

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Особенности концентрационно-капиллярной конвекции

А.Л. Зуев, К.Г. Костарев

Представлены результаты экспериментального изучения концентрационно-капиллярной конвекции Марангони, возникающей в тонком горизонтальном слое неоднородного раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) вблизи верхней свободной границы слоя или поверхности помещенных в него пузырьков воздуха. Разработана методика одновременной визуализации структуры конвективных течений и полей концентрации интерференционным методом. Описан ряд новых явлений: деформация и разрыв слоя жидкости при растекании по его поверхности капли ПАВ; самодвижение (дрейф) пузырьков в направлении увеличения концентрации ПАВ; автоколебания конвективного течения вокруг неподвижных пузырьков в жидкости с вертикальной стратификацией по концентрации, пороговый характер возникновения концентрационного течения Марангони в тонких слоях. Проведено сравнение концентрационно-капиллярных эффектов с термокапиллярными.

PACS numbers: 47.20.Dr, 47.55.nb, 47.55.pf

DOI: 10.3367/UFN.0178.200810d.1065

Содержание

1. Введение (1065).
 - 1.1. Тепловая и концентрационная конвекция Марангони.
 - 1.2. Экспериментальное наблюдение капиллярных течений.
 - 1.3. Наземное моделирование явлений Марангони.
 2. Разрыв слоя жидкости концентрационно-капиллярным течением (1069).
 - 2.1. Термокапиллярная деформация жидкого слоя.
 - 2.2. Концентрационно-капиллярная деформация жидкого слоя.
 - 2.3. Методика эксперимента.
 - 2.4. Условия разрыва слоя.
 3. Концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков воздуха (1073).
 - 3.1. Термокапиллярный дрейф пузырьков воздуха.
 - 3.2. Наблюдение концентрационно-капиллярного дрейфа пузырьков.
 - 3.3. Методика эксперимента.
 - 3.4. Скорость дрейфа пузырьков.
 4. Колебательные режимы концентрационной конвекции (1077).
 - 4.1. Термокапиллярное течение вокруг пузырьков воздуха.
 - 4.2. Поведение пузырьков воздуха в двухслойной системе жидкостей.
 - 4.3. Концентрационное течение вблизи поверхности пузырька в плоском прямоугольном канале.
 5. Заключение (1083).
- Список литературы (1084).

1. Введение

1.1. Тепловая и концентрационная конвекция Марангони

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

В свою очередь, причины формирования неоднородного распределения поверхностного натяжения σ могут быть различными. Наиболее простая и самая распространенная причина — зависимость σ от температуры. Для большинства однокомпонентных органических жидкостей коэффициент поверхностного натяжения линейно уменьшается с ростом температуры [5], поэтому движение жидкости по поверхности оказывается направленным в более холодную область. Такая конвекция Марангони называется термокапиллярной. Термокапиллярное

А.Л. Зуев, К.Г. Костарев. Институт механики сплошных сред УрО РАН,
ул. Акад. Королева 1, 614013 Пермь, Российская Федерация
Тел. (342) 237-83-14
E-mail: zal@icmm.ru, kostarev@icmm.ru

Статья поступила 23 января 2008 г.

течение неизбежно возникает в неоднородно нагретых многофазных системах с поверхностью раздела между фазами (или со свободной поверхностью между жидкостью и газом) и может вносить существенный вклад в процессы тепло- и массообмена в этих средах.

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

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

Конвекция Марангони оказывает существенное влияние на интенсивность многих технологических процессов, распространенных в пищевой, химической, нефтяной, металлургической и многих других отраслях промышленности, в том числе протекающих в условиях невесомости, где гравитационные механизмы конвективного движения ослаблены или отсутствуют. Особое внимание к исследованиям по данной тематике обусловлено разработками в области космических технологий и систем жизнеобеспечения орбитальных станций. Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты имеют также важное прикладное значение для различных областей науки, таких, например, как экология (очистка поверхности воды от загрязнений нефтепродуктами); метеороло-

гия, гидрология, физика атмосферы и океана (формирование климата планеты в результате взаимодействия атмосферы с поверхностным слоем океана, отличающимся значительными градиентами температуры, солености и растворенных в объеме воды поверхностно-активных примесей [9]); биология (движение бактерий и клеточных микроорганизмов); медицина (распространение легочного ПАВ при ингаляции лекарственных аэрозолей для лечения дыхательного респираторного синдрома [10]) и др.

1.2. Экспериментальное наблюдение капиллярных течений

Несмотря на широкую распространенность, непосредственное экспериментальное изучение течений Марангони в "чистом виде" оказывается достаточно сложным. Причина кроется в том, что необходимым условием их возникновения является наличие градиентов температуры или концентрации вдоль поверхности и, соответственно, в самом объеме жидкости, что в свою очередь неизбежно порождает локальные неоднородности плотности, также зависящей от температуры и концентрации. В результате в жидкой среде одновременно развивается еще и гравитационная конвекция Рэля, интенсивность которой в наземных условиях часто оказывается в десятки, а то и в сотни раз выше, чем у конвекции Марангони. Последняя, таким образом, оказывается почти полностью подавленной более мощным конвективным механизмом (если направления капиллярных и гравитационных потоков противоположны), либо замаскированной его действием. Именно по этой причине в течение многих десятилетий вплоть до второй половины XX века об открытии Марангони не вспоминали. Да и в первых, ставших теперь классическими работах [2, 3, 11] к нему относились скорее как к интересному, но курьезному эффекту, не имеющему большого практического применения.

Ситуация в корне переменялась в 70-х гг. прошлого века с началом эры технологических экспериментов в условиях микрогравитации: в свободно падающих контейнерах на башнях сбрасывания, на борту самолетов, движущихся по параболическим (кеплеровским) траекториям, ракетных зондов, космических аппаратов и орбитальных станций. Всплеск интереса к невесомости в первую очередь был связан с открывшейся возможностью получения материалов, созданию которых на Земле мешает сила тяжести [12–15]. Условия, в которых перепады плотности в многокомпонентных или многофазных средах не приводят к массопереносу, открывали путь к дешевому производству таких новых материалов, как сплавы многокомпонентных металлов (твердые растворы однородного состава), композиты (в том числе насыщенные пузырьками воздуха пеноматериалы), кварцевые стекла с протяженной сферической поверхностью, крупногабаритные бездислокационные монокристаллы для электронной промышленности (с равномерным в макро- и микромасштабе распределением примесей), полупроводниковые материалы высокой чистоты, высокооднородные гелевые матрицы для электрофореза и др. К настоящему времени проведены уже сотни разнообразных гидродинамических экспериментов в космосе [16–20]. Возникла даже отдельная отрасль гидродинамики — гидромеханика невесомости [21], изучающая поведение жидкости в условиях, когда

поверхностные капиллярные силы значительно преобладают над объемными гравитационными.

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

Однако существует и более фундаментальная физическая причина, состоящая в том, что в отсутствие гравитационной конвекции ее роль успешно берет на себя капиллярная. Интенсивности порождаемых ею тепловых и концентрационных потоков вполне достаточно для доминирующего преобладания над диффузионными процессами. Осознание этого факта привело исследователей к переосмыслению роли и значимости капиллярных явлений как в условиях невесомости, так и на Земле. В результате количество работ по этой тематике насчитывает уже десятки монографий и сотни журнальных статей. Но даже беглый взгляд на это многообразие работ выявляет одну характерную особенность. В подавляющем большинстве исследований рассматривается *термокапиллярный* вариант конвекции Марангони, тогда как работы по изучению *концентрационно-капиллярной* конвекции практически отсутствуют. Отчасти это вызвано объективными причинами. На первый взгляд эти два явления настолько подобны и тождественны, что кажется достаточным рассмотреть только один из них. Действительно, движущие механизмы обоих видов течения идентичны — неоднородность поверхностного натяжения вдоль поверхности жидкости. Основная разница заключается лишь в *физической* причине вариации коэффициента поверхностного натяжения, тогда как *гидродинамика* задач в основном определяется уже наличием градиента σ независимо от породившего его механизма. С теоретической точки зрения, уравнения обоих процессов (диффузии тепла или вещества) так же, как и граничные условия, совпадают с точностью до буквенных обозначений переменных и коэффициентов. Поэтому в большинстве аналитических исследований рассматривается обобщенный вариант задачи, пригодный в обоих случаях, лишь для конкретности и наглядности говоря о более широко распространенной термокапиллярной конвекции.

Иначе обстоит дело с экспериментальными исследованиями. Концентрационно-капиллярные течения, как правило, носят более сложный характер и зависят от множества разнообразных факторов, затрудняющих как их теоретический и численный анализ, так и экспериментальное исследование. Поэтому желание упростить поставленную задачу и избавиться от влияния усложняющих побочных эффектов вполне понятно и оправдано. Действительно, в эксперименте намного легче создавать, поддерживать и измерять градиенты темпе-

ратуры, чем градиенты концентрации. Отсутствие простых и адекватных методов определения локальной концентрации ПАВ на свободной поверхности до сих пор порождает наиболее существенные и принципиальные трудности при исследовании концентрационных задач. Другая сложность заключается в нестационарном характере концентрационных течений, обусловленном диффузионными процессами. Если термокапиллярные течения при фиксированном перепаде температуры являются стационарными, то сохранение постоянным перепада концентрации предполагает введение и, соответственно, отбор примеси на противоположных концах жидкого объема, а это вызывает нежелательное стационарное течение. Чаще удается создать лишь квазистационарный градиент концентрации, величина которого уменьшается со временем вследствие диффузии. Дополнительные побочные эффекты, связанные с растворением ПАВ в жидкости, его испарением и переходом в газообразную фазу и адсорбцией на поверхности раздела, также существенно усложняют задачу [22].

С другой стороны, именно в силу большего многообразия действующих факторов концентрационно-капиллярные течения представляют и больший интерес и могут существенно отличаться от термокапиллярных, несмотря на сходство механизмов движения. Основное отличие заключается в ином соотношении интенсивностей диффузионных и конвективных механизмов массопереноса, поскольку характерные времена диффузии примеси превышают времена диффузии тепла на 2–3 порядка. В результате концентрационные неоднородности в жидкости существуют значительно дольше тепловых, а продолжительность и интенсивность действия капиллярных сил на границе раздела фаз многократно возрастает. Кроме того, дополнительную роль начинает играть адсорбция ПАВ на поверхности раздела, отсутствующая в тепловом случае. Действительно, поверхность жидкости не может самопроизвольно нагреться за счет охлаждения остального объема жидкости, что приводило бы к понижению поверхностной энергии всей системы, поскольку этому препятствуют законы термодинамики. В то же время ситуация, когда та же поверхность адсорбирует на себя молекулы вещества с низким поверхностным натяжением, извлекая их из остального раствора, вполне энергетически выгодна и возможна. В целом, механизм выхода (адсорбции) ПАВ на поверхность раздела фаз отличается от механизма формирования температуры границы, поскольку граница раздела обладает инерционными свойствами и вдоль нее возможны конвективный перенос ПАВ и его поверхностная диффузия. Все эти факторы приводят к возникновению новых концентрационно-капиллярных явлений, которые не имеют термокапиллярных аналогов.

1.3. Наземное моделирование явлений Марангони

В настоящее время эксперименты непосредственно на борту орбитальных станций все еще продолжают оставаться достаточно редкими и весьма дорогими. Существенным их недостатком является необходимость полной автоматизации экспериментального процесса и накладываемые этой спецификой ограничения, не позволяющие уверенно контролировать и измерять весь спектр необходимых или действующих параметров. Отсутствие возможности оперативного вмешательства со стороны исследователей и ситуативного изменения

целей и методики эксперимента в зависимости от получаемых результатов также препятствует постановке достаточно сложных количественных исследований. Как следствие, полученные в космических экспериментах результаты носят, в основном, качественный, а иногда и противоречивый характер. В этих условиях методики наземного моделирования тепловых и концентрационных явлений Марангони приобретают особую ценность.

Как показывает накопленный к настоящему времени экспериментальный опыт [23], существенно снизить интенсивность гравитационной конвекции и других эффектов, связанных с действием силы тяжести, в наземных лабораторных условиях можно за счет уменьшения характерного вертикального размера объема жидкости. Ситуация, когда поверхностные силы достаточно велики по сравнению с объемными, реализуется, например, в тонких слоях и пленках жидкости, жидких мостиках и зонах, заключенных между твердыми поверхностями, а также во взвешенных в жидкости небольших нерастворимых каплях или пузырьках газа. Поскольку интенсивности термокапиллярной и термогравитационной конвекции определяются соответственно безразмерными числами Марангони и Рэлея [24]

$$\text{Ma}_T = \frac{h^2}{\eta\chi} \sigma'_T \nabla T, \quad \text{Ra} = \frac{\rho g \beta_T h^4}{\eta\chi} \nabla T,$$

которые характеризуют отношения соответственно термокапиллярных или термогравитационных сил к силам вязкого трения, то (для преобладания теплового капиллярного механизма над гравитационным) величина

$$\text{Bd} = \frac{\text{Ra}}{\text{Ma}_T} = \frac{\rho g \beta_T h^4}{\sigma'_T},$$

называемая динамическим числом Бонда, должна быть меньше единицы. Это условие ограничивает толщину жидких слоев и пленок (или вертикальный размер жидких зон, капель и пузырьков), используемых для изучения термокапиллярных явлений в условиях нормальной силы тяжести. Так, например, для слоя этилового спирта критическая толщина $h^* = (\sigma'_T / \rho g \beta_T)^{1/2}$ составляет около 3 мм. В приведенных выражениях h — высота, $\sigma'_T = \partial\sigma / \partial T$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения, η — динамическая вязкость жидкости, χ — температуропроводность, ρ — плотность, β_T — тепловой коэффициент объемного расширения, T — температура, g — ускорение силы тяжести.

В концентрационно-капиллярных задачах интенсивность конвекции определяется диффузионным числом Марангони

$$\text{Ma}_C = \frac{h^2}{\eta D} \frac{\partial\sigma}{\partial C} \nabla C$$

(D — коэффициент диффузии ПАВ, C — концентрация). Учитывая, что коэффициенты диффузии в жидкостях, как правило, на 2–3 порядка меньше коэффициентов теплопроводности, а значения концентрационного коэффициента поверхностного натяжения $\sigma'_C = \partial\sigma / \partial C$ в некоторых растворах, напротив, могут существенно превышать значения σ'_T , диффузионные числа Марангони и Прандтля $\text{Pr}_C = \eta / \rho D$ оказываются обычно значи-

тельно большими, чем тепловые. Соответственно, и проявление концентрационно-капиллярных эффектов можно ожидать в объемах жидкости с большим вертикальным размером.

