V. 122. P. 66–73.
205. Reynard C., Santini R., Tadrist L. Experimental study of fluid-wall heat transfer induced by thermocapillary convection: influence of the Prandtl number // *Comptes Rendus Mechanique*. 2003. V. 331, № 3. P. 237–244.
206. Васильев Л.А. Теневые методы. М.: Наука, 1968. 400 с.
207. Vazquez G., Alvarez E., Navaza J.M. Surface-tension of alcohol plus water from 20-degrees-C to 50-degrees-C // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. V. 40, № 3. P. 611–614.
208. Евдокимова О.А., Петухова В.Г. Теплоотдача тонкой проволоки, расположенной на поверхности текущей воды // *Гидродинамика. Ученые записки Пермского гос. университета*. Вып. 6. Пермь: ПГУ, 1975. № 327. С. 107–112.
209. Siekmann J. On slow motion of a bubble in a Hele-Shaw flow subject to horizontal temperature gradient // *J. Acta Mechanica*. 1979. V. 34, № 1/2. P. 39–50.
210. Johann W., Siekmann J. Migration of a bubble with adsorbed film in a Hele-Shaw cell // *Acta Astronautica*. 1978. V. 5, № 9. P. 687–704.
211. Siekmann J., Johann W. Motion of bubbles with adsorbed films through a viscous fluid in low-gravity environments // *Mechanics research communications*. 1978. V. 5, № 2. P. 51–56.
212. Зуев А.Л., Костарев К.Г., Шмыров А.В. Концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков воздуха в неоднородных растворах жидкостей // *Сб. научн. тр. "Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты в сложных системах"*. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 77–89.

213. Зуев А.Л., Костарев К.Г. Экспериментальное обнаружение концентрационно-капиллярного дрейфа пузырьков воздуха в неоднородных растворах жидкостей // Доклады РАН. 2004. Т. 399, № 4. С. 490–493.
214. Zuev A.L., Kostarev K.G. Experimental observation of the solutocapillary migration of air bubbles in inhomogeneous liquid solutions // Doklady Physics. 2004. V.49, №12. P.747-750.
215. Bratukhin Yu.K., Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Experimental study of Marangoni bubble migration in normal gravity // Experiments in Fluids. 2005. V. 38, № 5. P. 594–605.
216. Gustafson S.E., Kjellander R.A.E. An interferometer for direct recording of refractive index distributions // Z. Naturforsch. 1968. V. 23a, № 2. P. 242–246.
217. Kostarev K.G., Shmyrov A.V., Zuev A.L., Viviani A. Interferometric analysis of convective and diffusive processes of surfactant transfer at a phase interface // Proc. 14th Int. Symp. on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, Portugal, 7–10 July 2008. Paper 13.1_2. P. 1-12.
218. Зуев А.Л., Костарев К.Г. Концентрационно-капиллярная конвекция вблизи поверхности пузырька в горизонтальном слое неоднородного раствора жидкостей // Сб. научн. тр. "Конвективные течения". Вып. 1. Пермь: ПГПУ, 2003. С. 123–139.
219. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Oscillatory Marangoni convection around the air bubble in a vertical surfactant stratification // Comptes Rendus Mecanique. 2004. V. 332, № 1. P. 1–7.
220. Зуев А.Л., Костарев К.Г. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 10. С. 1065–1085.
221. Zuev A.L., Kostarev K.G. Certain peculiarities of the solutocapillary convection // Physics–Uspekhi (Advances in Physical Sciences). 2008. V. 51, № 10. P. 1027-1045.
222. Зуев А.Л., Костарев К.Г. Тепловая и концентрационная конвекция Марангони вокруг пузырька воздуха в жидкости // Сб. научн. тр. "Гидродинамика". Вып. 14. Пермь: ПГУ, 2004. С. 88–99.
223. Viviani A., Kostarev K.G., Zuev A.L. Experimental studies of solutocapillary Marangoni convection // Proc. 10th Jubilee National Congr. on Theoretical and Applied Mechanics, Varna, Bulgaria, 13–16 September 2005. Sofia: Prof. Marin Drinov Acad. Publishing House, 2005. V. 1. P. 630–635.

224. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Thermal and concentrational Marangoni convection at liquid/air bubble interface // *Applied Mech. Trans. ASME*. 2006. V. 73, № 1. P. 66–71.
225. Зуев А.Л., Костарев К.Г. Осцилляция конвективного течения вокруг пузырька воздуха в вертикально стратифицированном растворе поверхностно-активного вещества // *Журнал экспериментальной и технической физики*. 2006. Т. 130, № 2. С. 363–370.
226. Zuev A.L., Kostarev K.G. Oscillation of the convective flow around an air bubble in a vertically stratified surfactant solution // *J. Experimental and theoretical physics*. 2006. V.103, №2. P.317-323.
227. Зуев А.Л., Костарев К.Г. Экспериментальное изучение конвективных автоколебаний вблизи боковой поверхности пузырька воздуха в плоском прямоугольном канале // *Сб. научн. тр. "Конвективные течения"*. Вып. 2. Пермь: ПГПУ, 2005. С. 198–215.
228. Бирих Р.В., Зуев А.Л., Костарев К.Г., Рудаков Р.Н. Конвективные автоколебания вблизи поверхности пузырька воздуха в горизонтальном прямоугольном канале // *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2006. № 4. С.30–38.
229. Birikh R.V., Zuev A.L., Kostarev K.G., Rudakov R.N. Convective self-oscillations near an air-bubble surface in a horizontal rectangular channel // *Fluid Dynamics*. 2006. V. 41, № 4. P. 514–520.
230. Бушуева К.А., Денисова М.О., Зуев А.Л., Костарев К.Г. Развитие течения на межфазной поверхности пузырьков и капель в присутствии ПАВ // *Сб. научн. тр. "Конвективные течения"*. Вып. 3. Пермь: ПГПУ, 2007. С. 139–154.
231. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Experimental studies of convective self-oscillations near lateral surface of a bubble in a plane rectangular channel // *Proc. 57th Int. Astronautical Congr. (Symp. on Microgravity Sciences and Processes)*, Valencia, Spain, 2–6 October 2006. IAC 2006. V. 2. P. 708–720.
232. Бушуева К.А., Денисова М.О., Зуев А.Л., Костарев К.Г. Экспериментальное изучение динамики развития концентрационно-капиллярного течения на межфазной поверхности пузырьков и капель в присутствии ПАВ // *Сб. статей XV Зимней школы по механике сплошных сред*, Пермь, 27 февраля – 2 марта 2007. Екатеринбург: УрО РАН. Часть 1. С. 162–165.

