УДК 536.423+532.528

Активация кавитации фреонов добавками полиэтилсилоксановой жидкости^{*}

В.Е. Виноградов

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург; e-mail: vinve@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2018

Экспериментально исследованы предельный перегрев и кавитационная прочность слабых растворов (до 5%) полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-4 в фреонах при импульсном растяжении до –14 МПа. Показано, что при положительных давлениях растворение ПЭС-4 в фреонах 11 и 113 повышает температуру предельного перегрева жидкостей, что согласуется с расчетами по теории гомогенной нуклеации. В области отрицательных давлений, превышающих по абсолютной величине 5 МПа, обнаружено снижение кавитационной прочности фреонов при растворении в них полиэтилсилоксановой жидкости.

Ключевые слова: флуктационное зародышеобразование, отрицательное давление, кавитация, фреоны.

Введение

Жидкости, как и твердые тела, способны выдерживать значительные растяжения. Предельная прочность жидкостей на разрыв аналогично предельному перегреву определяется теорией гомогенной нуклеации [1]. Теория предполагает образование паровых каверн в жидкости за счет термодинамических флуктуаций. В реальных условиях в жидкости всегда имеются неоднородности, являющиеся зародышами новой фазы.

Их природа не всегда ясна, и полностью избавится от них практически невозможно. Поэтому даже в самых чистых экспериментах по гомогенному зародышеобразованию всегда присутствует вклад гетерогенного зародышеобразования. Уменьшить влияние центров гетерогенного зародышеобразования можно путем уменьшения объема испытываемого образца и увеличения скорости перевода жидкости в метастабильное состояние. Особенно это относится к растянутой жидкости.

Ранее было показано, что при импульсном растяжении перегретой жидкости достигаются растяжения, близкие предсказываемым теорией гомогенной нуклеации [2, 3]. Однако при понижении температуры и увеличении растяжения нарастает расхождение между теорией и экспериментом. В большей степени это характерно для жидкостей со сложными молекулами, имеющих высокие критические температуры и низкие критические давления. Было обнаружено, что относительная величина расхождения теории и эксперимента нарастает с ростом числа атомов в молекуле исследуемой жидкости [4]. Одной из причин такой зависимости может быть тот факт, что при больших отрицательных давлениях жидкостей с большими молекулами размер критического пузырька в них становится сопоставим с размерами молекул. Кроме того кавитационные пузырьки при комнатной температуре для жидкостей, кипящих при высоких температурах, практически пустые. В данной работе исследовано влияние высококипящей жидкости (ПЭС-4) на предельный перегрев и кавитационную прочность кипящих при низкой температуре жидкостей (фреон 11 и фреон 113).

Экспериментальная установка и методика измерений

В работе использовался метод импульсного растяжения жидкости в волне отрицательного давления [5, 6]. Исследуемая жидкость помещается в цилиндрическую рабочую камеру *1* из нержавеющей стали диаметром 50 мм, высо-

^{*} Работа выполнена в рамках комплексной программы УрО РАН (проект № 18–2-2–13)





Рис. 1. Блок-схема установки при фотографировании области кавитации (*a*) и при исследовании кавитации на поверхности платиновой проволочки (*б*): *1* – корпус камеры; *2* – окна; *3* – датчик давления; *4* – дюралевая мембрана; *5* – плоская катушка; *6* – микроскоп; *7* – фотокамера; *8* – импульсный источник света; *9* – фотодиод; *10* – платиновая проволочка



Рис. 2. Кавитационный разрыв в фреоне 11 при температуре 25 °C: *1* – *p*=–7.0 МПа; *2* – *p*=–10.8 МПа, *3* – *p*=–14.3 МПа. Размер поля фотографирования 2×2 см