До последнего времени исследования концентрационных явлений ограничивались в основном рассмотрением вопроса о влиянии адсорбированной на свободной поверхности примеси на течение жидкости. Известно [25], что некоторые длинноцепочечные молекулы состоят из отличающихся сегментов, которые по-разному взаимодействуют с молекулами окружающей жидкости. Например, углеводородные молекулы органических спиртов или жирных кислот состоят из полярного гидрофильного (смачиваемого водой) и неполярного гидрофобного (не смачиваемого водой) участков. Гидрофобная часть уменьшает растворимость в воде, тогда как полярная увеличивает ее. Такие спирты, как метиловый, этиловый и пропиловый, длина углеводородной цепочки которых невелика, полностью смешиваются с водой. С ростом числа атомов углерода, как у более высокомолекулярных спиртов, растворимость падает и эти молекулы обнаруживают тенденцию собираться (адсорбироваться) на поверхности своей гидрофобной частью, тогда как их гидрофильные концы остаются в воде. Если к тому же поверхностное натяжение этих примесных жидкостей, как в случае со спиртами в воде, меньше, чем у растворителя, то, концентрируясь на поверхности, они понижают ее поверхностное натяжения (являются для нее поверхностно-активными). Вода с ее высоким (~ 70 мН м⁻¹) коэффициентом поверхностного натяжения очень чувствительна к загрязнению ПАВ, тогда как такие вещества, как, например, силиконовые масла с коэффициентом поверхностного натяжения менее 20 мН м⁻¹, практически не загрязняются.

Адсорбированному на поверхности ПАВ достаточно создать тонкую пленку толщиной всего в одну молекулу (так называемый гиббсовский монослой [26]). Свойства таких монослоев изучаются уже давно и подробно [27]. Применительно к нашей проблеме в ряде теоретических [28, 29] и экспериментальных исследований [30–34] показано, что наличие слоя нерастворимого ПАВ полностью подавляет термокапиллярное движение, поскольку позволяет скомпенсировать термокапиллярные напряжения на поверхности за счет изменения плотности распределения молекул ПАВ и создания таким образом противодействующих концентрационно-капиллярных напряжений. Именно по этой причине обеспечение чистоты поверхности жидкости является еще одним осложняющим требованием проведения термокапиллярных экспериментов, а вода считается самой непригодной для них жидкостью.

Однако в научной литературе практически нет работ, посвященных рассмотрению чисто концентрационно-капиллярных (в отсутствие термокапиллярных) течений, вызванных заданным в жидкости градиентом концентрации растворенного ПАВ. Между тем в этом случае должны наблюдаться явления и эффекты, аналогичные термокапиллярным. В настоящей работе содержится обзор полученных авторами экспериментальных результатов по изучению концентрационно-капиллярной конвекции, возникающей в тонких горизонтальных слоях жидкости вблизи их свободной поверхности или поверхности находящихся в них газовых пузырьков. Исследован ряд задач: 1) деформация поверхности и разрыв

тонкого слоя вязкой жидкости, расположенного на горизонтальной смачиваемой подложке, при нанесении на свободную поверхность слоя капли растворимого ПАВ; 2) поведение воздушных пузырьков в неоднородном бинарном растворе жидкости с горизонтальным градиентом концентрации ПАВ; 3) конвективное течение вокруг неподвижных пузырьков в растворах ПАВ с вертикальной стратификацией по концентрации. Описаны экспериментальные методики, позволившие избавиться от влияния побочных гравитационных эффектов, а также визуализировать структуру конвективных течений и полей концентрации в жидкости интерференционным методом. Обнаружено несколько новых явлений — концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков газа в направлении увеличения концентрации ПАВ, автоколебательные режимы концентрационной конвекции в вертикальном градиенте ПАВ, пороговый характер возникновения концентрационно-капиллярных течений на свободной поверхности.

2. Разрыв слоя жидкости концентрационно-капиллярным течением

2.1. Термокапиллярная деформация жидкого слоя

Термокапиллярное течение в тонких горизонтальных слоях жидкости со свободной верхней границей и продольным градиентом температуры к настоящему времени достаточно хорошо исследовано. Из многочисленных аналитических решений (например, [11, 35–37]) следует, что условие постоянства давления на свободной поверхности такого слоя не может быть удовлетворено без изменения его толщины. Возникновение термокапиллярной конвекции сопровождается изменением нормальных напряжений, поэтому равновесная форма поверхности искривляется. В [37] получено уравнение свободной поверхности в приближении, аналогичном приближению пограничного слоя. Показано, что по мере уменьшения толщины слоя деформация поверхности существенно возрастает и становится сравнимой с ней по величине. Это подтверждается результатами экспериментального изучения термокапиллярной деформации жидкого слоя, расположенного на твердой смачиваемой подложке прямоугольного сечения с линейным распределением температуры. Заметная деформация наблюдалась только в слоях жидкости толщиной менее 1 мм. При достаточно больших градиентах температуры деформация достигала дна кюветы. Условия разрыва слоя термокапиллярным течением экспериментально исследовались в [38]. Минимальный перепад температуры, необходимый для разрыва слоя, оказался прямо пропорциональным квадрату толщины слоя, что хорошо согласуется с расчетами [37] для случая, когда пространственный период модуляции температуры велик по сравнению с капиллярной постоянной. Например, для слоя *n*-декана толщиной 0,5 мм этот критический перепад температуры ΔT^* между нагретым и охлажденным краями слоя составлял 20 °С, для слоя толщиной 0,7 мм — уже 40 °С.

Аналогичная осесимметричная задача экспериментально исследована в [39]. Слой жидкости толщиной до 2 мм был помещен в кювету цилиндрической формы (\varnothing 90 мм), подогреваемую в центре и охлаждаемую по периферии. В слое возникало стационарное радиальное

течение жидкости, направленное вдоль поверхности в сторону увеличения поверхностного натяжения, т.е. к краям кюветы в более холодную область, с возвратным течением к центру вдоль дна кюветы. Опыты проводились с несколькими органическими жидкостями различной вязкости (*n*-декан, *n*-гептан, этанол). Во всех случаях развитие течения вызывало локальную деформацию поверхности слоя, когда его толщина над нагревателем существенно уменьшалась. Величина деформации возрастала с уменьшением первоначальной толщины слоя и с увеличением перепада температуры между центром кюветы и холодными участками поверхности на периферии. При достижении ΔT^* над нагревателем формировалась сухая зона, радиус которой также увеличивался по мере роста перепада температуры. Жидкость расступалась, обнажая часть дна кюветы, причем динамический краевой угол был отличен от нуля даже для хорошо смачивающих жидкостей. Максимальная толщина слоя, при которой еще возникал разрыв, оказалась примерно в 1,5 раза больше по сравнению со случаем прямоугольного слоя.

2.2. Концентрационно-капиллярная деформация жидкого слоя

Результаты наших первых опытов [40, 41] по изучению деформации слоя концентрационно-капиллярным течением Марангони показали, что деформации, подобные термокапиллярным, происходят и при наличии ПАВ на свободной поверхности, причем даже в гораздо более толстых слоях, благодаря возможности достижения значительно больших значений градиента поверхностного натяжения. Схожие явления качественно наблюдались и во время некоторых технологических процессов. Так, в [42] описан рост монокристалла на подложке — в тонком горизонтальном слое водного раствора соли $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, помещенном на стеклянной пластине в изотермических условиях. В результате испарения воды со свободной поверхности раствор оказывался перенасыщенным и в нем начинал расти кристалл в виде длинной тонкой иглолки. Авторы обнаружили осцилляцию поверхности этого раствора, в результате которой жидкость то периодически отступала от кристалла, оставляя его лежать на сухом стекле, то вновь возвращалась и омывала кристалл. Во время таких отливов рост кристалла, естественно, прекращался, отчего он тоже приобретал не однородную, а волнообразную структуру. Такое поведение раствора можно объяснить как раз развитием концентрационно-капиллярного конвективного движения: поскольку поверхностное натяжение раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в воде пропорционально его концентрации, то с началом роста кристалла возле него происходило локальное обеднение раствора солью и поверхностное натяжение уменьшалось. Возникало течение Марангони, направленное по поверхности раствора от кристалла, которое приводило к деформации и отступлению границы жидкой фазы. Как только жидкость отделялась от кристалла, обеднение раствора солью сразу прекращалось, диффузия восстанавливала однородность концентрации, конвекция Марангони прекращалась и жидкость возвращалась обратно.

Задача о поведении слоя жидкости при локальном введении микродоз ПАВ на его поверхность имеет важное прикладное значение для различных отраслей. Между тем анализ публикаций показывает, что боль-

шинство научных работ, преимущественно теоретических, сконцентрировано не на исследовании условий концентрационно-капиллярной деформации и разрыва слоя жидкости, а на определении скорости растекания монослоя нерастворимого ПАВ по свободной поверхности. Подробный обзор литературы по данному вопросу приведен в [43].

Так, аналитические результаты [44, 45] свидетельствуют, что если гравитационные эффекты пренебрежимо малы (при толщине слоя $\sim 1-2$ мм), то возникающее сдвиговое течение заметно деформирует поверхность. Впереди фронта распространяющегося ПАВ образуется характерное возвышение поверхности (гребень), сопровождаемое соответствующим уменьшением толщины слоя жидкости за растекающимся фронтом. В [46, 47] продемонстрировано, что такое явление наблюдается и в случае растворимого ПАВ. Учет диффузии ПАВ поперек слоя показывает, что десорбция, вызванная его растворением в объеме жидкости, уменьшает скорость растекания по сравнению со случаем нерастворимого ПАВ, однако деформация поверхности при этом становится даже сильнее. Полученная система уравнений описывает также течение Марангони, вызванное тепловым пятном на поверхности [47]. Максимальная высота гребня в численном моделировании достигала двойной толщины невозмущенного слоя, в то время как минимальная толщина слоя не опускалась ниже $1/10$ толщины. Между тем в экспериментах [48–50] наблюдалось, что вскоре после помещения на поверхность слоя толщиной $0,3-0,4$ мм капли нерастворимого ПАВ деформация развивалась до разрыва слоя, образуя сухое пятно на дне кюветы. Это не может быть объяснено в рамках используемой теории. Справедливости ради следует отметить, что во всех экспериментах на поверхность вводились достаточно большие капли (~ 30 мкл), что многократно превышает количество ПАВ, необходимое для образования его монослоя. Других экспериментальных работ, посвященных изучению динамики и условий концентрационно-капиллярного разрыва слоя, в текущей литературе обнаружить не удалось.

2.3. Методика эксперимента

В наших экспериментах [51, 52] использовались капли жидкости, поверхностное натяжение у которых меньше, чем у жидкости слоя. При внесении на поверхность слоя такие капли вначале стремятся растечься в пятно минимальной толщины и максимального размера, т.е. в пределе в мономолекулярную пленку, которая затем быстро исчезает в процессе растворения или испарения. Поскольку распределение ПАВ на поверхности является нестационарным, то аналогичным образом ведет себя и деформация слоя. В этих условиях для сравнения с термокапиллярным случаем приходится ограничиться измерением характеристик максимальной деформации, а именно радиуса r образующегося сухого пятна, а также критической толщины слоя h^* , при которой слой начинает разрываться. Контролируемыми величинами в эксперименте были первоначальная толщина h_0 невозмущенного жидкого слоя, объем V капли вносимого ПАВ и разность коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей $\Delta\sigma$, вариация которой достигалась использованием различных пар смешивающихся жидкостей. Таким образом удалось обойтись без непосредствен-

Таблица 1. Коэффициенты поверхностного натяжения использованных пар жидкостей

Слой-подложка		Капля ПАВ		$\Delta\sigma, 10^{-3}$ Н м ⁻¹
Жидкость	$\sigma, 10^{-3}$ Н м ⁻¹	Жидкость	$\sigma, 10^{-3}$ Н м ⁻¹	
Изопропанол	21,22	n-Гексан	17,93	3,29
		n-Гептан	20,06	1,16
n-Тридекан	25,04	Изопропанол	21,22	3,82
		n-Гексан	17,93	7,11
		n-Гептан	20,06	4,98
		n-Декан	23,43	1,61
		Циклогексан	24,35	0,69

Таблица 2. Коэффициенты поверхностного натяжения водных растворов изопропанола

Слой-подложка		Капля ПАВ		$\Delta\sigma, 10^{-3}$ Н м ⁻¹
Концентрация $C_0, \%$	$\sigma, 10^{-3}$ Н м ⁻¹	Жидкость	$\sigma, 10^{-3}$ Н м ⁻¹	
0	72,20	Изопропанол	21,22	50,98
5	56,22			35,00
10	40,42			19,20
15	35,50			14,28
20	30,57			9,35
25	28,70			7,48
30	26,82			5,60
35	26,05			4,83
40	25,27			4,05
45	24,77			3,55
50	24,26			3,04
55	23,89			2,67
60	23,51			2,29
65	23,10			1,88
70	22,68			1,46
75	22,41			1,19
80	22,14	0,92		
85	21,92	0,70		
90	21,69	0,47		
95	21,46	0,24		

ного измерения распределения концентрации ПАВ на поверхности.

В качестве ПАВ в одной серии опытов использовался изопропиловый спирт, в качестве жидкости слоя-подложки — дистиллированная вода или водные растворы изопропилового спирта. В других случаях на поверхность тридекана помещались капли изопропилового спирта и углеводов с меньшим поверхностным натяжением (гексана, гептана, декана, ундекана, циклогексана). В таблицах 1 и 2 приведены значения коэффициентов поверхностного натяжения использованных жидкостей [53]. Так, например, гексан и гептан являются ПАВом для изопропилового спирта, и наоборот, последний представляет собой ПАВ для остальных углеводов.

Опыты проводились следующим образом. Для создания тонкого горизонтального слоя высотой от $0,1$ до 3 мм выбранная рабочая жидкость объемом $1-20$ см³ наливалась в стеклянную кювету в форме короткого вертикального цилиндра (чашку Петри). Кювета располагалась на электронных весах с точностью измерения массы $0,01$ г, что позволяло контролировать толщину слоя с погрешностью до $0,01$ мм. Нужное количество ПАВ вносилось в виде капли на середину поверхности жидкого слоя с помощью дозирующей пипетки с диапазоном отмеряе-

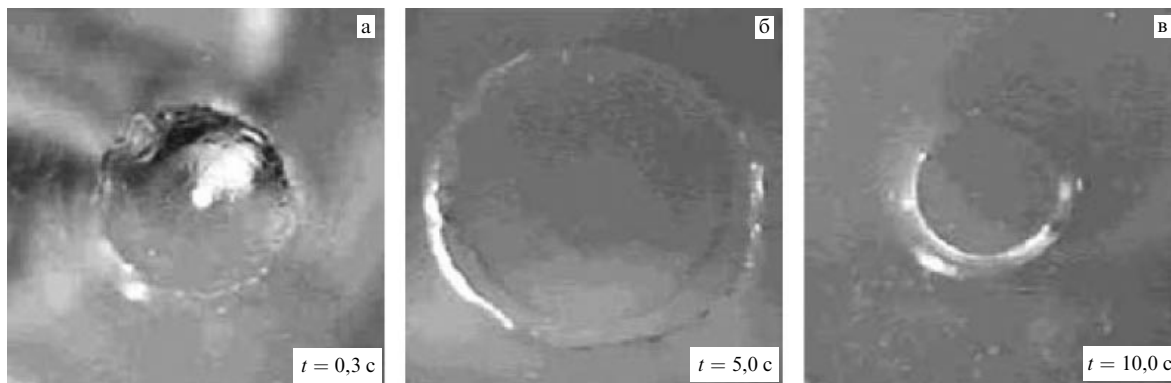


Рис. 1. Эволюция деформации, возникшей в результате внесения капли гексана на поверхность слоя изопропилового спирта (вид сверху). Начальная толщина слоя $h_0 = 0,7$ мм.