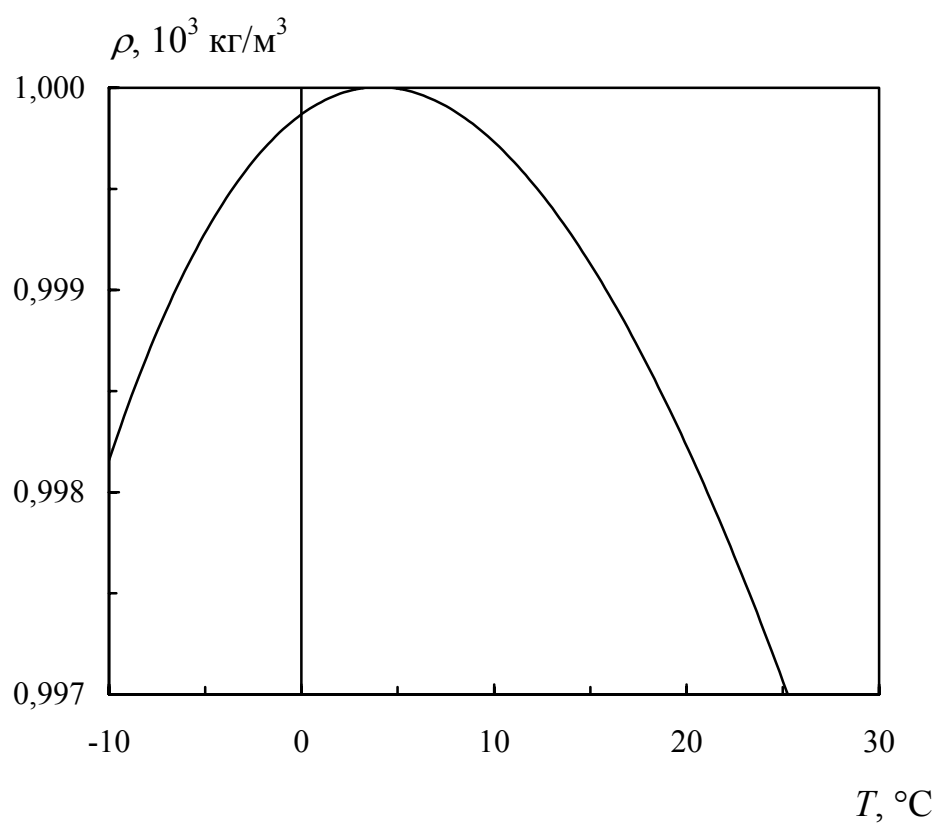
233. Zuev A.L., Kostarev K.G. Solutal convection near bubbles and drops in a stratified surfactant solution // Proc. Int. Conf. "Fluxes and Structures in Fluids", St.-Petersburg, Russia, 2–5 July 2007. M.: ИПМ РАН, 2008. P. 117–122.
234. Бушуева К.А., Денисова М.О., Зуев А.Л., Костарев К.Г. Возникновение течения у поверхности пузырьков и капель в градиентном растворе поверхностно-активной жидкости // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70, № 4. С. 457–463.
235. Bushueva K.A., Denisova M.O., Zuev A.L., Kostarev K.G. Flow development at the surfaces of bubbles and droplets in gradient solutions of liquid surfactants // Colloid J. 2008. V. 70, № 4. P. 416–422.
236. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Experimental study of convective self-oscillations near the lateral surface of a bubble in a plane rectangular channel // Acta Astronautica. 2008. V. 62, № 6–7. P. 431–437.
237. Birikh R.V., Kostarev K.G., Rudakov R.N., Zuev A.L. Oscillatory modes of solutocapillary Marangoni convection at a drop-liquid interface // Proc. 6th EU-ROMECH Nonlinear Dynamics Conf., Saint Petersburg, Russia, 30 June – 4 July, 2008. P. 1-6.
238. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Peculiarities of the solutocapillary convection // Proc. 11th Int. Conf. on Multiphase Flow in Industrial Plants, Palermo, Sicily, Italy, 7–10 September 2008. P. 39-46.
239. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Experimental considerations of solutocapillary flow initiation on bubble/drop interface in the presence of a soluble surfactant // Int. J. Microgravity Science and Technology. 2009. V. 21, № 1–2. P. 59-65.
240. Бирих Р.В., Рудаков Р.Н. Концентрационная конвекция в системе капельных жидкостей с вертикальной межфазной границей // Сб. научн. тр. "Гидродинамика". Вып. 16. Пермь: ПГУ, 2007. С. 31–41.
241. Birikh R.V., Rudakov R.N., Viviani A. Convective auto-oscillations near a drop-liquid interface in a horizontal rectangular channel // Int. J. Microgravity Science and Technology. 2009. V. 21, № 1–2. P. 67–72.
242. Зуев А.Л., Костарев К.Г., Писаревская Н.Н. Концентрационная конвекция вокруг пузырьков и капель в неоднородных растворах ПАВ // Сб. научн. тр. "Гидродинамика". Вып. 15. Пермь: ПГУ, 2005. С. 9–21.