той ~90 мм (рис. 1). Объем заливаемой в камеру жидкости составляет ~ 80 см^{3.}

Свободный объем над поверхностью жилкости заполнен смесью паров исследуемой жидкости и воздуха при атмосферном давлении. В верхней крышке и боковых стенках камеры имеются окна 2 для наблюдения, фотографирования и ввода датчиков температуры и давления 3. Дном камеры служит дюралевая мембрана 4 толщиной 0.8 мм, к которой с внешней стороны прижата плоская спиральная катушка 5. При разряде малоиндуктивного высоковольтного конденсатора на катушку дюралевая мембрана создает в жидкости импульс давления длительностью 3 мкс и амплитудой до 20 МПа. Импульс давления со скоростью звука движется от мембраны к свободной поверхности жидкости. При отражении от нее он инвертируется в импульс отрицательного давления.

Перед началом опытов установка калибруется с помощью импульсного датчика давления. Окончательная погрешность измерения давления не превышает 5%. Жидкость в камере обезгаживалась путем откачки газов вакуумным насосом.

Кавитационная прочность жидкости при комнатной температуре определялась путем фотографирования зоны кавитации. В этом случае в верхней части камеры устанавливалась крышка со стеклянным окном (см. рис. 1, *a*), а над ним микроскоп *6* с фотокамерой *7*. Время экспозиции задавалось импульсным источником света *8*. Длительность импульса света менее 1 мкс. Синхронизация импульсов давления и света проводилась по осциллограммам с датчика давления *3* и фотодиода *9*. Соответственно фотографирование осуществлялось в отраженном свете. На рис. 2 приведены типичные фотографии области кавитации. С ростом растяжения увеличивается плотность центров кавитации. При высоких растяжениях

> наряду с крупными пузырьками появляется много мелких пузырьков, сливающихся в светлое пятно. Частота нуклеации достигала в этом случае $J=10^{12}-10^{14}$ м⁻³ с⁻¹. В опытах при высоких температурах в верхней части камеры устанавливалась крышка с платиновой проволочкой (см. рис. 1, δ). Жидкость нагревалась на поверхности платиновой прово

лочки *10* диаметром 20 мкм и длиной 8–10 мм, погруженной в исследуемую жидкость на глубину 3–5 мм.

Включенная в мостовую схему проволочка нагревалась импульсами тока длительностью 20–25 мкс. Проволочка являлась одновременно датчиком температуры и индикатором начала кавитации на ее поверхности. Импульсы нагрева и давления синхронизировались таким образом, чтобы кавитация наступала в момент прохождения максимума волны отрицательного давления. Начало кавитации на проволочке создавало температурное возмущение на зависимости температуры проволочки от времени T(t), которое являлось индикатором начала кавитации. Эта методика позволяла достичь в опытах частоты нуклеации 10^{25} м⁻³ с⁻¹ [2, 3].

Результаты опытов и их обсуждение

Экспериментально изучено влияние высокомолекулярной жидкости (ПЭС-4, ~80 атомов в молекуле, критическая температура $T_{\rm C}$ =522 °C, критическое давление $p_{\rm C}$ =0.63 МПа) на предельный перегрев и кавитационную прочность фреона 11 (CFCl₃, $T_{\rm C}$ =198.0 °C, $p_{\rm C}$ =4.35 МПа) и фреона 113 (C₂F₃Cl₃, $T_{\rm C}$ =214.1 °C, $p_{\rm C}$ =3.48 МПа). Ранее полученные для них экспериментальные значения предельного растяжения близки к теоретическим вплоть до –10 МПа [7, 8].

По фотографиям области кавитации при температуре *T*~25 °C получены зависимости плотности центров кавитации в волне отрицательного дав-



Рис. 3. Плотность центров кавитации в объеме растянутой жидкости в зависимости от величины растяжения при комнатной температуре: *1* – фреон 11; *2* – 5%-ный раствор ПЭС-4 в фреоне 11

ления от его величины для фреона 11 и 5%-ного раствора ПЭС-4 в фреоне 11. Результаты показаны на рис. 3. В обоих случаях наблюдается экспоненциальная зависимость n(-p). Растворение ПЭС-4 в фреоне сдвигает зависимость n(-p) в сторону более низких растяжений. Подобные зависимости получены для фреона 113 и раствора ПЭС-4 в нем (рис. 4).

