

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Колебательные режимы концентрационной конвекции

М.О. Денисова, А.Л. Зуев, К.Г. Костарев

Представлены результаты экспериментального изучения колебательных режимов концентрационной конвекции Марангони, обусловленных конкуренцией капиллярного и гравитационного механизмов движения в двухфазных системах жидкостей. Применение оптических методов позволяет перейти от качественного описания явлений к количественным измерениям и выявить зависимости периода осцилляций и продолжительности колебательного режима от характеристик распределения концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ), физико-химических свойств контактирующих жидкостей и используемых ПАВ, их поверхностной активности. Проанализировано развитие колебательных режимов течения вблизи пузырьков и капель в вертикальных и горизонтальных слоях, а также вблизи вертикальной межфазной границы.

Ключевые слова: конвекция Марангони, концентрационно-капиллярные течения, поверхностное натяжение, межфазная граница, колебательный режим

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

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039030>

Содержание

1. Введение (817).

- 1.1. Капиллярные явления: история наблюдений и исследований.
1.2. Специфика развития концентрационно-капиллярной конвекции.
1.3. Наблюдение колебательных режимов конвекции Марангони.

2. Осциллирующее течение вблизи неподвижных пузырьков и капель в стратифицированных растворах ПАВ (821).

- 2.1. Концентрационное течение вокруг пузырька в двухслойной системе жидкостей.
2.2. Пузырёк в вертикальном слое стратифицированного раствора ПАВ.
2.3. Массообмен между каплей и неоднородным раствором ПАВ (вертикальный слой).
2.4. Массообмен между каплей и неоднородным раствором ПАВ (горизонтальный слой).

3. Колебательные режимы концентрационной конвекции в горизонтальном канале (831).

- 3.1. Пороговое развитие конвекции Марангони вблизи пузырьков и капель с вертикальной межфазной границей.
3.2. Влияние поверхностной активности ПАВ на период осцилляций.

4. Лабораторное моделирование конвекции Марангони в условиях микрогравитации (835).

- 4.1. Колебательные режимы конвективного течения в капле, соединённой с резервуаром.
4.2. Моделирование неустойчивости

Марангони при однородной диффузии ПАВ через межфазную границу в условиях невесомости.

5. Заключение (838).

Список литературы (838).

1. Введение

1.1. Капиллярные явления:

история наблюдений и исследований

Характер движения жидкости, обладающей межфазной границей, в большинстве случаев определяется одновременным действием объёмных и поверхностных сил [1]. Из объёмных сил наиболее известна сила Архимеда, возникающая при локальном изменении плотности жидкости в гравитационном поле; из поверхностных сил — капиллярные, обусловленные неоднородным распределением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Величина поверхностного натяжения σ определяется разностью энергий взаимодействия молекул жидкости между собой и с молекулами контактирующей фазы. Как результат, σ зависит от температуры T жидкости и давления газа (пара) над ней — с увеличением этих параметров σ уменьшается и обращается в нуль при достижении критического значения температуры T_{cr} . На величину поверхностного натяжения также влияет состав жидкости (в случае её многокомпонентности). Как правило, молекулы одного из компонентов жидкости имеют меньшую энергию взаимодействия, следовательно, жидкости выгодно иметь данные молекулы на границе контакта с другой фазой. При этом преобладание подобных молекул наблюдается только на поверхности жидкости и в приповерхностном слое, так как межмолекулярные силы — короткодействующие и быстро убывают с увеличением расстояния [2]. Жидкости, а также твёрдые и

М.О. Денисова^(1,а), А.Л. Зуев^(1,2,б), К.Г. Костарев^(1,с)

⁽¹⁾ Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Академика Королёва 1, 614013 Пермь, Российская Федерация

⁽²⁾ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Комсомольский просп. 29, 614990 Пермь, Российская Федерация
E-mail: ^(а) mod@icmm.ru, ^(б) zal@icmm.ru, ^(с) kostarev@icmm.ru

Статья поступила 9 апреля 2021 г.,
после доработки 26 июля 2021 г.

газообразные вещества, снижающие в растворённом состоянии поверхностное натяжение жидкой системы, в настоящее время объединены в большую группу поверхностно-активных веществ (ПАВ). Кроме того, на величину поверхностного натяжения влияет внешнее электрическое поле, но в основном рассматривают зависимость σ от температуры и концентрации.

Исторически сложилось так, что первыми привлекли внимание капиллярные явления, обусловленные воздействием ПАВ. Так, ещё Плутарх и Плиний Старший пытались выяснить причину резкого снижения высоты волн при выливании оливкового масла на поверхность моря во время шторма [3]. "Непредсказуемое" перемещение островков мыльной пены по поверхности воды, "слёзы" на стенках бокала вина, как и многие другие эффекты, связанные с проявлением капиллярных сил, также приобрели широкую известность задолго до начала целенаправленного изучения движения поверхности жидкости как самостоятельного объекта. По-видимому, к числу первых экспериментальных исследований капиллярных эффектов надо отнести описание движения в испаряющихся каплях (К. Варлеу [4], 1836 г.) и конвективных течений на поверхности пузырьков, находящихся в растворах спирта (Э. Вебер [5], 1854 г.). В 1855 г. Джеймс Томсон (старший брат лорда Кельвина) попытался объяснить феномен образования "винных слёз" в бокале крепкого спиртового раствора (эффект Томсона) движением поверхности жидкости в случае, когда градиенты поверхностного натяжения возникают из-за разницы в концентрации внутри раствора [6]. Отметим, что само понятие поверхностного натяжения было введено Я. Сегнером в 1751 г. по аналогии с натяжением мембраны в теории упругости [7]. Однако основоположником науки о течении жидкости вдоль границы раздела считается Карло Марангони, экспериментально изучавший растекание одной жидкости по поверхности другой в сосудах с различной площадью поверхности и впервые отметивший, что жидкость начинает течь в направлении к области большего поверхностного натяжения. Марангони сообщил об этом явлении первоначально в 1865 г. в небольшой брошюре [8], торопясь из-за опасения потерять приоритет в связи с работами бельгийского учёного Г. Вандера-Менсбрюгге [9, 10] (1870 г., 1873 г.). Более доступными результаты своих исследований Марангони сделал спустя несколько лет [11, 12] (1870–1871 гг.). Ж. Плато в книге [13], изданной в 1873 г., отдал должное работе Марангони, признав его приоритет, а также описал работу Дюпрэ де Ренна [14], найдя в последней достаточно много сходства с опытами Марангони.

Несомненно, одним из стимулов к постановке этих экспериментов явилась разработка теории капиллярных явлений Т. Юнгом [15] (1805 г.) и П. Лапласом [16] (1806 г.). Результаты экспериментов в свою очередь послужили основой для теоретических работ Дж. Максвелла [17] (1871 г.), [18] (1878 г.), а позднее — У. Харкинса и А. Фельдмана [19] (1922 г.). Большим шагом вперёд стала термодинамическая теория капиллярных явлений, опубликованная Д. Гиббсом [20, 21] в 1878 г. Введение Гиббсом представлений о поверхности, разделяющей контактирующие среды, как о самостоятельной фазе и о присущих только ей характеристиках (поверхностной концентрации, вязкости и др.), отличных по величине от аналогичных объёмных, позволило описать свойства и динамику поведения поверхности. В то же время конспектив-

ное изложение основных положений теории послужило поводом для многочисленных дискуссий среди современников и спровоцировало развитие её отдельных разделов в существенно более поздних работах А.Н. Фрумкина [22] (1928 г.), Дж. Райса [23] (1936 г.), В.Г. Левича [3] (1959 г.), Ф. Баффа [24] (1951 г.), С. Кондо [25] (1956 г.), П. Ребиндера [26] (1978 г.), А.И. Русанова [27, 28] (1960 г., 1967 г.).

Возрождение активного интереса к капиллярным эффектам в начале второй половины XX в. можно связать с публикацией Дж. Льюисом и Г. Праттом результатов своих наблюдений поведения капли смеси четырёххлористого углерода и уксусной кислоты при её растворении в воде. Пытаясь определить величину поверхностного натяжения, авторы увидели, что при достижении определённой концентрации кислоты в капле последняя начала интенсивно непредсказуемо раскачиваться на подвесе [29] (1953 г.). Описывая такое движение капли, Льюис и Пратт связали его с неустойчивостью поверхности капли из-за возникновения локальных неоднородностей поверхностного натяжения при растворении кислоты. Теоретическое описание наблюдаемого явления было выполнено В. Стерлингом [30] (1959 г.) и Л. Скривеном [31] (1960 г.), а для теплового случая — Н. Юнгом, Д. Голдстейном и М. Блоком [32] (1959 г.). Отметим, что указанные исследования, как правило, приводят как основные работы, с появлением которых связано возрождение интереса к капиллярным эффектам, забывая про эксперимент Льюиса и Пратта.

