

Достижимый перегрев ожигенных газов и их растворов (Обзор)

В.Г. Байдаков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, г. Екатеринбург, 620016, Россия
E-mail: baidakov@itp.uran.ru*

Статья поступила в редакцию 25 марта 2013 г.

Обзор посвящен главным образом кинетике спонтанного вскипания ожигенных газов и их растворов. Рассмотрены теории термофлуктуационного и квантового зародышеобразования в метастабильных жидкостях. Изложены методы экспериментального исследования кинетики зародышеобразования. В широком интервале давлений, включая отрицательные, представлены экспериментальные данные по температуре достижимого перегрева криогенных жидкостей и растворов ожигенных газов. Обсуждаются свойства зародышей новой фазы вблизи границы достижимого перегрева. Рассматривается кинетика инициированного и гетерогенного зародышеобразования. Приводятся результаты экспериментов по обнаружению квантового туннелирования зародышей. Экспериментальные данные сопоставляются с теориями термофлуктуационного и квантового зародышеобразования.

Огляд присвячено головним чином кінетиці спонтанного скипання зріджених газів та їх розчинів. Розглянуто теорії термофлуктуаційного і квантового зародкоутворення в метастабільних рідинах. Викладено методи експериментального дослідження кінетики зародкоутворення. У широкому інтервалі тисків, включаючи негативні, представлено експериментальні дані по температурі перегрівання, яка досягається, криогенних рідин і розчинів зріджених газів. Обговорено властивості зародків нової фази поблизу межі перегрівання, яке досягнуто. Розглянуто кінетику ініційованого та гетерогенного зародкоутворення. Наведено результати експериментів по виявленню квантового тунелювання зародків. Експериментальні дані зіставлено з теоріями термофлуктуаційного та квантового зародкоутворення.

PACS: 64.10.+h Общая теория уравнений состояния и фазовые равновесия;
64.60.Mu Метастабильные фазы;
64.60.Q– Нуклеация.

Ключевые слова: перегрев, нуклеация, кавитация, метастабильное состояние, термофлуктуационное зародышеобразование, квантовое зародышеобразование, криогенные жидкости.

Содержание

1. Введение.....	836
2. Теория гомогенного зародышеобразования.....	837
2.1. Термодинамика зародышеобразования.....	837
2.2. Кинетика термофлуктуационного зародышеобразования.....	839
2.3. Квантовое зародышеобразование.....	840
3. Достижимый перегрев однокомпонентных жидкостей и растворов.....	842
3.1. Методика экспериментов с перегретыми жидкостями.....	842
3.2. Результаты опытов по перегреву классических жидкостей.....	843
3.3. Перегрев квантовых жидкостей.....	845
3.4. Кавитационная прочность ожигенных газов.....	846
3.5. Зародышеобразование в окрестности критической точки.....	849
3.6. Перегрев растворов с полной растворимостью компонентов.....	850
3.7. Зародышеобразование в растворах с частичной растворимостью компонентов.....	851

3.8. Сопоставление теории и эксперимента. Поверхностное натяжение зародышей паровой фазы	852
3.9. Иницированное и гетерогенное зародышеобразование	854
4. Кинетика зародышеобразования вблизи абсолютного нуля температуры	856
4.1. Предельные пересыщения растворов ^4He – ^3He	856
4.2. Квантовая кавитация в жидком гелии	858
5. Заключение	859
Литература	860

1. Введение

Одно из проявлений сил межмолекулярного взаимодействия состоит в том, что в системе из большого числа частиц происходят фазовые переходы первого рода. Поскольку прерывный характер такого перехода исключает возможность превращения одновременно во всей массе вещества, фазовый переход начинается в отдельных «точках» однородной системы с образования зародышей новой фазы. Образование фазы с существенно новыми свойствами приводит к появлению поверхностной энергии, поэтому зародыши слишком малого размера оказываются энергетически невыгодными. Жизнеспособные зародыши должны иметь размер, превышающий некоторый критический, тогда рост новой фазы сопровождается убылью термодинамического потенциала. Это означает, что при фазовых переходах первого рода возможны перегрев и переохлаждение, обусловленные отсутствием таких зародышей. Каждая из фаз может существовать, хотя бы как метастабильная, по обе стороны от точки перехода.

Если однородная система не подвержена иницирующим внешним воздействиям, то зародыши новой фазы возникают спонтанно, за счет тепловых ($T > 0$) или квантовых ($T = 0$) флуктуаций среды. Этот процесс называется *гомогенным зародышеобразованием*. Обычно фазовый переход начинается на стенках сосуда или на посторонних включениях и требует гораздо меньших пересыщений (*гетерогенное зародышеобразование*). Спонтанное образование большой массы новой фазы имеет ничтожно малую вероятность, поэтому сама по себе метастабильная система способна к длительному существованию при неизменных внешних условиях.

При глубоком заходе в область метастабильных состояний фазы снижается ее устойчивость не только относительно зародышеобразования, но и по отношению к бесконечно малым (непрерывным) изменениям параметров состояния. Если фаза неустойчива относительно таких изменений, то она не способна к длительному существованию. Любое малое возмущение будет усиливаться реакцией самой системы до тех пор, пока она не перейдет в качественно новое состояние. Линия на фазовой диаграмме, разделяющая области устойчивых и неустойчивых состояний однородной массы, называется *спинодалью*.

Как общее свойство фазовых переходов первого рода метастабильность проявляется в системах разной природы: ядерном веществе и электронно-дырочной жидкости, в процессах испарения, конденсации, кристаллизации и др.

Проблема фазовой метастабильности охватывает широкий круг вопросов, связанных с кинетикой зародышеобразования, определением термодинамических и кинетических свойств, границы термодинамической устойчивости и др.

Данный обзор посвящен главным образом вопросам кинетики зародышеобразования в перегретых жидкостях и их растворах. Для ознакомления с тематикой обзора и последовательностью изложения достаточно посмотреть оглавление.

Объект обсуждения — оживленные газы. Определяющая роль закона межчастичного взаимодействия при фазовых переходах первого рода выделяет вещества, молекулы которых имеют сферически симметричную или близкую к ней форму и простой дисперсионный тип межмолекулярного взаимодействия. Такие (простые) вещества выступают в роли «пробного камня» в теоретических разработках проблем конденсированных сред.

Перегретая жидкость — это удобная система для реализации гомогенного зародышеобразования. Малая вязкость перегретой жидкости гарантирует быструю релаксацию структуры, что не всегда имеет место для переохлажденной. В ней легче «отстроиться» от гетерогенных центров, чем, например, при конденсации пара. Это связано с тем, что большинство жидкостей хорошо смачивает стекло и другие твердые поверхности. Кроме того, влияние гетерогенных центров можно снижать путем уменьшения объема исследуемой жидкости или времени перевода ее в сильно перегретое состояние. Регистрация начала фазового превращения в расслаивающейся жидкости гораздо более сложная техническая задача, чем в перегретой. Чистота системы не всегда является обязательной для получения больших перегревов жидкости. При мощном тепловом делении могут быть реализованы такие режимы вскипания, при которых, несмотря на присутствие в жидкости готовых центров парообразования, главную роль будут играть спонтанно образующиеся пузырьки пара.

Первые упоминания о явлении метастабильности в жидкости относятся ко второй половине XVII века,

когда в опытах Гюйгенса и Бойля было зарегистрировано существование воды и ртути при отрицательных давлениях. Физическая интерпретация этого явления стала возможна только после появления знаменитого уравнения Ван-дер-Ваальса (1873 г.) Первые воспроизводимые количественные данные о температуре перегрева ряда жидкостей были получены Висмером и сотр. (1922–1927 гг.). Еще раньше (1878 г.) Гиббс [1] объяснил фазовые превращения образованием зародышей новой фазы. Идеи Гиббса легли в основу классической теории термодинамического зародышеобразования, сформулированной в работах Фольмера и Вебера [2], Фаркаша [3], Беккера и Деринга [4], Зельдовича [5], Френкеля [6]. В своей термодинамической основе теория универсальна и применима к различным видам фазовой метастабильности. Ее основные идеи применительно к явлению перегрева однокомпонентных жидкостей и их растворов изложены в разд. 2.

Систематические экспериментальные исследования явления перегрева жидкостей были начаты в 1960 г. в школе академика Скрипова [7]. Им предшествовала разработка методов исследования кинетики вскипания жидкостей, позволяющих измерять в опыте частоту зародышеобразования от 10^7 до $10^{30} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. В третьем разделе главное внимание уделено анализу экспериментальных данных по кинетике зародышеобразования в ожигенных газах и их растворах и проверке термодинамической теории гомогенного зародышеобразования. Исследования охватывают области как положительных, так и отрицательных давлений, окрестность критической точки. Представлены данные по предельным перегревам растворов с полной и частичной растворимостью компонентов.

Вблизи абсолютного нуля температуры термодинамическое зародышеобразование невозможно и фазовый распад должен реализоваться с помощью квантового просачивания гетерофазной флуктуации через активационный барьер. Теория квантового зародышеобразования разработана Лифшицем и Каганом [8]. В последние годы выполнен цикл экспериментальных работ по обнаружению квантового механизма зародышеобразования в ожигенных газах и их растворах, других системах. Достижения и проблемы в этой области исследований составляют содержание разд. 4. В заключении сформулированы основные итоги сопоставления теории гомогенного зародышеобразования и эксперимента.

2. Теория гомогенного зародышеобразования

2.1. Термодинамика зародышеобразования

Вскипание перегретой жидкости — термодинамически необратимый процесс. На его начальной стадии возникают ядра новой (паровой) фазы. Минимальная работа, которую необходимо затратить для образова-

ния ядра (пузырька) заданного размера, зависит от механизма и условий протекания процесса. Рассмотрим гомогенное образование паровой фазы в перегретом бинарном растворе в условиях постоянства внешнего давления p , температуры T и концентрации жидкой фазы c . Зародышеобразование в однокомпонентной жидкости — частный случай такого рассмотрения ($c = 0$). Постоянство p , T , c означает в то же время и постоянство химического потенциала жидкости μ .

Разность значений термодинамического потенциала Гиббса $\Delta\Phi$ для исходного состояния, представляющего собой однородную метастабильную жидкость, и конечного состояния, которое включает в себя пузырек пара радиусом R и метастабильную жидкость, определяет работу образования зародыша паровой фазы

$$W = \Delta\Phi = (p - p'')V + \sigma A + \sum_{i=1}^2 (\mu_i'' - \mu_i) N_i'' . \quad (1)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение, N_i'' — число молекул i -го компонента в пузырьке, $V = 4/3\pi R^3$ и $A = 4\pi R^2$ — объем и площадь поверхности пузырька. Все эти величины определены по положению поверхности натяжения. Два штриха указывают, что параметр относится к пару, величина без штрихов — параметр жидкости.

В состоянии равновесия функция $\Delta\Phi(V, p'', c'')$ имеет экстремум, которому отвечает неустойчивое равновесие пузырька с окружающим его раствором. Условия равновесия записываются в виде

$$p'' - p = \sigma \left. \frac{dA}{dV} \right|_* = \frac{2\sigma}{R_*} , \quad (2)$$

$$\mu_i''(p'', c'', T) = \mu_i(p, c, T) . \quad (3)$$

Здесь и далее знак «*» относится к равновесному (критическому) пузырьку, концентрация c — мольная доля второго компонента в растворе.

Подстановка (2), (3) в (1) дает работу образования критического зародыша

$$W_* = \frac{1}{3} \sigma A_* = \frac{1}{2} (p''_* - p) V_* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p''_* - p)^2} , \quad (4)$$

которая имеет одинаковый вид для однокомпонентной жидкости и раствора.

При небольших перегревах вдали от линии критических точек жидкий раствор можно считать несжимаемым, а пар в пузырьке — идеальным. Тогда условия равновесия (2), (3) позволяют выразить давление p'' и состав c'' в критическом пузырьке бинарного раствора через непосредственно измеряемые величины [9]:

$$p''_* - p \approx (p_s - p) \left[1 - \frac{v_{1s}}{v''_s} - c''_s \frac{(v_{2s} - v_{1s})}{v''_s} \right], \quad (5)$$

$$c''_* \approx c''_s, \quad (6)$$

где p_s — давление насыщения, v_i — удельный парциальный объем i -го компонента, индекс «s» относится к плоской межфазной границе.

Рассматривая паровую смесь в пузырьке как идеальный газ и заменяя химический потенциал жидкости в (1) равным ему химическим потенциалом пара в равновесном пузырьке, для второго дифференциала $\Delta \Phi$ в точке экстремума с учетом (2), (3) имеем [10]

$$\begin{aligned} (d^2 \Delta \Phi)_* &= -\frac{2\sigma A_*}{9V_*^2} (dV)^2 + \frac{V_*}{p_{1*}''} (dp_1'')^2 + \frac{V_*}{p_{2*}''} (dp_2'')^2 = \\ &= -\frac{2\sigma A_*}{9V_*^2} (dV)^2 + \frac{V_*}{p_{1*}''} (dp''_1)^2 + p''_* V \left(\frac{1}{1-c''_*} + \frac{1}{c''_*} \right) (dc'')^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где p_i'' — парциальное давление i -го компонента в пузырьке.

Отсутствие перекрестных членов в квадратичной форме (7) следует из статистической независимости переменных V , p_1'' , p_2'' и V , p'' , c'' . Разные знаки коэффициентов у квадратов дифференциалов V и p_1'' , p_2'' (или p'' , c'') означают, что поверхность термодинамического потенциала Гиббса в окрестности точки экстремума является гиперболическим параболоидом, а сама точка — седловой точкой. Равновесие критического пузырька с метастабильной жидкостью по переменным p_1'' , p_2'' (или p'' , c'') устойчиво, а по переменной V неустойчиво.

Рассмотренный подход к определению W_* принадлежит Гиббсу [1]. Он предложил считать работу образования критического зародыша или ее безразмерный аналог $G_* = W_* / k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, мерой устойчивости метастабильной фазы. На линии насыщения $p''_* = p = p_s$ и $W_* \rightarrow \infty$. Увеличение перегрева жидкости сопровождается снижением активационного барьера за счет факторов $(p''_* - p)^{-2}$ и σ^3 (уравнение (4)). В методе Гиббса поверхностное натяжение является функцией размера зародыша. Явный вид зависимости $\sigma(R)$ может быть получен только при статистическом рассмотрении данной задачи.

Отличный от использованного Гиббсом подход к расчету работы образования критического зародыша был предложен Каном и Хиллиардом [11]. Этот подход не требует введения такого параметра зародыша, как поверхностное натяжение, и базируется на теории ка-

пиллярности Ван-дер-Ваальса [12]. В рамках градиентного приближения теории капиллярности Ван-дер-Ваальса изменение свободной энергии Гельмгольца двухкомпонентной системы, связанное с гетерофазной флуктуацией плотности $\delta \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho$, записывается в виде [11]

$$\Delta F[\rho] = \int [\Delta f + \sum_{i,j=1} \kappa_{i,j} \nabla \rho_i \nabla \rho_j] d\mathbf{r}, \quad (8)$$

где

$$\Delta f = f(\rho) - f - \sum_{i=1} [\rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i] \mu_i, \quad (9)$$

$f(\rho)$ — свободная энергия единицы объема однородного раствора с локальной плотностью компонентов $\rho(\mathbf{r}) \equiv \{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})\}$, $\nabla \rho_i$ — градиент плотности i -го компонента, $\kappa_{i,j}$ — симметричная матрица коэффициентов влияния, μ_i — химический потенциал i -го компонента метастабильной фазы.

Распределение плотности в гетерофазной флуктуации, отвечающей экстремальному значению $\Delta F[\rho]$, находится решением системы уравнений Эйлера для функционала (8).

Если пренебречь зависимостью коэффициентов влияния от ρ и рассматривать только сферически симметричные неоднородности, то система уравнений Эйлера принимает вид

$$2 \sum_{j=1} \kappa_{ij} \left(\frac{d^2 \rho_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho_j}{dr} \right) = \frac{\partial \Delta f}{\partial \rho_i} = \mu_i(\rho) - \mu_i, \quad i=1, 2 \quad (10)$$

с граничными условиями

$$\rho_i(r) \rightarrow \rho_i \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty,$$

$$\frac{d\rho_i(r)}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r=0 \quad \text{и} \quad r \rightarrow \infty, \quad i=1, 2. \quad (11)$$

Можно показать, что решение $\rho_*(r)$ системы (10) в метастабильной области с граничными условиями (11) отвечает седловой точке функционала (8), т.е. является критическим зародышем. Тогда

$$W_* = \min \max \Delta F[\rho_*]. \quad (12)$$

Вблизи линии фазового равновесия эффективный радиус зародыша велик по сравнению с толщиной переходного слоя и интегрирование (8) дает гиббсовское выражение для работы образования зародыша (4).

Вблизи спинодали энергетический барьер, отделяющий метастабильную фазу от стабильной, мал и при нахождении работы образования критического зародыша достаточно рассмотреть лишь флуктуации плотности с амплитудой $|\rho_{sp} - \rho|$. Разлагая функцию

* В сокращенной форме записи используются безындексные (матричные) обозначения. Векторы обозначаются строчными буквами жирного шрифта, тензоры второго ранга — прописными.

Δf в уравнении (8) в ряд по степеням возмущений плотности и ограничиваясь членами ряда до кубического включительно, можно показать, что при подходе к спинодали характерный линейный размер критического зародыша L неограниченно возрастает ($L \sim |\rho_{sp} - \rho|^{-1/2}$), а работа образования зародыша W_* и плотность в его центре $\rho(r=0)$ убывают соответственно как $|\rho_{sp} - \rho|^{3/2}$ и $|\rho_{sp} - \rho|$ [8,11].

2.2. Кинетика термofлуктуационного зародышеобразования

В чистой системе зародыши возникают спонтанно-флуктуационным путем. Вероятность флуктуационного возникновения зародыша можно связать с работой W_* [2].

Классическая теория гомогенного зародышеобразования рассматривает флуктуационный рост докритических пузырьков как диффузионный процесс в пространстве переменных $\mathbf{q} \equiv \mathbf{q}(x, y, \dots, z)$, определяющих их состояние, в поле термодинамических сил. Основное кинетическое уравнение теории описывает эволюцию во времени t распределения пузырьков по переменным \mathbf{q} . Оно имеет вид многопараметрического уравнения Крамерса–Фоккера–Планка для функции распределения $P(\mathbf{q})$ [5,13,14]

$$\frac{\partial P(\mathbf{q})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left[P_e \mathbf{D} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\frac{P}{P_e} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left[\mathbf{D} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{q}} - \mathbf{D} \mathbf{F} P \right]. \quad (13)$$

Здесь \mathbf{D} — тензор обобщенной диффузии в пространстве переменных \mathbf{q} , \mathbf{F} — термодинамическая сила, $P_e(\mathbf{q})$ — равновесная функция распределения, для которой выполняется принцип детального равновесия между переходами пузырьков соседних классов. Функция $P_e(\mathbf{q})$ связана с работой образования пузырьков $W(\mathbf{q})$ соотношением

$$P_e(\mathbf{q}) \sim \exp[-W(\mathbf{q}) / k_B T]. \quad (14)$$

Выражение в квадратных скобках уравнения (13) имеет смысл потока зародышей в пространстве \mathbf{q} , взятого с обратным знаком. При независимом от времени состоянии исходной фазы в системе устанавливается стационарное распределение $P_s(\mathbf{q})$ и полный поток зародышей из области гетерофазных флуктуаций в двухфазную область определяет частоту зародышеобразования J .