Согласно теории гомогенной нуклеации, число пузырьков, флуктационно рождающихся в единицу времени в единице объема растянутой жид-кости пузырьков, определяется выражением [1]:

$$J = J_0 \exp\left(-W_K / k_B T\right), \tag{1}$$

где W_K – работа образования критического зародыша; k_B – постоянная Больцмана; J_0 – кинетический множитель, учитывающий динамику роста критического пузырька.

Работа образования критического пузырька равна [1]:

$$W_K = \frac{4}{3}\pi\sigma r_K^2.$$
 (2)

Радиус критического пузырька в перегретой и растянутой жидкости определяется выражением:

$$r_{K} = 2\sigma / (p'' - p'), \qquad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение; p'' – давление в пузырьке; p' – давление в жидкости. Поскольку при низких температурах p'' мало, размер критических зародышей уменьшается почти линейно с ростом величины отрицательного давления.



Рис. 4. Плотность центров кавитации в объеме растянутой жидкости в зависимости от величины растяжения при комнатной температуре: *1* – фреон 113; *2* – 5%-ный раствор ПЭС-4 в фреоне 113



Рис. 5. Кавитационная прочность фреона 11 с добавками ПЭС-4: сплошная линия – линия фазового равновесия жид-кость–пар фреона 11; штриховые линии – кавитационная прочность жидкости, рассчитанная по формулам (1)–(4) для частоты нуклеации $J=10^{24}$ м⁻³ с⁻¹; 1 – фреон 11; 2-5% ПЭС-4 в фреоне 11; точки – эксперимент: 1 – фреон 11; 2-5% ПЭС-4 в фреоне; C – термодинамическая критическая точка фреона 11



Рис. 6. Кавитационная прочность фреона 113 с добавками ПЭС-4: сплошная линия – линия фазового равновесия жидкость–пар фреона 113; штриховые линии – кавитационная прочность жидкости, рассчитанная по формулам (1)–(4): *1* – фреон 113, $J=10^{20}$ м⁻³ с⁻¹; 2 – фреон 113, $J=10^{24}$ м⁻³ с⁻¹; 3 – 5% ПЭС-4 в фреоне 113, $J=10^{24}$ м⁻³ с⁻¹. Точки – эксперимент: *1* – фреон 113; 2 – 5% ПЭС-4 в фреоне. *С* – термодинамическая критическая точка фреона 113

В области отрицательных давлений вдали от критической температуры кинетический коэффициент определяется вязкостью [1]:

$$J_0 = \frac{N_1 r_K}{2\eta} \sqrt{k_B T \sigma} , \qquad (4)$$

где η – вязкость жидкости; N₁ – количество молекул в единице объема жидкости. Экспериментальные зависимости плотности центров кавитации от давления на рис. 3 и 4 можно аппроксимировать экспоненциальным выражением:

$$n(-p) = a \cdot \exp(-pb). \tag{5}$$

Это выражение по форме совпадает с аппроксимацией зависимости удельной частоты флуктуационного зародышеобразования от давления *p* при заданной температуре жидкости [1]:

$$J(p) = J_0 \exp\left[-G_p(p-p_0)\right], \ G_p = -\frac{d}{dp} \ln J(p), \quad (6)$$

Величина *b* в уравнении (5) характеризует скорость нарастания плотности центров кавитации в эксперименте. Из полученных экспериментальных данных b=(1-1.4) МПа^{-1.} Из расчетов по теории гомогенной нуклеации для условий эксперимента $G_P=(4-6)$ МПа⁻¹. Поскольку экспериментальное значение крутизны нарастания плотности центров кавитации значительно меньше теоретического, то разумно предположить, что в опытах при низкой температуре наблюдается значительный вклад центров гетерогенного зародышеобразования.