Возобновление интенсивных исследований капиллярных течений было также обусловлено началом эры освоения космоса. Капиллярная конвекция оказалась единственным известным на то время механизмом движения жидкости, который сохранял своё влияние при исчезновении гравитации и соответственно силы Архимеда [2, 33–36]. Активный интерес к движению жидкости под действием поверхностных сил, особенно в невесомости, проявляется и сейчас. Достаточно указать, что счёт публикаций, посвящённых гидродинамике и тепломассопереносу с участием эффектов Марангони, идёт уже на сотни тысяч, а число ссылок, выдаваемых поисковиком Google на словосочетание "конвекция Марангони", превышает миллион. Значительная часть работ по изучению конвекции Марангони к настоящему моменту уже систематизирована в ряде известных обзоров и монографий [37–47], тематических сборников статей и трудов конференций, в частности Международной ассоциации по исследованию конвекции Марангони (International Marangoni Association (IMA) conferences: Gießen (2001), Brussels (2004), Gainesville (2006), Tokyo (2008), Florence (2010), Haifa (2012), Vienna (2014), Bad Honnef (2016), Guilin (2018)).

1.2. Специфика развития концентрационно-капиллярной конвекции

Настоящий обзор посвящён изучению колебательных режимов концентрационной конвекции, обусловленной наличием неоднородности концентрации C ПАВ вдоль межфазной поверхности. Так же как и в случае термокапиллярной конвекции, вызванной неоднородностью температуры поверхности, возникающая тангенциальная капиллярная сила инициирует течение поверхности в сторону увеличения поверхностного натяжения. Интенсивность такого течения определяется безразмерным числом Марангони, характеризующим отношение сил поверхностного натяжения и вязкой диссипации.

Тепловое число Марангони определяется выражением $Ma_T = h^2 \sigma'_T \nabla T / (\eta \chi)$, а концентрационное $Ma_C = h^2 \sigma'_C \nabla C / (\eta D)$, где h — характерный размер, η — динамическая вязкость, χ — температуропроводность, D — коэффициент диффузии, $\sigma'_T = \partial \sigma / \partial T$ и $\sigma'_C = \partial \sigma / \partial C$ — соответственно температурный и концентрационный коэффициенты поверхностного натяжения.

Наличие градиентов температуры или концентрации вдоль поверхности и соответственно в самом объеме жидкости в свою очередь неизбежно порождает локальные неоднородности плотности, также зависящей от температуры и концентрации. В результате в жидкой среде одновременно развивается ещё и гравитационная конвекция Рэлея, интенсивность которой в наземных условиях часто оказывается в несколько десятков или даже в несколько сотен 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. Существенно снизить интенсивность гравитационной конвекции и других эффектов, связанных с действием силы тяжести, в наземных лабораторных условиях можно посредством уменьшения характерного вертикального размера объема жидкости. Ситуация, в которой поверхностные силы достаточно велики по сравнению с объемными, реализуется, например, в тонких слоях и плёнках жидкости, жидких мостиках и зонах, заключённых между твёрдыми поверхностями, а также во взвешенных в жидкости небольших нерастворимых каплях или пузырьках газа. Поскольку интенсивность термогравитационной конвекции определяется характерным отношением термогравитационных сил к силам вязкого трения числом Рэлея, выражаемым как $Ra = \rho g \beta_T h^4 \nabla T / (\eta \chi)$ (здесь g — ускорение силы тяжести, ρ — плотность жидкости, β_T — коэффициент объёмного теплового расширения), для преобладания теплового капиллярного механизма над гравитационным величина $Bd = Ra / Ma_T = \rho g \beta_T h^2 / \sigma'_T$, называемая динамическим числом Бонда, должна быть меньше единицы. Это условие ограничивает толщину жидких слоёв и плёнок (или вертикальный размер жидких зон, капель и пузырьков), используемых для изучения термокапиллярных явлений в условиях нормальной силы тяжести. В частности, для слоя этилового спирта критическая толщина $h^* = [\sigma'_T / (\rho g \beta_T)]^{1/2}$, при которой $Bd = 1$, около 3 мм.

Отметим, что наряду с числом Рэлея часто применяется число Грасгофа $Gr = Ra / Pr$, где $Pr = \eta / (\rho \chi)$ — число Прандтля, описывающее соотношение вязких и тепловых диссипативных характеристик жидкости. Его концентрационным аналогом является число Шмидта $Sc = \eta / (\rho D)$. Обычно числа Рэлея используются в задачах устойчивости, в то время как числа Грасгофа — для характеристики установившихся течений.

Хотя термокапиллярные явления и оказались изученными намного лучше ввиду относительной простоты создания и поддержания перепада температуры в объёме и на поверхности жидкости, концентрационно-капиллярные аналоги обладают большей интенсивностью. Так, перепад поверхностного натяжения, возникающий при внесении капли этилового спирта на поверхность воды, достигает почти 51 дин см^{-1} , в то время как локальный разогрев воды от 0°C до 95°C ведёт к формированию перепада σ лишь в 15 дин см^{-1} . С учётом того что

коэффициенты диффузии в жидкостях, как правило, на 2–3 порядка меньше коэффициентов теплопроводности, числа Шмидта и концентрационные (диффузионные) числа Марангони Ma_C оказываются обычно значительно большими, чем тепловые (для вышеприведённого случая $Ma_C / Ma_T \sim 10^2$). Соответственно и проявления концентрационно-капиллярных эффектов можно ожидать в объёмах жидкости с большим вертикальным размером. Малая величина коэффициента диффузии также приводит к тому, что концентрационные неоднородности плотности в жидкости существуют значительно дольше тепловых, а их величина часто бывает больше по сравнению с тепловым вариантом (в рассмотренном выше случае с внесением капли спирта и локальным нагревом воды $\Delta \rho_C \sim 0,2 \text{ г см}^{-3}$ и $\Delta \rho_T \sim 0,03 \text{ г см}^{-3}$ соответственно).

Кроме того, дополнительную роль начинает играть адсорбция ПАВ на поверхности раздела, отсутствующая в тепловом случае. Действительно, поверхность жидкости не может самопроизвольно нагреться за счёт охлаждения остального объёма жидкости с целью понижения поверхностной энергии всей системы, поскольку этому препятствуют законы термодинамики. В то же время ситуация, в которой 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 неё возможен конвективный перенос ПАВ и его поверхностная диффузия.

Необходимо указать ещё на два отличия. Во-первых, на поверхности жидкости могут адсорбироваться не только ПАВ, состав и концентрация которых известны в эксперименте, но и остаточные примеси рабочей жидкости, обладающие меньшим, чем у жидкости, поверхностным натяжением, а также вещества, поступающие из контактирующей (газовой или жидкой) фазы в виде отдельных молекул и нерастворимых частиц (пыли). Уменьшение поверхностного натяжения за счёт возникающей адсорбированной плёнки приводит к снижению интенсивности конвекции Марангони. Кроме того, при относительно медленном создании градиента поверхностного натяжения адсорбированные молекулы и частицы могут перераспределиться вдоль поверхности жидкости, компенсируя его действие и тем самым препятствуя возникновению капиллярного движения. Так как ни состав подобной адсорбированной плёнки, ни изменение её состояния в гидродинамических экспериментах практически никогда не контролируются, такая адсорбция *a priori* считается основным механизмом, приводящим к низкой воспроизводимости результатов при исследовании капиллярных явлений в жидкостях с большим поверхностным натяжением.

Возникновение градиента температуры вдоль поверхности жидкости не влияет на концентрацию неконтролируемых поверхностно-активных примесей (НПАП). Напротив, введение ПАВ, которые в значительной части являются органическими растворителями, существенно изменяет и состав, и концентрацию НПАП в сторону уменьшения, повышая вероятность возникновения конвекции Марангони, а также её интенсивность. Ещё одно отличие связано с методикой проведения эксперимента.

Наиболее перспективными для исследования структуры и эволюции полей температуры и концентрации сейчас являются оптические (бесконтактные) методы. Чувствительность большинства из них определяется либо перепадом показателя преломления, либо его градиентом (соответственно интерференционные и теневые методы). Так как показатель преломления в значительной степени определяется плотностью среды, а возникающие перепады плотности выше в концентрационном случае, последний представляется более привлекательным для изучения. Ещё одним плюсом концентрационного варианта является малая величина коэффициента диффузии компонентов смеси, благодаря чему поле концентрации оказывается "вмороженным" в движущийся объём жидкости. Это позволяет не только отслеживать эволюцию распределений концентрации, но и выявлять структуру течений.