мого объема от 0,5 до 55 мкл. Весь процесс регистрировался видеокамерой с частотой 25 кадров с^{-1} . Опыты выполнены при постоянной температуре окружающей среды 25 ± 1 °С.

2.4. Условия разрыва слоя

Введение капли растворимого ПАВ на поверхность слоя в центре кюветы приводило к локальному снижению поверхностного натяжения жидкости, что вызывало возникновение радиально направленных концентрационно-капиллярных сил Марангони, пропорциональных разности значений коэффициентов поверхностного натяжения используемой пары жидкостей. Под действием этих сил внесенный ПАВ начинал быстро распространяться к периферии кюветы, достигая ее за доли секунды (на фотографии рис. 1а показано растекающееся пятно гексана через 0,05 с после его нанесения на поверхность слоя изопропилового спирта). Это течение, в свою очередь, вовлекало в движение приповерхностные слои жидкости-подложки, вызывая локальное уменьшение толщины слоя под пятном ПАВ. По мере увеличения площади пятна поверхностная концентрация ПАВ уменьшалась и, как следствие, снижался градиент поверхностного натяжения и скорость растекания ПАВ. Если начальная толщина слоя жидкости была достаточно велика, то деформация быстро (в течение 1–2 с) исчезала. В более тонких слоях возникавшая впадина успевала достичь дна кюветы и происходило обнажение его части. Размер образовавшейся осесимметричной сухой зоны при этом оказывался существенно меньше, чем размер пятна растекшегося ПАВ, а краевой угол соприкасавшейся с твердой поверхностью жидкости отличался от нулевого, как и в случае термокапиллярной деформации [39]. Диаметр сухого пятна сначала возрастал, достигая в некоторый момент времени максимального значения (рис. 1б), а затем также уменьшался (рис. 1в) по мере растворения ПАВ.

Как показали измерения, диаметр разрыва в значительной степени определялся толщиной слоя, количеством вносимого ПАВ и разностью значений коэффициентов поверхностного натяжения используемых жидкостей. Чем тоньше был слой жидкости, тем большим по размеру оказывался его разрыв и тем дольше он существовал (в некоторых случаях — до нескольких минут). На рисунке 2 представлены зависимости максимального радиуса сухой зоны от первоначальной толщины слоя

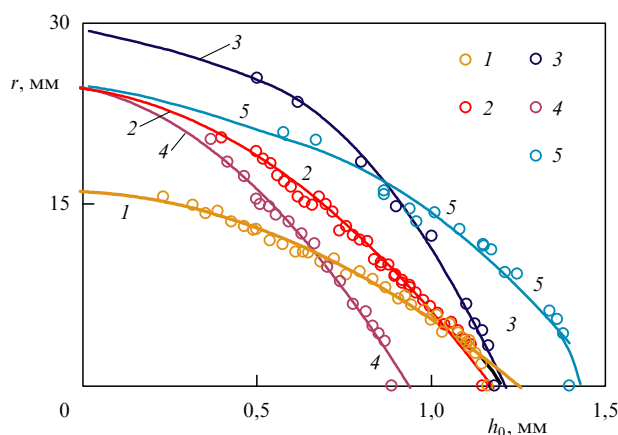


Рис. 2. Зависимости максимального радиуса сухой зоны от начальной толщины слоя: 1–3 — гексан–изопропанол, объем капли $V = 10$ мкл (1), 20 мкл (2), 50 мкл (3); 4 — гептан–изопропанол, $V = 20$ мкл; 5 — изопропанол–тридекан, $V = 20$ мкл.

изопропанола при внесении на его поверхность капле гексана определенного объема. Экспериментальные точки, каждая из которых получена усреднением нескольких реализаций, довольно хорошо аппроксимируются полиномиальными кривыми. Погрешность измерений радиуса разрыва, не отраженная на графике, не превышала 5–10 %, будучи максимальной в области малых толщин слоя (больших радиусов разрыва), когда возникавшая сухая зона уже теряла концентрическую форму. Полученные результаты позволяли определить критическую толщину h^* слоя, при которой величина деформации поверхности совпадала с толщиной слоя, а радиус сухой зоны уменьшался до нуля. Оказалось, что, хотя радиус разрыва возрастал с увеличением количества вносимого ПАВ, критическая толщина слоя не зависела от объема ПАВ (кривые 1–3). Такое поведение h^* объясняется, скорее всего, тем, что используемая дозировка ПАВ многократно превышала его количество, необходимое для образования разрыва слоя. Для пары жидкостей гексан–изопропанол h^* составляло $\sim 1,2$ мм. Отметим, что в последующих опытах, в которых на поверхность воды наносилась капля раствора изопропилового спирта различной концентрации, критическая толщина слоя аналогичным образом не зависела от содержания изопропанола в капле.

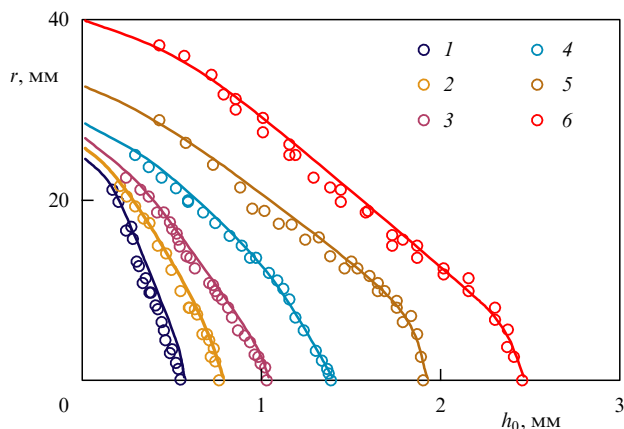


Рис. 3. Зависимости максимального радиуса сухой зоны от начальной толщины слоя. Изопропанол–раствор изопропанола. Начальная концентрация спирта C_0 в растворе: 1 — 90 %, 2 — 75 %, 3 — 50 %, 4 — 25 %, 5 — 10 %, 6 — 0 %.

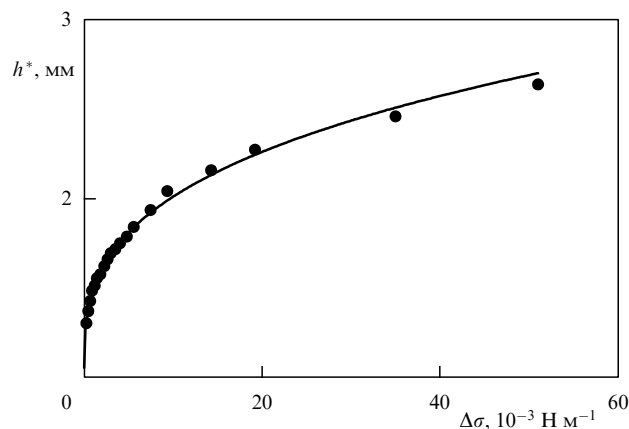


Рис. 4. Зависимость критической толщины слоя от разности значений поверхностного натяжения жидкости капли и слоя. Изопропанол–водные растворы изопропанола.

Кривые 2, 4 и 5 на рис. 2 соответствуют зависимостям максимального радиуса разрыва от толщины слоя для трех пар жидкостей капля–подложка (гептан–изопропанол, гексан–изопропанол, изопропанол–тридекан), отличающихся величиной перепада поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ (1,16; 3,29; 3,82 мН м^{-1} соответственно). Как видно из графика, критическая толщина слоя, равно как и величина разрыва, увеличивались с ростом $\Delta\sigma$ и интенсивности концентрационно-капиллярного течения. В то же время опыты, проведенные с кюветами различного диаметра, показали, что и радиус образовавшейся сухой зоны, и критическая толщина разрыва практически не зависели от горизонтального размера слоя (по крайней мере, при $r \geq 10$ мм). Погрешность измерения h^* в данном случае не превышала 0,01 мм. Наиболее простой вид имеет зависимость величины разрыва от объема капли ПАВ. Оказалось, что квадрат радиуса сухой зоны (т.е. фактически ее площадь) линейно пропорционален объему капли.

Зависимость h^* от величины перепада поверхностного натяжения была исследована в серии опытов, в которой капли чистого изопропанола наносились на поверхность его водных растворов различной концентрации. Это позволило в эксперименте достичь достаточно больших перепадов поверхностного натяжения $\Delta\sigma \sim 50 \text{ мН м}^{-1}$ (см. табл. 2). На рисунке 3 приведены зависимости максимального радиуса разрыва от толщины слоя раствора с различным содержанием изопропанола. Видно, что в этом случае разрыв поверхности происходит уже в гораздо более толстых слоях жидкости — толщиной до 2,5 мм. При повышении концентрации изопропанола в растворе (и соответственно уменьшении его поверхностного натяжения) критическая толщина слоя также уменьшается. Этот эффект особенно заметен в области малых концентраций ввиду сильно нелинейной зависимости коэффициента поверхностного натяжения от концентрации спирта. Зависимость критической толщины от соответствующей разности значений поверхностного натяжения капли и раствора приведена на рис. 4. Экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются логарифмической кривой.

Отметим, что сходный вид имеет и зависимость критической толщины слоя от перепада температуры,

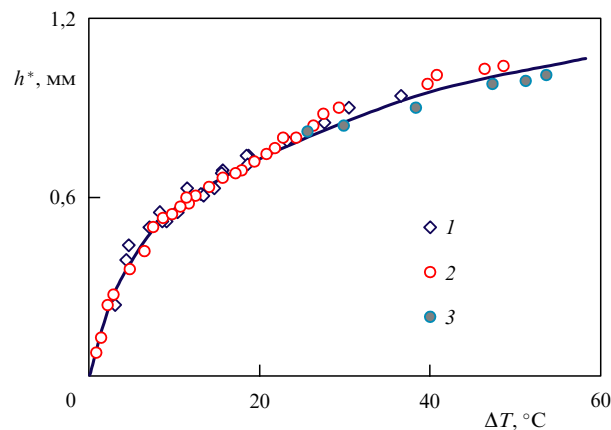


Рис. 5. Зависимости критической толщины слоя от перепада температуры: 1 — декан, 2 — гептан, 3 — этанол.

построенная по результатам измерений, проведенных в работе [39] (рис. 5). Для сравнения условий разрыва слоя при концентрационной и тепловой конвекции Марангони все экспериментальные данные сведены на рис. 6. Поскольку в концентрационном случае перепад поверхностного натяжения охватывает существенно больший диапазон значений, чем в термокапиллярном, значения по оси абсцисс отложены в логарифмическом масштабе. На этот же график нанесены также экспериментальные точки, полученные в опытах с внесением капель гексана и гептана на поверхность изопропилового спирта; капель гексана, гептана, декана и циклогексана на поверхность тридекана. Сравнение демонстрирует хорошее совпадение тепловой и концентрационной зависимостей критической толщины слоя от перепада поверхностного натяжения. Как можно заметить, экспериментальные точки, относящиеся ко всем ситуациям, группируются в одной области. Несколько заниженные значения критических толщин слоя для термокапиллярного разрыва по сравнению с концентрационным (примерно на 30 %), скорее всего, являются следствием того обстоятельства, что в эксперименте [39] измерения температуры в нагретой и холодной области проводились термопарами, запрессованными в дно кюветы, тогда как реальные перепады

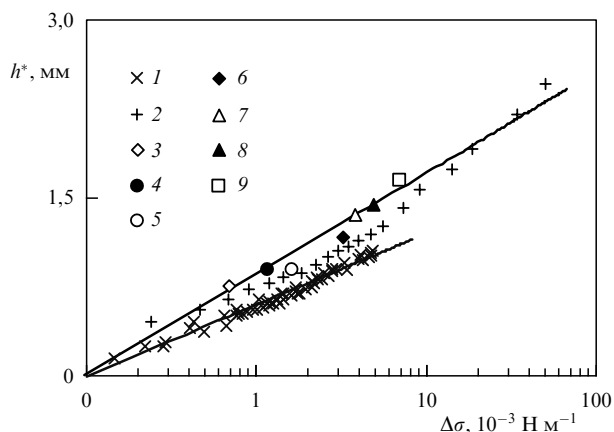


Рис. 6. Зависимости критической толщины слоя от разности значений поверхностного натяжения: 1 — термокапиллярная конвекция, 2–9 — концентрационно-капиллярная; водные растворы изопропанола (2), циклогексан–тридекан (3), гептан–изопропанол (4), декан–тридекан (5), гексан–изопропанол (6), изопропанол–тридекан (7), гептан–тридекан (8), гексан–тридекан (9).

температуры на поверхности слоя благодаря теплоотдаче с нее могли быть несколько меньше. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что толщина слоя жидкости, при которой начинается происходить его разрыв, практически не зависит от физико-химических свойств самой жидкости (в первую очередь таких, как плотность и вязкость), равно как и способа создания перепада поверхностного натяжения на поверхности (теплого или концентрационного), а определяется в основном только величиной этого перепада.

3. Концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков воздуха

3.1. Термокапиллярный дрейф пузырьков воздуха

Способность пузырьков газа (или нерастворимых капель), взвешенных в неравномерно нагретой жидкости, самопроизвольно перемещаться в более горячую область, как бы притягиваясь к источнику тепла, впервые была обнаружена в [54] и получила название *thermocapillary migration*. В русском языке позднее стал применяться термин *термокапиллярный дрейф* [55]. Такое движение обусловлено возникающими на сферической поверхности пузырька касательными термокапиллярными силами, которые заставляют окружающую пузырек жидкость обтекать его по направлению градиента поверхностного натяжения — от теплого к холодному полюсу. В результате появляется приложенная к пузырьку реактивная сила, толкающая его в противоположную сторону. К настоящему времени явление термокапиллярного дрейфа достаточно хорошо изучено. Наиболее подробный обзор теоретических и экспериментальных работ по этой тематике можно найти в монографиях [56–59]. Как следует из теоретических оценок [54, 55], в однородном градиенте температуры скорость термокапиллярного дрейфа при малых значениях чисел Марангони и Рейнольдса (приближение ползущего течения) оказывается постоянной и пропорциональной градиенту поверхностного натяжения, размеру пузырька и обратно пропорциональной вязкости жидкости. Напри-

мер, скорость воздушного пузырька диаметром 1 мм под воздействием градиента температуры 1 К см^{-1} может достигать в зависимости от свойств окружающей жидкости нескольких сантиметров в секунду. При таких скоростях термокапиллярный дрейф пузырьков приобретает практическую важность для большого количества разнообразных технологических процессов, в которых участвуют газовые включения в неизотермической жидкой среде.

Хотя теоретически термокапиллярный дрейф был предсказан уже довольно давно, процесс его экспериментального подтверждения затянулся на долгие годы. Существенная трудность заключается в необходимости отделения термокапиллярной составляющей скорости движения от гравитационной, обусловленной вертикальным всплытием пузырька под действием архимедовых сил и по величине часто превосходящей в десятки раз скорость термокапиллярного дрейфа. В наземном эксперименте довольно сложно также учесть увлечение пузырька конвективными потоками, неизбежно возникающими в окружающей жидкости при ее неоднородном нагреве, поскольку величина и направление такого переноса сильно варьируются в зависимости от местоположения пузырька. По этой причине приходится разрабатывать способы и методики, позволяющие или минимизировать гравитационное движение пузырьков (например, проводя эксперименты в невесомости), или уверенно выделять термокапиллярный дрейф на фоне побочных эффектов.