243. Kostarev K.G., Zuev A.L., Pisarevskaya N.N., Viviani A. Oscillatory Marangoni convection around bubbles and drops in heterogeneous solutions of surfactants // Proc. 56th Int. Astronautical Congr. (Symp. on Microgravity Sciences and Processes), Fukuoka, Japan, 17–21 October 2005. IAC Paper № 05-A2.4.06. С. 1–7.
244. Kostarev K.G., Pisarevskaya N.N., Viviani A., Zuev A.L. Drop in a surfactant solution: oscillatory regimes of mass transfer // Proc. 45th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, Nevada, USA, 8–11 January 2007. Collection of Technical Papers. 2007. V. 13. P. 9230–9236.
245. Kostarev K.G., Pisarevskaya N.N., Viviani A., Zuev A.L. Oscillatory Marangoni convection around bubbles and drops in heterogeneous solutions of surfactants // Int. J. Microgravity Science and Technology. 2007. V. 19, № 2. P. 12–17.
246. Kostarev K.G., Zuev A.L., Viviani A. Experimental studies of concentration convective surfactant mass transfer near a drop-liquid interface // Proc. 19th Int. Symp. on Transport Phenomena, Reykjavik, Iceland, 17–21 August 2008. P. 1–5.
247. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Изд. 2-е, перераб. М.: Физматлит, 1962. 247 с.
248. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

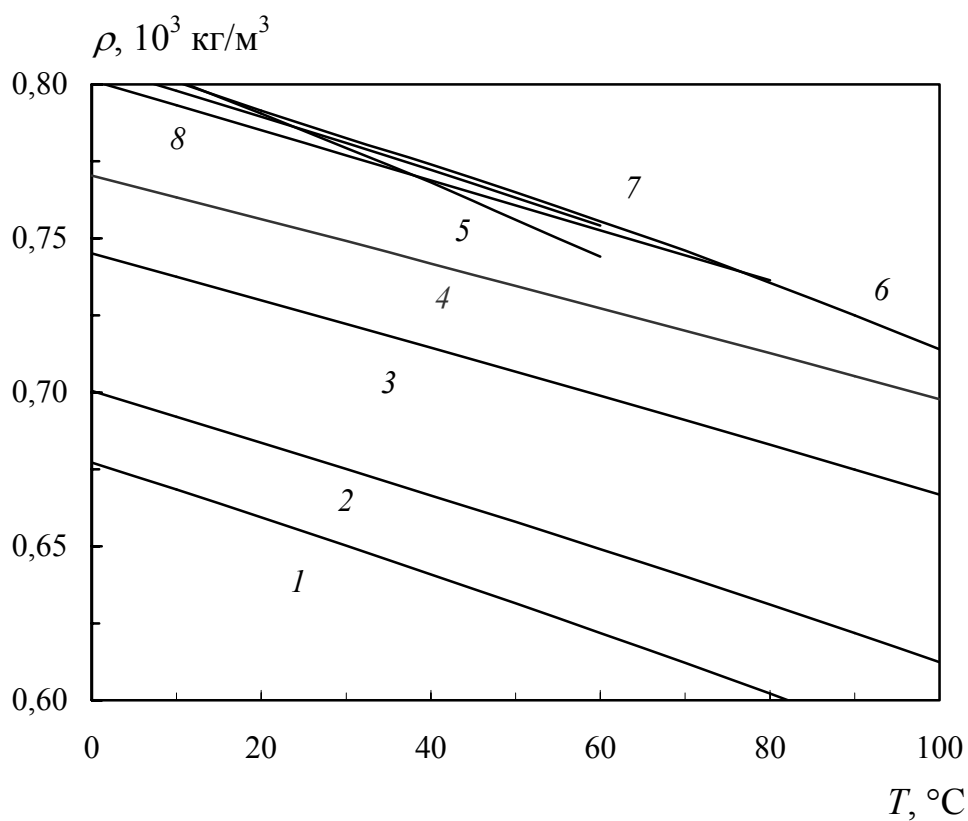
Плотность воды [247]

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$
-10	0.99818	0	0.99985	10	0.99973	20	0.99824
-9	0.99844	1	0.99991	11	0.99964	21	0.99802
-8	0.99868	2	0.99996	12	0.99953	22	0.99780
-7	0.99890	3	0.99999	13	0.99941	23	0.99757
-6	0.99909	4	1.00000	14	0.99928	24	0.99732
-5	0.99927	5	0.99999	15	0.99914	25	0.99707
-4	0.99943	6	0.99997	16	0.99898	26	0.99681
-3	0.99956	7	0.99993	17	0.99881	27	0.99654
-2	0.99968	8	0.99988	18	0.99863	28	0.99626
-1	0.99977	9	0.99981	19	0.99844	29	0.99597