Основными объектами нашего исследования являются пузырьки и капли, находящиеся в градиентном растворе ПАВ. Существует два варианта поведения этих включений в зависимости от степени их свободы. Если включение способно перемещаться, то возникновение перепада межфазного натяжения вдоль его поверхности приводит последнюю в движение в направлении нарастания натяжения. Само включение при этом начинает смещаться в противоположную сторону (так называемый термо- или концентрационно-капиллярный дрейф [48, 49]). Если включение не может перемещаться, то движение его поверхности передаётся окружающей среде, приводя к формированию ячеистого течения. Поверхность увлекает прилегающие слои и выносит их в область с меньшей температурой или концентрацией ПАВ (и соответственно с другой плотностью). Покинув окрестности включения, эти слои под действием гравитации возвращаются на уровень равной плотности. Отметим, что в тепловом варианте увлекаемая поверхностью жидкость ввиду относительно высокой теплопроводности успевает частично остыть. В результате вдоль поверхности включения продолжает поддерживаться перепад температуры (и поверхностного натяжения), хотя и меньший по сравнению с исходным. Соответственно возникающее ячеистое движение, за исключением случая очень высоких перепадов температур, приобретает стационарный характер.

В концентрационном варианте ситуация несколько иная. В своём движении межфазная поверхность не только увлекает приграничные слои, но и активно участвует с ними в массообмене, поглощая ПАВ из подтекающего раствора и частично возвращая его уходящему потоку. Возникшая конвективная ячейка растёт в размерах за счёт вовлечения в движение окружающей жидкости, при этом внутри самой ячейки происходит выравнивание раствора по концентрации. В результате перепад межфазного натяжения вдоль поверхности поддерживается только узкой струёй свежего раствора и, как только растущая ячейка перекрывает её, капиллярное движение прекращается. Вращение ячейки замедляется, и жидкость, заключённая в ней, растекается вдоль плоскости равной плотности, давая начало адвективному течению. Со временем это течение частично восстанавливает перепад концентрации ПАВ вдоль межфазной поверхности, приводя к новой "вспышке" капиллярной конвекции. Цикл повторяется (см. подробнее раздел 2.2).

1.3. Наблюдение колебательных режимов конвекции Марангони

Первой работой, в которой было описано установление подобного колебательного режима капиллярной конвекции, по-видимому, является статья Е. Хорна с соавторами [50] (1978 г.). В этой работе по электрохимии экспериментально исследовалось прохождение тока сквозь неоднородный водный раствор хлористого натрия, причём одним из электродов служила капля ртути, погружённая в раствор. Были обнаружены периодические колебания амплитуды тока, которые авторы связали с возникновением осциллирующей капиллярной конвекции в растворе вследствие перепада поверхностного натяжения на межфазной поверхности капли ртути. Отметим, что обнаружить периодическое развитие капиллярной конвекции можно было и раньше — на определённых стадиях диффузии кислоты из капли в описанных выше опытах Льюиса и Пратта. Однако для этого надо было сменить направление наблюдения за каплей (с бокового на вертикальное), т.е. выйти за рамки поставленной задачи по изучению динамики изменения межфазного натяжения в ходе массообменных процессов.

Развитие колебательных режимов концентрационно-капиллярной конвекции наблюдалось и в других ситуациях. Так, в работе Му Ванга и Най-бен Минга [51] (1991 г.) описан рост монокристалла на подложке — в тонком горизонтальном слое водного раствора соли $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, находящемся на стеклянной пластине в изотермических условиях. В результате испарения воды со свободной поверхности раствор оказывался перенасыщенным и в нём начинал расти кристалл в виде длинной тонкой иглы. Авторы обнаружили осциллирующее поведение поверхности этого раствора. Колебательное течение в жидкости было объяснено развитием концентрационно-капиллярной деформации, периодически оттесняющей слой с раствором соли от поверхности кристаллизации.

Установление колебательных режимов вследствие испарения также описано в цикле работ, посвящённых поведению испарителей (термин, предложенный Ю.Ю. Стойловым как сочетание слов "испаритель" и "осциллятор") — горизонтальных двухслойных систем жидкостей с устойчивым разрывом верхнего слоя [52–54]. Нижний сплошной слой (подложка) образован жидкостью с большей плотностью и меньшим значением поверхностного натяжения по сравнению с таковыми верхней жидкости. Разрыв имеет форму кольца с внутренним диаметром, зависящим от толщины верхнего слоя, и может быть свободным или частично заполненным третьей жидкостью. Все жидкости взаимно нерастворимы и смачивают стенки кюветы. Условия существования подобного разрыва приведены в [55]. Обладая наименьшим значением σ , жидкость нижнего слоя растекается по верхнему слою в виде тонкой быстро испаряющейся плёнки. В кюветах относительно небольшого диаметра плёнка успевает достигнуть стенок кюветы и подняться по ним, увлекая с собой жидкость верхнего слоя (или третью жидкость, заполнявшую разрыв). Периодически — по мере накопления — эти жидкости в виде капель и небольших плёнок стекают вниз подобно "винным слезам" в бокале. Стекающие капли и поднимающаяся плёнка жидкости-подложки формируют нестационарное ячеистое движение. Подобное периодическое движение можно наблюдать и в области менисков растворов, содержащих легко испаряющиеся компоненты [56].

Позднее существование колебательных режимов было обнаружено и в некоторых тепловых задачах с эффектами Марангони. Было показано [57–65], что при наличии в жидкости градиента температуры, направленного вверх, вокруг газового пузырька, прижатого снизу к твёрдой 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. Такое течение сохраняет свою устойчивость при значениях теплового числа Марангони вплоть до $Ma_T \sim 3 \times 10^4$ [66], при котором оно теряет симметричность, приобретает азимутальную составляющую скорости. В результате появляется слабая и медленная осцилляция теплового поля около пузырька в горизонтальном направлении [67]. Возникновение такой колебательной моды не зависит от силы тяжести [68] и объясняется потерей устойчивости ламинарного течения при высоких скоростях движения. Забегая вперёд, отметим, что схожие колебательные режимы, соответствующие диффузионным числам Марангони $Ma_C = 4,0 \times 10^4$, реализуются в водных растворах этилового спирта уже при перепадах концентрации $\Delta C \sim 0,1\%$ между полюсами пузырьков тех же размеров, что и в тепловом случае. А так как в экспериментах начальные перепады концентрации растворённого ПАВ бывают существенно выше, обычно сначала наблюдается установление колебательного режима и лишь потом — переход к монотонному течению в конце опыта.

Осциллирующая деформация свободной поверхности, обусловленная термокапиллярной конвекцией, но уже от затопленного источника тепла обнаружена в эксперименте А.И. Мизева [69] (2004 г.). Показано, что в случае глубокого резервуара интенсивности термокапиллярной и термогравитационной конвекции могут стать сопоставимыми, что приводит к осцилляции свободной поверхности над нагревателем при некотором пороговом значении глубины его погружения. При этом конфигурация возникающих поверхностных волн зависит от расстояния от поверхности и от мощности нагревателя. В частности, при относительно большой глубине погружения источника тепла поверхностные волны представляют собой концентрические окружности. Снижение глубины погружения ведёт к формированию спиральной волны, вращающейся вправо или влево. Число ветвей спиральной волны возрастает по мере уменьшения расстояния до поверхности. Касание нагревателем поверхности прекращает её колебания, но образуется стационарная стоячая волновая лучеобразная структура. Показано, что для круговых волн характерны постоянные радиальная скорость распространения волнового фронта и волновое число. Для спиральных волн пространственно-временная зависимость становится нелинейной. Однако при дальнейшем удалении от источника скорость и пространственная частота приближаются к значениям для круговой волны.

Концентрационным аналогом рассмотренного выше эксперимента является задача о развитии колебательного режима капиллярного движения, вызванного затопленным источником ПАВ [70, 71]. Исследуются колебания поверхностного натяжения, обусловленные поступлением на свободную поверхность порций слаборастворимого ПАВ от его затопленного источника. "Вспышка"

возникающей капиллярной конвекции прекращается по мере распространения ПАВ вдоль свободной поверхности и его последующего растворения в объёме жидкости. Обсуждаются вопросы влияния на периодичность и интенсивность "вспышек" капиллярного течения физико-химических свойств ПАВ и жидкости, заполняющей резервуар, геометрических параметров установки и величины заглубления источника ПАВ. Подробную библиографию всестороннего изучения этой задачи можно найти в [72]. Гидродинамическая составляющая данной задачи была рассмотрена позднее экспериментально и теоретически в работе А.И. Мизева и Р.В. Бириха [73] (2011 г.). Использование вертикальной ячейки Хеле-Шоу с заглублённым источником ПАВ вместе с визуализацией течений и полей концентрации позволило уточнить причины формирования колебательного режима. Обнаружено, что к установлению колебаний приводит конкуренция гравитационного и капиллярного механизмов движения и соответственно период наблюдаемых колебаний в основном зависит от баланса между числами Грасгофа и Марангони и от соотношения геометрических параметров задачи. Показано, что увеличение вклада свободной конвекции ведёт к смене колебательного режима стационарным.