Решение стационарной задачи зародышеобразования сводится к определению рельефа избыточного термодинамического потенциала Гиббса $W(\mathbf{q})$, расчету тензора обобщенной диффузии \mathbf{D} и последующему переходу от многопараметрического уравнения (13) к однопараметрическому уравнению для одной выделенной (неустойчивой) переменной.

В случае бинарного раствора состояние пузырька определяется его объемом V , давлением p'' в пузырьке и составом паровой фазы c'' . Рельеф избыточного термодинамического потенциала Гиббса в окрестности седловой точки задается уравнениями (4), (7).

Для расчета тензора обобщенной диффузии необходимо знать силы, которые действуют на систему, и скорости, с которыми она движется под действием этих сил. В формулировке Зельдовича [5] силы $\mathbf{F} = -\nabla W(\mathbf{q})$, а скорости находятся из феноменологических уравнений движения пузырька в переменных \mathbf{q} . Если пренебречь неоднородностью давления и температуры в пузырьках и считать их сферически симметричными, то полная система уравнений движения включает: уравнение Навье–Стокса, уравнения, описывающие изменения числа молекул каждого из компонентов в пузырьке, и уравнение диффузии. В общем случае в тензоре обобщенной диффузии присутствуют перекрестные члены. Это означает, что переменные зародыша \mathbf{q} в кинетическом уравнении (13) не разделяются. После перехода к системе главных осей тензора $\mathbf{D}\mathbf{G}$, диагональные компоненты которого определяются как корни характеристического уравнения

$$\det(\mathbf{D}\mathbf{G} - \lambda \mathbf{I}) = 0, \quad (15)$$

многопараметрическое уравнение (13) сводится к одномерному уравнению Зельдовича, решение которого имеет вид [15]

$$J = \rho z_0 |\lambda_0| \left(\frac{k_B T}{2\pi |g_0|} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{W_*}{k_B T}\right) = \rho z_0 B \exp(-G_*). \quad (16)$$

Здесь и в (15) \mathbf{G} — матрица вторых производных термодинамического потенциала Гиббса, деленного на $k_B T$, \mathbf{I} — единичный тензор, ρ — число частиц в единице объема метастабильной фазы, z_0 — множитель, корректирующий нормировку равновесной функции распределения по неустойчивой переменной — размеру зародыша, λ_0 — отрицательный корень характеристического уравнения (15), g_0 — вторая производная термодинамического потенциала по неустойчивой переменной в седловой точке активационного барьера, B — кинетический множитель.

Впервые стационарный процесс зародышеобразования в перегретой однокомпонентной жидкости был рассмотрен Дерингом [16]. Для докритических пузырьков считалось выполненным условие механического равновесия (2), тем самым вскипающая жидкость предполагалась идеальной и безынерционной, а рост паровых пузырьков определялся только скоростью процессов испарения–конденсации. В указанных приближениях получено выражение для частоты зародышеобразования, которое известно в литературе как

формула Деринга–Фольмера [7]. Формула имеет вид (16), где $z_0 = 1$, а кинетический множитель

$$B \equiv B_1 = \left[\frac{6\sigma}{\pi m(3-b)} \right]^{1/2}. \quad (17)$$

Здесь m — масса молекулы, $b = 1 - p/p_s^* \approx 1 - p/p_s$.

Согласно (17), при больших отрицательных давлениях, когда $b \rightarrow 3$, кинетический множитель и, соответственно, частота зародышеобразования стремятся к бесконечности. Этот нефизический результат есть следствие неустойчивости механического равновесия околокритических пузырьков при $b \geq 3$.

Все основные факторы, лимитирующие рост околокритического пузырька в перегретой чистой жидкости: вязкость и инерционность жидкости, скорость испарения молекул в пузырек и скорость подвода тепла к пузырьку, были приняты во внимание в работе Кагана [17]. Характеристическое уравнение (15) в этом случае имеет вид кубического уравнения. В пренебрежении инерционными членами оно сводится к квадратному, решение которого дает для кинетического множителя выражение

$$B \equiv B_2 = \frac{2\omega\sigma}{b} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^{1/2} \times \left\{ \left(\omega + \frac{3+b}{b} \right) + \left[\left(\omega + \frac{3-b}{b} \right)^2 + 4\omega \right]^{1/2} \right\}^{-1}, \quad (18)$$

где

$$\omega = \frac{3}{2} \frac{\alpha v_t \eta}{\sigma(1+\delta)}, \quad \delta = \frac{\alpha d l v_t R^*}{4\Lambda k_B T}, \quad (19)$$

α — коэффициент конденсации, $v_t = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость движения молекул, l — теплота испарения, η и Λ — коэффициенты вязкости и теплопроводности, $d = dp_s / dT$.

Из выражения (18) следуют предельные случаи, определяющие B , когда лимитирующими факторами роста пузырька являются вязкость ($\omega \gg 1$, $\omega \gg 3/b$), скорость испарения жидкости ($3/b - 1 \gg \omega$, $\delta \ll 1$), подвод тепла ($3/b - 1 \gg \omega$, $\delta \gg 1$). Если пренебречь температурными эффектами на границе пузырька ($\delta = 0$), то (18) с точностью до члена $3/b$ совпадает с кинетическим множителем теории Деринга–Фольмера (17). В подходе Кагана [17] множитель z_0 , корректирующий нормировку равновесной функции распределения, равен единице.

Задача флуктуационного вскипания перегретой однокомпонентной жидкости в пренебрежении инерционными силами и релаксацией тепла на границе пузырек–жидкость рассматривалось также в работе Дерягина, Прохорова и Туницкого [18]. Для кинетического множителя $B \equiv B_3$ получена формула (18), в ко-

торой $\delta = 0$. Постоянная нормировки равновесной функции распределения пузырьков по размерам z_0 рассчитана методом большого ансамбля Гиббса и равна $z_0 = \rho / \rho^*$ [19].

В бинарном растворе кинетический множитель помимо скорости подвода тепла к пузырьку, скорости испарения молекул в пузырек, вязкости и инерционности жидкости, зависит также и от скорости диффузионных процессов в жидкой фазе. Общее решение задачи получено в работах Байдакова [10,15]. Характеристическое уравнение (15) в этом случае представляет собой уравнение четвертой степени. В зависимости от того, какой или какие из факторов являются определяющими в динамике роста зародыша, степень алгебраического уравнения понижается.

Соотношение между свободномолекулярным и диффузионным подводом вещества к растущему пузырьку определяется параметром [20]

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i v_{ti} R^* p_i^*}{4k_B T D_i \rho}, \quad (20)$$

где α_i , v_{ti} , D_i — коэффициент конденсации, средняя тепловая скорость движения молекул, коэффициент диффузии компонента i соответственно.

При положительных давлениях, когда раствор можно рассматривать как невязкий и неинерционный, уравнение четвертой степени для λ_0 переходит в квадратное. В решении уравнения можно выделить два предельных случая. Если

$$\frac{\alpha_1 v_{t1} R^* p_1^*}{4k_B T D_2 \rho c} \gg 1 - \frac{3R^* p_1^*}{2\sigma}, \quad (21)$$

то все определяется летучестью растворителя ($i = 1$) и для кинетического множителя имеем

$$B \equiv B_4 = \frac{1}{2} \frac{\alpha_1 v_{t1}}{(1-b/3)} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

что в пренебрежении $b/3$ по сравнению с единицей совпадает с решением Кагана для однокомпонентной жидкости [17]. В противном случае, когда растворитель нелетуч, а растворенное вещество подводится только диффузионным путем, имеем [20]

$$B \equiv B_5 = \frac{D_2 \rho c}{(b-1/3)} \left(\frac{k_B T}{\sigma} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

Другие предельные случаи для растворов в решении уравнения (15) рассмотрены в [15].

2.3. Квантовое зародышеобразование

Вблизи абсолютного нуля температуры термофлуктуационное зародышеобразование в конденсированной среде невозможно. Здесь зародыши новой фазы образуются в результате квантового туннелирования гетерофазных флуктуаций через энергетический барьер.

Кинетика квантового зародышеобразования при фазовых переходах первого рода была рассмотрена Лифшицем и Каганом [8]. Предполагались несжимаемость жидкости и отсутствие диссипации энергии в процессе эволюции зародышей. Пренебрежение диссипацией означает, что при квантовом подбарьерном распаде метастабильного состояния новые возбуждения не возникают и все параметры системы адиабатически подстраиваются к одному выделенному параметру — радиусу зародыша новой фазы.

Квантовый распад метастабильной фазы существенным образом отличается от термофлуктуационного. Если при термофлуктуационном зародышеобразовании, в отсутствие инерционности жидкости, динамика роста зародыша определяет лишь величину кинетического множителя (см. уравнение (16)), то в случае квантового туннелирования кинетическая энергия гетерофазной флуктуации непосредственным образом входит в показатель экспоненты (16).

В квазиклассическом приближении вероятность образования зародыша с экспоненциальной точностью определяется выражением

$$P_e \sim \exp(-I_* / \hbar), \quad (24)$$

где I_* — значение эффективного действия I на экстремальной траектории $R(\tau)$, τ — мнимое время [21,22]. Период экстремали $i = \hbar / k_B T$. Действие I определяется в расчете на период. При малой степени метастабильности в отсутствие диссипации лагранжиан системы зародыш–жидкость является функцией радиуса R и скорости движения межфазной границы \dot{R} . Тогда

$$I = \int_{-\frac{1}{2}i}^{\frac{1}{2}i} \left[\frac{1}{2} M(R) \dot{R}^2 + W(R) \right] d\tau, \quad (25)$$

где

$$W(R) = 4\pi R^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi R^3 \rho'' \Delta \mu, \quad (26)$$

$M(R) = 4\pi R^3 \rho_{\text{eff}}$ — присоединенная масса зародыша, $\rho_{\text{eff}} = (\rho - \rho'')^2 / \rho$ — эффективная плотность присоединенной массы, $\Delta \mu = \mu - \mu''$ — разность химических потенциалов. Интеграл берется по мнимому времени τ от точки входа до точки выхода из-под барьера.

Имеется два вида траекторий, которые приводят к экстремуму эффективного действия I . Первая представляет собой классическую траекторию, не зависящую от времени и проходящую через максимум потенциальной энергии $W(R)$ (рис. 1). Данная траектория зануляет кинетическую энергию (первое слагаемое в подинтегральной функции уравнения (25)) и приводит к классическому термофлуктуационному зародышеобразованию, $I_* = \hbar W_* / k_B T$. Вторая траектория явным

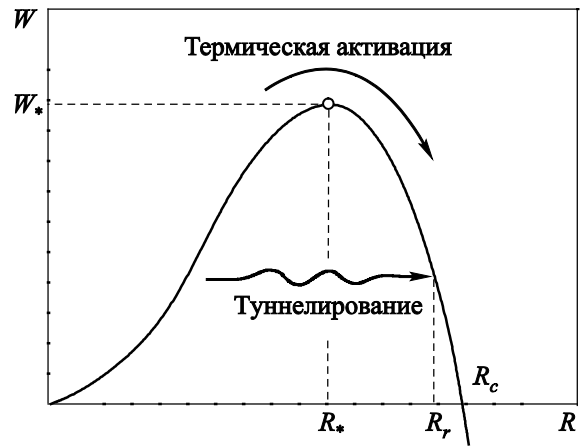


Рис. 1. Два механизма преодоления активационного барьера при зародышеобразовании.

образом зависит от времени и описывает квантовое просачивание через барьер. В этом случае для распада метастабильной фазы недостаточно образования в ней зародыша критического размера R_* . Снятие пересыщения начинается лишь после появления зародыша размером R_r ($R_r > R_*$), который отвечает точке выхода из энергетического барьера (см. рис. 1). Если туннелирование происходит с нулевого энергетического уровня, что реализуется при $T = 0$, то

$$R_r = R_c = \frac{3}{2} R_*. \quad (27)$$

Экстремальная траектория $R(\tau)$ при абсолютном нуле температуры находится решением уравнения [22]

$$\frac{M(R) \dot{R}^2}{2} - W(R) = 0. \quad (28)$$

Подстановка этого решения в (25) дает величину экстремального действия

$$I_* = \frac{5\pi}{64} (8\pi\sigma MR_c^4)^{1/2} = \frac{5\sqrt{2}\pi^2}{16} \frac{\rho_{\text{eff}}}{\rho - \rho''} (\rho\sigma)^{1/2} R_c^{7/2}. \quad (29)$$

Формула (29) сохраняет свой вид и при $T > 0$ [8], так что вероятность P_e не зависит явно от температуры вплоть до перехода к термоактивационному режиму зародышеобразования. Температура такого перехода определяется из условия равенства показателей экспоненты при классическом (14) и квантовом (24) зародышеобразовании:

$$T_* = \frac{128\hbar}{135\pi k_B \tau_c} = \frac{128\sqrt{2}\hbar}{135\pi k_B} \frac{(\rho - \rho'')}{\rho_{\text{eff}}} \left(\frac{\sigma}{\rho R_c^3} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

По аналогии с термофлуктуационным зародышеобразованием можно записать

$$J \approx CB \exp(-I_* / \hbar), \quad (31)$$

где C — число виртуальных центров зародышеобразования в единице объема метастабильной фазы, $C \approx \rho$, B — кинетический множитель, пропорциональный частоте нулевых колебаний [8]

$$B_{T=0} = \left[\frac{12\pi^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \right]^{4/7} \frac{(4\pi\sigma)^{5/7} R_c^{6/7}}{\hbar^{3/7} M^{2/7}}. \quad (32)$$

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция. По порядку величины кинетический множитель при квантовом туннелировании близок к значению B при термофлуктуационном зародышеобразовании (для жидкого гелия $B_{T=0} \approx 2,8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [8]). При $0 < T < T_*$ величина $B_{T=0}$ содержит дополнительные множители.

Влияние вязкого трения на вероятность подбарьерного туннелирования зародышей рассмотрено Бурмистровым и Дубовским [21]. В случае несжимаемой квантовой жидкости

$$I = I_0 + \Delta I_{\text{diss}}, \quad (33)$$

где I_0 определяется выражением (25). Внутреннее трение уменьшает вероятность квантового зародышеобразования и приводит к явной зависимости показателя экспоненты в (24) от температуры.

При слабой диссипации член ΔI_{diss} в (33) можно рассматривать как возмущение. По сравнению с бездиссипативной кинетикой температура перехода на термоактивационный режим T_* понижается на величину ΔT_* , пропорциональную $\Delta I_{\text{diss}*} / I_*$.

В случае сильной диссипации подбарьерное туннелирование целиком определяется внутренним трением. Диссипация влияет не только на величину экспоненты в (31), но и на кинетический множитель, который теперь содержит сдвиговую вязкость. Это ведет к появлению сильной температурной зависимости $B(T)$.

3. Достижимый перегрев однокомпонентных жидкостей и растворов

3.1. Методика экспериментов с перегретыми жидкостями

Появление в метастабильной системе флуктуационного зародыша новой фазы — случайное событие. Стационарный поток таких независимых событий описывается функцией распределения и ее моментами.

Экспериментальное исследование кинетики стационарного зародышеобразования предполагает определение частоты зародышеобразования J как функции температуры и давления. Под температурой достижимого перегрева T_n обычно понимается температура, соответствующая фиксируемому в опыте значению частоты зародышеобразования. Если исследуемый образец достаточно мал, то высокие скорости роста паровых пузырьков в сильно перегретых жидкостях (вда-

ли от критической точки) позволяют судить о появлении критического зародыша по моменту вскипания образца.

Экспериментальные методы изучения кинетики спонтанного вскипания перегретых жидкостей подразделяются на квазистатические и динамические (импульсные). Характерным признаком квазистатических методов является то, что условия гомогенного зародышеобразования в них обеспечиваются при подготовке опыта. Помимо «чистого» образца необходимо иметь измерительную ячейку с малой шероховатостью и хорошей смачиваемостью стенок, не содержащую подвижных частей. Этим требованиям наиболее полно отвечают стеклянные ячейки.

Хорошая, в ряде случаев близкая к полной, смачиваемость оживленными газами стекла и других твердых материалов, малое содержание в них посторонних газов и твердых взвешенных частиц выделяют данные системы как наиболее удобные объекты для изучения кинетики спонтанного зародышеобразования.

Динамические методы не предъявляют жестких требований к «чистоте» системы. Жидкость перегревается в результате мощного тепловыделения, значительно превышающего сток тепла в готовые центры парообразования (ударный режим вскипания) [7,23]. Благодаря конечной скорости роста паровой фазы всегда можно указать такую скорость нагрева жидкости, при которой гомогенные зародыши лидируют в наблюдаемом признаке вскипания. Это несложно выразить в виде определенного неравенства [23].

При изучении кинетики зародышеобразования в перегретых оживленных газах использованы методы непрерывного изобарического нагрева [24–27], всплывающих капель [28–30], среднего времени жизни [31–33] (квазистатические методы) и методы импульсного нагрева и растяжения [34–39] (динамические методы).

В методах непрерывного нагрева и всплывающих капель жидкость перегревается в процессе ее изобарического нагрева с постоянной скоростью \dot{T} . В первом методе перегрев происходит обычно в стеклянных капиллярах, во втором — при подъеме капель жидкости в фоновой жидкости. При заданных $p = \text{const}$, $\dot{T} = \text{const}$ фиксируется $N = 30\text{--}50$ значений температуры вскипания жидкости, строится гистограмма распределения событий вскипания n по температуре. Из гистограммы определяется наиболее вероятная температура вскипания T_{max} , соответствующая максимуму распределения, и полуширина распределения $\delta T_{1/2}$. Температура T_{max} принимается за температуру достижимого перегрева T_n . По этим данным рассчитывается частота зародышеобразования

$$J(T_n) = \frac{2,44\dot{T}}{\delta T_{1/2} V}. \quad (34)$$

Здесь V — объем перегреваемой жидкости.