Методом импульсного перегрева в волне отрицательного давления получена температурная зависимость кавитационной прочности раствора ПЭС-4 в фреоне 11 в интервале температур от 80 до 160 °С. Результаты показаны на рис. 5. При температурах от 100 °С и выше кавитационная прочность раствора в пределах погрешности эксперимента совпадает с кавитационной прочностью фреона. В области низких температур кавитационная прочность раствора ниже кавитационной прочности фреона. В соответствии с расчетами по теории гомогенной нуклеации кавитационная прочность раствора выше, чем фреона 11 во всем интервале температур. Поскольку экспериментальная кавитационная прочность раствора значительно ниже теоретической, можно предположить, что растворение ПЭС-4 в фреоне 11 вызывает активацию центров гетерогенной кавитации.

На рис. 6 показаны результаты опытов с раствором ПЭС-4 в фреоне 113 в интервале температур от 25 до 190 °С. В этом случае наблюдалась более сильно выраженная зависимость кавитационной прочности от добавок ПЭС-4. Поскольку реализуемая в опытах по импульсному перегреву частота нуклеации изменяется от 10²⁰ м⁻³ с⁻¹ при низких температурах до 10²⁴ м⁻³ с⁻¹ при температуре предельного перегрева при атмосферном давлении, то на рисунке показаны расчеты кавитационной прочности фреона 113 для двух значений частот нуклеации.

При положительных давлениях температура предельного перегрева обоих фреонов повышается при растворении ПЭС-4, что находится в полном согласии с теорией гомогенной нуклеации [9].

Заключение

Экспериментально получены зависимости плотности центров кавитации и кавитационной прочности фреона 11 и фреона 113 от добавок высокомолекулярной жидкости ПЭС-4 в области отрицательных давлений до –10 МПа.

Показано, что малые добавки высокомолекулярной жидкости активируют центры гетерогенной кавитации в жидкости с малым числом атомов в молекуле (фреон 11, фреон 113) в области температур от 25 до 100 °C. Результат не является тривиальным. По теоретическим оценкам растворение ПЭС-4 в фреонах должно повышать кавитационную прочность последних.

Полученные результаты могут быть полезны при анализе работы насосов холодильников, использующих в качестве рабочего вещества фреоны с добавками масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
- 2. Виноградов В. Е., Павлов П. А. Граница предельных перегревов н-гептана, этанола, бензола и толуола в области отрицательных давлений // ТВТ. 2000. Т. 38. № 3. С. 402–406.
- Vinogradov V. E., Pavlov P. A., Baidakov V. G. Explosive cavitation in super heated liquid argon// J. Chem. Phys. 2008. V. 128. N 23. 234508 (5 pages).
- Vinogradov V.E., Pavlov P.A. Cavitation strength of liquids with large molecules // Int. J. Mod. Phys. B. 2013. V. 27. N 24. 1350128 (10 pages).
- Бесов А. С., Кедринский В. К., Пальчиков Е. И. О пороговых кавитационных эффектах в импульсных волнах разрежения // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 16. С. 23–27.
- Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000. 435 с.
- Виноградов В. Е., Павлов П. А. Предельный перегрев жидкости при импульсном растяжении. Теплофизические свойства веществ и материалов // Материалы докладов и сообщений XI российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Т. 1. Санкт-Петербург. Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий. 2005. С. 59.
- Виноградов В. Е., Павлов П. А. Предельный перегрев растянутой жидкости // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 360– 365.
- 9. Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.