На Земле наиболее распространенный способ изучения термокапиллярного дрейфа, впервые примененный в [54] и развитый впоследствии в [60, 61], заключается в помещении пузырька воздуха в объем жидкости, подогреваемый снизу. Основная идея такого подхода состоит том, что скорость термокапиллярного движения пузырька пропорциональна первой степени его размера (радиуса R), тогда как скорость архимедова всплытия пропорциональна R^2 . Поэтому для пузырьков достаточно малого размера возможно существование баланса между направленными соответственно вверх и вниз архимедовой и термокапиллярной силами, при котором пузырьки могут зависать в жидкости неподвижно или даже тонуть в ней при дальнейшем увеличении подогрева. Измеренные при этом градиенты температуры хорошо соответствовали теоретическим оценкам. Существенный недостаток такой методики — ограничение ее применимости областью очень маленьких (радиусом порядка 100–200 мкм) пузырьков, а также небольших градиентов температуры и достаточно больших вязкостей используемых жидкостей во избежание достижения критических чисел Эрлея и возникновения гравитационной конвекции. Кроме того, в эксперименте фактически определяется только величина действующей на пузырек термокапиллярной силы, тогда как непосредственное наблюдение дрейфа пузырьков и измерение его скорости таким способом оказывается невозможным.

Нами была предложена методика изучения термокапиллярного дрейфа пузырьков воздуха в тонких горизонтальных слоях жидкости с продольным перепадом температуры [62, 63]. Взаимная перпендикулярная ориентация градиента температуры и силы тяжести позволяет разделить горизонтальную (термокапиллярную) и вертикальную (гравитационную) компоненты скорости пузырька. Поскольку верхняя твердая граница слоя огра-

ничивала всплытие прижатого к ней архимедовыми силами пузырька, последний мог перемещаться только горизонтально в направлении температурного градиента. Малая высота слоя жидкости (~ 2 мм) резко снижала интенсивность вызванной перепадами температуры гравитационной конвекции, поэтому характерные скорости адвективного течения жидкости были значительно меньше скорости движения пузырька. Введенные в слой маленькие пузырьки воздуха диаметром менее толщины слоя оставались сферическими, тогда как большие приобретали форму цилиндрической таблетки, сплюснутой горизонтальными стенками слоя. Конечно, при такой форме пузырьков их взаимодействие с твердыми границами слоя жидкости играло значительную роль. Необходимым условием свободного движения пузырька являлось существование тонкой прослойки жидкости между его торцами и стенками полости. Существование жидкой пленки между стенкой и пузырьком было подтверждено с помощью интерферометрии. Движение пузырьков регистрировалось видеокамерой через верхнюю стеклянную границу. В ходе опытов были измерены скорости термокапиллярного дрейфа в нескольких органических жидкостях (метанол, этанол, гептан, декан) в зависимости от времени, градиента температуры, формы и размеров пузырька, толщины жидкого слоя. Полученные экспериментальные результаты качественно согласуются с данными аналитических расчетов [54, 55], хотя количественные значения скорости дрейфа оказались на порядок меньше, чем для свободно движущегося пузырька в трехмерном объеме жидкости.

3.2. Наблюдение концентрационно-капиллярного дрейфа пузырьков

Разумно предположить, что в неоднородных по составу растворах ПАВ возможно существование аналогичного движения газовых пузырьков — концентрационно-капиллярный дрейф в сторону увеличения концентрации поверхностно-активного компонента раствора. Подобное поведение газовых включений наблюдалось в некоторых технологических процессах, в частности литейных. Известно, что при непрерывном литье, например в расплавленных сталях, дефекты, связанные с наличием пузырьков, пагубно сказываются на качестве получающихся слитков и должны быть с максимальной возможностью устранены. Так, в [64] исследовалось выталкивание газовых пузырьков фронтом кристаллизации при затвердевании некоторых веществ из их водных растворов, охлаждаемых снизу. В экспериментах было обнаружено, что достаточно маленькие пузырьки, находившиеся в растворе в непосредственной близости от фронта кристаллизации, опускались вниз (тонули), преодолевая силу Архимеда. При этом причиной такого поведения пузырьков не мог быть их термокапиллярный дрейф, поскольку при наличии направленного вверх градиента температуры его направление, напротив, являлось прямо противоположным. Авторы предположили, что впереди фронта формируется граничный слой, в котором, кроме градиента температуры, возникает также значительный градиент концентрации различных растворенных поверхностно-активных примесей, который и вынуждает пузырьки опускаться вниз, и построили теоретическую модель такого движения [65].

Для более детального исследования данного явления был поставлен специальный эксперимент [66]. Исследо-

валось поведение пузырьков, всплывающих вверх в непосредственной близости от вертикальной поверхности замерзающей воды, при различных условиях затвердевания и физико-химических свойствах добавленных в воду компонентов. В опытах использовались водные растворы NaCl (зависимость поверхностного натяжения которого от концентрации настолько мала, что его можно считать практически поверхностно-неактивным для водной поверхности) с концентрациями $1,05$ – $11,3$ моль м^{-3} , а также водные растворы поверхностно-активного реагента $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ с концентрациями $0,185$ – $0,85$ моль м^{-3} . Для максимального уменьшения интенсивности свободной конвекции раствор помещался в узкий (шириной всего $0,65$ мм) зазор между двумя вертикальными стеклянными плоскостями размером $30 \times 20 \times 1$ мм, одна из которых охлаждалась при температуре -20°C . Таким образом создавался вертикальный фронт кристаллизации, перемещающийся горизонтально со скоростью около 5 $\mu\text{м}$ с^{-1} . Маленькие водородные пузырьки (радиусом до 30 $\mu\text{м}$) генерировались в водном растворе с помощью электролиза. Независимыми методами измерялись температура (термопарные измерения) и концентрация раствора (эмиссионная спектрофотометрия), а также коэффициент поверхностного натяжения, коэффициент диффузии ПАВ в воде и равновесный коэффициент распределения ПАВ между водой и льдом. Поведение пузырьков регистрировалось видеокамерой, а диаметр пузырьков и их расстояние до ледяного фронта определялось непосредственно по видеокадрам.

Было обнаружено, что в растворах NaCl, а также вдали от фронта кристаллизации все пузырьки всплывали строго вертикально вверх. В то же время в растворе $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ пузырьки, находящиеся к фронту ближе, чем 150 $\mu\text{м}$, начинали очень быстро горизонтально перемещаться к нему и затем захватывались им. Тот факт, что описанное поведение пузырьков имело место только в растворе ПАВ, дает основание считать, что наблюдается именно концентрационно-капиллярный дрейф. Авторы аккуратным образом оценили и другие возможные причины горизонтального перемещения пузырьков, такие как гравитационную конвекцию, термокапиллярный дрейф и наличие градиента давления вследствие разности скоростей обтекания пузырька жидкостью с разных сторон (эффект Саффмана [67]), и убедительно показали, что их влияние пренебрежимо мало по сравнению с градиентом концентрации ПАВ. Были получены экспериментальные зависимости скорости концентрационно-капиллярного движения пузырьков от радиуса пузырька, начальной концентрации ПАВ в растворе и скорости кристаллизации, хорошо согласующиеся с теоретическими данными [65]. Однако, поскольку непосредственное измерение градиента концентрации в пограничном слое оказалось невозможным (в данной работе он оценивался лишь эмпирически исходя из наблюдаемой в экспериментах средней толщины граничного слоя, принимаемой за 90 $\mu\text{м}$, начальной концентрации раствора и полученных коэффициентов диффузии), зависимость скорости дрейфа от градиента концентрации осталась неисследованной.

3.3. Методика эксперимента

В нашем эксперименте [68–70] для нейтрализации влияния гравитационных сил использовалась методика, ана-

логичная примененной ранее при изучении термокапиллярного дрейфа пузырьков в неоднородно нагретой жидкости [62, 63]. Небольшие пузырьки воздуха помещались в тонкий горизонтальный слой жидкости с продольным градиентом концентрации. Поскольку поддержание постоянного перепада концентрации связано с отбором обогащенного раствора, и, соответственно, организацией вынужденного течения, пришлось ограничиться созданием квазистационарного градиента, величина которого уменьшалась со временем вследствие диффузии. Отсюда вытекала необходимость непрерывного определения полей концентрации ПАВ с помощью оптических методов (интерферометрии). Экспериментальная кювета представляла собой расположенную горизонтально интерференционную ячейку в форме тонкой (толщиной 1,2 мм) прямоугольной полости размером 90×40 мм со стенками из плоскопараллельных стекол с зеркальным полупрозрачным покрытием. Наблюдение велось сверху (со стороны широких граней) в отраженном свете. Для визуализации распределения концентрации ПАВ в полости использовался лазерный интерферометр Физо [71]. В изотермическом случае интерферометр позволял визуализировать неоднородности концентрации в растворе в виде системы изолиний, представлявших собой полосы равного оптического пути. Если состав смеси изменялся только поперек зондирующего светового потока, как в нашем случае, то каждую интерференционную полосу можно было отождествить с определенной величиной концентрации ПАВ, используя концентрационную зависимость показателя преломления. Так, для слоя толщиной 1,2 мм переход от одной однотонной полосы к другой в интерференционной картине соответствовал в среднем изменению концентрации спирта в воде на 0,3 %. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 7.

В кювету помещалась неоднородная смесь двух взаиморастворимых жидкостей с различными коэффициентами поверхностного натяжения. Использовались водные растворы метилового спирта с концентрациями C_0 от 80 до 100 % (под концентрацией понимается массовая доля растворенного в воде ПАВ). Выбор растворов метанола в качестве рабочих жидкостей был сделан после проведения тестовых опытов с различными смесями, в ходе которых было установлено, что в большинстве жидкостей возникающее концентрацион-

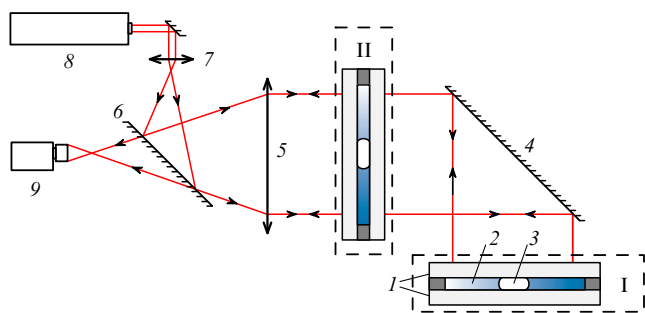


Рис. 7. Схема экспериментальной установки: 1 — плоские стекла с полупрозрачным зеркальным покрытием; 2 — слой жидкости; 3 — пузырек воздуха; 4 — зеркало; 5 — объектив; 6 — полупрозрачное зеркало; 7 — микрообъектив; 8 — He-Ne-лазер; 9 — видеокамера. I, II — положения кюветы при горизонтальной и вертикальной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

но-капиллярное течение оказывается слишком слабым, чтобы преодолеть силы трения пузырьков о стенки полости и вызвать их движение. В опытах с растворами метанола концентрационно-капиллярный дрейф пузырьков отчетливо наблюдался благодаря наиболее удачной комбинации физико-химических свойств этого спирта. Помимо удовлетворения основным предъявляемым к рабочей жидкости требованиям (полное смачивание, прозрачность, неагрессивность, близкая к воде плотность), метиловый спирт обладает минимальными вязкостью и поверхностным натяжением [6]. Последнее обстоятельство делает его максимально сильным ПАВ по отношению к воде. В сочетании с малой вязкостью это значительно повышает интенсивность концентрационно-капиллярных течений. В выбранном диапазоне концентраций растворы метанола имеют почти линейную концентрационную зависимость плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателя преломления. Все опыты выполнены в изотермическом режиме при температуре окружающей среды 20 ± 1 °С.

Создание в горизонтальном слое раствора продольного градиента концентрации осуществлялось по следующей методике. Вначале экспериментальная кювета устанавливалась вертикально на малой грани и до половины объема заполнялась раствором метилового спирта с концентрацией 80–90 % (соответствующая интерференционная картина приведена на рис. 8а), после чего сверху доливался более легкий чистый спирт (рис. 8б). Через 10–20 с в кювете благодаря силе тяжести устанавливалось стратифицированное по плотности распределение концентрации, представлявшее собой две расположенные друг под другом области исходных жидкостей с узкой зоной диффузионного перехода между ними (рис. 8в). Вследствие малости коэффициента диффузии такое гравитационно-устойчивое вертикальное распределение концентрации могло существовать в течение нескольких часов. Затем кювета переводилась в горизонтальное положение. При этом возникал значительный продольный перепад плотности, приводивший систему жидкостей к конвективному сдвиговому движению (рис. 8д, е). Интенсивность этого течения быстро уменьшалась со временем в силу малой толщины слоя и активного перемешивания спирта и его раствора во встречных потоках. В результате через несколько минут в центре кюветы формировалась протяженная область небольшого, но достаточно однородного продольного градиента концентрации (рис. 8ж). Область была ограничена узкими зонами исходных жидкостей вблизи торцов кюветы.

Зависимости изменения продольного градиента концентрации в центре горизонтальной кюветы от времени, отложенного в логарифмическом масштабе, представлены на рис. 9. В одном случае слой чистого метанола был налит поверх раствора с концентрацией 80 %, в другом — 90 %. Видно, что уже через ~ 1 мин после начала растекания градиента кривые практически сливаются в одну, несмотря на разницу в 10 % в первоначальном перепаде концентраций. В обоих случаях градиент сначала быстро уменьшался примерно до $2,5 \text{ см}^{-1}$ благодаря сдвиговому движению, а затем медленно монотонно убывал в течение достаточно длительного периода времени (десятков минут), который соответствовал режиму растворения, близкому к диффузионному. При этом сформировавшееся продоль-

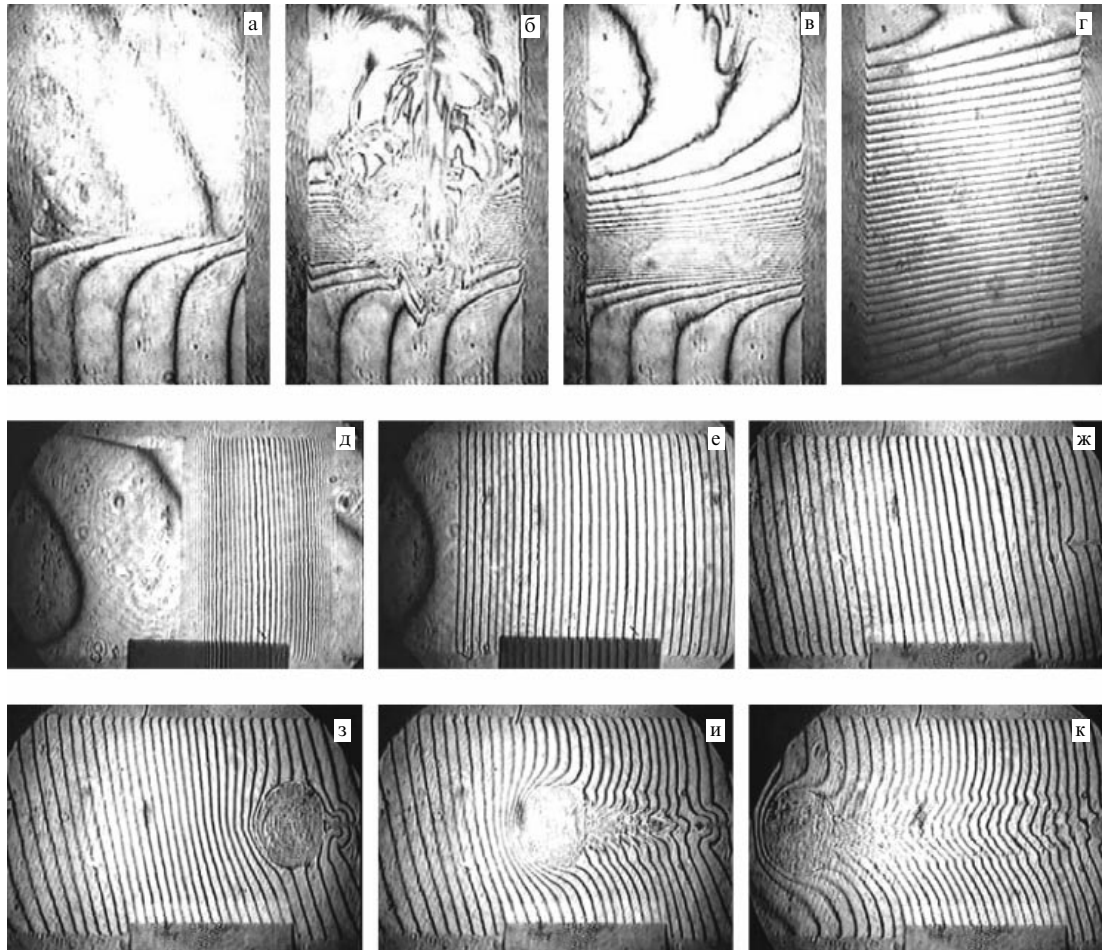


Рис. 8. Интерферограммы поля концентрации метилового спирта в кювете. Темный прямоугольник ниже пузырька — маркер длиной 3,0 см.