В методе среднего времени жизни заход в метастабильную область обычно осуществляется сбросом давления на термостатируемую жидкость. При заданных значениях p и T по серии из $N = 50-100$ измерений времени ожидания вскипания жидкости τ находится среднее время жизни метастабильного состояния $\bar{\tau}$, которое связано с частотой зародышеобразования соотношением

$$J = \frac{1}{V\bar{\tau}}. \quad (35)$$

Среди динамических методов, которые применялись для исследования взрывного вскипания ожиженных газов, следует отметить методы импульсного перегрева жидкости на тонких платиновых проволочках [23,39], на монокристаллах висмута в магнитных полях [34–36], метод фокусировки акустических полей [37,38]. Погружаемые в исследуемую жидкость платиновая проволочка и монокристалл висмута служили одновременно нагревателем и термометром сопротивления. Разогрев осуществлялся импульсом тока. Момент начала взрывного вскипания жидкости фиксировался по резкому изменению сопротивления нагревателя. По осциллограмме сигнала вскипания решением тепловой задачи определялась частота нуклеации [39]. При исследовании кавитации [37,38] акустические поля в жидкости фокусировались полусферическим пьезоэлектрическим излучателем. Пьезоизлучатель возбуждался импульсом тока длительностью около одной микросекунды. Начало кавитации фиксировалось с помощью гелий-неонового лазера.

3.2. Результаты опытов по перегреву классических жидкостей

В отличие от обычных, криогенные жидкости имеют существенно меньшую величину достижимого перегрева $\Delta T_n = T_n - T_s$. Если при атмосферном давлении предельный перегрев воды оценивается в 205 К [23], то для пропана $\Delta T_n \approx 96$ К [40], а для жидкого азота $\Delta T_n \approx 23$ К [41]. Различия обусловлены относительно слабым межмолекулярным взаимодействием в криогенных жидкостях.

Первые эксперименты в криогенной области температур выполнены с жидким аргоном [24,31]. В последующих работах исследованы предельные перегревы жидких азота [27,41,42], кислорода [27,42,43], метана [42,44], ксенона и криптона [25,45]. Экспериментальные данные получены в широком интервале давлений методами непрерывного изобарического нагрева и измерения времени жизни. При атмосферном давлении перегрев жидких азота и кислорода исследовался Нишигаки и Сайи [27]. Результаты этой работы в пределах 0,3 К согласуются с данными более ранних работ [41,43]. Синх, Броди и Семура [46] измерили температуру перегрева жидкого азота методом импульсного разогрева металлических проволочек. Эти данные отно-

сятся к частоте зародышеобразования $10^{18} - 10^{20} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Авторы [46] отмечают, что величина перегрева не зависела ($\pm 0,3$ К) от длины проволочки, ее расположения (вертикальное, горизонтальное) и материала (платина, константан, марганец). При атмосферном давлении перегревы жидких углеводородов (этан, пропан, н-бутан и изобутан) исследовались методом всплывающих капелек [28–30].

Результаты экспериментов по определению температуры достижимого перегрева ряда ожиженных газов при атмосферном давлении приведены в табл. 1. Там же указаны температура насыщения T_s , эффективные значения частоты зародышеобразования J и метод исследования.

На рис. 2 представлены температуры достижимого нагрева жидких метана, кислорода и азота, полученные методами непрерывного изобарического нагрева и измерения времени жизни. Данные этих экспериментов относятся к разным значениям частоты зародышеобразования. Величина достижимого перегрева уменьшается с ростом давления, обращаясь в нуль в критической точке. На рисунке также показана спинодаль исследо-

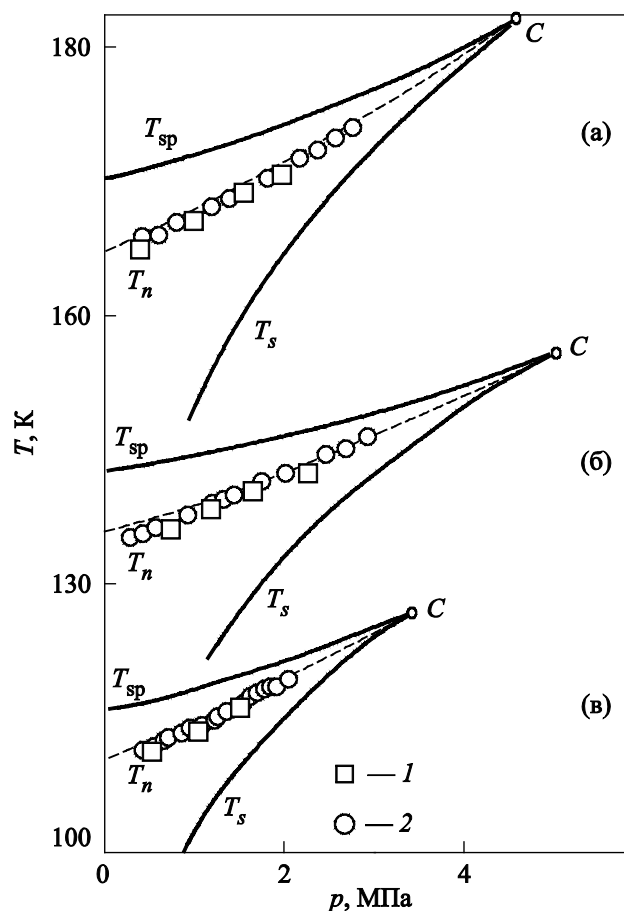


Рис. 2. Линия достижимого перегрева T_n , спинодаль T_{sp} и бинодаль T_s метана (а), кислорода (б) и азота (в): метод измерения времени жизни, $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ (1); метод непрерывного нагрева, $J = 10^{11} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ [41–44] (2). Штриховая линия — теория гомогенного зародышеобразования, $J = 10^{11} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$, С — критическая точка.

Таблица 1. Температура достижимого перегрева T_n ожигенных газов при атмосферном давлении, температура насыщения T_s , логарифм частоты зародышеобразования J , $\text{с}^{-1}\text{м}^{-3}$ и метод исследования: ИМ — импульсный; НН — непрерывного изобарического нагрева; ВЖ — измерения времени жизни; ВК — всплывающих капель, (+) — данные относятся к давлению $p = 0,0135$ МПа.

Вещество	T_s , К	$\lg J$	T_n , К		Метод	Литературный источник
			Эксперимент	Теория		
Гелий-3	1,81	20	2,46	2,50 ⁺	ИМ	[57]
Гелий-4	4,21	20	4,55	4,56	ИМ	[36]
	4,21	7	4,45	4,50	НН	[58]
	4,21	6	4,58	4,50	ВЖ	[59]
Неон	27,09	11	38,0	38,64	НН	[52]
	27,20	7	38,0	38,40	НН	[55]
Аргон	87,29	8	130,5	131,0	ВЖ	[31]
	87,29	11	130,8	131,5	НН	[24]
Криптон	119,78	7	181,0	182,0	ВЖ	[45]
	119,78	11	181,5	182,7	НН	[25]
Ксенон	165,03	7	250,6	252,0	ВЖ	[45]
	165,03	11	251,9	253,3	НН	[25]
Водород	20,38	11	27,8	28,05	НН	[56]
	20,4	7	28,1	28,06	НН	[55]
Азот	77,35	7	109,7	110,3	ВЖ	[41]
	77,35	11	109,9	110,7	НН	[42]
	77,3	7	110,0	109,8	НН	[27]
	77,35	17	110,3	111,1	ИМ	[46]
Кислород	90,19	7	134,0	134,8	ВЖ	[43]
	90,19	11	134,2	135,3	НН	[42]
	90,1	7	134,1	134,2	НН	[27]
Хлор		8	366,5	367,8	ВЖ	[48]
Метан	111,66	7	165,1	166,0	ВЖ	[44]
	111,66	11	166,0	166,6	НН	[42]
Этан	184,95	7	267,4		ВЖ	[49]
	185,0	12	269,2	269,7	ВК	[40]
Пропан	231,1	7	327,2	327,4	ВЖ	[30]
	231,1	12	326,2	328,5	ВК	[40]
	231,1	12	329,2		ВК	[29]
Изобутан	261,3	7	361,2	361,7	ВЖ	[40]
	261,4	12	361,0	360,9	ВК	[30]
	261,5	12	359,2		ВК	[29]
н-Бутан	272,7	12	378,4	378,6	ВК	[28]
	272,7	12	376,9	378,3	ВК	[30]

ванных жидкостей — граница термодинамической устойчивости фазы, где $(\partial p / \partial v)_T = 0$.

Температурная и барическая зависимости частоты зародышеобразования определялись в экспериментах по измерению времени жизни. Результаты опытов с жидкими аргоном [31] и ксеноном [45] показаны на рис. 3. Максимальным перегревам соответствуют участки резкого возрастания T_n (граница спонтанного вскипания). Для криогенных жидкостей свойственна очень сильная зависимость частоты зародышеобразования от температуры и давления. Если в перегретом жидком н-пентане при $p = 0,1 p_c$, где p_c — давление в

критической точке, и $J = 10^7 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$, $d \lg J / dT \approx 2 \text{ К}^{-1}$ [7], то в жидком азоте $d \lg J / dT \approx 12 \text{ К}^{-1}$ [41].

При малых перегревах экспериментальные кривые (рис. 3) имеют характерные загибы, которые обусловлены иницирующим воздействием радиационного фона [7,31,47], действием ослабленных мест на стенках измерительной ячейки [33]. В криогенных жидкостях эффект иницирования наблюдается при частотах зародышеобразования $J \leq J_{i*} = (1,5-2,5) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$ [15,33]. Наибольшую стойкость к ионизирующему излучению проявляет ксенон, у которого $J_{i*} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$ [45] (рис. 3(б)).

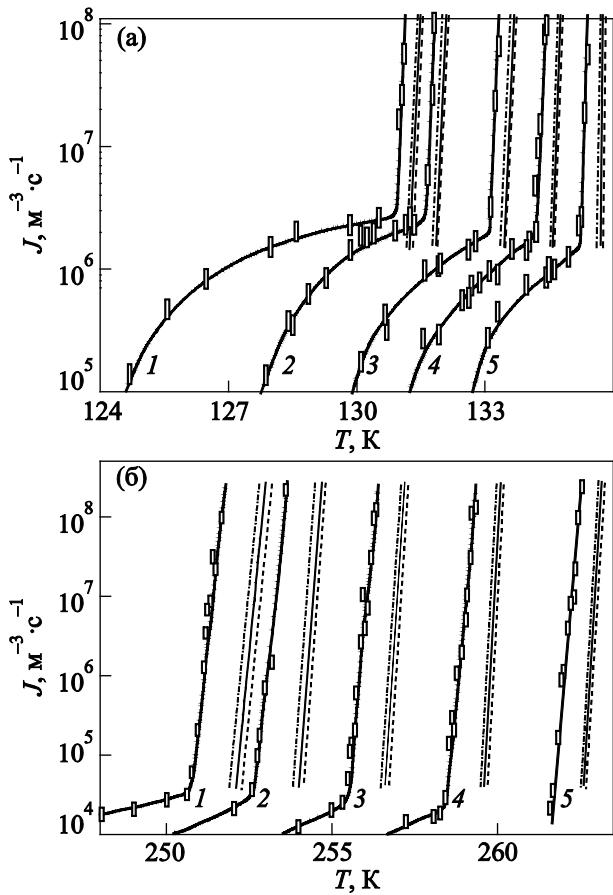


Рис. 3. Частота зародышеобразования в перегретых жидких аргоне [31] (а) и ксеноне [45] (б) при различных давлениях p , МПа: 0,19 (1), 0,36 (2), 0,81 (3), 1,10 (4), 1,40 (5) (а); 0,24 (1), 0,55 (2), 0,99 (3), 1,48 (4), 1,98 (5) (б). Штриховые линии — теория гомогенного зародышеобразования, расчет по (16), (17); тонкие сплошные — то же, (16), (18); штрих-пунктир — то же, (16) ($B \equiv B_3$ [18]). Во всех случаях работа W_* определена в приближении $\sigma = \sigma_\infty$.

3.3. Перегрев квантовых жидкостей

При достаточно низких температурах физические свойства макроскопических систем в существенной мере определяются квантовыми эффектами. Кроме гелия, квантовые эффекты заметно проявляются в свойствах изотопов водорода и в меньшей степени — неона. Когда длина тепловой волны де Бройля $\lambda_T = (2\pi\hbar^2 / mk_B T)^{1/2}$ становится больше характерного размера зародыша R_* , термоактивационный механизм зародышеобразования сменяется квантовым туннелированием зародышей [8] (см. разд. 1). По оценкам работы [51], температура смены режимов зародышеобразования T_* составляет $\approx 0,3$ К в жидком гелии и 2–3 К в водороде [51]. В жидком неоне $T_* \approx 1,5\text{--}2$ К [52]. При $T > T_*$ квантовые эффекты могут оказывать опосредованное влияние на кинетику вскипания перегретой жидкости через физические параметры и особые, несвойственные классическим системам, центры зародышеобразования: вихревые нити и кольца в сверх-

текущем гелии [51,53], электронные и позитрониевые пузырьки в жидких неоне, водороде, гелии [15,51,54] и др.

Результаты измерений температуры достижимого перегрева неона [52,55], водорода [55,56] и изотопов гелия [36,57,58] представлены в табл. 1.

Данные работ [52] и [55] по температуре достижимого перегрева жидкого неона методом непрерывного изобарического нагрева в стеклянных капиллярах хорошо согласуются между собой. При давлении $p = 0,1p_c$ достижимый перегрев составил 8,0 К ($J = 10^{11} \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-3}$) [52]. На спинодали величина $\Delta T_{sp} = T_{sp} - T_s \approx 9,9$ К. Границе устойчивости электронного пузырька в неоне отвечает перегрев, на 0,3 К превышающий достигнутый в опыте [52].

Первые исследования перегрева жидкого водорода проводились применительно к разработке жидководородных пузырьковых камер и крионасосов [60,61]. На рис. 4 показана нижняя граница зоны чувствительности жидкого водорода к частицам высокой энергии, полученная на пузырьковой камере ОИЯИ, г. Дубна. В работе Хорда с сотр. [61] жидкий водород перегревался в стеклянном сосуде Дьюара ($V \approx 1$ л) резким снижением давления в паровой полости. Момент вскипания фиксировался по всплеску давления. При скоростях сброса давления больших 7 МПа/с предельные растяжения жидкого водорода близки к полученным в опытах по непрерывному изобарическому нагреву [56] (см. рис. 4).

В работах [55,56] отмечен значительный разброс в температурах вскипания жидкого нормального водорода. Так, при скорости нагрева 0,03 К/с и давлении

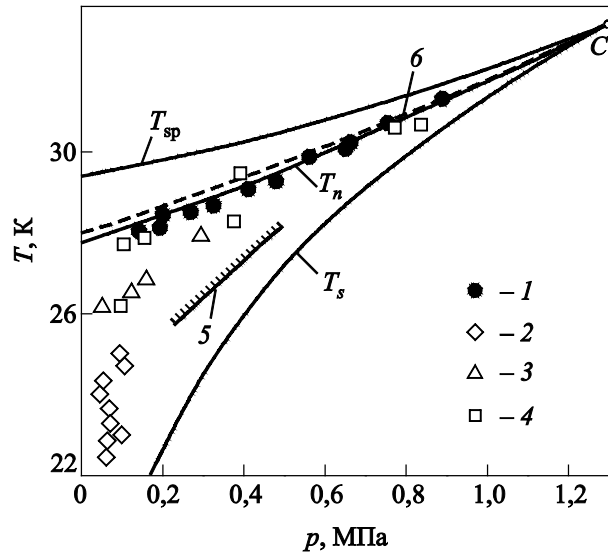


Рис. 4. Предельный перегрев жидкого водорода: экспериментальные данные [56] (1), экспериментальные данные [61] при различных скоростях понижения давления \dot{p} , МПа/с: 1,8 (2), 3,3 (3), 8,0 (4); граница радиационной чувствительности (5) [9]; граница устойчивости электронных пузырьков (6); T_n — граница спонтанного вскипания ($J = 10^{11} \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-3}$), T_{sp} — спинодаль, T_s — бинодаль, C — критическая точка.

0,15 МПа вскипания жидкого $n\text{H}_2$ происходили в интервале температур 26,0–28,1 К. При увеличении скорости нагрева величина полуширины распределения событий вскипания по температуре уменьшалась, оставаясь всегда больше теоретического значения $\delta T_{1/2} \approx 0,03$ К. За температуру достижимого перегрева водорода в работах [55,56] принимали максимальное значение регистрируемой в опыте температуры вскипания.

Первые измерения температуры достижимого перегрева жидкого гелия (^4He) выполнены методом импульсного разогрева на монокристаллах висмута [35,36] (см. табл. 1). Отмечено, что температура перегрева T_n не зависела от качества обработки поверхности висмутового термометра-нагревателя, внешнего магнитного поля и рентгеновского излучения.

В последующих измерениях Нишигаки и Сайи [58] предельных перегревов гелия, выполненных методом непрерывного изобарического нагрева, получены значения T_n , с учетом различий в регистрируемых частотах зародышеобразования, хорошо согласующиеся с данными группы Броди [35,36] (рис. 5).

В опытах по определению среднего времени жизни перегретого ^4He [59] обнаружена зависимость $\bar{\tau}(T)$, качественно отличная от других жидкостей: величина $\bar{\tau}$ практически не зависела от температуры во всем интервале от линии насыщения до границы спонтанного вскипания. Граничное значение частоты инициированного зародышеобразования в гелии $J_{is} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-3}$ было меньше, чем в аргоне, но больше, чем в ксеноне. Причины такого поведения ^4He пока не ясны. Отметим, что зарегистрированные в работе [59] предельные перегревы жидкого гелия при $p > 0,08$ МПа существенно превышают полученные в [36], хотя и относятся

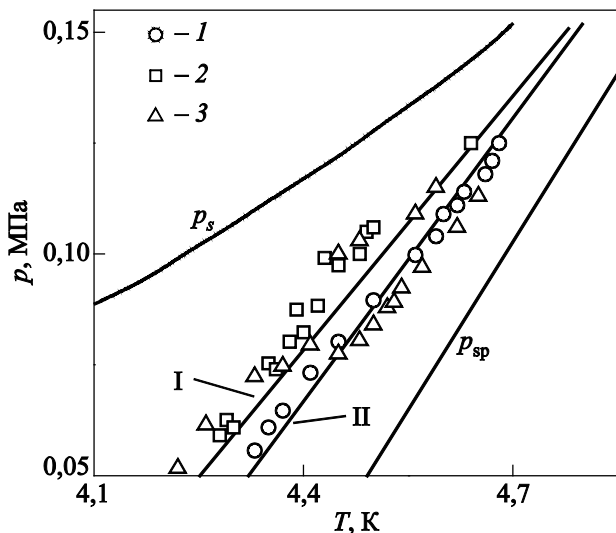


Рис. 5. Достижимый перегрев жидкого ^4He : экспериментальные данные [36] (1); [58] (2); [59] (3). I и II — теория гомогенного зародышеобразования (16), (17) для $J = 10^7 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-3}$ и $J = 10^{20} \text{ c}^{-1}\text{M}^{-3}$ соответственно; p_{sp} — спинополь; p_s — бинаополь.