Нельзя не отметить работу К. Эккерт с соавторами [74], посвящённую развитию реакции нейтрализации на горизонтальной межфазной границе. Продукт реакции (соль карбоновой кислоты) обладает иной плотностью и диффузией по сравнению с таковыми окружающего водного раствора основания, а также проявляет по отношению к нему поверхностно-активные свойства. Всё это приводит к сложному взаимодействию гравитационного, капиллярного и диффузионного механизмов массопереноса и выражается в периодической смене интенсивной ячейистой конвекции Марангони и медленного гравитационного течения в виде пальчиковых структур.

Завершая обзор наиболее значимых исследований колебательных режимов движения в системах жидкостей с межфазной границей, необходимо отметить общую черту. Подавляющее большинство их посвящено сугубо трёхмерным объектам. С одной стороны, это позволяет выявить весь спектр движений. С другой стороны, о структуре и эволюции полей концентрации и температуры приходится судить исходя из граничных условий и наблюдения осцилляций одной-двух из характеристик системы (поверхностного натяжения, деформации поверхности, формы конвективной ячейки вокруг пузырька и т.д.). Исходя из полученной зависимости выдвигается модель явления на основе конвекции Марангони и какого-то дополнительного механизма (процесса адсорбции — десорбции, гравитационной конвекции, диффузии тепла и т.д.). Критерием истинности служит дальнейшее численное моделирование, как правило двумерное, на основе этой модели. Однако такой подход оставляет много открытых вопросов и допускает возможность ошибки при выборе дополнительного механизма массопереноса.

2. Осциллирующее течение вблизи неподвижных пузырьков и капель в стратифицированных растворах ПАВ

Наиболее перспективным путём решения описанных выше проблем, с нашей точки зрения, является переход к рассмотрению подобных задач в двумерной постановке

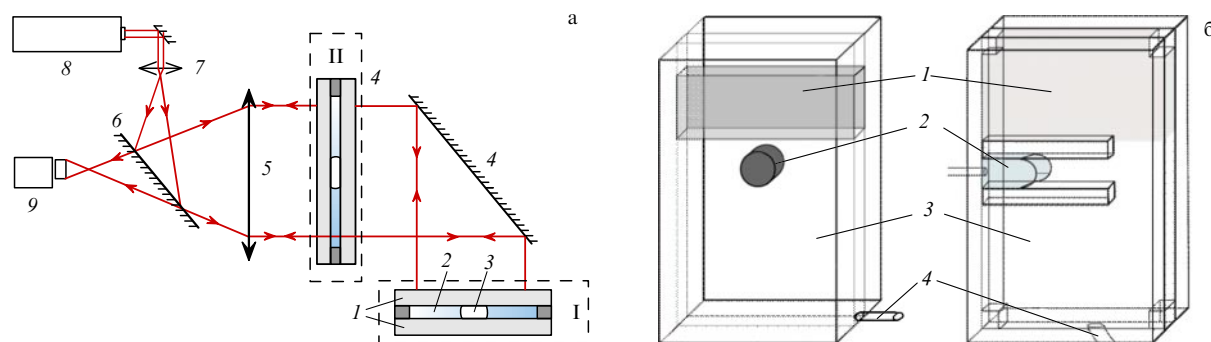


Рис. 1. (В цвете онлайн.) (а) Схема экспериментальной установки: 1 — плоские стёкла с полупрозрачным зеркальным покрытием; 2 — слой жидкости; 3 — пузырёк воздуха; 4 — зеркало; 5 — объектив; 6 — полупрозрачное зеркало; 7 — микрообъектив; 8 — He-Ne-лазер; 9 — видеокамера. I, II — положения кюветы при горизонтальной и вертикальной ориентации. (б) Экспериментальная кювета: 1 — раствор ПАВ; 2 — пузырёк/капля; 3 — базовая жидкость; 4 — трубка для заполнения кюветы.

с использованием ячеек Хеле-Шоу, допускающих визуализацию полей температуры и концентрации с помощью интерференционного метода. Полученные результаты в дальнейшем можно распространить на трёхмерный случай. В частности, в наших экспериментах использовалась установка на основе автоколлимационного интерферометра Физо (рис. 1а) с одной или двумя видеокамерами, подключёнными к компьютеру [75]. В ряде экспериментов одновременно с видеосъёмкой проводилось измерение температуры в реперных точках системы жидкостей с помощью блока дифференциальных термопар. Экспериментальная кювета представляла собой расположенную вертикально или горизонтально — в зависимости от задачи — ячейку Хеле-Шоу в форме тонкой (толщиной 1,2 мм) прямоугольной полости размером 90×40 мм со стенками из плоскопараллельных стёкол с полупрозрачным зеркальным покрытием (рис. 1б). Наблюдение велось со стороны широких граней. При вертикальной ориентации кюветы интерферометр позволял визуализировать неоднородности распределения концентрации/температуры в растворе в виде системы изолиний, представлявших собой полосы равного оптического пути. Если состав смеси изменялся только поперёк зондирующего светового потока, то в изотермическом случае каждой интерференционной полосе можно было поставить в соответствие определённую величину концентрации растворённого вещества, используя концентрационную зависимость показателя преломления. При горизонтальной ориентации кюветы изолинии равной концентрации оказывались параллельными широкой грани и пучок зондирующего излучения проходил сквозь них перпендикулярно. В этом случае оптический путь оказывался одинаковым для всех частей зондирующего пучка и изображение кюветы было однотонно окрашено. Возникновение локальной неоднородности концентрации приводило к появлению системы интерференционных полос. И хотя тогда каждую полосу нельзя было соотнести с определённым перепадом концентрации, оставалась возможность оценить горизонтальный размер неоднородности, а также проследить её эволюцию.

2.1. Концентрационное течение вокруг пузырька в двухслойной системе жидкостей

Впервые установление колебательного режима концентрационной конвекции было обнаружено в ходе экспери-

мента по изучению концентрационно-капиллярного дрейфа пузырьков в горизонтальном слое раствора с продольным градиентом ПАВ [48, 49]. Для получения такого градиента в вертикальной ячейке Хеле-Шоу создавалась двухслойная система на основе водного раствора ПАВ разной концентрации, устойчиво стратифицированная по плотности. В качестве ПАВ использовались метиловый, изопропиловый и этиловый спирты (с массовой концентрацией раствора $C_0 = 40 - 100\%$), а также уксусная кислота (с $C_0 = 0 - 70\%$). Все выбранные ПАВ неограниченно растворимы в воде. Плотность уксусной кислоты выше, а плотности спиртов ниже, чем у воды. Это позволяет создавать градиенты концентрации (так же как и поверхностного натяжения), направленные как вверх, так и вниз.

После создания системы растворов, разделённых диффузионной зоной, кювета переводилась в горизонтальное положение и происходило послойное натекание с перемешиванием. После выравнивания продольного перепада концентрации кювета возвращалась в вертикальное положение. Оказалось, что в результате этих операций растворы перемешивались лишь частично, поэтому в вертикальной кювете вновь возникало распределение концентрации — с существенно расширившейся диффузионной зоной, но с исходным перепадом концентрации. Для создания продольного градиента концентрации, близкого к стационарному, описанную процедуру приходилось повторять несколько раз. При этом было обнаружено, что в горизонтальной кювете вокруг малых пузырьков, самопроизвольно возникавших в результате снижения растворимости газов в растворе ПАВ при уменьшении его концентрации, развивалось периодическое кратковременное возмущение концентрационного поля с продольными размерами, существенно превышающими диаметр пузырьков (рис. 2). Было сделано предположение, что причиной такого возмущения могла стать конвекция Марангони (ввиду сохранения вертикального градиента концентрации ПАВ). Конвективное движение быстро выравнивало перепад ПАВ вдоль боковой поверхности пузырька, после чего затухало на достаточно длительное время до момента восстановления распределения ПАВ вблизи пузырька.

Для дальнейшего исследования обнаруженного явления была использована следующая методика [76]. Заданный вертикальный перепад концентрации ПАВ в горизонтальной кювете создавался, как и ранее, переводом



Рис. 2. Эволюция возмущения поля концентрации вокруг пузырька воздуха в горизонтальном слое водного раствора изопропилового спирта. Толщина слоя $h = 2,6$ мм, перепад концентрации $\Delta C = 20$ %, диаметр пузырька $d = 5,0$ мм. Вид сверху: (а) $t = 0$, (б) $t = 2,0$ с, (в) $t = 10,0$ с.