Плотность
использованных жидкостей [5, 248]

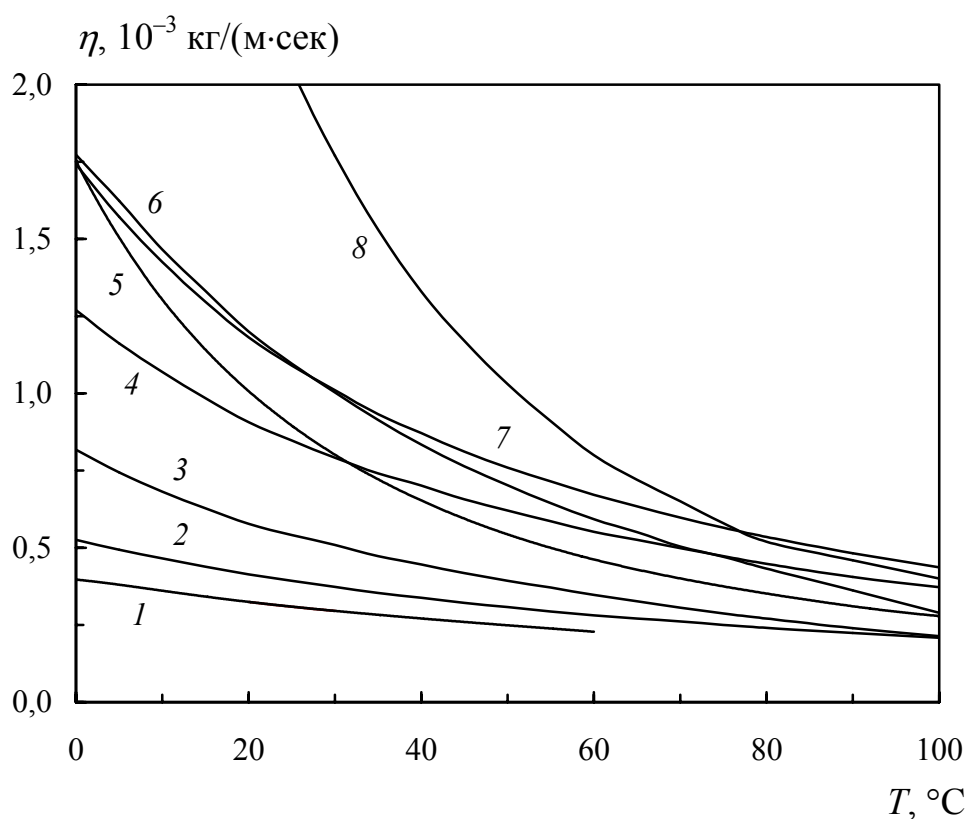
Жидкость	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$										
$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Метанол	0.810	0.801	0.792	0.783	0.774	0.765	0.756	—	—	—	—
Этанол	0.806	0.798	0.790	0.781	0.772	0.763	0.754	0.745	—	—	—
Изопропанол	0.801	0.793	0.785	0.777	0.769	0.761	0.753	0.745	0.736	—	—
<i>n</i> -Гексан	0.677	0.668	0.659	0.650	0.641	0.632	0.622	—	—	—	—
<i>n</i> -Гептан	0.701	0.692	0.684	0.675	0.667	0.658	0.649	0.640	0.631	0.622	—
<i>n</i> -Декан	0.745	0.738	0.730	0.722	0.715	0.707	0.699	0.691	0.683	0.675	0.667
<i>n</i> -Тридекан	0.770	0.763	0.756	0.749	0.742	0.735	0.727	0.720	0.713	0.705	0.698
Ацетон	0.813	0.801	0.791	0.779	0.768	0.756	0.750	—	—	—	—



1 — *n*-гексан, 2 — *n*-гептан, 3 — *n*-декан, 4 — *n*-тридекан,
5 — ацетон, 6 — метанол, 7 — этанол, 8 — изопропанол