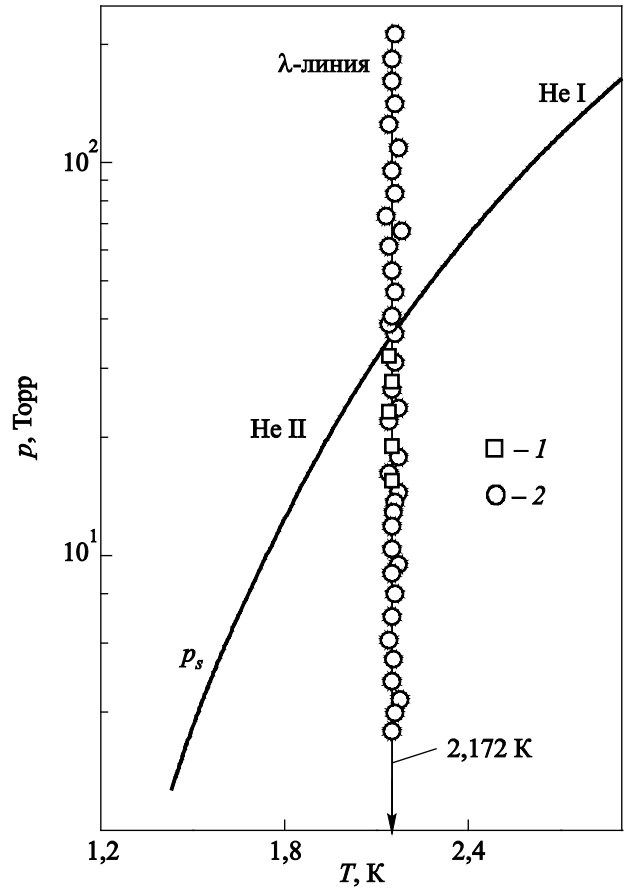


Рис. 6. λ -линия ^4He : экспериментальные данные [62] (1), то же [63] (2). p_s — линия фазового равновесия жидкость–газ.

к значительно более низким частотам зародышеобразования (рис. 5).

Перегрев сверхтекучей фазы ^4He исследовался в работах [62,63]. Разрушение метастабильного состояния в режиме монотонного разогрева приводило к резкому снижению или повышению температуры жидкости в ячейке ($V \approx 0,72 \text{ см}^3$). Первый случай соответствовал вскипанию жидкого гелия, второй — фазовому переходу He II–He I. На p, T -диаграмме (рис. 6) точки перехода He II–He I образуют плавную линию, которая является продолжением λ -линии в область метастабильных состояний.

В опытах по импульсному разогреву ^3He на монокристаллах висмута температуру достижимого перегрева удалось определить только при давлениях, меньших $0,5p_c$ [57] (см. табл. 1).

3.4. Кавитационная прочность ожиженных газов

Как метастабильная жидкая фаза может существовать и при отрицательных давлениях. Нет принципиальных различий между перегретой ($p > 0$) и растянутой ($p < 0$) жидкостью — вскипание и кавитация при температурах, удаленных от абсолютного нуля, должны описываться классической теорией термофлуктуационного зародышеобразования.

При изучении кавитационной прочности ожиженных газов использовались как квазистатические [64–69], так и динамические [37–39] методы. Мисенер с сотр. [64,65] исследовали кавитационную прочность азота и сверхтекучего гелия. Жидкость в металлическом сильфоне переводилась в метастабильное состояние в процессе его растяжения. Момент вскипания фиксировался визуально. Результаты измерений представлены в табл. 2. В опытах с He II не было обнаружено резкого эффекта кавитации. Отрыв жидкости от стенок сильфона происходил практически сразу в момент приложения растягивающего усилия.

Эксперименты по изучению кавитации в криогенных жидкостях были продолжены Бимсом [66,67]. В работе [66] использовался центробежный метод. Прочность на разрыв азота, кислорода, аргона и гелия исследовалась также созданием инерционных нагрузок при торможении U-образной стеклянной трубки, погруженной в сосуд Дьюара с исследуемой жидкостью [67]. Все попытки Бимса установить, где именно — на границе раздела жидкость–стекло или в объеме растянутой жидкости — происходил ее первоначальный разрыв, не дали однозначного результата.

Для исследования кавитационной прочности жидкого гелия использовались также методы фонтанирования [68] и осмотического давления [69]. Комплекс работ по изучению прочности на разрыв сверхтекучего гелия выполнен акустическими методами [70,71]. Во всех этих работах получены растяжения, существенно меньшие как теоретических значений, так и достигнутых в квазистатических экспериментах [64–69].

Результаты работ [64–71], скорее всего, свидетельствуют о гетерогенном механизме наблюдаемой в них

Таблица 2. Разрывные растягивающие напряжения в криогенных жидкостях

Жидкость	T, К	p, МПа		Литературный источник
		Эксперимент	Теория	
Гелий-3	1,0	-0,23		[78]
Гелий-4	2	-0,03		[65]
	1,85	-0,014	-0,4	[66]
	1,9	-0,016	-0,44	[67]
	1,2	-0,003		[69]
	2,09	-0,12		[71]
	2,0	-0,21		[73]
	2,0	-0,4		[74]
	2,0	-0,6		[37]
	2,0	-0,6		[38]
	1,0	-0,9		[75]
Аргон	85	-1,2	-19,0	[67]
	117	-7,1		[39]
Азот	71	-0,35	-6,0	[64]
	75	-1,0	-14,0	[67]
Кислород	75	-1,5	-35,0	[67]

кавитации. Все попытки устранить из исследуемой системы готовые и легкоактивируемые центры вскипания не привели к положительным результатам. Поэтому в последующих работах была принята стратегия на достижение гомогенного механизма зародышеобразования не удалением из исследуемой системы возможных центров кавитации, а путем их нейтрализации в ударном режиме фазового превращения. Для этого применялись методы фокусировки акустических полей [37,38] и импульсного перегрева жидкости на платиновой проволочке в волне отрицательного давления [39]. Первый метод использовался в опытах с гелием, второй — с аргоном и его растворами.

Главной трудностью акустических экспериментов является определение давления в жидкости в момент начала кавитации. В работе [37] давление рассчитывали по данным об излучаемой мощности, коэффициенте поглощения и геометрии пьезопреобразователя, а также определяли по дифракции света на ультразвуковой решетке, создаваемой акустическими колебаниями. Ниже 3 К оба метода дали согласующиеся результаты. Погрешность определения амплитуды давления оценивалась в $\pm 10\%$. Эффективная частота зародышеобразования составляла $10^{18} - 10^{20} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$.

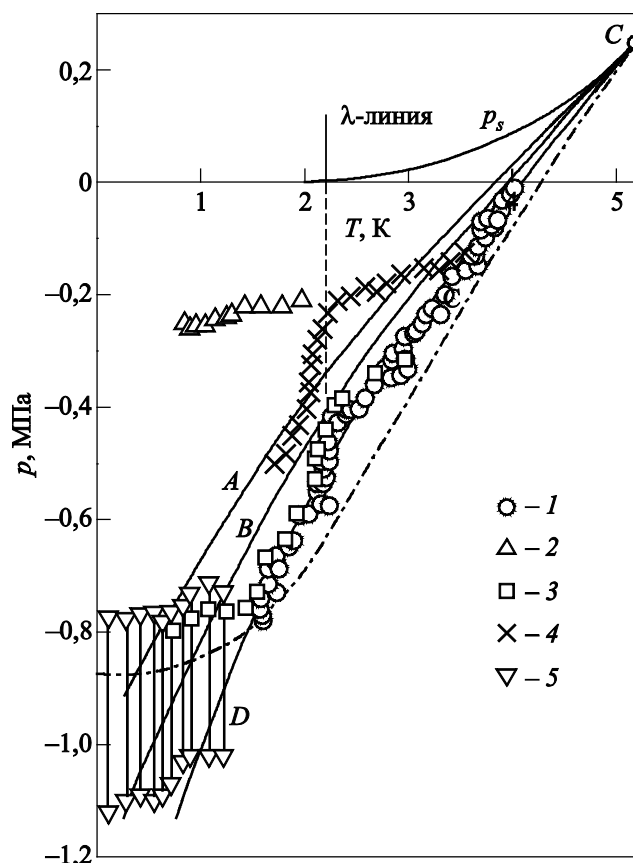


Рис. 7. Предельные растяжения ⁴He: экспериментальные данные [37] (1), [73] (2), [38] (3), [74] (4), [75] (5). A, B, D — теория гомогенного зародышеобразования в приближении $\sigma = \sigma_\infty$ для $J = 10^{-9}, 10^8, 10^{21} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Штрих-пунктир — спинодаль, p_s — бинодаль, C — критическая точка.

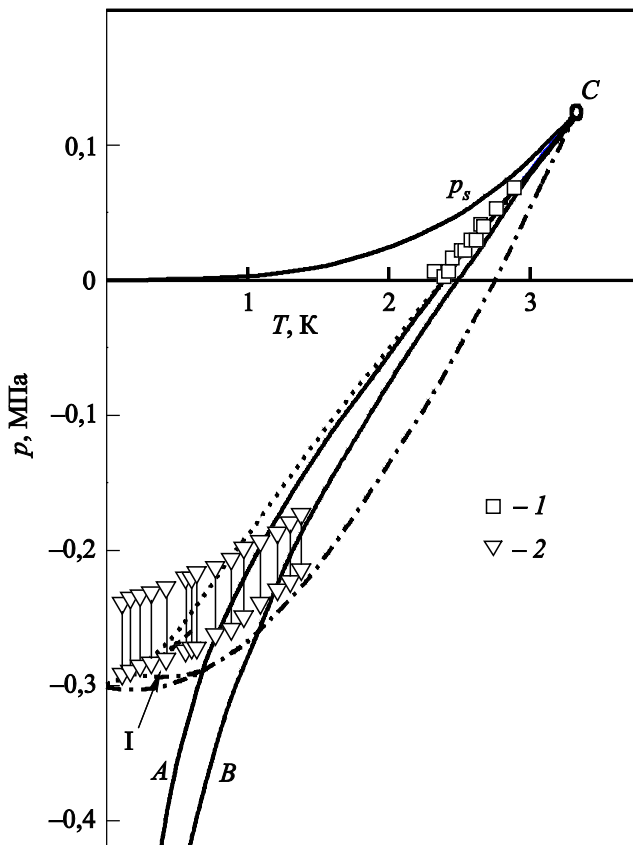


Рис. 8. Предельные растяжения и спинопаль ^3He : экспериментальные данные [57] (1), верхняя и нижняя границы предельного растяжения по данным [78] (2). A и B — теория гомогенного зародышеобразования в приближении $\sigma = \sigma_\infty$ для $J = 2,5 \cdot 10^{10}$ и $10^{20} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Пунктир — теория гомогенного зародышеобразования и метод функционала плотности для $J = 10^{10} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ [122,125]. Штрихпунктир — спинопаль [125]. Линия I — спинопаль, аппроксимированная по данным работы [75], p_s — бинопаль, C — критическая точка.

В работах группы Броди [37,72] акустическая кавитация в жидком гелии исследовалась в интервале температур 1,6–4,2 К (рис. 7). На нижней границе температурного интервала максимальное значение давления растяжения составило $-0,85$ МПа. Хионг и Марис [73] повторили эксперименты группы Броди на аналогичном оборудовании, понизив нижнюю границу температурного интервала до 0,8 К. Максимальные растяжения сверхтекучего гелия в работе [73] не превысили 0,3 МПа. Петтерсон, Балибар и Марис [38] склонны видеть причину столь сильного рассогласования данных [37,72] и [73] в трудностях оценки давления начала кавитации. В своих экспериментах они исследовали статистические закономерности кавитации в зависимости от величины подаваемого на пьезоизлучатель напряжения. Это позволило провести более детальное сопоставление получаемых данных с результатами теории гомогенного зародышеобразования и уточнить

предельные растяжения гелия (рис. 7). В своих последующих работах Марис [74], Каупин и Балибар [75] определили предельную прочность на разрыв жидкого гелия при температурах 0,2–1,2 К. Расхождения между двумя подходами к определению давления кавитации составили 0,25 МПа (рис. 7). При переходе через температуру λ -точки жидкого гелия наблюдался излом линии предельного растяжения [38,72].

Метод фокусировки акустических полей использовали также для определения кавитационной прочности нормального жидкого ^3He [76–78]. Каупин и Балибар [78] измерили верхнее $p_{n,\text{max}}$ и нижнее $p_{n,\text{min}}$ граничные значения давления в зоне кавитации (рис. 8). Эффективная частота зародышеобразования оценивалась в $J = 10^{22} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Экстраполяция данных по $p_{n,\text{max}}$ и $p_{n,\text{min}}$ к $T = 0$ дала значения $-0,305$ и $-0,24$ МПа соответственно.

Для исследования кинетики вскипания жидкого аргона при отрицательных давлениях использовалась комбинация двух динамических методов: импульсного растяжения в волне отражения и импульсного перегрева на платиновой проволочке [39,79]. Растяжения жидкости до -10 МПа создавались при отражении волны сжатия от границы раздела фаз жидкость–пар. В момент прохождения волны растяжения через платиновую проволочку она разогревалась импульсом тока и по ее сопротивлению определялась температура в момент вскипания жидкости. Эффективное значение частоты зародышеобразования составило $J = 10^{26} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Результаты измерений представлены на рис. 9.

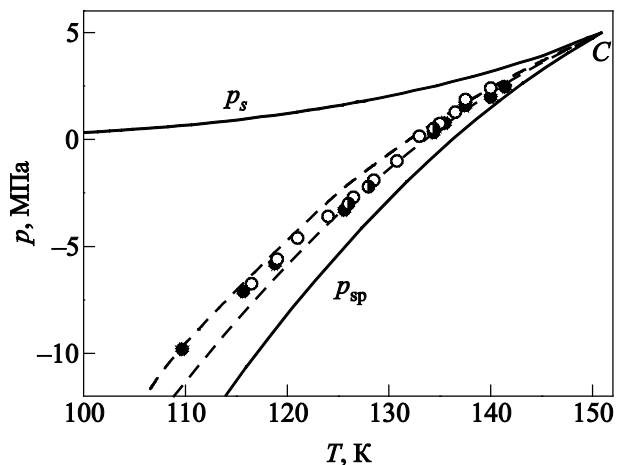


Рис. 9. Граница достижимого перегрева жидкого аргона (точки), бинопаль p_s и спинопаль p_{sp} [39]. Точки (●) и (○) относятся к экспериментам, проведенным в разное время с разными заполнениями ячейки исследуемым веществом. Штриховые линии — результаты расчета предельных растяжений по теории гомогенного зародышеобразования в макроскопическом приближении ($\sigma = \sigma_\infty$) для частоты зародышеобразования: $J = 10^{20} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ (верхняя линия); $J = 10^{25} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ (нижняя линия); C — критическая точка.

3.5. Зародышеобразование в окрестности критической точки

Критическая точка является точкой выхода границы существенной неустойчивости (спинодали) в область стабильных состояний. В ее окрестности велики как корреляционная длина ξ , так и время релаксации флуктуаций. Большая величина ξ приводит к тому, что многие неоднородности и дефекты на стенке измерительной ячейки, посторонние включения в объеме жидкости, размер которых меньше ξ , не оказывают влияния на зарождение новой фазы. В то же время вследствие замедления процессов теплопереноса, уменьшения разности плотностей сосуществующих фаз вскипание метастабильной жидкости утрачивает взрывной характер. Время распада метастабильной фазы τ_g оказывается много больше среднего времени ожидания критического зародыша $\bar{\tau}$. Характерным признаком фазового превращения в этом случае выступает объемная доля паровой фазы η к некоторому моменту времени τ после образования критического зародыша. В начальной стадии распада ($\eta(\tau) \ll 1$) можно не учитывать взаимодействие растущих центров. Тогда [80]

$$\eta(\tau) = \int_0^{\tau} J(\tau')V(\tau - \tau')d\tau', \quad (36)$$

где $V(\tau - \tau')$ — объем пузырька, возникшего в момент времени τ' , к моменту времени τ . Вблизи критической точки, когда рост паровой фазы ограничен теплоподводом и эффекты нестационарности еще малы, уравнение (36) можно представить в виде [81]

$$\eta(\tau) = \frac{8\pi}{15} \left(D_T \beta \frac{\delta T}{t T_c} \right)^{3/2} J \tau^{5/2}, \quad (37)$$

где D_T — коэффициент температуропроводности, β — критический индекс кривой сосуществования фаз, $\delta T = T_s(p) - T$ — величина переохлаждения жидкости в изохорическом процессе.

Первые результаты по достижимому перегреву однокомпонентной жидкости вблизи критической точки были получены Далом и Молдвером [82] в опытах по измерению изохорной теплоемкости ^3He . Систематические исследования кинетики фазового разделения в окрестностях критических точек двуокиси углерода и ксенона выполнены в работах [81,83]. Жидкость перегревается в стеклянных ячейках, помещенных в калориметр. Распад метастабильного состояния фиксировался по тепловому эффекту фазового превращения. Опыты проводили в изохорических [15,83] и изобарических [81] условиях при скоростях изменения температуры 0,05–5,0 К/с. По термограммам в серии из 5–10 измерений определяли наиболее вероятную температуру фазового превращения T_b . Отклонения этой тем-

пературы, полученной для жидкого ксенона в процессе изобарического нагрева ($\dot{T} = 0,2 \text{ К/с}$), от температуры достижимого перегрева T_n , рассчитанной по теории гомогенного зародышеобразования, представлены на рис. 10. По оси абсцисс отложены значения приведенной температуры вдоль пограничной кривой $t' = 1 - T_s(p)/T_c$. Наряду с данными работы [81] на рис. 10 представлены значения температуры достижимого перегрева жидкого ксенона T_n , полученные в опытах по определению среднего времени жизни [45].

При $t' < 10^{-2}$ регистрируемая в эксперименте температура фазового превращения T_b существенно выше рассчитанной из теории гомогенного зародышеобразования температуры T_n . Для $t' \approx 10^{-3}$ величина $T_b - T_s$ примерно в два раза больше теоретического значения $T_n - T_s$. Как уже отмечалось, это связано с тем, что температуре T_n отвечает момент появления первого критического зародыша, а температуре T_b — некоторая доля образовавшейся в ячейке паровой фазы в момент фиксации фазового превращения. Микрофотографированием образца установлено, что сигналу фазового превращения соответствует $\eta_* \approx 0,2$, а характерное время фазового распада τ_g^* в условиях эксперимента $\sim 1 \text{ с}$. Ввиду очень сильной зависимости J от T выражение (37) не критично к выбору величины η_* . Подстановка значений τ_g^* , η_* в (37) позволяет определить J и T_n . Результаты такого расчета показаны на рис. 10 линией *B*. Хорошее согласие данных эксперимента и расчета свидетельствует, что принятая модель правильно отражает основные черты наблюдаемого явления, по крайней мере до $t' \approx 10^{-3}$. При $t' < 10^{-3}$ и $J > 10^{17} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ процессы диффузионного роста паровой фазы и коалесценции уже не разнесены во времени и приближение свободного роста (36) неприменимо.