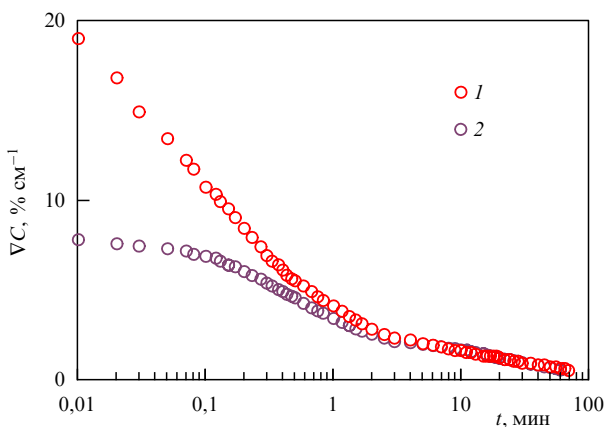


Рис. 9. Зависимости продольного градиента концентрации метилового спирта в центре кюветы от времени. Начальная концентрация спирта C_0 в растворе: 1 — 80 %, 2 — 90 %.

ное распределение концентрации оставалось достаточно устойчивым. Вероятно, возникавшие перепады плотности были настолько малы, что уже не могли вызвать интенсивного конвективного течения. Подтверждением этого служит тот факт, что после возвращения кюветы снова в вертикальное положение образовавшаяся стратификация жидкости по плотности сохранялась без изменения (рис. 8г). Следует отметить, что установление

квазистационарного горизонтального градиента концентрации происходило именно благодаря такой малой (~ 1 мм) толщине слоя жидкости. В опытах с кюветами большей толщины (~ 2 мм и более) картина конвективного течения была совершенно иной: при повороте таких кювет (после заливки жидкостей) из вертикального положения в горизонтальное происходило очень быстрое натекание более легкой жидкости на тяжелую и возникала система в виде двух расположенных друг над другом тонких горизонтальных слоев, значительно отличающихся по концентрации. Таким образом, малая толщина слоя жидкости оказалась одним из определяющих требований успешности эксперимента.

Сформированный описанным выше образом квазистационарный, близкий к линейному, горизонтальный градиент концентрации метилового спирта был использован для изучения концентрационно-капиллярного дрейфа пузырьков. С этой целью в слой раствора с помощью медицинского шприца вносился пузырек воздуха, принимавший форму плоского диска диаметром d , равным 5–15 мм. Как только пузырек отделялся от иглы, он сразу начинал перемещаться в сторону большей концентрации спирта (рис. 8з–к). Одновременная видеорегистрация концентрационного поля и положения в нем пузырька позволила определить градиент концентрации, размер пузырька и скорость его движения в различные моменты времени. Точность измерения концентрации составляла 0,1 %, диаметра пузырька —

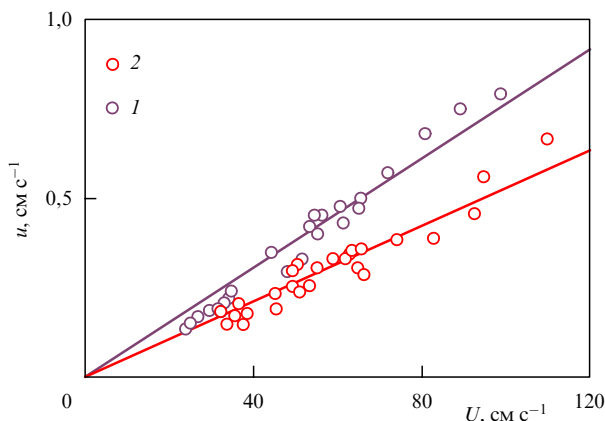


Рис. 10. Скорость движения пузырька: 1 — концентрационно-капиллярный дрейф (метанол), 2 — термокапиллярный дрейф (этанол).

0,01 мм, скорости — 0,01 мм с⁻¹. Относительная погрешность измерений скорости не превышала 5%. Горизонтальность кюветы контролировалась оптическим квадрантом с точностью 0,01°.

3.4. Скорость дрейфа пузырьков

Выполненные опыты показали, что, как и в случае термокапиллярного дрейфа [62], скорость концентрационного движения прямо пропорциональна градиенту поверхностного натяжения и диаметру пузырька. Результаты опытов с пузырьками разных размеров при различных значениях градиента концентрации ∇C приведены на рис. 10 (линия 1), где по оси абсцисс отложена величина

$$U = \frac{R}{\eta} \Delta\sigma = \frac{R}{\eta} \frac{\partial\sigma}{\partial C} \Delta C,$$

принятая, как и в [55], за единицу скорости концентрационно-капиллярного дрейфа. Для сравнения на этом же графике приведены результаты измерений скорости термокапиллярного дрейфа пузырьков воздуха в метаноле (линия 2), выполненных по методике работы [62]. В этом случае единицей скорости термокапиллярного дрейфа является

$$U = \frac{R}{\eta} \Delta\sigma = \frac{R}{\eta} \frac{\partial\sigma}{\partial T} \Delta T.$$

Здесь R — горизонтальный радиус пузырька, ΔC и ΔT — соответственно перепады концентрации ПАВ и температуры на противоположных (по ходу движения) полюсах пузырька. Обе зависимости демонстрируют хорошее линейное соотношение, но абсолютные значения скорости дрейфа в термокапиллярном случае оказываются почти в 1,5 раза выше, чем в концентрационно-капиллярном. Причина такого несовпадения заключается в том, что скорость концентрационно-капиллярного дрейфа не оставалась постоянной, а уменьшалась со временем, отчего представленные на рис. 10 значения скорости оказались несколько заниженными вследствие усреднения за время измерения (составлявшего ~ 10 с).

Зависимости скорости движения пузырька от времени приведены на рис. 11. Здесь по оси ординат отложена скорость дрейфа, выраженная в единицах скоро-

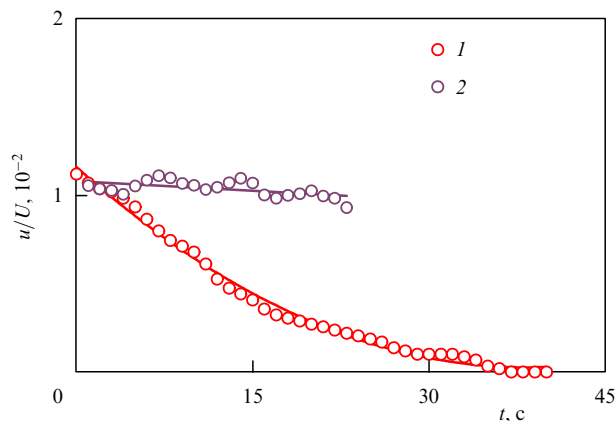


Рис. 11. Зависимости скорости движения пузырька от времени: 1 — концентрационно-капиллярный дрейф. Метанол, диаметр пузырька $d = 7$ мм, градиент концентрации $\nabla C = 2,5\%$ см⁻¹; 2 — термокапиллярный дрейф. Метанол, диаметр пузырька $d = 4,2$ мм, градиент температуры $\nabla T = 3,5^\circ\text{C}$ см⁻¹.

сти. Видно, что если в однородном градиенте температуры пузырек двигался с постоянной, не зависящей от времени скоростью (линия 2), то в концентрационном поле скорость пузырька монотонно уменьшалась до нуля в течение ~ 40 – 60 с (линия 1). Это происходило даже в том случае, если в растворе, окружавшем пузырек, все еще сохранялся значительный градиент концентрации. Характерно, что новый пузырек, внесенный рядом с уже остановившимся, тем не менее начинал двигаться. При изменении размера пузырька ситуация качественно сохранялась, хотя время движения и длина пройденного пути возрастали с увеличением диаметра. Для объяснения уменьшения скорости можно предположить, что в процессе движения пузырька происходило насыщение его поверхности спиртом за счет адсорбции из раствора. Объемной диффузии ПАВ оказывалось недостаточно для полного противодействия адсорбции в создании однородного распределения концентрации на свободной поверхности и вблизи нее. Как результат, поверхностное натяжение на всей границе пузырька сравнительно быстро становилось одинаковым, независимо от величины однородного градиента концентрации во внешней жидкости, и, таким образом, причина движения пузырька исчезала.

4. Колебательные режимы концентрационной конвекции

4.1. Термокапиллярное течение вокруг пузырьков воздуха

Результаты многих исследований [72–81] свидетельствуют, что при наличии в жидкости градиента температуры, направленного вверх, вокруг пузырька, прижатого снизу к твердой плоскости, формируется термокапиллярное течение в виде осесимметричного торообразного вихря с вертикальной осью симметрии. Жидкость, увлекаемая силами Марангони, переносится вдоль свободной поверхности пузырька к его нижнему полюсу, а вдали от него медленно поднимается вверх, создавая возвратное течение. Соответственно в любой вертикальной диаметральной плоскости наблюдаются два стационарных вихря, симметрично расположенных вокруг

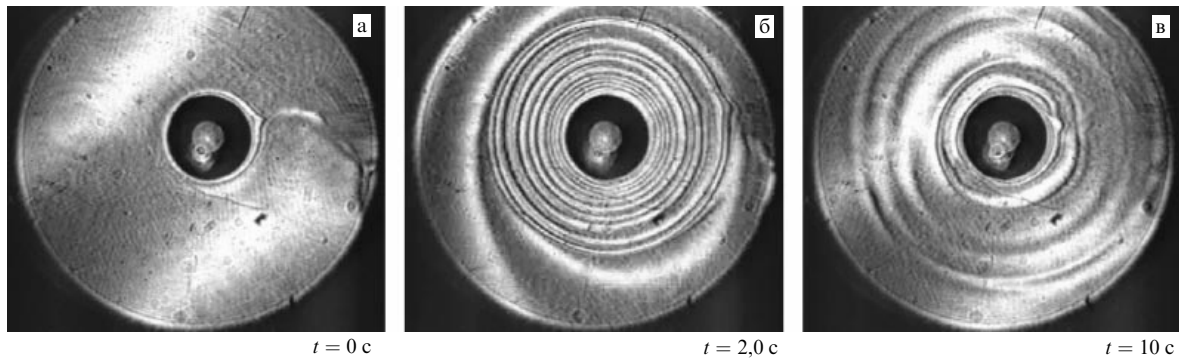


Рис. 12. Эволюция возмущения поля концентрации вокруг пузырька воздуха в горизонтальном слое водного раствора изопропилового спирта (вид сверху). Толщина слоя $h = 2,6$ мм, перепад концентрации $\Delta C = 20\%$, диаметр пузырька $d = 5,0$ мм.

пузырька. Распределение температуры оказывается также стационарным. Такое течение сохраняет свою устойчивость вплоть до значений числа Марангони $\sim 3 \times 10^4$ [74, 76, 78], когда оно становится трехмерным, приобретая азимутальную составляющую скорости. В результате появляется слабая и медленная осцилляция теплового поля около пузырька в горизонтальном направлении, а сам тороидальный вихрь начинает как бы раскачиваться, поочередно смещаясь то вправо, то влево относительно центра пузырька [78]. Возникновение такой колебательной моды не зависит от силы тяжести [80] и, хотя природа этого явления до сих пор до конца не выяснена, скорее всего, объясняется обычной потерей устойчивости ламинарного течения при высоких скоростях движения. Сама структура термокапиллярного течения в вертикальной плоскости (стационарный вихрь) при этом остается неизменной.

4.2. Поведение пузырьков воздуха в двухслойной системе жидкостей

Иначе развивалась ситуация вокруг пузырька, помещенного в протяженный горизонтальный слой жидкости с вертикальным перепадом концентрации ПАВ [82–86]. Для создания такого градиента использовалась экспериментальная кювета, описанная в разделе 3.3, но с большей толщиной — 2,6 мм. Как и ранее, кювета в вертикальном положении последовательно заполнялась двумя слоями взаиморастворимых жидкостей. При ее повороте из вертикального положения в горизонтальное происходило натекание более легкого слоя на тяжелый и в результате формировалась двухслойная система жидкостей с вертикальной стратификацией по концентрации. В опытах использовались вода и водные растворы различных ПАВ: уксусной кислоты в диапазоне концентраций от 0 до 70%, метилового, изопропилового и этилового спиртов с концентрациями 50–100%. Характерно, что плотность уксусной кислоты больше плотности воды, а спиртов — меньше. Таким образом, были реализованы варианты, когда слой ПАВ располагался как над, так и под слоем воды, т.е. на поверхности пузырька мог формироваться градиент поверхностного натяжения, направленный как вниз, так и вверх. При горизонтальном положении кюветы направления распространения зондирующего излучения и градиента плотности невозмущенной жидкой системы совпадали, в связи с чем интерференционная картина представляла собой однотонное поле (оптическая разность хода от-

сутствует). После помещения в кювету пузырька воздуха цилиндрической формы (диаметром больше толщины слоя) вдоль его боковой поверхности должно сформироваться течение Марангони, при котором ПАВ переносится концентрационно-капиллярными силами соответственно к нижней (в опытах с метиловым спиртом) или к верхней (в опытах с уксусной кислотой) границе пузырька.