вертикальной кюветы с двухслойной системой растворов в горизонтальное положение. Затем в кювету с помощью медицинского шприца вводился пузырёк воздуха. Размер пузырька, как правило, превышал толщину кюветы, поэтому он принимал форму плоского диска диаметром 5–15 мм со свободной боковой поверхностью. Наблюдения показали, что эволюция концентрационного поля вблизи пузырька могла происходить, в зависимости от начального перепада концентрации ПАВ ΔC_0 , по одному из трёх сценариев. В частности, для двухслойной системы дистиллированная вода – водный раствор уксусной кислоты при $\Delta C_0 < 15$ % выравнивание перепада концентрации в кювете происходило чисто диффузионным путём. В диапазоне $15 < \Delta C_0 < 60$ % спустя некоторое время после установки пузырька (рис. 2а) происходила "вспышка" интенсивного, но быстро затухающего движения (рис. 2б), после чего от пузырька распространялась волна возмущения (рис. 2в) и наступала длительная пауза. Этот процесс повторялся снова и снова с довольно хорошей регулярностью. Период T подобных колебаний, определяемый как интервал времени между двумя вспышками интенсивной конвекции, составлял от нескольких секунд до нескольких минут и зависел от времени с момента установки пузырька, его горизонтального диаметра, начального перепада концентрации, средней концентрации раствора, физических свойств жидкости и толщины слоя. При $\Delta C_0 > 60$ % колебания были настолько частыми, что приобретали вид "кипения" насыщенного раствора ПАВ вокруг пузырька. Со временем — по мере снижения перепада концентрации в кювете — "кипение" сменялось режимом отдельных "вспышек". Отметим, что для спиртовых растворов диапазон концентраций, вызывающих колебания, был намного уже и основным механизмом массопереноса являлось "кипение".

На рисунке 3а показано изменение частоты колебаний во времени в двухслойной системе, состоящей из воды и 40%-ного водного раствора уксусной кислоты для пузырьков диаметром от 2,4 до 15,0 мм. Видно, что по мере перемешивания раствора и уменьшения вертикального градиента концентрации период колебаний, изначально равный 10 с, постепенно увеличивался (частота соответственно уменьшалась) и колебания происходили всё реже, пока примерно через 10 мин они не завершались. Из приведённых зависимостей видно, что с увеличением диаметра пузырька частота колебаний лишь незначительно уменьшалась. Кроме того, колебания прекращались быстрее в случае пузырьков малых диаметров. Использование дополнительного набора кювет показало,

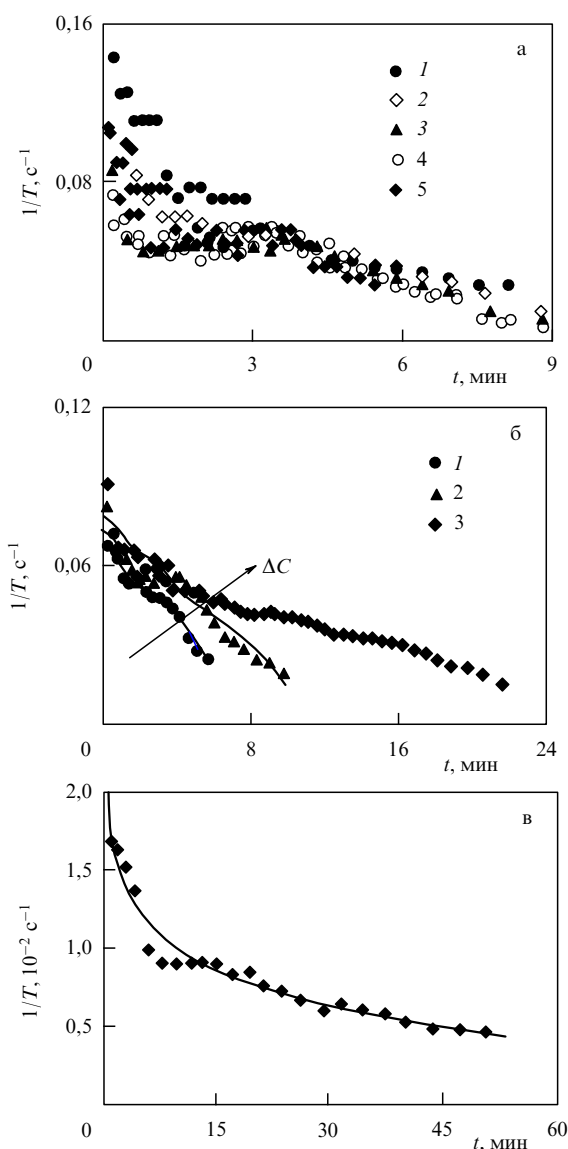


Рис. 3. Зависимости частоты колебаний от времени в двухслойной системе жидкостей: (а) вода – раствор уксусной кислоты, перепад концентрации $\Delta C = 70$ %, диаметр пузырька $d = 15,0$ (1), 10,7 (2), 7,1 (3), 5,1 (4), 2,4 (5) мм; (б) вода – раствор уксусной кислоты, $\Delta C = 20$ (1), 40 (2), 70 (3) %, $d = 4,8$ –5,9 мм; (в) растворы уксусной кислоты 40 и 70 %, $d = 5,1$ мм.

что при постоянном начальном перепаде концентрации период колебаний увеличивается с возрастанием толщины слоя. Аналогичное увеличение периода наблюда-

лось и при уменьшении исходной разности концентраций (рис. 3б). Характерным для всех выбранных ПАВ является то, что колебательный режим прекращается совершенно неожиданно при конечном значении периода, при этом в слое всё ещё существует вертикальный градиент концентрации. Забегая вперёд, укажем, что причиной такого внезапного прекращения колебаний, как и отсутствия конвекции Марангони при малых начальных перепадах концентрации, является наличие неконтролируемых поверхностно-активных примесей, обусловленных недостаточной степенью очистки как воды, так и самих ПАВ.

Завершая этот раздел, необходимо отметить, что период и продолжительность колебаний определяются, конечно, не самым перепадом концентрации ПАВ, а соответствующей разностью значений поверхностного натяжения $\Delta\sigma$, поскольку зависимость σ от концентрации имеет нелинейный характер. На рисунке 3в приведена зависимость частоты колебаний от времени для двухслойной системы, состоящей из 40%-ного и 70%-ного растворов уксусной кислоты ($\Delta\sigma \sim 5$ дин см⁻¹). Эта система по сравнению с системой вода – 30%-ный раствор уксусной кислоты ($\Delta\sigma \sim 31$ дин см⁻¹) обладает существенно меньшей разностью поверхностного натяжения, и соответственно при том же начальном перепаде концентраций возникающая конвекция Марангони имеет меньшую интенсивность. Как результат, период колебаний возрастает до нескольких минут, а продолжительность колебательного режима увеличивается до нескольких часов.

2.2. Пузырёк в вертикальном слое стратифицированного раствора ПАВ

Несмотря на полученные зависимости периода колебаний от перепада концентрации, характерных размеров слоя и диаметра пузырьков, по результатам эксперимента с горизонтальным слоем ничего нельзя сказать ни о структуре, ни об эволюции течений и распределений концентрации ПАВ вблизи пузырька, а главное, о характере взаимодействия капиллярного движения с другими механизмами массопереноса при формировании колебательного режима течения. Учитывая, что наиболее вероятным механизмом, конкурирующим с капиллярным, является гравитация, необходима организация наблюдения с направления, ортогонального вектору силы тяжести, что влечёт за собой использование вертикально ориентированной ячейки Хеле-Шоу. С этой целью ячейка с зазором $a = 1,2$ мм устанавливалась на узкую грань и затем последовательно заполнялась дистиллированной водой и водным раствором ПАВ для создания устойчивой двухслойной системы жидкостей с узкой зоной диффузионного смешивания [75, 77, 78]. В качестве ПАВ выбраны водные растворы изопропилового спирта с $C_0 = 10–50\%$ и уксусной кислоты с $C_0 = 30–70\%$. Выбор таких диапазонов обусловлен максимальным перепадом поверхностного натяжения между использованным ПАВ и водой [79], а также монотонными зависимостями плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателя преломления этих растворов [80] (см. таблицу).

Распределение ПАВ в растворе визуализировалось в виде системы изолиний показателя преломления, величина которого в изотермическом случае зависит от концентрации раствора. Разница в значениях показателя пре-

Таблица. Свойства растворов использованных жидкостей

Метиловый спирт			
C, %	ρ , 10 ³ кг м ⁻³	η , 10 ⁻³ кг (м с) ⁻¹	σ , 10 ⁻³ Н м ⁻¹
0	0,9982	1,002	72,0
10	0,9815	1,320	51,1
20	0,9666	1,580	40,5
30	0,9515	1,780	34,6
40	0,9345	1,840	31,0
50	0,9156	1,760	29,0
60	0,8946	1,600	27,6
70	0,8715	1,390	26,4
80	0,8469	1,140	25,2
90	0,8202	0,860	23,9
100	0,7917	0,580	22,2
Этиловый спирт			
C, %	ρ , 10 ³ кг м ⁻³	η , 10 ⁻³ кг (м с) ⁻¹	σ , 10 ⁻³ Н м ⁻¹
0	0,99823	1,002	72,0
10	0,98187	1,538	47,5
20	0,96864	2,183	38,0
30	0,95382	2,644	33,0
40	0,93518	2,910	30,2
50	0,91384	2,870	28,0
60	0,89113	2,670	26,2
70	0,86766	2,370	25,0
80	0,84344	2,008	23,8
90	0,81797	1,610	22,7
100	0,78934	1,200	21,8
Изопропиловый спирт			
C, %	ρ , 10 ³ кг м ⁻³	η , 10 ⁻³ кг (м с) ⁻¹	σ , 10 ⁻³ Н м ⁻¹
0	0,9982	1,002	72,0
10	0,9821	1,740	40,4
20	0,9703	2,341	30,6
30	0,9520	2,835	26,8
40	0,9310	3,188	25,3
50	0,9069	3,383	24,3
60	0,8825	3,413	23,5
70	0,8584	3,293	22,7
80	0,8342	3,048	22,1
90	0,8096	2,724	21,7
100	0,7854	2,377	21,2
Уксусная кислота			
C, %	ρ , 10 ³ кг м ⁻³	η , 10 ⁻³ кг (м с) ⁻¹	σ , 10 ⁻³ Н м ⁻¹
0	0,9982	1,002	72,0
10	1,0125	1,220	51,4
20	1,0263	1,450	43,3
30	1,0384	1,700	41,2
40	1,0488	1,960	38,2
50	1,0575	2,210	37,4
60	1,0642	2,430	36,1
70	1,0685	2,660	33,5
80	1,0700	2,750	31,5
90	1,0661	2,430	30,2
100	1,0498	1,220	27,8