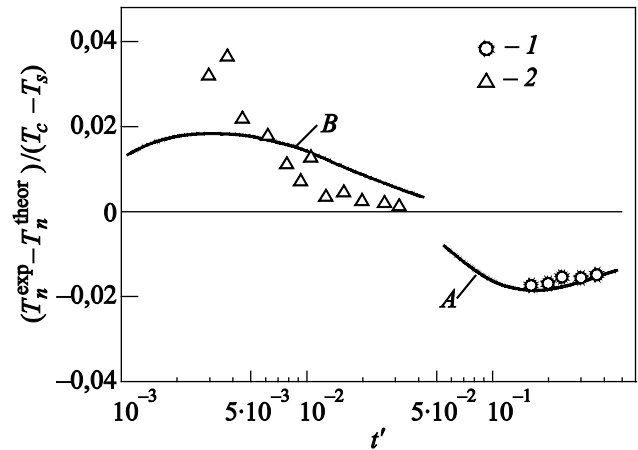


Рис. 10. Отклонение экспериментальных значений температуры перегрева жидкого ксенона от рассчитанных по теории гомогенного зародышеобразования в приближении $\sigma = \sigma_\infty$ для $J = 10^{17} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$: экспериментальные данные [45] (1), [81] (2). А — расчет по (16), (17); В — расчет по (37) для $\tau_g = 1 \text{ с}$.

3.6. Перегрев растворов с полной растворимостью компонентов

Жидкие растворы характеризуются многообразием явлений, связанных с фазовыми превращениями. Появление новых термодинамических степеней свободы при растворении приводит к тому, что наряду с критической точкой жидкость–пар здесь существуют критические точки высшего порядка (трикритическая точка, конечная критическая точка и др.), а помимо неустойчивости по отношению к образованию паровой фазы возможны неустойчивости относительно газовыделения (распад пересыщенной газом жидкости) и расслоения на фазы.

Первые измерения температуры достижимого перегрева выполнены в двойных и тройных растворах, компонентами которых являлись углеводороды метанового ряда (этан, пропан, бутан) [30,84]. Использовался метод всплывающих капель. Экспериментальные данные получены при атмосферном давлении и частоте зародышеобразования $J = 10^{11} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Погрешность определения температуры достижимого перегрева в этих опытах оценивается в $\pm(0,5-1,0) \text{ К}$.

Исследованные системы по своим термодинамическим свойствам близки к идеальным. Для бинарных растворов зависимость температуры достижимого перегрева от молярной доли в пределах погрешности эксперимента линейна. Для тройной системы этан–пропан–н-бутан температура перегрева, рассчитанная по правилу аддитивности на основе данных о T_n^0 чистых жидкостей и их молярных долей c в смеси

$$T_n = \sum_{i=1} c_i T_{ni}^0, \quad (38)$$

близка к экспериментальному значению.

В широком интервале давлений и частот зародышеобразования исследованы температуры достижимого перегрева растворов криогенных жидкостей (Аг–Кг [85], $\text{O}_2\text{-N}_2$ [15,86]). Использовался метод измерения времени жизни. На рис. 11 в полулогарифмическом масштабе показана температурная зависимость частоты зародышеобразования в растворе Аг–Кг при нескольких значениях концентрации криптона. Вертикальный размер точек на рисунке соответствует статистической погрешности определения частоты зародышеобразования. В условиях постоянства давления и концентрации характер зависимости $J(T)$ и $\bar{\tau}(T)$ в растворах аналогичен таковому для чистых жидкостей. На всех экспериментальных кривых наблюдаются участки резкого возрастания частоты зародышеобразования. Увеличение концентрации криптона в растворе приводит к монотонному понижению частоты перехода J_{i*} от инициированного зародышеобразования к спонтанному.

Температура достижимого перегрева раствора $\text{O}_2\text{-N}_2$ как функция концентрации при фиксированной частоте

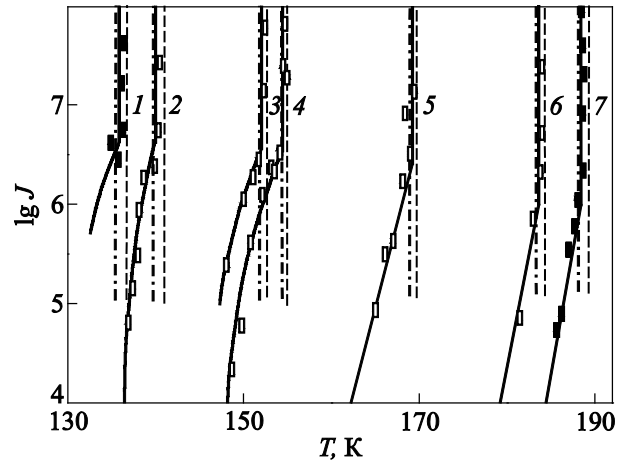


Рис. 11. Частота зародышеобразования в перегретых растворах аргон–криптон при $p = 1,6 \text{ МПа}$ и различных концентрациях c : 0 (1); 0,109 (2); 0,382 (3); 0,428 (4); 0,708 (5); 0,938 (6); 1 (7). Штриховые линии — теория гомогенного зародышеобразования, уравнения (16), (18) и $\sigma = \sigma_\infty$; штрих-пунктир — то же, уравнения (16), (18) и $\sigma = \sigma(R_*)$.

те зародышеобразования $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ для значений давления $p = 0,5$ и $1,0 \text{ МПа}$ показана на рис. 12. В отличие от системы Аг–Кг, где максимальное значение отклонения температуры перегрева от правила аддитивности при давлении $p = 1,0 \text{ МПа}$ достигает $4,3 \text{ К}$ ($c = 0,5$), в растворе $\text{O}_2\text{-N}_2$ оно значительно меньше и составляет $\approx 0,75 \text{ К}$ ($c = 0,3$).

Как и линия достижимого перегрева, спинодаль раствора $\text{O}_2\text{-N}_2$ в первом приближении — линейная функция концентрации (рис. 12). При давлениях до $0,5 p_c$ во всем интервале концентраций отношение достижимого перегрева $\Delta T_n = T_n - T_s$ к величине $\Delta T_{sp} = T_{sp} - T_s$ составляет $0,75-0,8$.

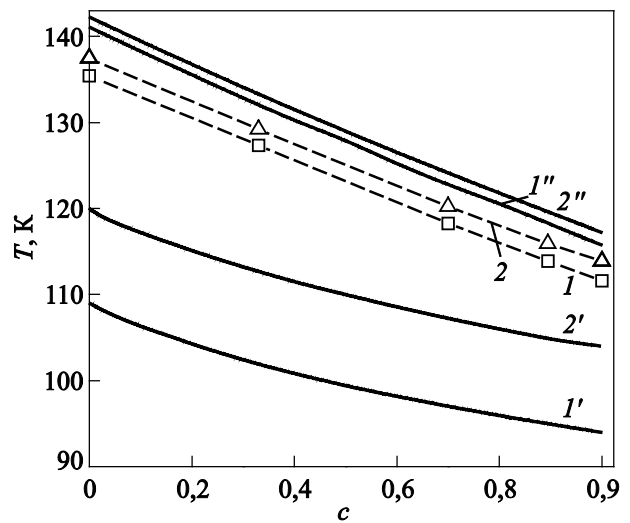


Рис. 12. Линии достижимого перегрева (1, 2), бинадаль (I' , $2'$) и диффузионная спинодаль (I'' , $2''$) растворов азот–кислород при давлениях $p = 0,5 \text{ МПа}$ (1, I' , I'') и $1,0 \text{ МПа}$ (2, $2'$, $2''$).

3.7. Зародышеобразование в растворах с частичной растворимостью компонентов

В зависимости от химической природы веществ и термодинамических параметров состояния растворимость газа в жидкости варьируется в достаточно широких пределах. Большая растворимость характерна для двуокиси углерода в жидких углеводородах метанового ряда. Достижимый перегрев жидких пропана и бутана, насыщенных двуокисью углерода, исследован методом всплывающих капель в работе Мори с соавт. [29]. Опыты проведены при давлениях от атмосферного до $p \approx 1,0$ МПа при концентрациях двуокиси углерода до 35 моль%. Растворение CO_2 сдвигает границу достижимого перегрева жидкости в сторону более низких температур. Температура достижимого перегрева жидкого изобутана ($p \approx 0,1$ МПа) понижается на 25 К при растворении в нем 33 моль% CO_2 .

Растворы гелия в криогенных жидкостях относятся к классу слабых растворов. Растворимость гелия в кислороде и азоте при давлениях меньше 5,0 МПа не превышает 2–5 моль%, причем гелий в таких системах ведет себя как поверхностно активное вещество, понижая поверхностную свободную энергию границы раздела жидкость–газ [87].

Для исследования кинетики зародышеобразования в растворах $\text{O}_2\text{--He}$ [88], $\text{N}_2\text{--He}$ [89], Ar--He [90] использовался метод измерения времени жизни. Характер температурной зависимости частоты зародышеобразования в перегретой газонасыщенной жидкости аналогичен раствору с полной растворимостью компонентов (рис. 13). При малых перегревах экспериментальные изобары имеют характерные пологие участки, которые сменяются участками с резким возрастанием частоты зародышеобразования. Растворение $\sim 0,1$ моль% гелия в жидком кислороде снижает достижимый перегрев $\Delta T_n = T_n - T_s$ в области спонтанного вскипания примерно на 10%. В области инициированного зародышеобразования среднее время жизни метастабильного раствора понижается при этом в три-четыре раза.

Зависимость температуры достижимого перегрева газонасыщенных растворов от состава близка к линейной. При растворении одинаковых количеств гелия в азоте и кислороде отношение $[T_n(0) - T_n(c)] / [T_n(0) - T_s(0)]$ в системе $\text{N}_2\text{--He}$ меньше, чем в системе $\text{O}_2\text{--He}$. Это коррелирует с влиянием гелия на поверхностное натяжение ожиженных газов [87]. Адсорбция гелия в поверхностном слое тем больше, чем меньше отношение критических температур растворенного газа и растворителя.

Характер барической и концентрационной зависимости температуры достижимого перегрева в газонасыщенных жидкостях не меняется, если растворимое вещество имеет более высокую, чем гелий, критическую температуру, а следовательно, и большую раствори-

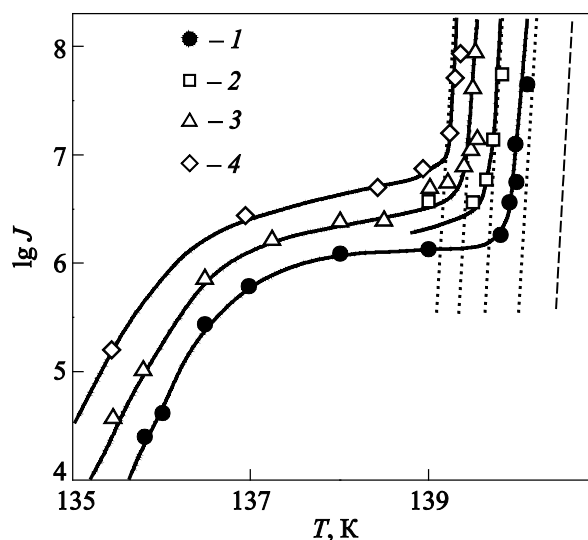


Рис. 13. Температурные зависимости частоты нуклеации в растворах кислород–гелий при давлении $p = 1,667$ МПа и различных концентрациях c , моль%: 0 (1); 0,08 (2); 0,14 (3); 0,20 (4). Штриховая линия — теория гомогенного зародышеобразования при $\sigma = \sigma_\infty$ для $c = 0$; пунктир — то же при $\sigma = \sigma(R_*)$ и указанных выше концентрациях.

мость. Для всех исследованных в настоящее время газонасыщенных жидкостей рост концентрации растворяемого газа всегда приводил к понижению температуры перегрева растворителя. На рис. 14 показана концентра-

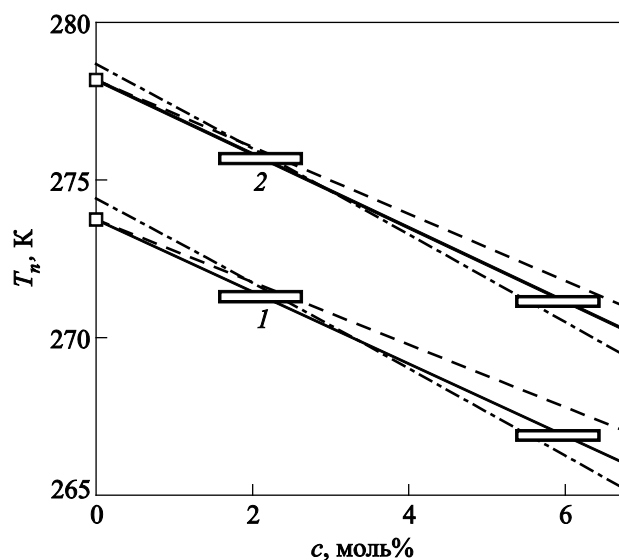


Рис. 14. Концентрационные зависимости температуры достижимого перегрева растворов этан–метан при давлениях $p = 1,0$ (1) и 1,6 МПа (2) и частоте зародышеобразования $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Значения T_n для чистого этана приводятся по данным [49]. Штрих-пунктирные линии — расчет по теории гомогенного зародышеобразования в приближении $\sigma = \sigma_\infty$. Штриховые линии — аддитивное приближение для температуры достижимого перегрева.

ционная зависимость T_n раствора этан–метан [91]. При одинаковых приведенных значениях температуры и давления растворителя растворимость метана в этане почти на порядок больше, чем гелия в кислороде.

Результаты первых исследований трехкомпонентных растворов криогенных жидкостей N_2-O_2-Ar и N_2-O_2-He представлены в [15].

3.8. Сопоставление теории и эксперимента.

Поверхностное натяжение зародышей паровой фазы

Подведем некоторые итоги экспериментальных исследований кинетики спонтанного вскипания охлажденных газов и сопоставим полученные данные с термодинамической теорией гомогенного зародышеобразования. Опыты по наблюдению спонтанного вскипания поставлены разными исследователями для большого числа жидкостей в широком интервале температур и давлений. Полученные данные имеют хорошую воспроизводимость. Они практически не зависят от способа перегрева жидкости (метода измерения T_n). Результаты исследований при атмосферном давлении сведены в табл. 1, где наряду с экспериментальными данными указана величина T_n , рассчитанная по теории гомогенного зародышеобразования в «макроскопическом приближении» ($\sigma = \sigma_\infty$), т.е. без учета зависимости поверхностного натяжения зародыша от его размера. На рис. 2–5, 7–15 наряду с экспериментальными данными приведены теоретические значения T_n . В зависимости от вещества, метода исследования расхождение между теорией и экспериментом варьируется от сотых долей Кельвина до 1,5 К. При таком сопоставлении нужно иметь в виду не только погрешность измерения T_n , но и неточности величин, входящих в расчетные формулы теории.

Правая часть уравнения (16) не содержит подгоночных параметров, которые изменялись бы от вещества к веществу или при изменении давления и температуры. Однако различные варианты теории гомогенного зародышеобразования [16–18] отличаются значением кинетического множителя B . Эти различия достигают двух порядков и целиком переносятся на рассчитываемое значение J . При давлении, близком к атмосферному, сдвиг J на два порядка соответствует изменению температуры в аргоне на 0,23 К, что составляет всего 0,5% от величины перегрева ΔT_n .

Для всех исследованных веществ, как правило, $T_n^{\text{exp}} < T_n^{\text{calc}}$ (см. табл. 1). Это может означать, что теория занижает значение B или завышает работу W_* , например, вследствие того, что в ней не учитывается зависимость свойств критического зародыша от его размера. Если все расхождение теории с опытом отнести на зависимость поверхностного натяжения критического пузырька от его размера, то, подставив в формулу (16) экспериментальные значения J , можно

найти «микроскопическое» поверхностное натяжение $\sigma(R_*)$. При положительных давлениях и частотах зародышеобразования $J < 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ величина $\sigma(R_*)$ для критических пузырьков на 5–7% ниже, чем на плоской границе раздела фаз. Отметим, что изменение B на два порядка можно скомпенсировать изменением поверхностного натяжения примерно на 2%.

Для проверки теории очень важны исследования зависимости J от величины перегрева. Теория связывает производную $d \lg J / dT$ с температурной зависимостью числа Гиббса G_*

$$\frac{d \ln J}{dT} = -\frac{d(W_*/k_B T)}{dT} = -G_T. \quad (39)$$

На рис. 15 показана температурная зависимость частоты зародышеобразования в жидком аргоне при давлении $p = 0,5 \text{ МПа}$. Рисунок представляет данные, полученные методами среднего времени жизни [31], непрерывного изобарического нагрева [25] и импульсного перегрева на платиновой проволочке [39]. Сплошная линия — результат расчета J по формуле (16). Теоретическая кривая правильно передает температурную зависимость J , а следовательно, и работы образования критического пузырька. Следует отметить, что в опытах по измерению времени жизни, как правило, величина производной $d \ln J / dT$ меньше ее теоретического значения. Погрешность определения $d \ln J / dT$ достигает при этом 20–35%.

Дифференцируя логарифм частоты зародышеобразования (16) по давлению ($T = \text{const}$) и принимая во внимание формулу (4), имеем

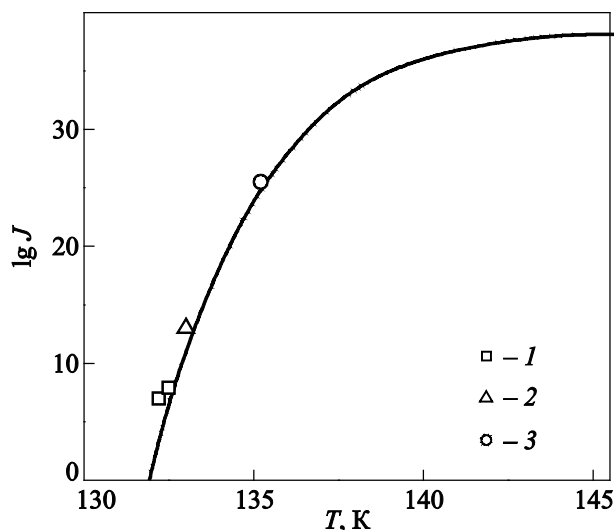


Рис. 15. Температурная зависимость частоты зародышеобразования в аргоне при $p = 0,5 \text{ МПа}$ ($T_s = 105,9 \text{ К}$): 1 — метод измерения времени жизни, $J = 10^6 - 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ [31], 2 — метод непрерывного изобарического нагрева, $J = 10^{12} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ [25], 3 — метод импульсного перегрева на платиновой проволочке, $J = 10^{26} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ [39]. Сплошная линия — теория зародышеобразования в приближении $\sigma = \sigma_\infty$.

$$\frac{d \ln J}{dp} \approx -\frac{d(W_*/k_B T)}{dp} = -G_p = -\frac{V_*}{k_B T}, \quad (40)$$

т.е. объем критического пузырька V_* определяет крутизну барической зависимости J .