По аналогии с термокапиллярной конвекцией можно было ожидать, что возникшее течение окажется стационарным. Привнесенная более легкая или тяжелая жидкая фракция должна частично растворяться в окружающей среде, а частично возвращаться обратно (соответственно всплывать или тонуть), создавая монотонное конвективное течение в виде осесимметричного вертикального вихря. Оказалось, однако, что возникавшая конвекция имела ярко выраженный колебательный характер. Ее развитие иллюстрирует серия интерферограмм на рис. 12. В первое время после внесения пузырька в окружающую его жидкость не наблюдалось никакого течения и концентрационное поле вокруг него не изменялось (рис. 12а). Внезапно вокруг пузырька возникла система концентрических изолиний концентрации (рис. 12б), являющаяся результатом резкого выброса в окружающий раствор излишков ПАВ, накапливаемых под действием концентрационно-капиллярных сил соответственно в нижней или верхней части поверхности пузырька. В дальнейшем, по мере того как сила Архимеда восстанавливала вертикальную стратификацию раствора по плотности, возмущение концентрационного поля исчезало (рис. 12в) и интерференционная картина вновь становилась однотонной.

Данный процесс повторялся с хорошей периодичностью до тех пор, пока вся жидкость вокруг пузырька не перемешивалась в однородную среду. Период этих колебаний (под периодом колебаний подразумевается промежуток времени между двумя всплесками интенсивной конвекции) составлял от нескольких секунд до минут и зависел от времени, толщины слоя, горизонтального диаметра пузырька, начального перепада концентраций и свойств жидкостей. На рисунке 13 представлена зависимость частоты колебаний от времени для пузырьков диаметром 2,4–15,0 мм в двухслойной системе жидкостей, состоявшей из 40%-ного раствора уксусной кислоты и воды. Видно, что по мере перемешивания раствора и уменьшения вертикального градиента концентрации период колебаний, составлявший вначале около 10 с, по-

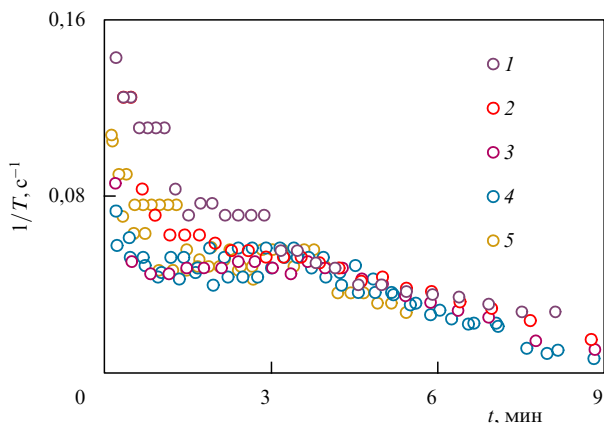


Рис. 13. Зависимости частоты колебаний от времени для пузырьков диаметром d , мм: 15,0 (1), 10,7 (2), 7,1 (3), 5,1 (4), 2,4 (5) в двухслойной системе жидкостей, состоящей из 40%-ного раствора уксусной кислоты и воды.

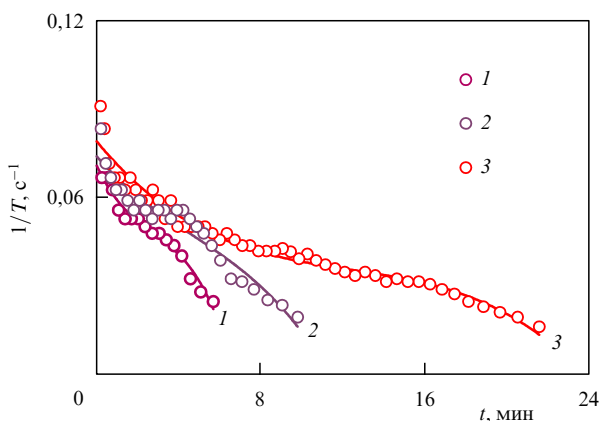


Рис. 14. Зависимости частоты колебаний от времени в двухслойной системе жидкостей, состоящей из раствора уксусной кислоты и воды. Диаметр пузырьков $d = 4,8 - 5,9$ мм. Начальный перепад концентраций ΔC : кривая 1 — 20%, кривая 2 — 40%, кривая 3 — 70%.

степенно увеличивался (частота соответственно уменьшалась) и колебания пузырька происходили все реже и реже, а примерно через 10 мин прекращались. При этом существенной зависимости частоты колебаний от размера пузырька не обнаружено, она лишь незначительно снижалась с уменьшением диаметра, и, кроме того, более мелкие пузырьки замирали немного раньше. Сама частота колебаний больше определялась толщиной слоя (т.е. вертикальным размером поверхности пузырька) и градиентом концентрации. С увеличением толщины слоя или же с уменьшением первоначального перепада концентраций (рис. 14) период колебаний немного увеличивался. В то же время продолжительность (время существования) колебаний весьма сильно возрастала с увеличением начального перепада концентраций. Характерная особенность всех наблюдаемых колебаний, однако, состояла в том, что исчезали они также внезапно: в течение продолжительного времени осцилляции концентрационного поля вокруг пузырька происходили с медленно убывающим периодом, а затем вдруг прекращались, несмотря на то, что в жидкости все еще существовал некоторый вертикальный градиент концентрации.

В наибольшей степени обнаруженное явление оказалось зависящим от выбора ПАВ и диапазона его концентраций. В экспериментах с водой и 15–60%-ными растворами уксусной кислоты наблюдались ярко выраженные колебания с большим (от десятков секунд и выше) периодом. При малых же концентрациях ПАВ колебания не наступали вовсе, а при больших (более 60%) происходили настолько часто, что сливались в непрерывное "кипение" насыщенного раствора ПАВ вокруг пузырька. В опытах с растворами спиртов, напротив, интервал концентраций, в которых наблюдаются колебания, оказался значительно уже и основным режимом массообмена являлось "кипение". Очевидно, что на самом деле период и продолжительность колебаний определяются не столько самой разностью концентраций, сколько соответствующей ей разностью значений поверхностного натяжения, концентрационная зависимость которого для большинства растворов имеет нелинейный характер. Так, для системы жидкостей, состоящей из двух растворов уксусной кислоты (40%-ной и 70%-ной), перенос ПАВ происходил медленнее, чем в опытах с водой и 30%-ным раствором уксуса (т.е. с одинаковым начальным перепадом концентрации ПАВ) вследствие меньшей разницы в значениях поверхностного натяжения растворов. В результате период увеличился до значений в несколько минут, и продолжались такие колебания иногда уже в течение нескольких часов.

Обнаруженные факты свидетельствуют о пороговом характере возникновения концентрационно-капиллярных течений, для которых необходимо достижение критических значений некоторыми параметрами, определяемыми как геометрией задачи, так и физическими характеристиками жидкостей (главным образом, поверхностным натяжением, а также плотностью и вязкостью). При этом нестационарный характер концентрационной конвекции Марангони, периодически "вспыхивающей" и "угасающей", мог быть следствием взаимодействия (конкуренции) двух различных концентрационных конвективных механизмов массообмена. Первый представлял собой интенсивную конвекцию Марангони, переносившую ПАВ по свободной поверхности пузырька и быстро затухавшую вследствие выравнивания поверхностной концентрации ПАВ в результате перемешивания раствора вблизи пузырька. Второй был обусловлен действием архимедовых сил, которое проявлялось в формировании относительно медленного глобального течения жидкости в объеме полости за счет всплытия раствора с высокой концентрацией ПАВ. Это адвективное течение восстанавливало нарушенную у поверхности пузырька стратификацию раствора, после чего снова происходила вспышка интенсивного капиллярного течения.

К сожалению, такая постановка эксперимента — сочетание вертикального направления наблюдения (вид сверху) и горизонтальной ориентации слоя жидкости — не позволила непосредственно исследовать структуру конвективных течений и проследить эволюцию вертикального распределения концентрации ПАВ в жидкости.

4.3. Концентрационное течение вблизи поверхности пузырька в плоском прямоугольном канале

4.3.1. Методика эксперимента. Дальнейшие исследования [87–89] были проведены с воздушными пузырьками,

помещенными в протяженный горизонтальный канал прямоугольного сечения. Выбор такой геометрии полости, с одной стороны, позволял получить своеобразный аналог "вертикального среза" горизонтального слоя стратифицированной жидкости с пузырьком, а с другой стороны, открывал широкие возможности для сопоставления экспериментальных результатов с данными численного моделирования конвекции Марангони вблизи свободной поверхности в прямоугольной области (в двумерной постановке). В эксперименте жидкость заполняла узкий зазор между двумя вертикально расположенными стеклами с зеркальным полупрозрачным покрытием (вертикально ориентированная ячейка Хеле–Шоу), внутри которого твердыми вставками сверху и снизу был выделен горизонтальный канал высотой $h = 2$ мм и толщиной 1,2 мм. Благодаря малой толщине зазора возникавшие в жидкости течения и распределения концентрации можно было считать двумерными.

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

Канал просвечивался в интерферометре Физо горизонтальным пучком света, что позволяло визуализировать в нем поле концентрации ПАВ в вертикальном сечении в виде системы изолиний показателя преломления. Разница в значениях показателя преломления между двумя соседними однотонными интерференционными полосами, рассчитанная для данной толщины канала, составляла $0,27 \times 10^{-3}$. С учетом нелинейного вида концентрационных зависимостей показателя преломления это соответствовало изменению концентрации ПАВ в растворе примерно на 0,33–0,35 % для изопропилового, 0,38–0,53 % для этилового и 1,10–1,33 % для метилового спиртов. Погрешность измерения концентрации не превышала 0,05 %.

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

щего потока ПАВ, а также начальной концентрацией заполняющего канал раствора.

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

4.3.2. Структура конвективного течения. На рисунке 15 представлены интерферограммы концентрационного поля вблизи боковой границы пузырька воздуха в растворе изопропилового спирта. Обнаружено, что в отличие от термокапиллярной конвекции, концентрационно-капиллярное течение развивалось отнюдь не сразу по достижении "языком" ПАВ поверхности пузырька, а лишь спустя некоторое время (момент касания потока ПАВ поверхности принят за начало отсчета времени). Так, в опыте с пузырьком воздуха в растворе изопропилового спирта (рис. 15а, б) интервал времени Δt между моментом касания ПАВ поверхности и моментом возникновения конвективного вихря (рис. 15в) составлял 28 с, при этом перепад концентрации в растворе ΔC^* между нижней и верхней границами пузырька, вызван-

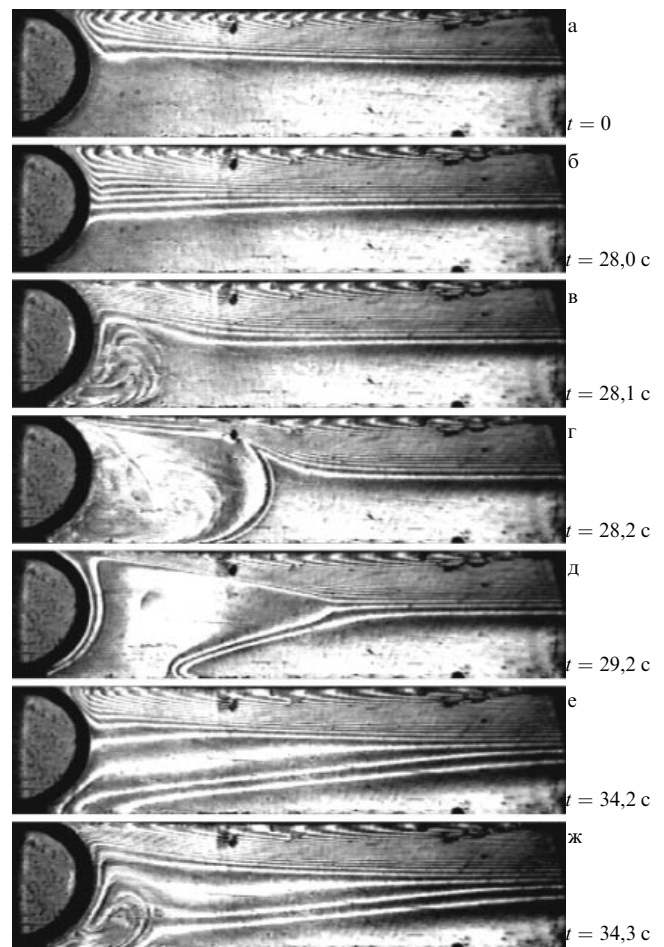


Рис. 15. Интерферограммы поля концентрации изопропилового спирта вблизи пузырька воздуха в канале в опытах с подтеканием "языка" ПАВ.

ный продолжением движения "языка", достигал 2,2%. Затем равновесие внезапно нарушалось и очень быстро — в течение примерно 0,2 с — возникало интенсивное течение Марангони, когда ПАВ, увлекаемый капиллярными силами, переносился вдоль поверхности пузырька в ее нижнюю часть (рис. 15г). Возникавшее течение, в силу неразрывности жидкости, ускоряло подток более концентрированного раствора ПАВ к поверхности пузырька вдоль верхней границы полости, тем самым резко интенсифицируя концентрационно-капиллярное течение. Благодаря этому развивался конвективный вихрь, с внешней стороны которого жидкость, ранее увлеченная пристенным течением Марангони, всплывала под действием архимедовых сил, создавая возвратное течение. Развиваясь и захватывая все большее количество раствора с высокой концентрацией ПАВ, вихревая ячейка становилась легче и, поднимаясь вверх, в конце концов отсекала от верхней части пузырька поступающую струю спирта. В результате течение Марангони прекращалось, а поверхность пузырька оказывалась окруженной тонким слоем жидкости с одинаковой концентрацией ПАВ.

Однако затухание капиллярных течений не означало прекращения движения жидкости в канале, поскольку выравнивание возникшего горизонтального градиента концентрации ПАВ в растворе вызывало развитие медленного адвективного движения. Это течение, восстанавливая нарушенную стратификацию по концентрации, вновь подтягивало к верхней части пузырька более концентрированный раствор ПАВ. После того как поток ПАВ касался поверхности, вновь возникал капиллярный вихрь (рис. 15е, ж). Цикл повторялся многократно, причем период колебаний увеличивался со временем, а интенсивность вихревого течения снижалась, что обусловлено постепенным уменьшением вертикального градиента концентрации в растворе вследствие конвективного перемешивания. Конвекция Марангони прекращалась, когда концентрация в канале почти полностью выравнивалась. Характерно, что в течение всех последующих после первого циклов развитие капиллярного движения начиналось уже при гораздо меньших перепадах концентрации вдоль поверхности пузырька (рис. 15е, начало второго цикла, $\Delta C^* \sim 0,6\%$). В то же время средняя концентрация ПАВ на поверхности пузырька постепенно возрастала от цикла к циклу, что может служить одним из объяснений наблюдаемого существенного снижения критического перепада концентрации на поверхности пузырьков в моменты возникновения следующих циклов вихревого конвективного течения.