**Динамическая вязкость
использованных жидкостей [5, 248]**

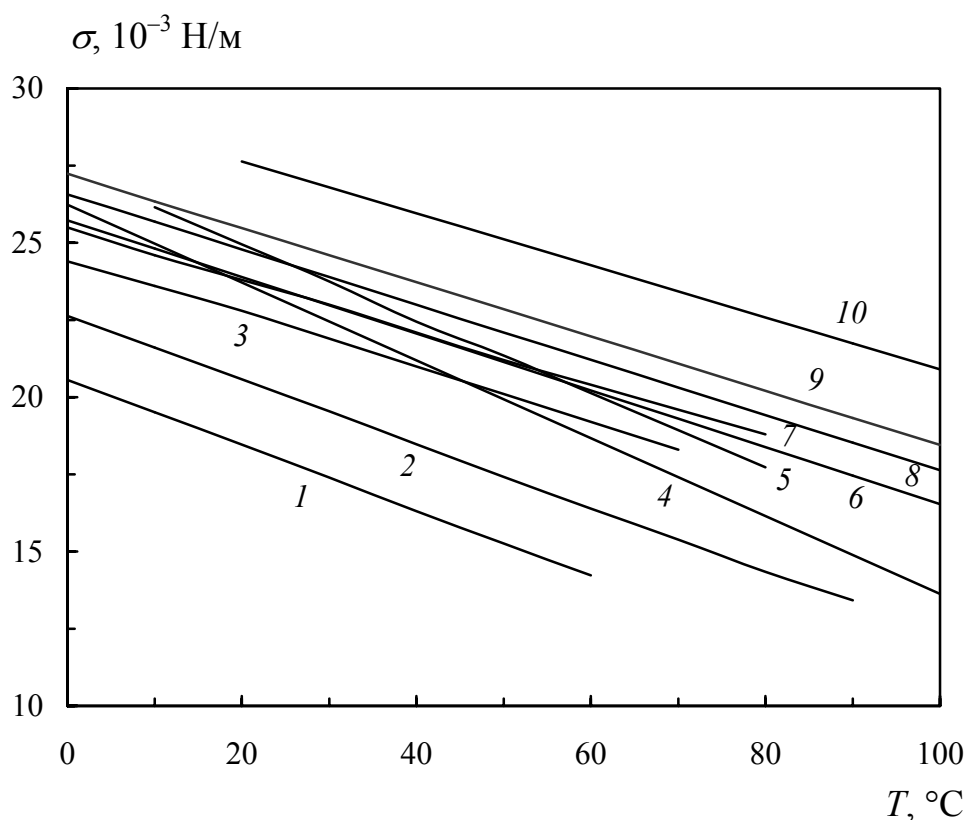
Жидкость	$\eta, 10^{-3} \text{ кг/(м·с)}$										
$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Метанол	0.817	0.682	0.578	0.509	0.446	0.393	0.347	—	—	—	—
Этанол	1.773	1.466	1.200	1.003	0.834	0.702	0.592	0.504	—	—	—
Изопропанол	4.60	3.26	2.39	1.77	1.33	1.03	0.80	0.65	0.52	—	—
<i>n</i> -Гептан	0.526	0.466	0.414	0.373	0.338	0.308	0.281	0.261	0.241	0.224	—
<i>n</i> -Декан	1.270	1.070	0.907	0.791	0.701	0.62	0.552	0.499	0.448	0.406	0.372
<i>n</i> -Ундекан	1.742	1.425	1.182	1.01	0.871	0.759	0.671	0.597	0.535	0.482	0.437
Вода	1.753	1.299	1.002	0.797	0.651	0.544	0.463	0.401	0.351	0.311	0.279
Ацетон	0.397	0.361	0.325	0.296	0.271	0.249	0.228	—	—	—	—



1 — ацетон, 2 — *n*-гептан, 3 — метанол, 4 — *n*-декан,
5 — вода, 6 — этанол, 7 — *n*-ундекан, 8 — изопропанол

**Коэффициент поверхностного натяжения
использованных жидкостей [5, 248]**

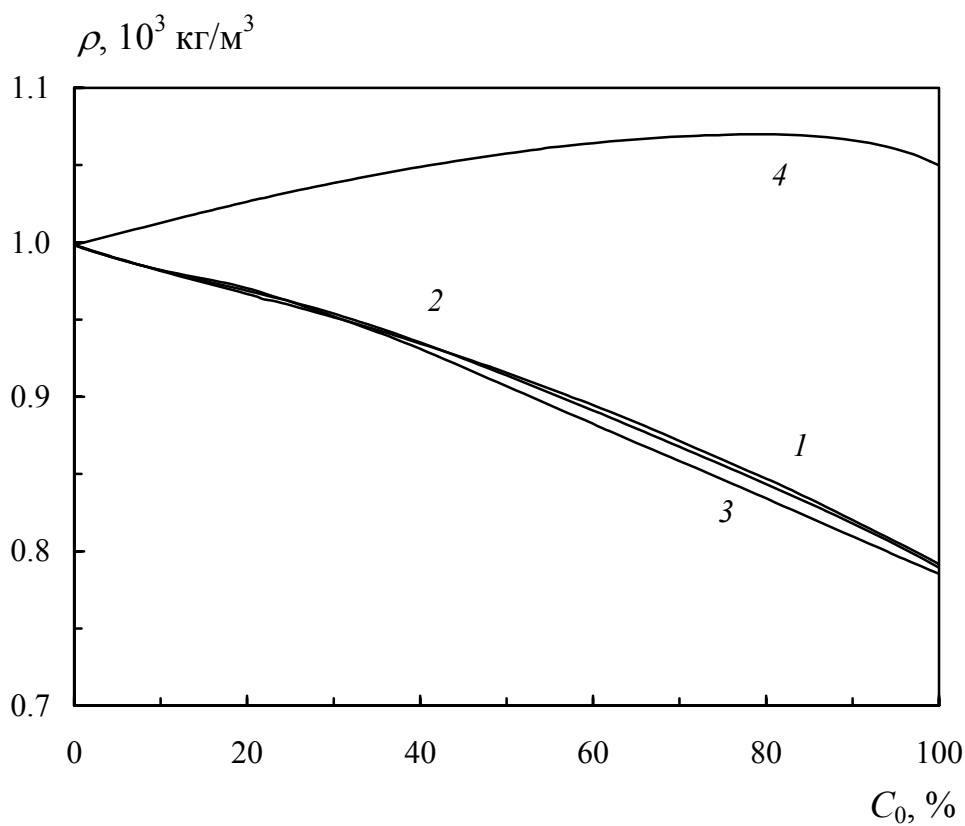
Жидкость	σ , 10 ⁻³ Н/м										
T , °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Этанол	24.4	23.6	22.8	21.9	21.0	20.1	19.2	18.3	—	—	—
Изопропанол	25.5	24.6	23.8	23.0	22.1	21.2	20.4	19.6	18.8	—	—
<i>n</i> -Гексан	20.6	19.5	18.5	17.4	16.3	15.3	14.2	—	—	—	—
Циклогексан	—	26.2	25.0	23.8	22.5	21.4	20.1	18.9	17.7	—	—
<i>n</i> -Гептан	22.6	21.6	20.6	19.5	18.5	17.4	16.4	15.4	14.4	13.4	—
<i>n</i> -Декан	25.7	24.8	23.9	23.0	22.1	21.1	20.2	19.3	18.4	17.5	16.5
<i>n</i> -Ундекан	26.6	25.7	24.8	23.9	23.0	22.1	21.2	20.3	19.4	18.5	17.6
<i>n</i> -Тридекан	27.2	26.3	25.5	24.6	23.7	22.9	22.0	21.1	20.2	19.3	18.5
<i>n</i> -Гексадекан	—	—	27.6	26.8	26.0	25.1	24.3	23.4	22.6	21.7	20.9
Ацетон	26.2	25	23.7	22.5	21.2	19.9	—	—	—	—	—