Для разных жидкостей, независимо от давления, значения $\ln J = \text{const}$ соответствуют практически одинаковым значениям числа Гиббса. Это означает существование термодинамического подобия границы достижимого перегрева $T_n(J, p)$. В приведенных переменных p/p_c , T_n/T_c при $J = \text{const}$ значения T/T_c для разных веществ удовлетворяют однопараметрическому закону соответственных состояний [92].

При отрицательных давлениях вопрос о согласии теории гомогенного зародышеобразования и эксперимента не столь однозначен. Большая погрешность в определении давления предельного растяжения и частоты зародышеобразования при использовании акустических методов не позволяет провести здесь такого детального сопоставления, как в случае положительных давлений. Более информативным в этом плане является метод импульсного перегрева жидкости в волне растяжения. В опыте при разной длительности импульсов давления можно найти зависимость $\ln J$ от температуры, а следовательно, и производную $G_T = dG/dT$. На рис. 16 представлены полученные таким образом значения G_T для аргона. При $J = 10^{26} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ величина G_T слабо зависит от давления. В интервале от -8 до 0 МПа теоретическое значение G_T , рассчитанное в макроскопическом приближении ($\sigma = \sigma_\infty$), систематически ниже экспериментального. В жидком аргоне при

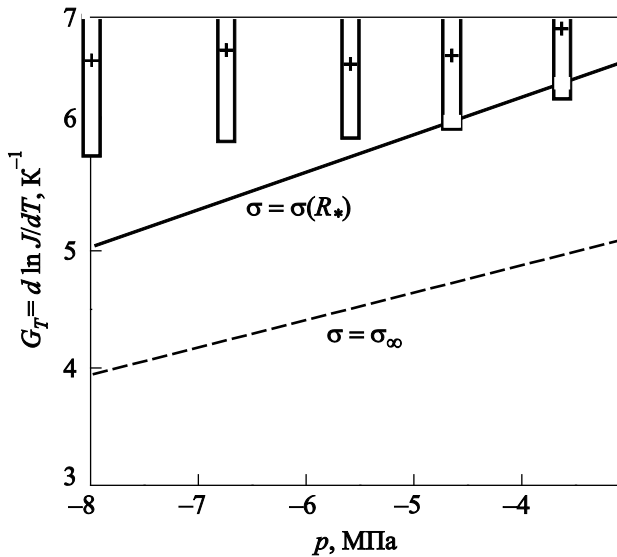


Рис. 16. Производная G_T как функция давления при $J = 10^{26} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Высота прямоугольника соответствует погрешности определения G_T . Штриховая линия — расчет по теории гомогенного зародышеобразования в макроскопическом приближении $\sigma = \sigma_\infty$, сплошная линия — с учетом зависимости $\sigma = \sigma(R_*)$.

$T/T_c = 0,95$ ($T \approx 143 \text{ K}$) и $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ радиус критического пузырька R_* равен $6,4 \text{ нм}$, а при $J = 10^{26} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ величина $R_* \approx 3,4 \text{ нм}$. При $T/T_c = 0,6$ ($T \approx 90 \text{ K}$) и тех же значениях частоты зародышеобразования радиус критического пузырька составляет уже соответственно $1,4$ и $0,9 \text{ нм}$. Плотность пара при низких температурах ($T/T_c \approx 0,5-0,6$) мала, поэтому критические пузырьки в сильно растянутой жидкости оказываются практически пустыми.

Эффект кривизны зародыша в кинетике зародышеобразования можно учесть, если при расчете W_* использовать теорию капиллярности Ван-дер-Ваальса [12]. Кроме W_* , данный подход позволяет получить информацию о поверхностном натяжении зародыша [41]. Результаты расчета зависимости $\sigma(R_*)$ для пузырьков азота, кислорода и метана при $T = 0,95T_c$ в области спонтанного зародышеобразования показаны на рис. 17. Поверхностное натяжение пузырьков радиуса $R_* \approx 5 \text{ нм}$ на 4% , а $R_* \approx 2,5 \text{ нм}$ на 15% меньше, чем на плоской межфазной границе [41,42]. Учет зависимости $\sigma(R_*)$ позволяет согласовать теорию и опыт практически в пределах их общей погрешности как при положительных, так и при отрицательных давлениях. При температуре тройной точки и $J = 10^{26} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ расхождения между σ_∞ и $\sigma(R_*)$ составляют 15% .

Основные закономерности кинетики зародышеобразования, которые проявляются в однокомпонентных жидкостях, характерны и для бинарных растворов. Принципиально новый эффект заключается в том, что растворение в жидкости другой жидкости или газа, как правило, приводит к сближению результатов классиче-

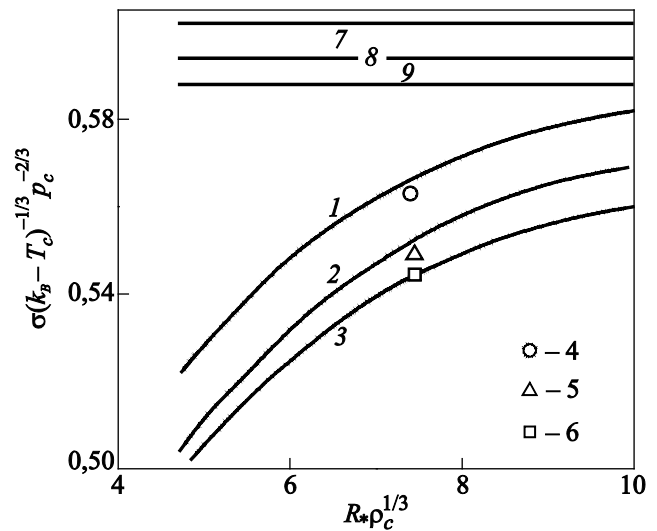


Рис. 17. Приведенное поверхностное натяжение критических пузырьков как функция приведенного радиуса кривизны поверхности натяжения: теория капиллярности Ван-дер-Ваальса (1–3) [42]; по данным о достижимом перегреве (4–6); плоская межфазная граница (7–9) для азота (1, 4, 7), кислорода (2, 5, 8) и метана (3, 6, 9). Параметрами приведения являются критические параметры p_c , ρ_c , T_c исследуемых веществ.

ской теории и эксперимента, а для ряда растворов и к превышению экспериментальных значений T_n над теоретическими (O_2-N_2 , $C_2H_6-CH_4$) [85,86]. Это не фиксируется для растворов гелия, растворимость которого в криогенных жидкостях очень мала. Данный эффект, как и эффект «недогрева» однокомпонентной жидкости до теоретических значений T_n , может быть интерпретирован в рамках модели Ван-дер-Ваальса [93–95] как результат зависимости $\sigma(R_*)$ [96]. На рис. 18 показана зависимость поверхностного натяжения критических пузырьков раствора аргон–криптон от кривизны поверхности натяжения для нескольких значений концентрации. Для чистых компонентов поверхностное натяжение — монотонно убывающая функция кривизны межфазной границы. Это означает, что работа образования критического пузырька в однокомпонентной системе всегда меньше, чем рассчитанная в рамках макроскопического приближения ($\sigma = \sigma_\infty$) классической теории гомогенного зародышеобразования. В случае раствора характер зависимости $\sigma(R_*)$ иной. Рост концентрации как одного, так и другого компонента, приводит к образованию максимума на кривой $\sigma(R_*)$ и уменьшению расхождения между значениями поверхностного натяжения на плоской межфазной границе σ_∞ и критического пузырька $\sigma(R_*)$. Это сближает результаты эксперимента и теории, если в последней учитывается зависимость $\sigma(R_*)$. Таким образом, отказ в классической теории гомогенного зародышеобразования от макроскопического приближения позволяет согласовать теорию и эксперимент как в однокомпонентных системах, так и в бинарных растворах [15].

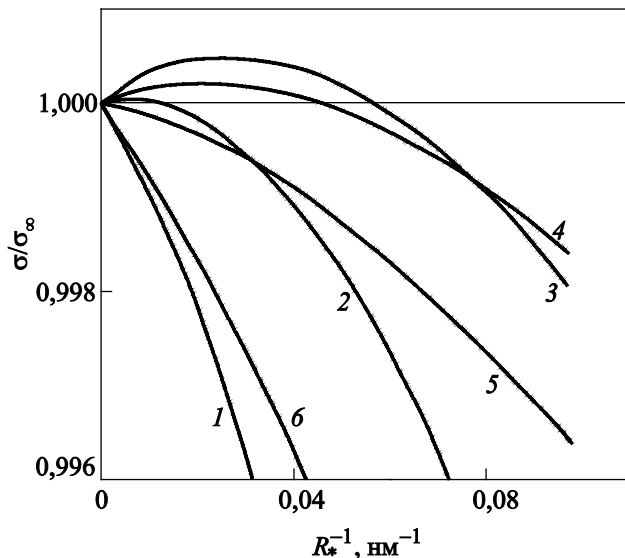


Рис. 18. Зависимость приведенного поверхностного натяжения критических пузырьков раствора аргон–криптон от кривизны разделяющей поверхности при $T = 145$ К и различных концентрациях c : 0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4); 0,7 (5); 1,0 (6) [85].

3.9. Иницированное и гетерогенное зародышеобразование

Фазовые переходы, как правило, протекают при наличии внешних воздействий (радиационные, акустические, электромагнитные и другие поля) и в присутствии посторонних включений, каковыми являются растворенный в жидкости или адсорбированный в трещинках стенок газ, участки с пониженной смачиваемостью на твердых взвешенных частицах и контактирующих с жидкостью поверхностях. Невозможность учета влияния всего многообразия неконтролируемых факторов на процесс зародышеобразования — главная трудность в описании таких процессов. Чтобы приблизиться к решению проблемы, целесообразно исследовать отклик «чистой» системы на тот или иной иницирующий вскипание жидкости фактор.

При низких частотах зародышеобразования ($J \leq 2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$) экспериментальные кривые отходят от теоретических линий (см. рис. 3, 11, 13). Причина такого рассогласования связана с действием ионизирующего излучения [7]. Иницирующий эффект при облучении объясняют образованием в жидкости тепловых пичков, которые возникают при торможении вторичных электронов [9]. Жидкость постоянно подвергается воздействию космических лучей и радиационного фона. Интенсивность фона, наряду с радиационной стойкостью жидкости, определяет частоту J_{ik} , с которой начинается загиб экспериментальных кривых. Результаты опытов по исследованию воздействия γ -излучения на перегретую жидкость [7,31] позволяют понять причину преждевременного (по сравнению с предсказываемой теорией гомогенного зародышеобразования) вскипания перегретых жидкостей при относительно больших средних временах жизни. Подобие кривых $J(T)$, полученных в естественных условиях и в поле γ -излучения (рис. 19), свидетельствует о том, что в обоих случаях вскипание обусловлено одинаковым иницирующим фактором, но действующим с разной частотой.

Если при радиационных воздействиях вскипание перегретой жидкости есть результат локального тепловыделения, то в акустических полях образование зародышей иницируется созданием в жидкости растягивающих усилий в моменты понижения давления. Помимо спонтанного зародышеобразования, акустическая волна может иницировать активность готовых центров кипения на различных посторонних включениях [51]. В работах [97,98] методом измерения времени жизни исследована кинетика вскипания перегретых жидких ксенона, кислорода и аргона в слабых акустических полях частотой $\sim 0,7-1$ МГц. Жидкость перегревалась в стеклянных ячейках, акустические колебания возбуждались внешним пьезокерамическим

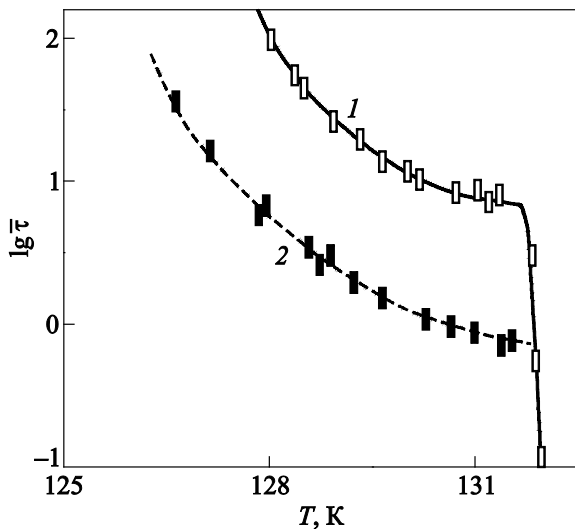


Рис. 19. Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого жидкого аргона при $p = 1,0$ МПа: в естественных условиях (1); в поле γ -излучения (2) [31].

излучателем после перевода жидкости в метастабильное состояние.

Включение акустического поля увеличивало вероятность зародышеобразования (рис. 20). Граница спонтанного вскипания жидкости по мере роста амплитуды колебаний сдвигается в сторону более низких температур в полном соответствии с теорией гомогенного зародышеобразования. Более сложен механизм акустической кавитации при температурах, удаленных от

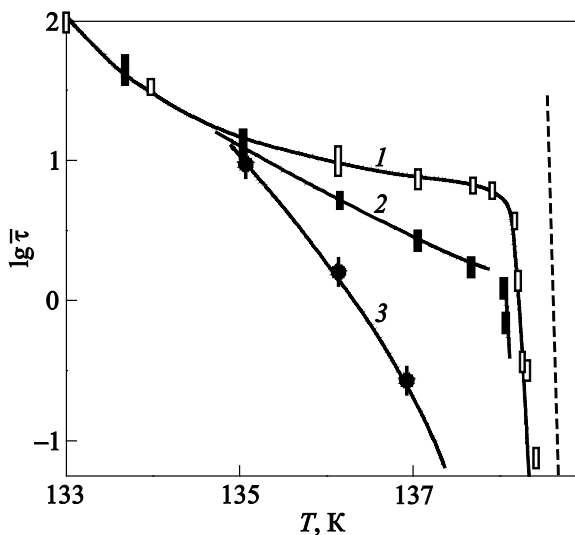


Рис. 20. Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого жидкого кислорода при статическом давлении $p = 1,171$ МПа в естественных условиях (1) и в ультразвуковом поле при амплитуде электрического напряжения на пьезоизлучателе U_m , В: 10 (2) и 15 (3) [97]. Штриховая линия — расчет по теории гомогенного зародышеобразования в макроскопическом приближении ($\sigma = \sigma_\infty$).

границы спонтанного вскипания. Здесь результат воздействия акустического поля зависел от радиационной стойкости жидкости [97].

При исследовании перегрева жидкого ^4He на монокристаллах висмута обнаружен эффект сильного иницирующего воздействия светового излучения [99,100]. Если жидкий гелий был перегрет выше температуры 4,49 К (температура достижимого перегрева гелия при атмосферном давлении составляет 4,55 К [36]), то подача светового импульса длительностью от 2 мкс до 1 мс и интенсивностью $1\text{--}200$ мВт·см $^{-2}$ приводила к резкому понижению температуры монокристалла. Рост интенсивности света до $I = 200$ мВт·см $^{-2}$ сопровождался увеличением охлаждающего эффекта. При $I > 200$ мВт·см $^{-2}$ и длине световой волны выше 420–450 нм эффект охлаждения монокристалла не регистрировался. Для объяснения иницирующего воздействия света на вскипание жидкого гелия предложена фотоэлектронная модель [100].

Гетерогенное зародышеобразование — более распространенный случай, чем гомогенное. В настоящее время теория гетерогенного зародышеобразования строится по той же схеме, что и гомогенного. В стационарных условиях результирующий поток зародышей критического размера равен сумме потоков зародышей, возникающих на различных участках поверхностей примесных частиц и стенках сосуда. При зародышеобразовании на гладкой чистой стенке все контактирующие с ней молекулы жидкости могут рассматриваться как потенциальные центры образования новой фазы и можно записать [7,15]

$$J_{\text{get}} = \rho_{\text{get}} B_{\text{get}} \exp(-\Psi W_* / k_B T), \quad (41)$$

где ρ_{get} — число молекул, контактирующих со стенкой, на единицу объема жидкости, B_{get} — кинетический множитель, который в первом приближении можно считать равным его значению при гомогенном зародышеобразовании, Ψ — множитель, учитывающий понижение работы образования зародыша на стенке, $W_{\text{get}} = \Psi W_*$.

Реальные поверхности твердых тел не являются идеально чистыми и гладкими. Зарождение паровой фазы обычно происходит в микротрещинах, щелях и других дефектах шероховатой поверхности. Чистота и хорошая смачиваемость ожиженными газами твердых материалов позволяет надеяться на получение высоких перегревов и в ячейках с шероховатой поверхностью. Экспериментальное подтверждение этому получено в работах [101–103] при исследовании времен жизни жидких кислорода, азота и ксенона в трубках из нержавеющей стали и меди. Площадь контактирующей с перегретой жидкостью поверхности трубки составляла 4,25 см 2 , а ее объем равен 95 мм 3 . Средний размер микрон неоднородностей внутренней стенки трубки по-

рядка 5 мкм. Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого азота в металлической и стеклянной трубках представлены на рис. 21.

В опытах с металлическими трубками выделено три характерных режима вскипания перегретой жидкости [101]. Начальная стадия эксперимента (режим I, режим приработки) характеризуется существенным разбросом значений $\bar{\tau}$ и невозпроизводимостью полученных данных при изменении термодинамического состояния жидкости. После нескольких сотен вскипаний средние времена жизни воспроизводились на одной и той же трубке при изменении p, T (режим II). Экспериментальные данные в режиме II образуют плавную кривую. Воспроизжимость сохраняется при замене порции жидкости в трубке. В процессе длительных измерений всегда наступал момент, когда происходило резкое увеличение времени ожидания вскипания (переход к режиму III). В режиме III значения $\bar{\tau}$ воспроизводились в пределах статистической ошибки во всех последующих запусках установки и при замене ячеек. Рост давления приводит к сокращению времени приработки ячейки.

Температурные зависимости $\bar{\tau}$, полученные в металлических и стеклянных трубках, качественно подобны (рис. 21). На загибах экспериментальных изобар средние времена жизни перегретой жидкости в металлических трубках превышают значения $\bar{\tau}$, полученные в стеклянных трубках, в три–пять раз. Это может быть связано с несколько большей интенсивностью радиоактивного фона в стекле.