Activation of freons cavitation by polyethylsyloxane liquid additives

V.E. Vinogradov

Institute of thermal physics Ural Branch of RAN, Ekaterinburg e-mail: vinve@mail.ru

Limiting superheating and cavitation strength of weak solutions (up to 5%) of a polyethylsiloxane liquid (PES-4) in freons at pulse stretching up to -4 MPa was experimentally studied. Two methods for recording the onset of cavitation in a stretched liquid were employed: by photographing the cavitation region in a negative pressure wave at room temperature, and by the boiling signal on a wire heater at high temperatures. The nucleation rate in the first case was $10^{12}-10^{14}$ m⁻³s⁻¹. With the second method, the nucleation rate reached 10^{20} – 10^{24} m⁻³s⁻¹. Experiments were performed with a Freon 11 – PES-4 solution in the temperature range from 25 to 160 °C with PES-4 concentration of 5%, and a of Freon 113 – PES-4 solution in the temperature range from 25 to 190 °C at a PES-4 concentration of 5%. At 25 °C, exponential dependences of the centers of cavitation densities in the studied liquids on the stretching magnitude were obtained. Experimenting with PES-4 solutions revealed that the slope of experimental dependencies of cavitation centers density on pressure was less than predicted by the theory of homogeneous nucleation. A supposition on the heterogeneous cavitation centers presence in the liquid was made. The PES-4 additives activate the heterogeneous centers, increasing thereby the cavitation density observed in the experiment. At positive pressures, the dissolution of PES-4 in Freons 11 and 113 raises the temperature of the limiting superheating of liquids. The obtained results are consistent with calculations using the homogeneous nucleation theory formulas. In the area of negative pressures exceeding the absolute value of 5 MPa, a decrease in freons cavitational strength was found when dissolving polyethylsiloxane liquid in them. It was shown, that small additions of a high-molecular liquid activated the centers of heterogeneous cavitation in a liquid with a small number of atoms in the molecule (Freon 11, Freon 113) within the temperature range from 25 to 100 °C.

Keywords: fluctuation nucleation, negative pressure, cavitation, freons

REFERENCES

- 1. **Skripov V.P.** *Metastabil'naya zhidkost'* [Metastable liquid]. Moscow: Nauka, 1972. 312 p. In Russ.
- 2. Vinogradov V.E., Pavlov P.A. The boundary of limiting superheats of *n*-heptane, ethanol, benzene, and toluene in the region of negative pressures. *High Temperature*, 2000, vol. 38, Iss. 3, pp 379–383.
- Vinogradov V.E., Pavlov P.A., Baidakov V.G. Explosive cavitation in super heated liquid argon. J. Chem. Phys. 2008, vol. 128, no. 23, 234508 (5 pages).
- Vinogradov V. E., Pavlov P.A. Cavitation strength of liquids with large molecules. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2013, vol. 27, no. 24, 1350128 (10 pages).
- Besov A.S., Kedrinskij V.K., Pal'chikov E.I. O porogovykh kavitatsionnykh effektakh v impul'snykh volnakh razrezheniya [On threshold cavitation effects in pulsed rarefaction waves] *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoj fiziki – Letters to the Journal of Technical Physics*, 1989, vol. 15, iss. 16, pp. 23–27. In Russ.

- 6. **Kedrinskij V.K.** *Gidrodinamika vzryva: eksperiment i modeli* [Hydrodynamics of the explosion: the experiment and the model]. Novosibirsk: SB RAS Publishing House, 2000. 435 p. In Russ.
- Vinogradov V.E., Pavlov P.A. Predel'nyj peregrev zhidkosti pri impul'snom rastyazhenii. Teplofizicheskie svojstva veshhestv i materialov [Limit superheating of a liquid under pulsed tension. Thermophysical properties of substances and materials]. *Materialy dokladov i soobshhenij XI Rossijskoj konferentsii po teplofizicheskim svojstvam veshhestv*. [Proceedings of the XI Russian conference on thermophysical properties of substances]. St. Petersburg, 2005, vol. 1, p. 59. In Russ.
- Vinogradov V. E., Pavlov P.A Limit superheating of stretched liquid. *High Temperature*. 2016. vol. 54, no. 3, pp. 338–343.
- Skripov V.P., Sinitsyn E.N., Pavlov P.A., et al. *Teplofizicheskie svojstva zhidkostej v metastabil'nom sostoyanii* [Thermophysical properties of liquids in a metastable state]. Moscow: Atomizdat, 1980. 208 p. In Russ.