1 — *n*-гексан, 2 — *n*-гептан, 3 — этанол, 4 — ацетон, 5 — циклогексан,
 6 — *n*-декан, 7 — изопропанол, 8 — *n*-ундекан, 9 — *n*-тридекан,
 10 — *n*-гексадекан

Плотность
водных растворов использованных жидкостей при 20 °С [6]

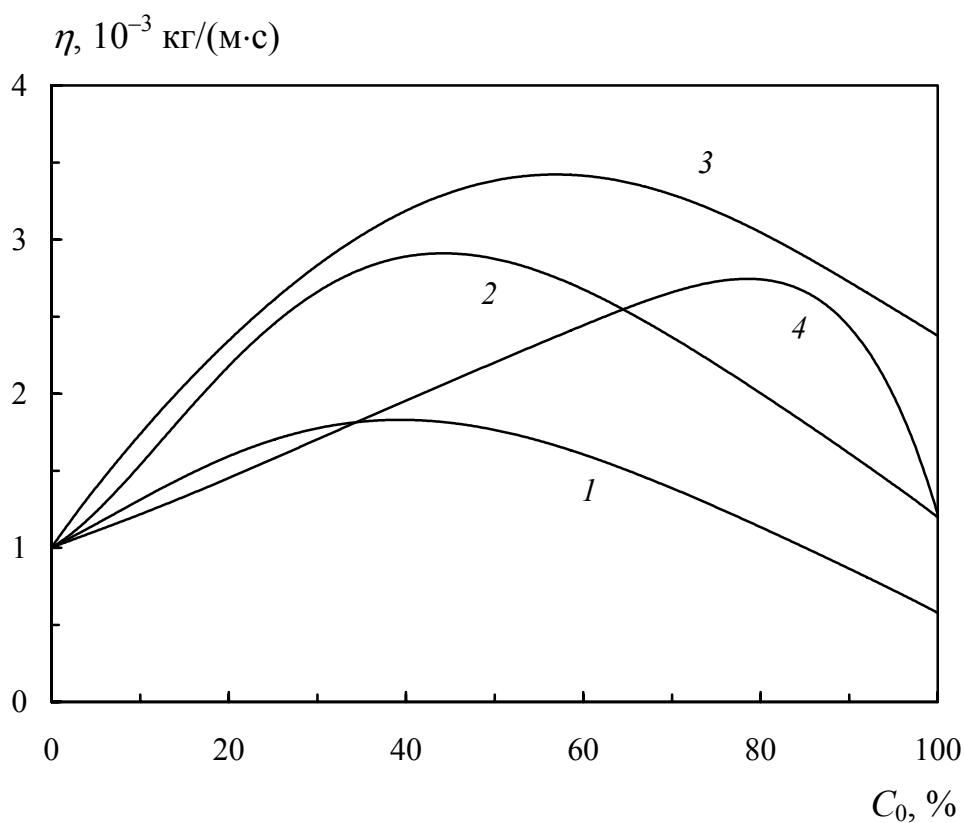
	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Уксусная кислота
Концентрация раствора C_0 , %	ρ , 10^3 кг/м ³	ρ , 10^3 кг/м ³	ρ , 10^3 кг/м ³	ρ , 10^3 кг/м ³
0	0.9982	0.99823	0.9982	0.9982
10	0.9815	0.98187	0.9821	1.0125
20	0.9666	0.96864	0.9703	1.0263
30	0.9515	0.95382	0.9520	1.0384
40	0.9345	0.93518	0.9310	1.0488
50	0.9156	0.91384	0.9069	1.0575
60	0.8946	0.89113	0.8825	1.0642
70	0.8715	0.86766	0.8584	1.0685
80	0.8469	0.84344	0.8342	1.0700
90	0.8202	0.81797	0.8096	1.0661
100	0.7917	0.78934	0.7854	1.0498



1 — метанол, 2 — этанол, 3 — изопропанол, 4 — уксусная кислота

Динамическая вязкость
водных растворов использованных жидкостей при 20 °С [6]

	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Уксусная кислота
Концентрация раствора C_0 , %	η , 10^{-3} кг/(м·с)	η , 10^{-3} кг/(м·с)	η , 10^{-3} кг/(м·с)	η , 10^{-3} кг/(м·с)
0	1.002	1.002	1.002	1.002
10	1.320	1.538	1.740	1.220
20	1.580	2.183	2.341	1.450
30	1.780	2.644	2.835	1.700
40	1.840	2.910	3.188	1.960
50	1.760	2.870	3.383	2.210
60	1.600	2.670	3.413	2.430
70	1.390	2.370	3.293	2.660
80	1.140	2.008	3.048	2.750
90	0.860	1.610	2.724	2.430
100	0.580	1.200	2.377	1.220