Аналогичные автоколебания наблюдались и в случае помещения пузырька в канал с вертикально стратифицированным раствором ПАВ. Возникновение свободной поверхности разрушало устойчивую стратификацию поля концентрации. Типичные интерференционные картины эволюции концентрационного поля вблизи пузырька в течение одного колебательного цикла для случая такого начального распределения этилового спирта представлены на рис. 16. Как можно увидеть из интерферограмм, развитие концентрационной конвекции Марангони происходило уже в течение десятых долей секунды после момента появления пузырька в растворе, принятого за начало отсчета времени (рис. 16а, б). Возникшая конвекция оказывалась настолько интенсивной,

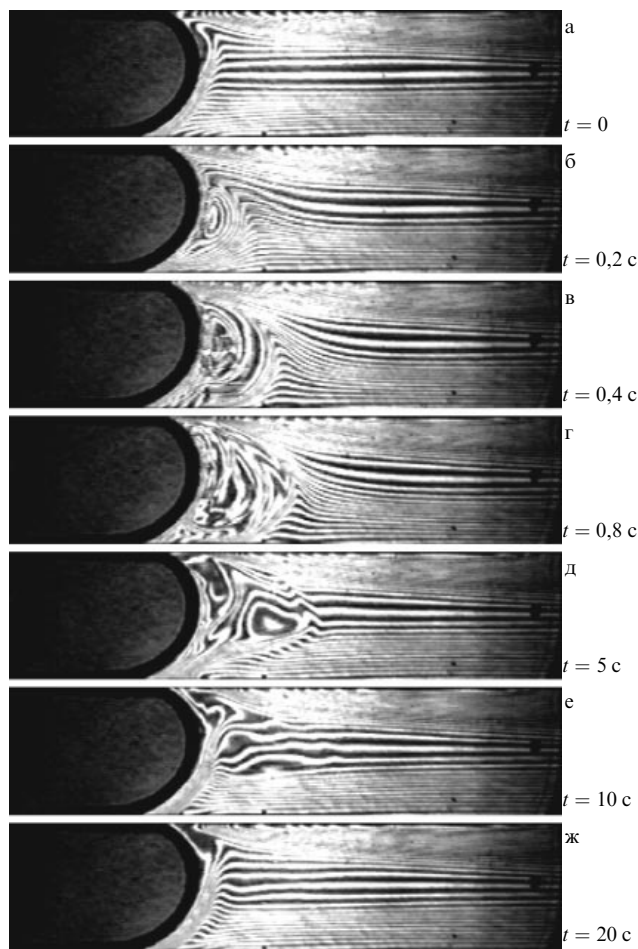


Рис. 16. Интерферограммы поля концентрации этилового спирта вблизи пузырька воздуха в канале в опытах с начальной вертикальной стратификацией ПАВ.

что успевала разрушить вертикальную стратификацию раствора ПАВ за время, меньшее 1 с (рис. 16в, г), что приводило к затуханию капиллярного движения. Затем образовавшаяся в результате перемешивания смесь с одинаковой плотностью оттеснялась адвективным течением от пузырька в срединную часть канала (рис. 16д, е). Постепенно у границы пузырька восстанавливалась стратификация, близкая к первоначальной (рис. 16ж), и кратковременная конвекция Марангони возникала вновь. Таким образом устанавливалось осциллирующее течение с начальным периодом, близким к 20 с.

4.3.3. Порог возникновения концентрационно-капиллярных напряжений. Наблюдаемая задержка в развитии конвекции Марангони может быть связана с формированием поверхностной фазы ПАВ, регулирующей переход растворимой компоненты смеси из одной фазы в другую. Обычно полагают, что процесс возникновения поверхностной фазы можно разбить на два этапа. Межфазной поверхности жидкой системы молекулы ПАВ достигают диффузионным путем, поскольку нормальная составляющая конвективной скорости на поверхности равна нулю из-за непроницаемости границы, а уже сама поверхностная фаза формируется процессами адсорбции и десорбции. В опытах с подтекающим "язычком" ПАВ задержка возникновения конвекции Марангони Δt

могла составлять от нескольких десятков секунд до минут — в зависимости от скорости потока ПАВ. Такой большой разброс связан с тем, что, по-видимому, интервал времени Δt складывается из двух времен. Первое представляет собой время преодоления молекулами ПАВ в диффузионном режиме нескольких молекулярных слоев воды вблизи свободной поверхности, второе — время создания первоначального "островка" новой поверхностной фазы, необходимого для формирования перепада поверхностного натяжения. Изучение зависимости критического числа Марангони

$$Ma^* = \frac{h}{\eta D} \frac{\partial \sigma}{\partial C} \Delta C^*,$$

определенного по максимальному перепаду концентрации между верхней и нижней границами пузырька в моменты времени, соответствующие началу возникновения интенсивной конвекции, от интервала времени между касанием потоком ПАВ поверхности пузырька и возникновением вихря показало, что до начала вспышки капиллярной конвекции при больших скоростях течения непосредственно вблизи пузырька успевают возникнуть большой градиент концентрации благодаря диффузионным временам выхода молекул ПАВ на поверхность. Вместе с тем при малых скоростях течения (при Δt более 1 мин) основную роль играет процесс достижения определенной поверхностной концентрации, поэтому критические значения чисел Марангони Ma^* оказываются примерно одинаковыми для различных скоростей потока и разных ПАВ.

В отдельных опытах была исследована зависимость критических чисел Марангони, соответствующих моменту возникновения первого вихря, от изначального содержания ПАВ в окружающем пузырек растворе [89]. С этой целью канал заполнялся не чистой водой, а однородными растворами спирта с различной начальной концентрацией C_0 . Оказалось, что по мере роста C_0 значения Ma^* монотонно уменьшаются. Поскольку повышение содержания ПАВ в растворе в первую очередь ведет к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения σ на его свободной поверхности, наблюдается явная корреляция критических чисел Марангони со значениями σ . Таким образом, выход ПАВ из раствора на межфазную границу с понижением поверхностного натяжения на ней существенно облегчается. Молекулы чистой воды, обладающей максимально большим коэффициентом поверхностного натяжения (72 мН м^{-1}), на свободной поверхности оказываются настолько плотно упакованы и сцеплены друг с другом, что создают эффект упругой стенки для набегающего потока ПАВ. В результате происходит деформация потока и он растекается вдоль межфазной границы, обгибая ее, но не попадая на поверхность. Далее молекулам ПАВ приходится преодолевать пограничный молекулярный барьер в чисто диффузионном режиме. Течение Марангони начинается при увеличении внешнего градиента ПАВ, когда на верхнем участке поверхности пузырька, контактирующей с наиболее концентрированным раствором, возникает локальный переизбыток молекул ПАВ и равновесие капиллярных сил нарушается. В дальнейшем средняя концентрация спирта на поверхности возрастает, что снижает поверхностное натяжение, и развитие капиллярного движения оказывается возможным уже при гораздо меньших перепадах концентрации.

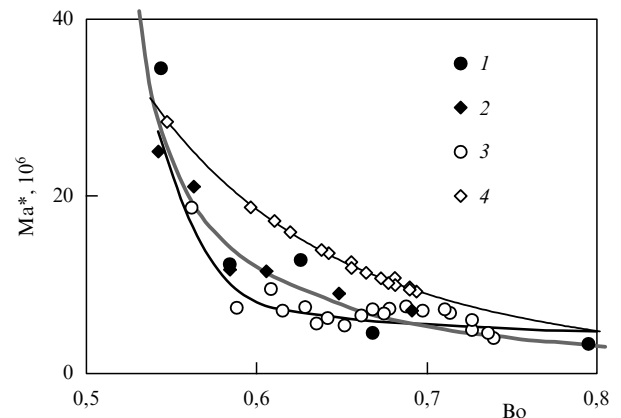


Рис. 17. Зависимости критического числа Марангони от числа Бонда для пузырьков в растворах ПАВ различной начальной концентрации (1 — этанол, 2 — изопропанол) и в моменты начала циклов интенсивной конвекции (3 — этанол, 4 — изопропанол).

На графике рис. 17 представлены зависимости критических чисел Марангони в моменты начала разных циклов вихревого течения в растворах этанола и изопропанола (точки 1 и 2) от значений числа Бонда $Bo = \rho gh^2/\sigma$, характеризующего интенсивность капиллярных сил на поверхности. В свою очередь, числа Бонда рассчитаны по значениям коэффициентов поверхностного натяжения, соответствующим средней концентрации ПАВ на поверхности воздушных пузырьков в моменты интенсификации движения. На графике также приведены результаты измерений зависимости Ma^* от Bo , полученные в опытах с различной начальной концентрацией растворов (сплошная линия, построенная по точкам 3 и 4). Как можно видеть, значения Ma^* , полученные в различных опытах и условиях, оказались достаточно близкими по величине, а качественный вид всех кривых хорошо согласуется между собой.

4.3.4. Динамика периода колебаний. В эксперименте были изучены временные зависимости периода колебаний конвективного течения вблизи пузырька в канале с растворами этанола, изопропанола и метанола с различным заданным начальным перепадом концентрации. Время отсчитывалось с момента начала первого колебания. Во всех случаях частота осцилляции течения жидкости около поверхности пузырька вначале оказывалась достаточно высокой (соответственно период T — малым, $\sim 5-10$ с). Затем период колебаний монотонно увеличивался со временем, а через некоторое время колебания внезапно прекращались. Характерно, что в опытах с большей начальной концентрацией использованных растворов изопропанола ($C_0 = 40\%$) частота колебаний оказалась меньше, а сами колебания заканчивались значительно раньше, чем в опытах с менее концентрированными растворами ($C_0 = 20\%$). Это является следствием того обстоятельства, что, хотя перепады концентрации на нижней и верхней границах канала в обоих случаях получались примерно одинаковыми, средняя концентрация раствора около пузырька различалась, поэтому перепад поверхностного натяжения на его поверхности во втором случае оказывался большим, чем в первом, ввиду нелинейной зависимости поверхностного натяжения спирта от концентрации. Соответственно, значения концентрационных чисел

Марангони Ма оказывались выше, что означало развитие более интенсивной и продолжительной концентрационно-капиллярной конвекции. Полученные результаты хорошо согласуются с данными наблюдений [82, 83] для концентрационной конвекции около пузырька в горизонтальном слое с вертикальным градиентом ПАВ, где временная зависимость периода колебаний имела аналогичный характер.

Данные эксперимента свидетельствуют о том, что, по крайней мере, на начальном этапе частота осцилляций течения в значительной степени определялась градиентом поверхностного натяжения на поверхности пузырька (зависящим, в свою очередь, от средней концентрации раствора и перепада концентрации между нижней и верхней границами слоя жидкости). Затем, после довольно непродолжительного процесса перемешивания пузырьков начально неоднородного раствора, в канале устанавливалось крупномасштабное адвективное течение, обусловленное появлением продольных перепадов плотности раствора. Период колебаний на этом этапе определялся интенсивностью течения, подносящего новый ПАВ на поверхность пузырька и тем самым дающего импульс для развития вихревого течения Марангони. Так, если в первых колебательных циклах время между "вспыхиванием" и "затуханием" вихревой ячейки составляло примерно 0,3 от времени всего колебательного цикла, то в дальнейшем это соотношение сокращалось до 0,1 и оставалось примерно постоянным.

Причиной увеличения с течением времени периода колебаний являлось постепенное конвективное перемешивание раствора, вследствие чего средняя концентрация ПАВ в канале увеличивалась, а вертикальный перепад концентрации понижался. Это приводило к уменьшению эффективных чисел Марангони и Грасгофа

$$Gr = \frac{gh^3}{\rho\nu^2} \frac{\partial\rho}{\partial C} \Delta C$$

(ν — кинематическая вязкость раствора). В данном случае число Грасгофа определялось по разности концентраций спирта на верхней и нижней границах канала, измеренной на достаточном удалении от поверхности пузырька (на расстоянии, равном тройной высоте слоя), где отсутствовали искажения вертикального градиента концентрации, вызванные конвекцией Марангони вблизи пузырька. Временные зависимости периода конвективных колебаний и соответствующих им значений эффективного числа Грасгофа, полученные в опытах с разными спиртами, в безразмерной форме представлены на рис. 18 и 19. В качестве единицы времени использовано вязкое время $\tau = h^2/\nu$.

Полученные экспериментальные данные сравнивались с результатами численного анализа [88]. В этой работе задача решалась на модели конвекции с диффузионным выносом ПАВ на поверхность пузырька (без формирования поверхностной фазы). Рассматривалась вытянутая в горизонтальном направлении прямоугольная полость, одна из вертикальных границ которой моделировала поверхность пузырька, непроницаемую для ПАВ. В полости задавался начальный горизонтальный градиент концентрации ПАВ. Расчеты показали, что при больших значениях числа Шмидта $Sc = \nu/D$ ($\sim 10^3$) в полости могли устанавливаться автоколебательные режимы концентрационных течений. На фоне медленной гравитационной конвекции наблюдались кратковремен-

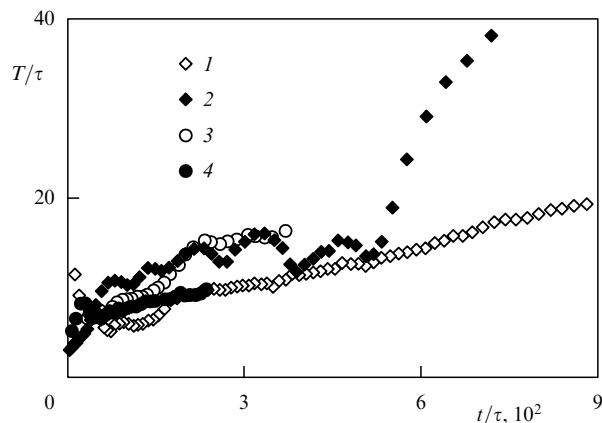


Рис. 18. Зависимости периода колебаний от времени (в безразмерном виде) в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4). Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "язычком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации.

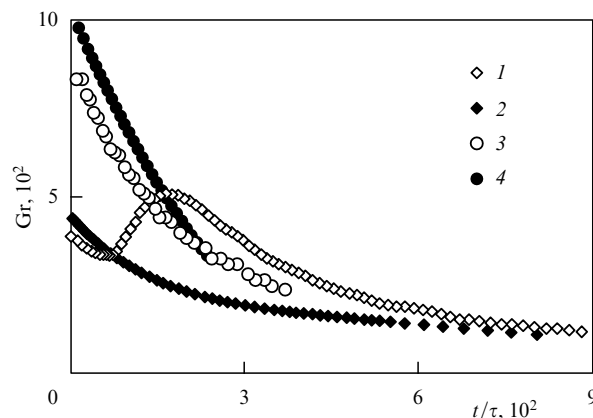


Рис. 19. Зависимости числа Грасгофа от безразмерного времени в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4). Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "язычком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации.

ные вспышки на порядок более интенсивной конвекции Марангони. Эксперимент и численный расчет достаточно хорошо согласуются по структуре конвективного движения и периоду колебаний. Период автоколебаний уменьшается с ростом числа Грасгофа и слабо зависит от числа Марангони. Зависимость периода установившихся колебаний от числа Грасгофа представлена на рис. 20. Точки 1–4 на графике представляют результаты экспериментов с разными спиртами. Сплошная линия соответствует расчету, полученному для значений $Ma = 10^6$, $Sc = 10^3$.