ломления двух соседних однотонных интерференционных полос, рассчитанная для ячейки данной толщины, составляла $0,27 \times 10^{-3}$. С учётом нелинейного вида концентрационных зависимостей показателя преломления это соответствовало изменению концентрации ПАВ в растворе на 0,40–0,75 % для уксусной кислоты и 0,2–0,45 % для изопропилового спирта (разница между концентрациями интерференционных полос уменьшается с возрастанием средней концентрации раствора).

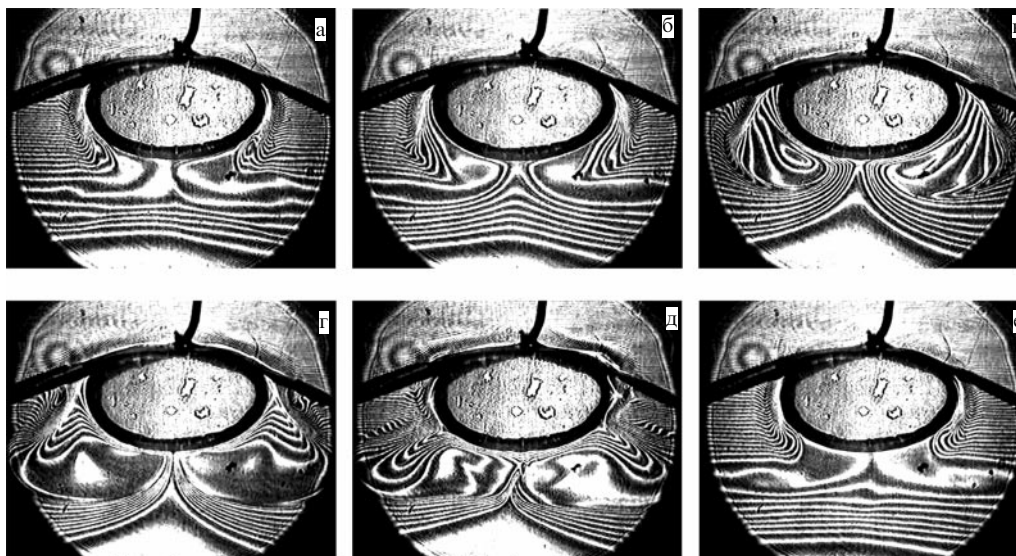


Рис. 4. Эволюция распределения концентрации уксусной кислоты вблизи пузырька воздуха в течение первого цикла колебаний: (а) $t = 0$, (б) $t = 2,25$ с, (в) $t = 4,5$ с, (г) $t = 8,25$ с, (д) $t = 12,0$ с, (е) $t = 72,0$ с. Перепад концентрации между полюсами пузырька $\Delta C = 10\%$. Вид сбоку.

Пузырёк газа помещали в кювету с помощью медицинского шприца. Поскольку исходный диаметр пузырька был больше толщины слоя, пузырёк принимал форму короткого широкого горизонтального цилиндра с плоскими торцами и свободной боковой поверхностью. Для предотвращения всплытия пузыря под действием архимедовой силы использовалась проволочная рамка в виде сплющенного тонкого кольца. Рамка оставляла большую часть боковой поверхности пузыря свободной и не препятствовала развитию конвекции Марангони. Наблюдения производились со стороны широких граней ячейки Хеле-Шоу. Ввиду малой толщины ячейки возникающие течения и распределения концентрации можно рассматривать как двумерные. Как правило, пузырёк устанавливался в зону диффузионного смешивания на границе со слоем исходного раствора (как реперной области для дальнейшего расчёта распределения концентрации). Введение пузырька в стратифицированный раствор ПАВ приводило в действие тангенциальные капиллярные силы на боковой поверхности пузырька, что вызвало развитие конвекции Марангони.

На рисунке 4 представлена типичная интерференционная картина концентрационного поля вокруг пузырька в системе жидкостей, образованной сверху водой и снизу 70%-ным раствором уксусной кислоты (нисходящий градиент концентрации ПАВ и соответственно восходящий σ , который вызывал движение поверхности к верхнему полюсу пузырька). Высота пузырька, немного деформированного под действием силы тяжести, составила 3,8 мм, а ширина — 6,0 мм. Хорошо видно, что сначала возникшее капиллярное движение увлекало раствор, насыщенный ПАВ, из области нижнего полюса вверх, образуя тонкий слой вокруг пузырька (рис. 4а). Из-за больших характерных времён диффузии переносимый ПАВ не успевал полностью раствориться в окружающей жидкости и накапливался около верхнего полюса в виде своеобразной более плотной "шапки", а слой с однородной концентрацией, образовавшийся вокруг пузырька, существенно уменьшал разницу между концентрациями полюсов — источник конвекции Марангони. Как только восходящее капиллярное движение снижало интенсив-

ность, нарушалось динамическое равновесие концентрационной "шапки". Под действием архимедовых сил потоки уксусной кислоты начали двигаться вниз справа и слева от пузырька (рис. 4б). Вследствие неразрывности жидкости это движение в свою очередь сопровождалось образованием под пузырьком направленной вверх струи, несущей раствор с более высокой концентрацией ПАВ к нижнему полюсу пузырька (рис. 4в).

Восстановление разницы между концентрациями ПАВ у полюсов пузырьков снова вызвало действие сил Марангони, которые резко увеличили восходящий поток. В результате у боковой поверхности цилиндрического пузырька возникло интенсивное конвекционное движение в виде двух симметричных вихрей. В процессе эволюции эти вихри захватывали и перемешивали всё больший объём раствора с высокой концентрацией ПАВ. В результате средняя плотность раствора внутри вихрей увеличивалась, они постепенно смещались вниз (рис. 4г) и в определённый момент перекрывали подачу ПАВ к нижнему полюсу пузыря (рис. 4д). Как только это происходило, интенсивное конвективное движение резко прекращалось. Весь процесс развития и затухания этого движения вокруг пузыря длился не более 30 с. Далее под действием сил тяжести в полости возникало адвективное течение, которое постепенно восстанавливало вертикальную стратификацию по плотности (и концентрации). Как только перепад концентрации вдоль боковой поверхности пузырька достигал порогового значения (рис. 4е), весь процесс повторялся. Такие осцилляции происходили с периодом около 1–2 мин и могли продолжаться до нескольких часов, пока сохранялась внешняя стратификация концентрации ПАВ. Постепенно область однородного раствора под пузырьком из-за перемешивающего действия вихревых ячеек увеличивалась в размерах, что вело к возрастанию периода и снижению интенсивности капиллярной конвекции.

В опытах с изопропиловым спиртом, где градиент поверхностного натяжения имел противоположное направление (вода внизу), возникавшая структура поля концентрации и течений была зеркально симметричной относительно горизонтального диаметра пузырька. Спирт

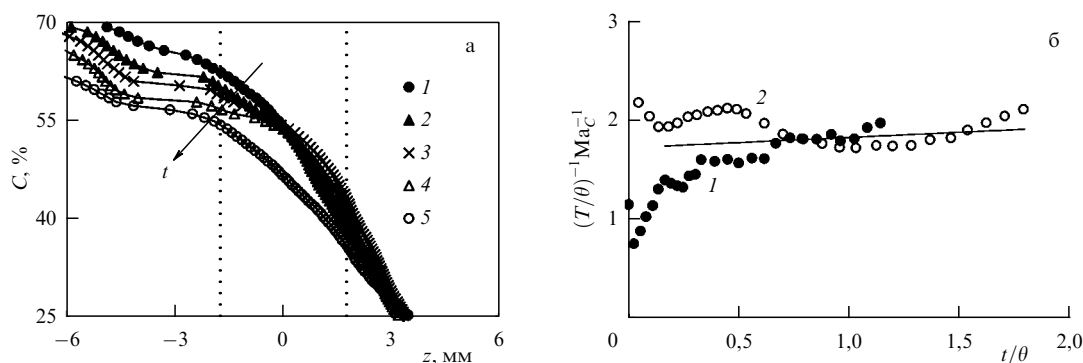


Рис. 5. (а) Зависимость концентрации уксусной кислоты от вертикальной координаты для раствора с $C_0 = 70\%$ в моменты времени 0 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4) и 210 (5) мин. (б) Зависимость безразмерной частоты колебаний, отнесённой к концентрационному числу Марангони, от времени: 1 — изопропиловый спирт, 2 — уксусная кислота. Прямая линия построена методом наименьших квадратов.