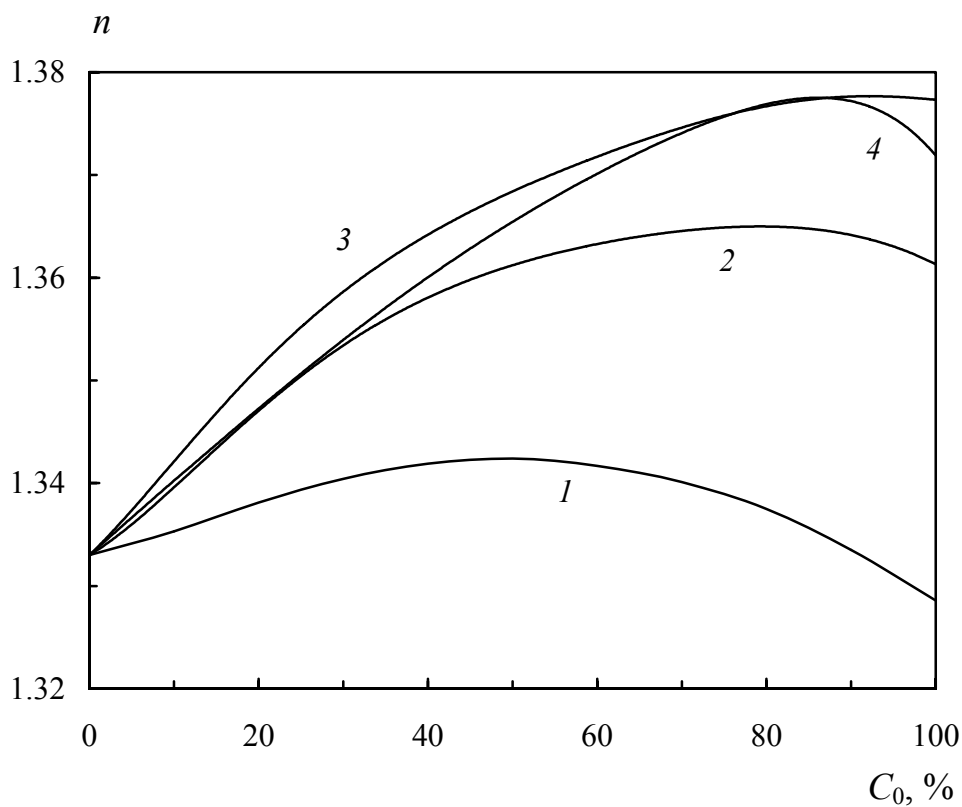


1 — метанол, 2 — этанол, 3 — изопропанол, 4 — уксусная кислота

Таблица 5.7

Показатель преломления
водных растворов использованных жидкостей при 20 °С [6]

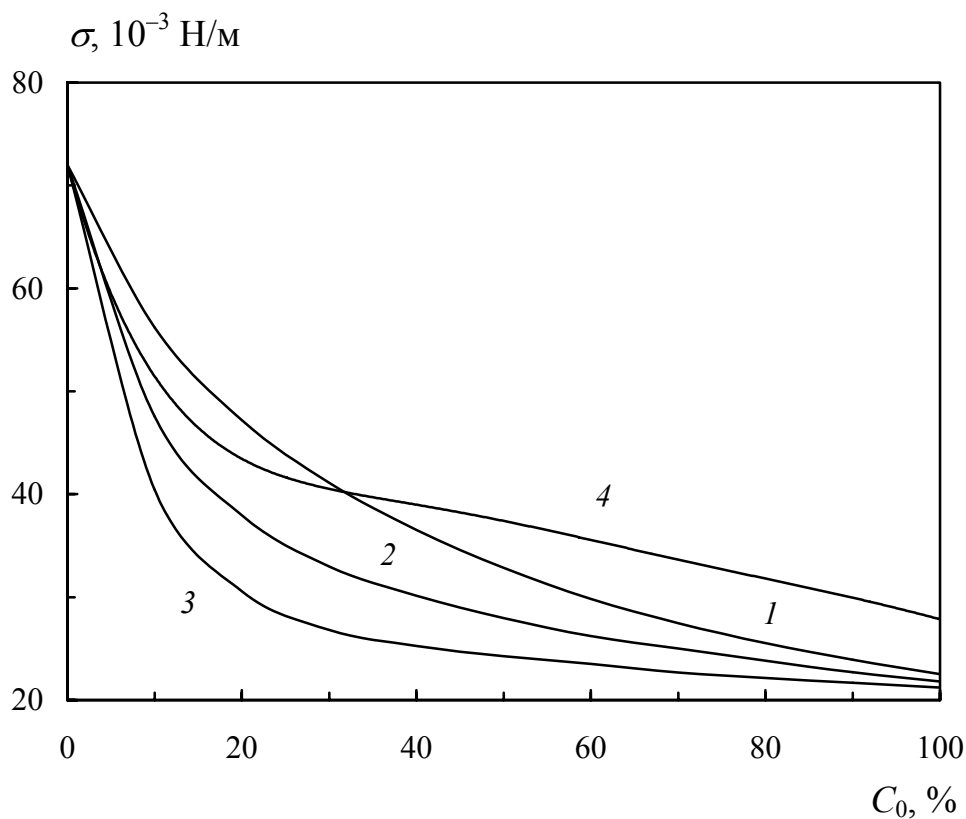
	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Уксусная кислота
Концентрация раствора C_0 , %	n	n	n	n
0	1.3330	1.3330	1.3330	1.3330
10	1.3353	1.3396	1.3421	1.3402
20	1.3381	1.3470	1.3512	1.3473
30	1.3404	1.3535	1.3588	1.3540
40	1.3419	1.3580	1.3640	1.3599
50	1.3424	1.3612	1.3684	1.3655
60	1.3417	1.3633	1.3719	1.3702
70	1.3401	1.3646	1.3746	1.3740
80	1.3375	1.3649	1.3766	1.3769
90	1.3335	1.3642	1.3777	1.3772
100	1.3286	1.3613	1.3773	1.3719