5. Заключение

Выполненные эксперименты показали, что в растворах с неоднородным распределением концентрации ПАВ вдоль свободной поверхности существует интенсивная концентрационная конвекция Марангони. При этом возникающие течения и явления оказываются во многом подобны термокапиллярным и обнаруживают схожие закономерности, в частности пропорциональность интенсивности градиенту поверхностного натяжения. В то же время концентрационно-капиллярные эффекты

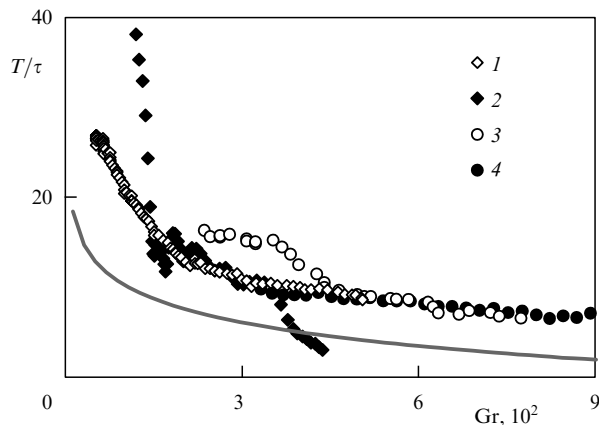


Рис. 20. Зависимости безразмерного периода колебаний от числа Грасгофа в опытах с изопропанолом (1, 2), этанолом (3) и метанолом (4). Точки 1 соответствуют ситуации с подтекающим "языком" ПАВ, 2–4 — с линейным начальным градиентом концентрации. Сплошная линия — результаты численного расчета [88].

обладают рядом особенностей, связанных как с существенно большими значениями достигаемых чисел Марангони, так и со сложным характером процесса формирования градиента поверхностного натяжения, который обусловлен более медленным, по сравнению с теплопередачей, диффузионным выходом молекул жидкости с низким поверхностным натяжением на границу раздела и адсорбцией ПАВ на межфазной поверхности. Как результат, концентрационно-капиллярная конвекция обладает ярко выраженными нестационарными свойствами. Понимание такой специфики необходимо учитывать при построении теоретических моделей граничных условий на межфазной поверхности с учетом формирования новой, поверхностной фазы ПАВ.

Экспериментальное подтверждение возможности концентрационного дрейфа пузырьков газа, выяснение характера течения вблизи неподвижных газовых включений в неоднородных растворах ПАВ, обнаружение порога возникновения концентрационно-капиллярного движения позволяют объяснить многие особенности массообмена и формирования структуры материалов в ряде технологических экспериментов в условиях микрогравитации, предсказать поведение сложных систем жидкостей и многофазных сред в тонких каналах и слоях, а также в полостях со сложной геометрией. Полученные данные могут быть использованы как для разработки систем пассивной гомогенизации жидкостей, так и для оптимизации режимов работы уже действующих технологических линий в различных отраслях промышленности. Особую роль может сыграть учет обнаруженных эффектов Марангони при создании микросистем охлаждения и теплообмена с использованием в качестве теплоносителя многокомпонентных смесей жидкостей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты РФФИ № 06-01-00221, РФФИ-Урал № 07-01-96031 и № 07-01-96053.

Список литературы

1. Левич В Г *Физико-химическая гидродинамика* 2-е изд. (М.: ГИФМЛ, 1959) [Translated into English: Levich V G *Physicochemical Hydrodynamics* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1962)]
2. Levich V G, Krylov V S *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1** 293 (1969)
3. Scriven L E, Sternling C V *Nature* **187** 186 (1960)
4. Marangoni C *Sull'espansione delle gocce di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido* (Pavia: Tipografia dei fratelli Fusi, 1865)
5. Варгафтик Н Б *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* 2-е изд. (М.: Наука, 1972) [Translated into English: Vargaftik N B *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases* 2nd ed. (Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1975)]
6. Никольский Б П (Гл. ред.) *Справочник химика* Т. 3, 2-е изд. (Л.: Химия, 1964)
7. Абрамзон А А, Щукин Е Д (Ред.) *Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник* (Л.: Химия, 1984)
8. Berg J C, Acrivos A, Boudart M *Adv. Chem. Eng.* **6** 61 (1966)
9. Федоров К Н, Гинзбург А И *Протоверхностный слой океана* (Л.: Гидрометеиздат, 1988)
10. Shapiro D L, Notter R H (Eds) *Surfactant Replacement Therapy* (New York: A.R. Liss, 1989)
11. Hershey A V *Phys. Rev.* **56** 204 (1939)
12. Повицкий А С, Любин Л Я *Основы динамики и теплообмена жидкостей и газов при невесомости* (М.: Машиностроение, 1972)
13. Ганиев Р Ф, Лапчинский В Ф *Проблемы механики в космической технологии* (М.: Машиностроение, 1978)
14. Авдеевский В С и др. *Проблемы космического производства* (М.: Машиностроение, 1980)
15. Гришин С Д, Лесков Л В *Индустриализация космоса: проблемы и перспективы* (М.: Наука, 1987)
16. Авдеевский В С, Полежаев В И (Ред.) *Гидромеханика и теплообмен в невесомости* (М.: Наука, 1982)
17. Авдеевский В С (Гл. ред.) *Гидромеханика и процессы переноса в невесомости* (Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983)
18. Авдеевский В С (Гл. ред.) *Технологические эксперименты в невесомости* (Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983)
19. Rath H J (Ed.) *Microgravity Fluid Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1992)
20. Monti R (Ed.) *Physics of Fluids in Microgravity* (London: Taylor & Francis, 2001)
21. Мышкис А Д (Ред.) *Гидромеханика невесомости* (М.: Наука, 1976) [Translated into English: Myshkis A D (Ed.) *Low-Gravity Fluid Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1987)]
22. Sanfeld A, Legros J C, Velarde M G, in *Fluid Sciences and Materials Science in Space: a European Perspective* (Ed. H U Walter) (Berlin: Springer-Verlag, 1987) p. 84
23. Birikh R V et al. *Liquid Interfacial Systems: Oscillations and Instability* (New York: Marcel Dekker, 2003)
24. Ostrach S, in *Materials Sciences in Space with Application to Space Processing* (Prog. in Astronautics and Aeronautics, Vol. 52, Ed. L Steg) (New York: Am. Inst. of Aeronautics and Astronautics, 1977) [Острах С, в сб. *Космическая технология* (Под ред. Л Стега) (М.: Мир, 1980) с. 9]
25. Абрамзон А А *Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение* 2-е изд. (Л.: Химия, 1981)
26. Adamson A W *Physical Chemistry of Surfaces* 3rd ed. (New York: Wiley, 1976) [Адамсон А У *Физическая химия поверхностей* (М.: Мир, 1979)]
27. Gaines G L (Jr.) *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* (New-York: Wiley Intersci. Publ., 1966)
28. Palmer H J, Berg J C *J. Fluid Mech.* **47** 779 (1971)
29. Barton K D, Subramanian R S *J. Colloid Interface Sci.* **133** 211 (1989)
30. Chen J, Stebe K J *J. Fluid Mech.* **340** 35 (1997)
31. Palmer H J, Berg J C *J. Fluid Mech.* **51** 385 (1972)
32. Kamotani Y et al. *Int. J. Heat Mass Transfer* **28** 165 (1985)
33. Nallani M, Subramanian R S *J. Colloid Interface Sci.* **157** 24 (1993)
34. Chen Y S et al. *Int. J. Multiphase Flow* **23** 325 (1997)
35. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986) с. 296 [Translated into English: Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)]
36. Loulergue J C *Thin Solid Films* **82** 61 (1981)
37. Пшеничников А Ф, Токменина А Г *Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа* (3) 150 (1983) [Pshenichnikov A F, Tokmenina A G *Fluid Dynamics* **18** 463 (1983)]

38. Зуев А Л, Пшеничников А Ф *ПМТФ* (3) 90 (1987) [Zuev A L, Pshenichnikov A F *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **28** 399 (1987)]
39. Братухин Ю К, Брискман В А, Зуев А Л, Пшеничников А Ф, в сб. *Гидромеханика и теплообмен при получении материалов* (Отв. ред. В С Авдеевский, В И Полежаев) (М.: Наука, 1990) с. 273
40. Briskman V A et al., in *Proc. 1st Intern. Symp. on Microgravity Research & Applications in Physical Sciences and Biotechnology, Sorrento, Italy, 2000* (ESA SP, 454, Ed. В Schürmann) (Noordwijk: ESA Publ. Division, 2001) p. 207
41. Зуев А Л, в сб. *Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты в сложных системах* (Екатеринбург: Ин-т механики сплошных сред УрО РАН, 2003) с. 56
42. Wang M, Ming N *Phys. Rev. A* **44** R7898 (1991)
43. Bull J L, Grotberg J B *Exp. Fluids* **34** 1 (2003)
44. Gaver D P, Grotberg J B *J. Fluid Mech.* **213** 127 (1990)
45. Jensen O E, Grotberg J B *J. Fluid Mech.* **240** 259 (1992)
46. Halpern D, Grotberg J B *J. Fluid Mech.* **237** 1 (1992)
47. Jensen O E, Grotberg J B *Phys. Fluids A* **5** 58 (1993)
48. Ahmad J, Hansen R S *J. Colloid Interface Sci.* **38** 601 (1972)
49. Gaver D P, Grotberg J B *J. Fluid Mech.* **235** 399 (1992)
50. Starov V M, de Ryck A, Velarde M G *J. Colloid Interface Sci.* **190** 104 (1997)
51. Зуев А Л, в сб. *Гидродинамика* Вып. 16 (Пермь: ПГУ, 2007) с. 64
52. Зуев А Л *Коллоидный журн.* **69** 315 (2007) [Zuev A L *Colloid. J.* **69** 286 (2007)]
53. Vazquez G, Alvarez E, Navaza J M *J. Chem. Eng. Data* **40** 611 (1995)
54. Young N O, Goldstein J S, Block M J *J. Fluid Mech.* **6** 350 (1959)
55. Братухин Ю К *Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа* (5) 156 (1975)
56. Wozniak G, Siekman J, Srulijes J *Z. Flugwiss Weltraumforsch* **12** 137 (1988)
57. Chhabra R P, De Kee D (Eds) *Transport Processes in Bubbles, Drops, and Particles* (New York: Hemisphere Publ. Corp., 1992)
58. Subramanian R S, Balasubramaniam R *The Motion of Bubbles and Drops in Reduced Gravity* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001)
59. Subramanian R S, Balasubramaniam R, Wozniak G, in *Physics of Fluids in Microgravity* (Ed. R Monti) (London: Taylor & Francis, 2001) p. 149
60. Hardy S C *J. Colloid Interface Sci.* **69** 157 (1979)
61. Merritt R M, Subramanian R S *J. Colloid Interface Sci.* **125** 333 (1988)
62. Братухин Ю К, Зуев А Л *Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа* (3) 62 (1984)
63. Bratukhin Yu K, Briskman V A, Viviani A, Zuev A L, AIAA Paper № 2001-0763 (2001)
64. Mukai K, Lin W *Tetsu-to Hagané* **80** 527 (1994)
65. Mukai K, Lin W *Tetsu-to Hagané* **80** 533 (1994)
66. Wang Z, Mukai K, Lee I J *Iron. Steel Inst. Jpn. Int.* **39** 553 (1999)
67. Saffman P G *J. Fluid Mech.* **22** 385 (1965)
68. Зуев А Л, Костарев К Г, Шмыров А В, в сб. *Термо- и концентрационно-капиллярные эффекты в сложных системах* (Екатеринбург: Ин-т механики сплошных сред УрО РАН, 2003) с. 77
69. Зуев А Л, Костарев К Г *Докл. РАН* **399** 490 (2004) [Zuev A L, Kostarev K G *Dokl. Phys.* **49** 747 (2004)]
70. Bratukhin Yu K, Kostarev K G, Viviani A, Zuev A L *Exp. Fluids* **38** 594 (2005)
71. Gustafson S E, Kjellander R A E *Z. Naturforsch. A* **23** 242 (1968)
72. Raake D, Siekmann J, Chun Ch-H *Exp. Fluids* **7** 164 (1989)
73. Wozniak K, Wozniak G, Rösgen T *Exp. Fluids* **10** 12 (1990)
74. Chun Ch-H, Raake D, Hansmann G *Exp. Fluids* **11** 359 (1991)
75. Rashidnia N, Balasubramaniam R *Exp. Fluids* **11** 167 (1991)
76. Kassemi M, Rashidnia N *Phys. Fluids* **12** 3133 (2000)
77. Arlabosse P et al. *Heat Transfer Trans. ASME* **122** 66 (2000)
78. Betz J, Straub J *Heat Mass Transfer* **37** 215 (2001)
79. Wozniak G et al. *Exp. Fluids* **31** 84 (2001)
80. Reynard C, Santini R, Tadrist L *Exp. Fluids* **31** 440 (2001)
81. Reynard C, Santini R, Tadrist L *C.R. Mecanique* **331** 237 (2003)
82. Зуев А Л, Костарев К Г, в сб. *Конвективные течения* Вып. 1 (Пермь: ПГПУ, 2003) с. 123
83. Kostarev K, Zuev A, Viviani A *C.R. Mecanique* **332** 1 (2004)
84. Зуев А Л, Костарев К Г, в сб. *Гидродинамика* Вып. 14 (Пермь: ПГУ, 2004) с. 88
85. Kostarev K G, Viviani A, Zuev A L *Appl. Mech. Trans. ASME* **73** (1) 66 (2006)
86. Зуев А Л, Костарев К Г *ЖЭТФ* **130** 363 (2006) [Zuev A L, Kostarev K G *JETP* **103** 317 (2006)]
87. Зуев А Л, Костарев К Г, в сб. *Конвективные течения* Вып. 2 (Пермь: ПГПУ, 2005) с. 198
88. Бирих Р В, Зуев А Л, Костарев К Г, Рудаков Р Н *Изв. РАН. Мех. жидк. и газа* (4) 30 (2006) [Birikh R V, Zuev A L, Kostarev K G, Rudakov R N *Fluid Dynamics* **41** 514 (2006)]
89. Бушуева К А, Денисова М О, Зуев А Л, Костарев К Г, в сб. *Конвективные течения* Вып. 3 (Пермь: ПГПУ, 2007) с. 139

Certain peculiarities of the solutocapillary convection

A.L. Zuev, K.G. Kostarev

*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Akad. Koroleva 1, 614013 Perm, Russian Federation
Tel. (7-342) 237-83 14
E-mail: zal@icmm.ru, kostarev@icmm.ru*

This paper presents experimental results on solutocapillary Marangoni convection, an effect that occurs in a thin horizontal layer of the inhomogeneous solution of a surface-tension-active agent (surfactant) either near the layer's free upper boundary or near the surface of an air bubble injected into the fluid. A procedure using interferometry is developed for simultaneously visualizing convective flow structures and concentration fields. A number of new phenomena are observed, including the deformation and rupture of the liquid layer due to a surfactant droplet spread over its surface; bubble self-motion (migration) toward higher surfactant concentrations; self-sustained convective flow oscillations around stationary bubbles in a fluid vertically stratified in concentration; and the existence of a threshold for a solutal Marangoni flow in thin layers. A comparison of solutocapillary and thermo-capillary phenomena is made.

PACS numbers: 47.20.Dr, 47.55.nb, 47.55.pf

DOI: 10.3367/UFN.0178.200810d.1065

Bibliography — 89 references

Received 23 January 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (10) 1065–1085 (2008)

Physics–Uspekhi **51** (10) (2008)