На границе спонтанного вскипания жидкости результаты измерений в металлических и стеклянных трубках согласуются между собой в пределах погреш-

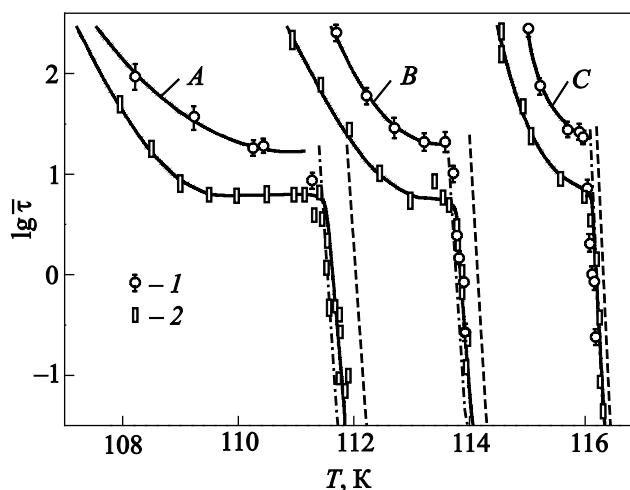


Рис. 21. Среднее время жизни перегретого жидкого азота в трубках из меди (1) и стекла (2) при различных давлениях p , МПа: 0,5 (А); 1,0 (В); 1,5 (С) [102]. Штриховая линия — расчет по теории гомогенного зародышеобразования в макроскопическом приближении ($\sigma = \sigma_\infty$), Штрих-пунктирная линия — то же, с учетом зависимости $\sigma = \sigma(R_*)$.

ности опыта как по температуре перегрева T_n , так и по значению производной $d \ln \bar{\tau} / dT$, а с учетом сделанных в разд. 3.8 замечаний и с данными теории гомогенного зародышеобразования. Это может служить подтверждением достижимости условий гомогенного зародышеобразования при перегреве жидкости не только в стеклянных, но и в металлических ячейках.

В проведенных опытах только режимы I и II относятся к гетерогенному зародышеобразованию. В процессе приработки металлических трубок происходит удаление и растворение в жидкости адсорбированных в микроуглублениях поверхности твердого тела газов. При больших перегревах размеры критических зародышей паровой фазы составляют единицы–десятки нанометров. Для столь малых образований новой фазы многие микрон неоднородности могут рассматриваться как плоская гладкая стенка. Однако при расчете множителя Ψ теперь необходимо учитывать эффект линейного натяжения [102].

Внешние поля могут не только инициировать в перегретой жидкости уже имеющиеся центры вскипания, но и порождать новые, например электронные и позитронные пузырьки, вихревые нити и кольца в сверхтекучем гелии. Кавитация на электронных пузырьках в жидком ^3He исследовалась в работе [104]. Электроны инжестрировались в жидкий гелий и образовывали электронные пузырьки. В опыте путем фокусировки акустических волн определялось давление p_e , при котором электронные пузырьки теряли свою устойчивость. При $T = 0$ значение $p_e = -0,7$ МПа. В интервале температур 1,07–2,5 К для согласования данных, полученных экспериментально, с результатами теории [105] потребовался учет давления газа в электронном пузырьке. Возможное влияние квантовых вихрей в жидком гелии на процесс зародышеобразования обсуждалось в работе [106].

4. Кинетика зародышеобразования вблизи абсолютного нуля температуры

4.1. Предельные пересыщения растворов $^4\text{He}-^3\text{He}$

Пересыщенные сверхтекучие растворы $^4\text{He}-^3\text{He}$ представляют одну из немногих метастабильных систем, где можно ожидать проявления квантового туннелирования зародышей в жидкой фазе. Такие растворы остаются жидкими до абсолютного нуля температуры, причем растворимость ^3He в ^4He здесь ограничена. Расслоение наступает, когда концентрация легкого изотопа достигает 0,064 мол. дол.

Значительные пересыщения растворов $^4\text{He}-^3\text{He}$ впервые наблюдали в экспериментах по изучению их физических свойств [107,108]. Брубакер и Молдовер [111] исследовали предельные пересыщения сверхтекучих растворов изотопов гелия и получили значения пример-

но на порядок меньше, чем предсказывает классическая теория термофлуктуационного зародышеобразования.

При изучении кинетики спонтанного зародышеобразования в растворах изотопов гелия использовали методы непрерывного изменения концентрации [109–112], сброса давления [111] и одновременного изменения давления и концентрации [113–115]. Начало фазового превращения фиксировали по изменению скорости первого звука [110–112], амплитуде ЯМР сигнала [111], диэлектрической проницаемости жидкости [110–115].

В методе непрерывного изменения концентрации использовали специфические для сверхтекучих растворов явления: термоосмос и эффект фонтанирования [110]. Пересыщение создавалось в измерительной ячейке ($V = 6,17 \text{ см}^3$), куда через соединительный капилляр перетекал легкий изотоп гелия из управляющей ячейки. Скорость изменения концентрации варьировалась температурой управляющей ячейки.

Метод сброса давления основан на зависимости параметров фазового равновесия от давления. Если при повышенном давлении раствор находится вблизи кривой фазового равновесия, то после понижения давления он окажется в метастабильном состоянии. В работе [111] раствор $^4\text{He}-^3\text{He}$ понижением давления ($\dot{p} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ МПа/с}$) переводился в ту часть метастабильной области, где время его жизни составляло часы, а затем отогревом ($\dot{T} \approx 15-30 \text{ мК/с}$) инициировалось зародышеобразование.

Результаты измерений предельных пересыщений сверхтекучей фазы раствора $^4\text{He}-^3\text{He}$ при давлении $p = 0,05 \text{ МПа}$ представлены на рис. 22 [110–112]. Для

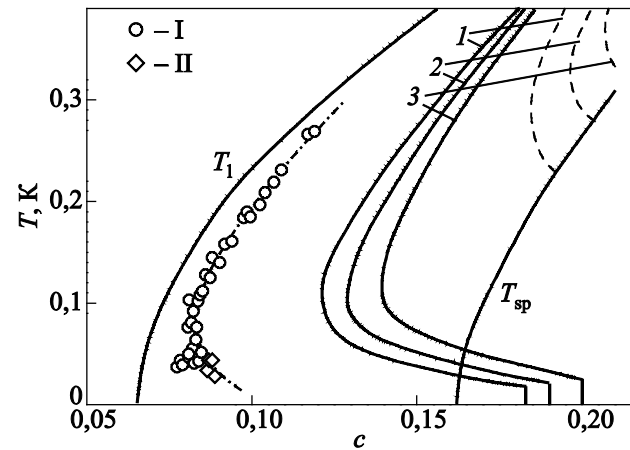


Рис. 22. Предельные пересыщения сверхтекучей фазы растворов $^4\text{He}-^3\text{He}$. Эксперимент: I — метод непрерывного изменения концентрации [110]; II — метод сброса давления [111]. Теория термофлуктуационного зародышеобразования: сплошные линии — при использовании в расчетах W_* приближения $\Delta\mu = (\partial\mu / \partial c)(c - c_s)$; штриховые линии — то же в приближении $\Delta\mu = (\mu_s - \mu)(1 - c_s / c_n)$ для различных $J, \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$: 10^{-10} (1); 0 (2); 10^{10} (3). T_1 — линия фазового равновесия; T_{sp} — спинодаль.

температур $T > 50 \text{ мК}$ предельные пересыщения, полученные методами сброса давления и непрерывного изменения концентрации, хорошо согласуются между собой. При $T < 50 \text{ мК}$ метод сброса давления дает более высокие значения пересыщения.

Прежде чем перейти к рассмотрению кинетики фазового расслоения растворов $^4\text{He}-^3\text{He}$ при сверхнизких температурах, сопоставим данные работ [110–112] с результатами теории термофлуктуационного зародышеобразования. На сверхтекучие растворы теория обобщена Лифшицем с сотр. [116]. В пренебрежении диссипацией энергии в процессе зародышеобразования для кинетического множителя получено

$$B(T > T_*) = B_{(T=0)} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\pi M}{\sigma} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{\hbar} - 1 \right]^{-1}. \quad (42)$$

Здесь $B_{(T=0)}$ определяется выражением (32).

Работу образования критического зародыша рассчитывали по формуле (4), в которой $p'' - p = (\mu'' - \mu)\rho''$, μ'' , ρ'' — химический потенциал и плотность ^3He в зародыше при заданных температуре и давлении. Для небольших пересыщений можно считать $\Delta\mu = \mu'' - \mu \approx (\partial\mu / \partial c)(c - c_s)$ или $\Delta\mu = (\mu_s - \mu)(1 - c_s / c_n)$.

Результаты расчета предельных пересыщений растворов $^4\text{He}-^3\text{He}$ по формуле (16) с использованием (42), $z_0 = 1$ для трех значений частоты зародышеобразования и двух приближений для $\Delta\mu$ показаны на рис. 22.

В режиме непрерывного повышения концентрации ^3He со скоростью \dot{c} эффективная частота зародышеобразования определяется выражением

$$J(c_n) = \frac{2,44\dot{c}}{\delta c_{1/2} V}. \quad (43)$$

При $T = 90 \text{ мК}$, $\dot{c} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $\Delta c_n = 1,1 \cdot 10^{-2}$ полуширина распределения событий фазового превращения составила $\delta c_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ [112]. Тогда из (43) имеем $J = 1,1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$. Рисунок 22 свидетельствует о существенном отличии экспериментальных и теоретических значений Δc_n при данной частоте зародышеобразования. Такое рассогласование, скорее всего, связано с влиянием внешних воздействий либо готовых центров зародышеобразования.

Для исследования предельных пересыщений растворов $^4\text{He}-^3\text{He}$ в области сверхнизких температур (от 400 мК до 160 мК) Сатох с сотр. [113–115] использовали метод одновременного изменения концентрации и давления. Измерительная ячейка имела объем $V \approx 77 \text{ см}^3$. Момент расслоения фиксировался по скачку концентрации.

Для сопоставления результатов теории гомогенного зародышеобразования и экспериментальных данных [113–115] последние должны быть пересчитаны на некоторую «изоморфную» однокомпонентной системе степень метастабильности. В качестве такого опорного

пересыщения Бурмистров и др. [117] предложили использовать величину $(\Delta\mu'')_*$. Ввиду практической независимости в исследуемой области параметров состояния межфазного натяжения от температуры данный выбор «изоморфного» параметра эквивалентен принятию за опорное пересыщение размера критического зародыша.

Ниже $T'_* \approx 10$ мК величина $(\Delta\mu'')_*$ в пределах погрешности эксперимента от температуры не зависит (рис. 23). Возрастание $(\Delta\mu'')_*$ в интервале $T'_* - T''_*$ авторы [117] связывают с проявлением диссипации при квантовом туннелировании зародышей. В отсутствие диссипации температура перехода от термофлуктуационного к квантовому режиму зародышеобразования оценивается в 5 мК [115]. Данная температура близка к T'_* и примерно на порядок меньше значения T''_* . Температура, при которой величина $(\Delta\mu'')_*$ в режиме термофлуктуационного зародышеобразования равна ее значению на стадии квантового туннелирования зародышей ($(\Delta\mu'')_{*,I} \approx 0,024$ МПа), рассчитанная из уравнения (16), составляет $T'''_* \approx 200$ мК, что согласуется с экспериментальным значением $T'''_* \approx 150$ мК.

4.2. Квантовая кавитация в жидком гелии

^4He и ^3He остаются жидкими при абсолютном нуле температуры, если статическое давление не превышает 2,5 МПа для ^4He и 3,5 МПа для ^3He . В этой связи можно ожидать, что при отрицательных давлениях и очень низких температурах гомогенная нуклеация в жидких ^4He и ^3He будет протекать по механизму квантового туннелирования зародышей. Первые оценки температуры T^* и давления p^* , при которых в He II термофлуктуационное зародышеобразование сменит квантовое туннелирование, были сделаны Акуличевым [51]. Согласно данным [51], $T_* \approx 0,31$ К, а $p_* = -1,46$ МПа. Результаты Акуличева были пересмотрены Марисом [74], Марисом и Хионгом [118,119], которые аппроксимировали спинодаль жидкого ^4He и получили при $T = 0$ значение $p_{sp} = -0,952$ МПа. Величина $p_{sp}(0)$

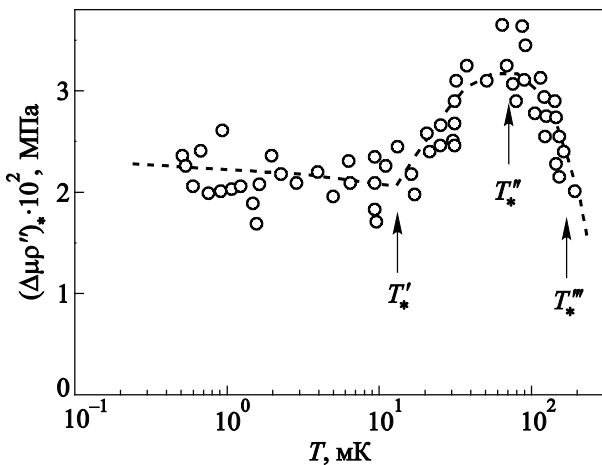


Рис. 23. Величина $(\Delta\mu'')_*$ как функция температуры [116].

затем неоднократно уточнялась [120,121]. По результатам расчета работы образования критического зародыша авторы работ [74,122] приходят к следующим значениям параметров квантового кроссовера в He II: $T_* = 200$ мК, $p_* = -0,9$ МПа.

Первые попытки реализации режима квантового туннелирования зародышей паровой фазы были предприняты Ламбаре и др. [123] в опытах по акустической кавитации в сверхтекучем ^4He . Использовался метод фокусировки акустического поля [75,76]. Эксперименты проводились в интервале температур 65–750 мК. Изучались статистические закономерности кавитационного процесса. Ввиду невозможности прямого измерения давления начало кавитационного процесса определялось по напряжению U_* на пьезоизлучателе, при котором вероятность кавитации соответствовала 1/2. При температурах ниже 600 мК величина U_* , в пределах погрешности ее измерения, от температуры не зависела.

Если принять, что $T_* = 600$ мК — температура квантового кроссовера, то, приравнивая частоты термофлуктуационного и квантового зародышеобразования, для экстремального действия имеем

$$I_* = \ln\left(\frac{\rho B V \bar{\tau}}{\ln 2}\right) = \frac{\hbar W_*}{k_B T}. \quad (44)$$

По данным [74], $\rho B \approx 2 \cdot 10^{37} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Величина эффективного объема кавитирующей жидкости V и характерное время жизни жидкости под отрицательным давлением $\bar{\tau}$ могут быть оценены по длине и периоду акустической волны. При $V \bar{\tau} = 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ с} \cdot \text{м}^3$ из (44) получаем $I_* = 32\hbar$, $p_* = -0,927$ МПа. Величина $-p_*$ только на 0,035 МПа меньше давления на спинодали ^4He при $T = 0$ [118,119].

В дальнейшем Каупин и Балибар [120,124] скорректировали данные [123], считая, что температура жидкости в фокусе пьезоизлучателя отличается от температуры окружающей жидкости. По их оценкам, эта температура примерно в три раза меньше, т.е. величина T_* составляет для сверхтекучего ^4He примерно 200 мК, что хорошо согласуется с теоретическими оценками [74,122].

Бурмистров и др. [126] не согласны с такой интерпретацией экспериментальных данных Ламбаре и др. [123], Каупина и Балибара [120]. Если нелинейные эффекты пренебрежимо малы и средняя длина фоннофонного рассеяния меньше длины звуковой волны ($l_{ph} \ll \lambda$), то вариации температуры в звуковой волне должны следовать за вариациями давления. Эксперименты [120,123] проводились при частоте $\omega \sim 1$ МГц. Характерные времена надбарьерного движения $\tau_0 = 10^{-10}$ с. Таким образом, $\omega\tau_0 < 1$ и должны иметь место нелинейные эффекты. Длина фоннофонного рассеяния l_{ph} в He II при 0,7 К составляет 1,3 нм и растет при понижении температуры пропорционально T^{-7} ,

достигая значения 15 мм при $T = 0,5$ К. При $\lambda \approx 0,1$ мм изменения локальной температуры не следуют за изменениями давления и температура в фокусе пьезоизлучателя не может сильно отличаться от температуры жидкости в ячейке.

Режим квантового туннелирования зародышей паровой фазы в нормальном жидком ${}^3\text{He}$ обсуждался в работах [76–78]. Согласно оценкам Мариса [74], температура перехода от термоактивационного режима к квантовому туннелированию в нормальном жидком ${}^3\text{He}$ равна 120 мК, а давление на спинодали при $T = 0$ составляет $-0,31$ МПа. Достигнутые в ${}^3\text{He}$ предельные растяжения при $T < 100$ мК близки к спинодальным [76–78] (см. рис. 8).

В температурном интервале 40–1000 мК ${}^3\text{He}$ — нормальная вязкая ферми-жидкость. В работе [74] при оценке T_* вязкость ${}^3\text{He}$ игнорировалась. По данным [126], длина свободного пробега квазичастицы l_F в нормальном жидком ${}^3\text{He}$ при $T = 1$ К составляет $\approx 0,05$ нм, что существенно меньше характерного размера зародыша паровой фазы $R_c \approx 0,1$ нм. При понижении температуры величина l_F растет как T^2 [127] и при $T = 0,1$ К составляет уже 5 нм, что превышает размер критического зародыша. В этом случае необходимо учитывать диссипацию энергии и при оценке температуры квантового кроссовера. Проведенные в [126] расчеты дали для нормального ${}^3\text{He}$ значение $T_* \approx 2$ мК. Это значение ниже нижней границы температурного интервала, в котором проведены исследования предельных растяжений ${}^3\text{He}$ [76–78].

5. Заключение

Интенсификация процессов теплообмена в криогенном оборудовании, создание систем транспорта и хранения больших количеств криогенных жидкостей, пузырьковых камер, криогенных систем охлаждения СВЧ аппаратуры и молекулярных квантовых генераторов выдвинули ряд принципиально новых научных проблем и в том числе проблему быстрых фазовых превращений, сопровождаемых отступлениями от состояния фазового равновесия. Снятие перегрева жидкости приводит в ряде случаев к значительным гидравлическим ударам. Предотвращение перегрева — один из возможных путей повышения надежности криогенного оборудования. В то же время длительное поддержание фазовой метастабильности жидкости желательное для обеспечения безкавитационного режима работы крионасосов. Сильная метастабильность необходима и при работе пузырьковых камер. Перегретые жидкости — не только интересный объект исследования, но и новые технологические решения.