1 — метанол, 2 — этанол, 3 — изопропанол, 4 — уксусная кислота

**Коэффициент поверхностного натяжения
водных растворов использованных жидкостей при 20 °С [6, 207]**

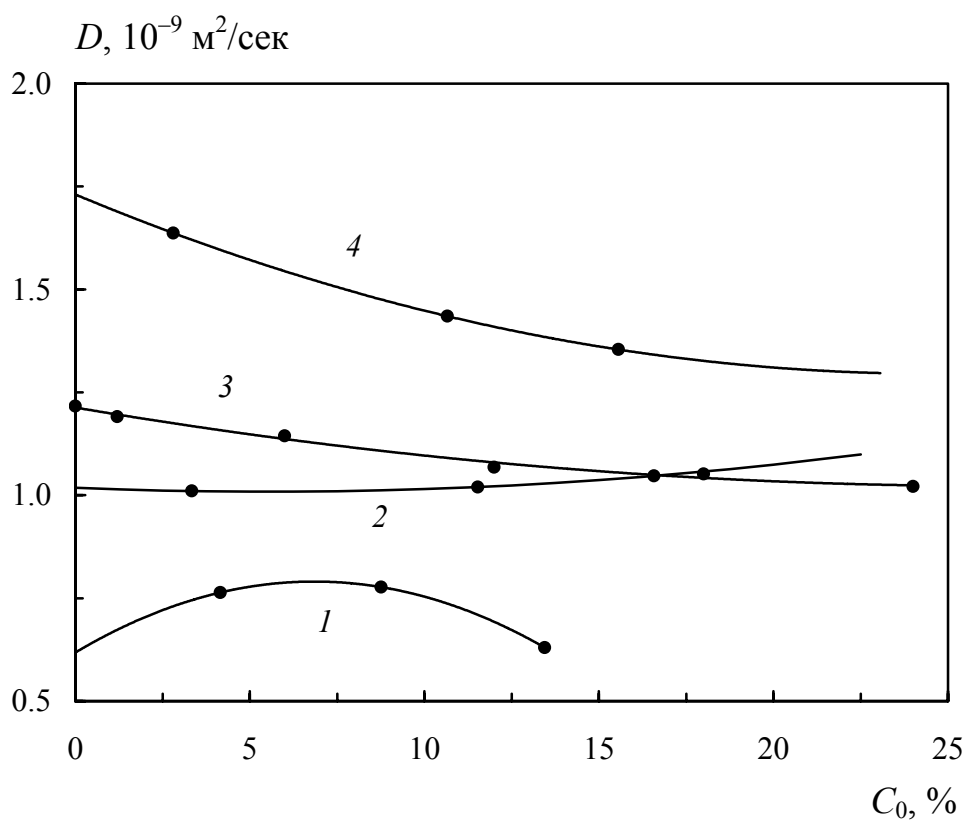
	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Уксусная кислота
Концентрация раствора C_0 , %	σ , 10^{-3} Н/м	σ , 10^{-3} Н/м	σ , 10^{-3} Н/м	σ , 10^{-3} Н/м
0	72.0	72.0	72.0	72.0
10	51.1	47.5	40.4	51.4
20	40.5	38.0	30.6	43.3
30	34.6	33.0	26.8	41.2
40	31.0	30.2	25.3	38.2
50	29.0	28.0	24.3	37.4
60	27.6	26.2	23.5	36.1
70	26.4	25.0	22.7	33.5
80	25.2	23.8	22.1	31.5
90	23.9	22.7	21.7	30.2
100	22.2	21.8	21.2	27.8



1 — метанол, *2* — этанол, *3* — изопропанол, *4* — уксусная кислота

Коэффициенты диффузии
водных растворов использованных жидкостей при 20 °С [6]

	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Уксусная кислота
Концентрация раствора C_0 , %	$D, 10^{-9}$ м ² /сек	$D, 10^{-9}$ м ² /сек	$D, 10^{-9}$ м ² /сек	$D, 10^{-9}$ м ² /сек
0	1,731	1,018	0,618	1,213
2.5	1,647	1,011	0,721	1,179
5	1,572	1,009	0,778	1,148
7.5	1,506	1,010	0,789	1,121
10	1,449	1,015	0,754	1,096
12.5	1,401	1,024	0,673	1,076
15	1,362	1,037	0,546	1,058
17.5	1,332	1,054	—	1,044
20	1,310	1,074	—	1,034
22.5	1,298	1,099	—	1,027
25	—	—	—	1,023



1 — изопропанол, 2 — этанол, 3 — уксусная кислота, 4 — метанол