вдоль поверхности пузырька переносился к его нижнему полюсу и периодически инициируемые конвективные вихри вращались в противоположном направлении (по сравнению с таковыми в опытах с растворами кислоты). При этом однородная зона формировалась над пузырьком.

На рисунке 5а представлено распределение концентрации уксусной кислоты по вертикали вблизи пузырька в растворе с $C_0 = 70\%$ в разные моменты времени. Штриховые линии соответствуют нижней и верхней границам пузырька. Измерения проводились в моменты времени, предшествующие началу выбранных циклов колебаний, когда интенсивность конвективного движения была минимальной. Хорошо видно, что в системе вода – раствор уксусной кислоты в начальный момент времени концентрация монотонно убывала с возрастанием высоты (кривая 1). Затем пузырёк начинал активно перемешивать окружающую жидкость, уменьшая как перепад концентрации между его полюсами (кривые 2–5), так и концентрацию раствора под ним. В начальный момент вертикальный градиент концентрации был максимальным и составлял $6,5\%$ на 1 мм . Соответствующие значения концентрационных чисел Марангони $\text{Ma}_C = \sigma'_C \nabla C h^2 / (\eta D)$ и Грасгофа $\text{Gr}_C = \rho g \beta_C h^4 \nabla C / \eta^2$ (здесь h — высота пузырька) составляли $4,1 \times 10^6$ и $1,9 \times 10^3$. В дальнейшем градиент концентрации ПАВ резко убывал со временем, примерно через 60 мин после начала колебаний достигая минимального значения $4,4\%$ на 1 мм ($\text{Ma}_C = 3,0 \times 10^6$, $\text{Gr}_C = 1,4 \times 10^3$), после чего вновь медленно возрастал до $5,2\%$ на 1 мм ($\text{Ma}_C = 3,1 \times 10^6$, $\text{Gr}_C = 2,0 \times 10^3$), оставаясь затем постоянным. Это повторное увеличение градиента ПАВ связано с возрастанием относительных вкладов диффузии и крупномасштабного гравитационного течения в распределение концентрации вокруг пузырька по мере снижения интенсивности капиллярного движения. Аналогичное, но менее ярко выраженное поведение градиента концентрации наблюдалось и в опытах с системой вода – изопропиловый спирт, что, вероятно, было связано с меньшей интенсивностью конвективного движения из-за высокой вязкости растворов этого спирта. При работе со спиртовыми растворами с $C_0 \leq 20\%$ градиент концентрации уменьшался монотонно.

Зависимость периода колебаний от времени исследовалась для различных значений средней концентрации раствора, градиента концентрации и диффузионных чисел Марангони и Грасгофа. Установлено, что период конвективных колебаний изменяется одновременно с измене-

нием градиента концентрации. Так, в опытах с 20% -ным раствором изопропилового спирта период монотонно увеличивался со временем и достигал максимума в течение первого часа, после чего оставался неизменным. В опытах с раствором уксусной кислоты период колебаний в течение первого часа также увеличивался, но затем начинал уменьшаться, тем самым означая, что зависимость периода от времени являлась обратной зависимости градиента концентрации. Таким образом, в обоих случаях существовала пропорциональность между частотой (обратным периодом) колебаний и градиентом концентрации окружающей жидкости. На рисунке 5б безразмерная частота, нормированная на концентрационное число Марангони, отложена по оси ординат, а по оси абсцисс отложено безразмерное время t/θ (в качестве единицы выбрано вязкое время $\theta = \rho h^2 / \eta$). Из рисунка видно, что, как только возникают колебания, отношение $(T/\theta)^{-1} \text{Ma}_C^{-1}$ становится практически одинаковым для разных жидкостей и остаётся постоянным в течение всего эксперимента независимо от ориентации градиента концентрации. Полученный результат подтверждает предположение о том, что именно концентрационно-капиллярные силы являются основным инициатором периодического конвективного движения вокруг пузырька в неоднородном растворе жидкого ПАВ.

2.3. Массообмен между каплей

и неоднородным раствором ПАВ (вертикальный слой)

Замена газового пузырька каплей нерастворимой жидкости существенно усложняет задачу. Во-первых, появление второй контактирующей жидкой фазы позволяет ПАВ не только адсорбироваться на межфазной границе, но и проникать в глубь капли. При этом направление диффузии ПАВ в общем случае определяется соотношением химических потенциалов, величина которых зависит от локальной концентрации. Возможна ситуация, в которой в неоднородном растворе поверхностно-активное вещество, поглощённое в одной части капли и потом перенесённое течением в её другую область, превысит здесь предельную концентрацию, соответствующую равенству химических потенциалов на межфазной границе, и будет вынуждено диффундировать из капли обратно в раствор. Во-вторых, капиллярное движение межфазной границы увлекает с собой прилегающие слои по обе стороны поверхности капли. Возникающее течение способно охватить весь объём капли ввиду его

малости. Если поглощаемый ПАВ имеет плотность, отличную от плотности базовой жидкости капли, то в капле возникает помимо капиллярного гравитационное течение. В зависимости от соотношений плотностей и направления градиента поверхностного натяжения, капиллярный механизм движения либо усиливает действие гравитационного, либо начинает конкурировать с ним. Отметим, что при равномерном градиенте концентрации ПАВ в растворе интенсивность капиллярной конвекции снижается пропорционально квадрату диаметра капли, в то время как гравитационное движение ослабевает пропорционально четвёртой степени размера капли.

В-третьих, контактирующие нерастворимые жидкости во многих случаях являются хорошими растворителями для значительной части неконтролируемых поверхностно-активных примесей. В результате состав и концентрация НПАП на межфазной поверхности могут оказаться беднее и меньше, чем на свободной границе. Следовательно, снижается порог для развития конвекции Марангони и увеличивается продолжительность колебательного режима. В-четвёртых, диффузия общего растворителя в системе двух несмешивающихся жидкостей часто сопровождается образованием эмульсии одной жидкости в другой, что было теоретически предсказано в [81]. Вследствие явления полного отражения света прозрачные микрокапельки эмульсии выглядят белыми в отражённом свете и тёмными в проходящем, поэтому могут быть использованы в опытах в качестве светорассеивающих частиц. В-пятых, динамика течений в системе капли – окружающая среда определяется физико-химическими свойствами обеих сред. В частности, это приводит к большей инертности движения после затухания интенсивного капиллярного течения, что может вызывать изменение частоты осцилляций.

В данном эксперименте для достижения количественных данных используется капля цилиндрической формы, удерживаемая в неподвижном состоянии стенками зазора. Следует отметить некоторые ограничения на распространение полученных результатов на случай сферических капель. Так, о подобии потоков и полей концентрации в сферической и цилиндрической каплях можно говорить только при вертикальной ориентации зазора с каплей. При этом использование данных о поведении цилиндрической капли сводится к случаю, когда в сферической капле возникают два основных течения: торoidalное (симметричное относительно вертикальной оси капли) либо двухвихревое (симметричное относительно вертикальной плоскости) [82]. Также необходимо учитывать тот факт, что наличие твёрдых границ, роль которых играют плоские торцы цилиндрической капли, существенно снижает скорость течений и уменьшает площадь поверхности капли, участвующую в массообмене, следовательно, изменяются характерные времена исследуемых стадий поглощения ПАВ.

С учётом этих факторов был проведён эксперимент по изучению массообмена между каплями хлорбензола и стратифицированным водным раствором изопропилового спирта, заполнявшим вертикальную ячейку Хеле-Шоу [83]. Отметим, что изопропанол легче воды и хлорбензола ($\rho = 1,1066 \text{ г см}^{-3}$), проявляет по отношению к обоим жидкостям поверхностно-активные свойства и хорошо растворим в них, в то время как максимальная растворимость чистого хлорбензола в воде составляет толь-

ко 0,05 % (при $T = 30^\circ\text{C}$), а растворимость воды в хлорбензоле ещё ниже. Это позволяет считать, что при малых начальных концентрациях спирта капля из окружающего раствора поглощает только его, а встречный поток хлорбензола ничтожен (необходимость учёта встречных потоков возникает при концентрации спирта в воде свыше 30 % [84]).