Вблизи линии фазового равновесия флуктуации в жидкой фазе незначительны. Это приводит к тому, что появление новой фазы в однородной системе невоз-

можно при отсутствии в ней «слабых» мест. Вскипание при малых перегревах обусловлено гетерогенным зародышеобразованием.

Более интересный случай — гомогенное зародышеобразование. Гомогенное зародышеобразование, как проявление флуктуаций в метастабильной системе, не имеет каких-либо физических запретов. Идея о флуктуационном преодолении системой активационного барьера, снижающегося с ростом пересыщения фазы, физически прозрачна. Многочисленные опыты с ожигенными газами и их растворами, представленные в данном обзоре, свидетельствуют в пользу осуществимости флуктуационного образования паровой фазы в условиях реального эксперимента. При положительных давлениях экспериментальные данные о температуре достижимого перегрева ожигенных газов и их растворов удовлетворительно согласуются с результатами термофлуктуационной теории гомогенного зародышеобразования в широком интервале частот зародышеобразования от 10^6 до 10^{23} с $^{-1}$ м $^{-3}$. Для всех однокомпонентных жидкостей выявляется малый систематический «недогрев» до теоретических значений T_n . Улучшение согласия теории с опытом для чистых жидкостей достигается, если принять, что поверхностное натяжение паровых критических пузырьков ниже, чем для плоской границы раздела фаз. Растворение в жидкости другой жидкости или газа уменьшает рассогласование теории и опыта. Для некоторых растворов экспериментальные значения T_n превышают теоретические значения.

При отрицательных давлениях экспериментальный материал ограничен как по исследованным системам, так и по параметрам состояния, частоте зародышеобразования. В настоящее время отсутствуют опытные данные о температурной (барической) зависимости частоты нуклеации в кавитирующей жидкости. Все это не позволяет сделать столь однозначных выводов, как в случае положительных давлений. По крайней мере в однокомпонентных жидкостях при понижении температуры фиксируется увеличение расхождения классической теории зародышеобразования и опыта по давлению предельного растяжения.

Источники гетерогенного зародышеобразования не поддаются простой физической идентификации и статистическому описанию. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при больших пересыщениях зарождение на них паровых пузырьков имеет флуктуационный характер с более низкой работой зародышеобразования, чем в случае гомогенного механизма.

Исследования кинетики квантового зародышеобразования в жидкой фазе находятся пока на стадии накопления экспериментального материала. Опыты по определению предельных пересыщений сверхтекучих растворов ${}^4\text{He}$ – ${}^3\text{He}$ и кавитационной прочности ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ вблизи абсолютного нуля температуры выявляют

некоторый температурный интервал, в котором частота зародышеобразования не зависит от температуры. Верхняя граница этого температурного интервала в ряде случаев близка к ее теоретическим оценкам в рамках квантовой модели зародышеобразования. Такое согласие наблюдается, если не учитывается диссипация энергии. Учет диссипации приводит к количественным рассогласованиям теории и опыта. Надо также иметь в виду, что, согласно третьему началу термодинамики, с приближением к абсолютному нулю температуры производная dp/dT стремится к нулю не только на спинодали, но и на линии предельного растяжения (перегрева). Это неизбежно приведет к появлению вблизи $T = 0$ некоторого интервала, на котором производная dp_n/dT близка к нулю.

Полученный экспериментальный материал по кинетике спонтанного вскипания оживленных газов и их растворов свидетельствует, что согласие теории с опытом имеет не случайный характер, а отражает, по существу, соответствие реального процесса и модельной физической схемы Гиббса–Зельдовича–Френкеля, если не в деталях, то по конечному результату. Микроскопические аспекты такой модели в настоящее время интенсивно исследуются методами компьютерного моделирования (методы Монте Карло и молекулярной динамики) [128–130].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12–02–90413_Укр) и Уральского отделения Российской академии наук (проект 12–П–2–1008 по программе Президиума РАН и проект № 12–С–2–1013 по программе совместных исследований УрО–ДВО РАН).

1. Дж. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика*, Наука, Москва (1982).
2. M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
3. L. Farkas, *Z. Phys. Chem.* **125**, 239 (1927).
4. R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
5. Я.Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
6. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
7. В.П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, Наука, Москва (1972).
8. И.М. Лифшиц, Ю.М. Каган, *ЖЭТФ* **62**, 385 (1972).
9. Ю.А. Александров, Г.С. Воронов, В.М. Горбунков, Н.Б. Делоне, Ю.И. Нечаев, *Пузырьковые камеры*, Госатомиздат, Москва (1963).
10. V.G. Baidakov, *J. Chem. Phys.* **110**, 3955 (1999).
11. J.W. Sahn and J.F. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
12. И.Д. Ван-дар-Ваальс, Ф. Констамм. *Курс термостатики*, ОНТИ, Москва (1936).
13. J.S. Langer, *Lect. Notes Phys.* **132**, 12 (1980).
14. Ф.М. Кунни, А.А. Мелихов, *ТМФ* **81**, 247 (1989).
15. V.G. Baidakov, *Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquid*, Wiley, Weinheim (2007).
16. W. Döring, *Z. Phys. Chem.* **36**, 376 (1937); *ibid.* **38**, 292 (1937).
17. Ю.М. Каган, *ЖФХ* **34**, 92 (1960).
18. Б.В. Дерягин, А.В. Прохоров, Н.Н. Туницкий, *ЖЭТФ* **73**, 1831 (1977).
19. Б.В. Дерягин, *ЖЭТФ* **65**, 2261 (1973).
20. В.Г. Байдаков, *ТВТ* **37**, 595 (1999).
21. С.Н. Бурмистров, Л.Г. Дубовский, *ЖЭТФ* **93**, 733 (1987).
22. A.O. Caldeira and A.J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 211 (1981).
23. П.А. Павлов, *Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей*, УрО АН СССР, Свердловск (1988).
24. В.П. Скрипов, В.Г. Байдаков, С.П. Проценко, В.В. Мальцев, *ТВТ* **11**, 682 (1973).
25. V.P. Skripov, V.G. Baidakov, and A.M. Kaverin, *Physica A* **95**, 169 (1979).
26. А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, В.Г. Куваев, *Теплофизические свойства жидкостей и взрывное вскипание*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1976), с. 3.
27. K. Nishigaki and J. Saji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 849 (1981).
28. M. Blander, *Adv. Colloid. Interface Sci.* **10**, 1 (1979).
29. Y. Mori, K. Nijikata, and T. Nagatani, *Int. J. Heat. Mass Transfer.* **19**, 1153 (1976).
30. W. Porteous and M. Blander, *AIChEJ* **21**, 560 (1975).
31. В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, А.М. Каверин, *ЖЭТФ* **65**, 1126 (1973).
32. В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, *Теплофизические исследования жидкостей*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1975), с. 6.
33. В.Г. Байдаков, *Достижимый перегрев криогенных и низкотемпературных жидкостей. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*, ТФЦ, Москва (1985).
34. L.C. Brodie, D.N. Sinha, C.E. Sanford, and L.S. Semura, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1697 (1981).
35. L.C. Brodie, D.N. Sinha, L.S. Semura, and C.E. Sanford, *J. Appl. Phys.* **48**, 2882 (1977).
36. D.N. Sinha, L.S. Semura, and L.C. Brodie, *Phys. Rev. A* **26**, 1048 (1982).
37. J.A. Nissen, E. Bodegem, L.C. Brodie, and L.S. Semura, *Phys. Rev. B* **40**, 6617 (1989).
38. M.S. Petterson, S. Balibar, and H.J. Maris, *Phys. Rev. B* **49**, 12062 (1994).
39. V.E. Vinogradov, P.A. Pavlov, and V.G. Baidakov, *J. Chem. Phys.* **128**, 234508 (2008).
40. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.П. Скрипов, *ЖФХ* **60**, 444 (1986).
41. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, *ТВТ* **19**, 321 (1981).
42. В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, *ЖФХ* **56**, 818 (1982).
43. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, А.М. Рубштейн, В.П. Скрипов, *Письма в ЖТФ* **3**, 1150 (1977).
44. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.П. Скрипов, *Коллоид. журн.* **42**, 314 (1980).
45. А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, *Инж.-физ. журн.* **38**, 680 (1980).
46. D.N. Sinha, L.C. Brodie, and J.S. Semura, *Phys. Rev. B* **36**, 4082 (1987).

47. J.L. Brown, D.A. Glaser, and M.L. Perl, *Phys. Rev.* **102**, 586 (1956).
48. В.Е. Виноградов, Е.Н. Синицын, *ЖФХ* **51**, 2704 (1977).
49. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, И.И. Сулла, *ТВТ* **27**, 410 (1989).
50. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.П. Скрипов, *ЖФХ* **60**, 444 (1986).
51. В.А. Акуличев, *Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях*, Наука, Москва (1978).
52. В.Г. Байдаков, *ФНТ* **10**, 683 (1984) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 356 (1984)].
53. R.D. Finch and M.L. Chu, *Phys. Rev.* **161**, 202 (1967).
54. А.Г. Храпак, И.Т. Якубов, *ВФН* **129**, 45 (1979).
55. К. Nishigaki and Y. Saji, *Cryogenics* **23**, 473 (1983).
56. В.Г. Байдаков, *ТВТ* **23**, 133 (1985).
57. D. Lezek, L.C. Brodie, J.S. Semura, and E. Bodegon, *Phys. Rev. B* **37**, 150 (1988).
58. К. Nishigaki and Y. Saji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2293 (1983).
59. N.M. Semenova and G.V. Ermakov, *J. Low Temp. Phys.* **74**, 119 (1989).
60. R.H. Hilderbrand and D.E. Nagle, *Phys. Rev.* **92**, 517 (1953).
61. J. Hord, R.B. Jakobs, C.C. Robinson, and L.L. Sparks, *Trans. ASME. J. Eng. Power* **86**, 485 (1964).
62. L.J. Rubarcyk and J.J. Tough, *J. Low Temp. Phys.* **43**, 197 (1981).
63. К. Nishigaki and J. Saji, *Phys. Rev. B* **33**, 1657 (1986).
64. A.D. Misener and F.T. Hedgcock, *Nature* **171**, 835 (1953).
65. A.D. Misener and G.R. Hebert, *Nature* **177**, 946 (1956).
66. J.W. Beams, *Phys. Rev.* **104**, 880 (1956).
67. J.W. Beams, *Phys. Fluids* **2**, 1 (1959).
68. K.L. McCloud and C.F. Mate, *Bull. Am. Phys. Soc.* **12**, 96 (1967).
69. M.F. Wilson, D.O. Edwards, and J.T. Tough, *Bull. Am. Phys. Soc.* **12**, 96 (1967).
70. R.D. Finch, T.G.J. Wang, R. Kagiwado, and M. Barmatz, *J. Acoust. Soc. Am.* **40**, 211 (1966).
71. P.L. Marston, *J. Low Temp. Phys.* **25**, 407 (1976).
72. J.A. Nissen, E. Bodegem, L.C. Brodie, and J.S. Semura, *Adv. Cryogenics Eng.* **33**, 999 (1988).
73. Q. Xiong and H.J. Maris, *J. Low Temp. Phys.* **82**, 105 (1991).
74. H.J. Maris, *J. Low Temp. Phys.* **98**, 403 (1995).
75. F. Caupin and S. Balibar, *Phys. Rev. B* **64**, 064507 (2002).
76. S. Balibar, F. Caupin, P. Roche, and H.J. Maris, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 459 (1998).
77. F. Caupin, P. Roche, S. Marchand, and S. Balibar, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 473 (1998).
78. F. Caupin and S. Balibar, *Physica B* **284-288**, 212 (2000).
79. V.E. Vinogradov, P.A. Pavlov, and V.G. Baidakov, *Chem. Phys. Lett.* **474**, 294 (2009).
80. А.Н. Колмогоров, *Изв. АН СССР, Сер. мат.* **3**, 355 (1937).
81. V.G. Baidakov, А.М. Rubshtein, Т.А. Evdokimova, and V.P. Skripov, *Phys. Rev. Lett. A* **88**, 196 (1982).
82. D. Dahl and M.R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1421 (1971).
83. J.S. Huang, W.I. Goldberg, and M.R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 639 (1975).
84. Т.А. Renner, G.H. Kusera, and M. Blander, *J. Colloid. Interface Sci.* **52**, 319 (1975).
85. V.G. Baidakov, А.М. Kaverin, and G.Sh. Boltachev, *J. Chem. Phys.* **106**, 5648 (1997).
86. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.Н. Андбаева, *Труды V Российской национальной конференции по теплообмену, МЭИ, Москва* (2010), т. 4, с. 49.
87. V.G. Baidakov and I.I. Sulla, *Int. J. Thermophys.* **16**, 909 (1995).
88. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, *ТВТ* **38**, 886 (2000).
89. V.G. Baidakov, А.М. Kaverin, and G.Sh. Boltachev, *J. Phys. Chem. B* **106**, 167 (2002).
90. V.G. Baidakov, А.М. Kaverin, and V.N. Andbaeva, *J. Phys. Chem. B* **112**, 12973 (2008).
91. V.G. Baidakov, А.М. Kaverin, and А.С. Pankov, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20458 (2012).
92. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.П. Скрипов, *ЖФХ* **54**, 2119 (1980).
93. В.Г. Байдаков, Г.Ш. Болтачев, *ЖФХ* **71**, 1965 (1997).
94. Г.Ш. Болтачев, В.Г. Байдаков, *Коллоид. журн.* **62**, 5 (2000).
95. G.Sh. Boltachev, V.G. Baidakov, and J.W.P. Schmelzer, *J. Colloid. Interface Sci.* **264**, 228 (2003).
96. В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, А.М. Каверин, К.В. Хвостов, *ДАН СССР* **260**, 258 (1981).
97. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.П. Скрипов, *Акуст. журн.* **27**, 697 (1981).
98. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.Н. Андбаева, *Теплофиз. аэромеханика* **18**, 35 (2011).
99. D.N. Sinha, L.C. Brodie, J.S. Semura, and D. Lezak, *Cryogenics* **22**, 271 (1982).
100. D. Lezak, L.C. Brodie, and J.S. Semura, *Cryogenics* **24**, 211 (1984).
101. А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, А.Н. Катьянов, *ЖТФ* **55**, 1220 (1985).
102. В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, *ТВТ* **28**, 90 (1990).
103. V.G. Baidakov and А.М. Kaverin, *J. Chem. Phys.* **131**, 064708 (2009).
104. C. Su, С.Е. Cramer, and H.J. Maris, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 479 (1998).
105. J. Classen, С.-К. Su, М. Mohazzab, and H.J. Maris, *Phys. Rev. B* **57**, 3000 (1998).
106. H.J. Maris, *J. Low Temp. Phys.* **94**, 125 (1994).
107. G.E. Watson, J.O. Reppy, and R.C. Richardson, *Phys. Rev.* **188**, 388 (1969).
108. J. Landau, J.T. Tough, N.R. Bruraker, and D.O. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 283 (1969).
109. N.R. Brubaker and M.R. Moldover, *Proc. 13 Int. Conf. Low Temp. Phys.*, New York, London (1972), Vol. 1, p. 612.
110. В.А. Михеев, Э.Я. Рудаковский, В.К. Чаговец, Г.А. Шешин, *ФНТ* **17**, 444 (1991) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **17**, 233 (1991)].
111. В.А. Майданов, В.А. Михеев, Н.П. Михин, Н.Ф. Омеланенко, Э.Я. Рудаковский, В.К. Чаговец, Г.А. Шешин, *ФНТ* **18**, 943 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 663 (1992)].
112. В.А. Михеев, Э.Я. Рудаковский, В.К. Чаговец, Г.А. Шешин, *ФНТ* **18**, 1091 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 764 (1992)].

113. T. Satoh, M. Morishita, M. Ogata, A. Savada, and T. Kuroda. *Physica B* **169**, 513 (1991).
114. T. Satoh, M. Morishita, M. Ogata, and S. Katoh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 335 (1993).
115. T. Satoh, M. Morishita, S. Katoh, K. Hatakeyama, and M. Takashima, *Physica B* **197**, 397 (1994).
116. И.М. Лифшиц, В.Н. Полесский, В.А. Хохлов, *ЖЭТФ* **74**, 322 (1983).
117. S.N. Burmistrov, L.V. Dubovskii, and V.L. Tsymbalenko, *J. Low Temp. Phys.* **90**, 363 (1993).
118. H.J. Maris and Q. Xiong, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1078 (1989).
119. Q. Xiong and H.J. Maris, *J. Low Temp. Phys.* **77**, 251 (1989).
120. F. Caupin and S. Balibar, *Phys. Rev. B* **64**, 064507 (2002).
121. H.J. Maris and D.O. Edwards, *J. Low Temp. Phys.* **129**, 1 (2002).
122. M. Guilleumas, M. Baranco, D. Jezek, R. Lombard, and M. Pi, *Phys. Rev. B* **54**, 16135 (1996).
123. H. Lambare, P. Roche, S. Balibar, H.J. Maris, O.A. Andreeva, C. Guthmann, K.O. Keshishev, and E. Rolley, *Eur. Phys. J. B* **2**, 381 (1998).
124. S. Balibar, *J. Low Temp. Phys.* **129**, 363 (2002).
125. M. Guilleumas, M. Pi, M. Baranco, J. Navarro, and M.A. Solis, *Phys. Rev. B* **47**, 9116 (1993).
126. S.N. Burmistrov, L.B. Dubovskii, and T. Satoh, in: *Nucleation Theory and Applications*, JINR, Dubna (2002), p. 273.
127. I.M. Khalatnikov, *J. Low Temp. Phys.* **52**, 433 (1983).
128. J.W. Wu and C. Pan, *Microscale Thermophys. Eng.* **7**, 137 (2003).
129. Z.-J. Wang, C. Valeriani, and D. Frenkel, *J. Phys. Chem. B* **113**, 3776 (2009).
130. V.G. Baidakov, K.S. Bobrov, and A.S. Teterin, *J. Chem. Phys.* **135**, 054512 (2011).

Attainable superheating of liquefied gases and their solutions (Review Article)

V.G. Baidakov

The review is mainly concerned with the kinetics of spontaneous boiling-up of liquefied gases and their solutions. It examines the theories of thermofluctuation and quantum nucleation in metastable liquids. The methods of experimental investigation of nucleation kinetics are given. The experimental data on temperature of attainable superheating of cryogenic liquids and solutions of liquefied gases are presented for a wide range of pressures, including negative ones. The properties of new-phase nuclei near the attainable superheating boundary are discussed. The kinetics of initiated and heterogeneous nucleation is considered. The experimental data on detection of quantum tunneling of nuclei are given. Experimental data are compared with the theories of thermofluctuation and quantum nucleation.

PACS: **64.10.+h** General theory of equations of state and phase equilibria;
64.60.My Metastable phases;
64.60.Q- Nucleation.

Keywords: superheating, nucleation, cavitation, metastable state, thermofluctuation nucleation, quantum nucleation, cryogenic liquids.