Для эксперимента вертикальная ячейка Хеле-Шоу, ранее использованная в опытах с газовым пузырьком, была оснащена дополнительной ёмкостью для жидкости сверху и трубкой для слива снизу. С помощью интерферометра Физо распределение ПАВ визуализировалось со стороны широких граней кюветы в виде системы линий равной концентрации. Переход от одной полосы к другой соответствовал изменению концентрации изопропилового спирта на 0,22–0,27 % в воде (в зависимости от его средней концентрации) и на 0,10 % в хлорбензоле. Перед началом опыта кювета заполнялась дистиллированной водой, а дополнительная ёмкость — раствором изопропилового спирта с заданной концентрацией ($C_0 \leq 20\%$). Затем с помощью шприца в кювету вводилась капля хлорбензола. Коснувшись стенок кюветы, она принимала форму широкого короткого цилиндра диаметром D_0 от 2 до 15 мм. После этого начинались слив воды и одновременное распространение вниз раствора изопропанола. Слив воды прекращался, когда капля оказывалась в зоне диффузионного перехода между слоями воды и спирта. Опыты были выполнены при температуре окружающей среды $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Как и ожидалось, создание градиента концентрации ПАВ вдоль боковой поверхности капли привело к установлению колебательного режима массообмена. На рисунке 6 представлена серия интерферограмм, описывающих эволюцию распределения концентрации спирта в течение одного цикла колебаний (соответствующие числа $Ma_C = 6,3 \times 10^7$, $Gr_C = 1,7 \times 10^4$). Первая интерферограмма (рис. 6а) получена непосредственно перед началом цикла. К этому моменту внутри капли уже сформировалось характерное распределение поглощённого спирта с малым перепадом концентрации в основном объёме капли и большим перепадом вблизи её нижнего полюса. Причиной создания этого распределения является гравитация — так как спирт легче хлорбензола, его диффузия в каплю вызывает интенсивное конвективное течение, которое перемешивает раствор, в то время как хлорбензол с низким содержанием спирта скапливается внизу, образуя застойную зону. При наличии такого перепада концентрации ПАВ внутри капли вдоль её боковой межфазной поверхности сохраняется ненулевой градиент концентрации ПАВ и соответственно поддерживается слабое капиллярное течение. Со временем это течение усиливается, поскольку адвективное (гравитационное) течение, как и в случае с пузырьком, восстанавливает первоначальную стратификацию по концентрации, в том числе и вблизи нижнего полюса капли. Снижение концентрации снаружи влечёт за собой диффузию ПАВ из капли, вызывая уменьшение его концентрации уже внутри капли: как следствие, перепад концентрации между нижним и верхним полюсами капли возрастает. Интенсивность капиллярного течения плавно увеличивается, и оно увлекает в движение всё большие объёмы раствора.

"Вспышка" капиллярного движения происходит, когда поверхности капли достигает поток раствора с повы-

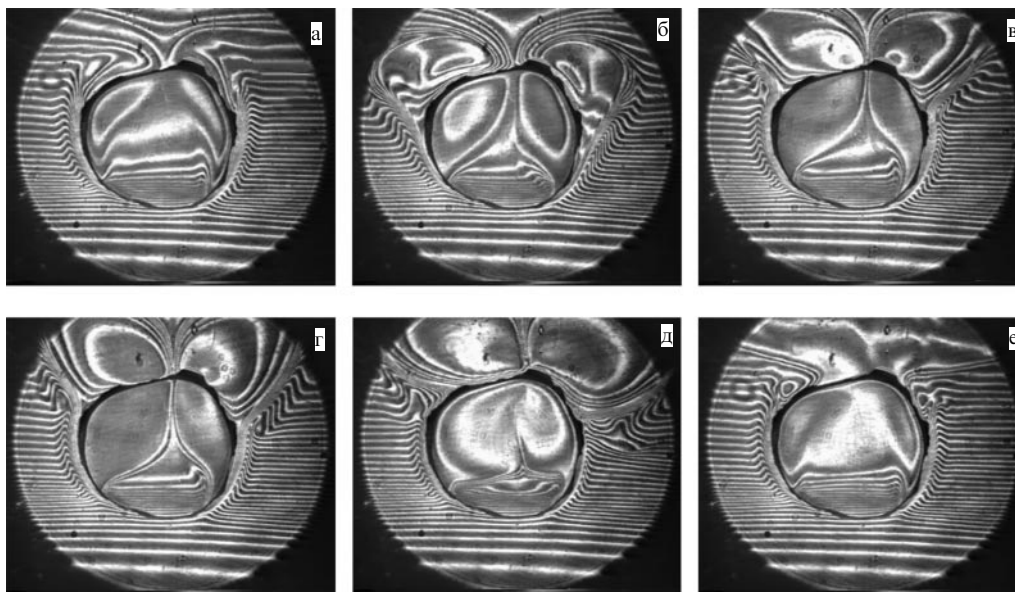


Рис. 6. Эволюция концентрационного поля изопропилового спирта при его диффузии в каплю из стратифицированного раствора. Время с начала цикла интенсификации капиллярного движения: (а) $t = 1$ с, (б) $t = 5$ с, (в) $t = 16$ с, (г) $t = 24$ с, (д) $t = 45$ с, (е) $t = 68$ с.

шенной концентрацией спирта из области над каплей, что является началом нового цикла (рис. 6б). Этот поток, частично отдавая спирт капле, движется вниз вдоль межфазной границы, до тех пор пока возрастающая архимедова сила не компенсирует действие капиллярных сил. Затем раствор всплывает, формируя конвективные ячейки по обе стороны капли. Отметим, что зона разворота нисходящего движения хорошо видна на интерферограмме как область смыкания огибающей застойной зоны капли и межфазной границы. Подобные симметричные ячейки, разделённые конвективным факелом, формируются и внутри капли. Внешние конвективные ячейки, создаваемые более лёгким по сравнению с окружающей средой раствором спирта, быстро смещаются к верхнему полюсу капли (рис. 6в). От дальнейшего всплытия их удерживают струи подтекающего к капле раствора с ещё большей концентрацией спирта. При дальнейшей интенсификации капиллярного течения ячейки продолжают пополняться раствором, увеличиваясь в размерах (в основном по вертикали) (рис. 6г). Они постепенно продвигаются вверх и, наконец, смыкаясь, отсекают поддерживающий поток спирта от капли (рис. 6д). В результате практически мгновенно капиллярное движение прекращается, вслед за ним затухает ячейчатое течение. Конвективные ячейки над каплей разрушаются, и раствор спирта растекается вдоль плоскости равной плотности, давая начало адвективному движению. Такое движение, способное охватывать окружающий раствор на расстоянии в несколько диаметров капли справа и слева от неё, восстанавливает вертикальную стратификацию раствора ПАВ. Вертикальное распределение концентрации восстанавливается и внутри капли, причём происходит всплытие раствора хлорбензола со значительной концентрацией спирта, который до сих пор удерживался капиллярным движением в нижней части капли и вдоль её боковой поверхности (рис. 6е). Так как после нескольких циклов средняя концентрация спирта в капле уже достигла равновесного значения, всплывающий раствор обладает избыточной концентрацией и капля

вынуждена снижать её посредством диффузии спирта в окружающую среду. Все эти процессы ведут к медленному восстановлению перепада концентрации ПАВ вдоль межфазной границы и развитию капиллярного движения. Затем цикл повторяется.

Обработка интерферограмм, полученных в режиме реального времени, позволила проследить за изменением концентрации спирта в выбранных точках внутри и вне капли как в течение цикла, так и на всём протяжении колебательного режима. Обнаружено, что появление второй жидкой фазы со своей вязкостью и плотностью существенно усложняет зависимость периода осцилляций течения от времени (рис. 7а). Ясно прослеживается некий аналог перемежаемости в турбулентности, поскольку одновременно взаимодействуют сразу три вида течений с различными характерными временами, определяемыми размерами полости и включения, а также разными механизмами движения. Этими течениями являются: а) крупномасштабное адвективное течение раствора в окружающей среде, поддерживающее стратификацию по плотности; б) капиллярное вдоль поверхности капли, приводящее к локальному разрушению этой стратификации; в) свободное конвективное в капле, интенсивность которого определяется балансом гравитации, капиллярности и диффузии. В результате большому периоду предшествует несколько "фальстартов", когда возникающее капиллярное движение быстро затухает, так как не поддерживается подтоком достаточного количества свежего раствора. Но "фальстарт" интенсифицирует адвективное течение, которое за несколько "толчков" набирает скорость, необходимую для развития продолжительного капиллярного движения. К такому выводу позволяет прийти анализ отношения $\tau \equiv t_c/t_g$ двух времён, составляющих в сумме собственно период: времён преобладания капиллярной и гравитационной конвекции в рамках одного цикла (рис. 7б). Хорошо видно, что каждому периоду с продолжительным капиллярным движением ($\tau > 1$) предшествует несколько периодов, в течение которых преобладает гравитационная конвекция ($\tau < 1$).

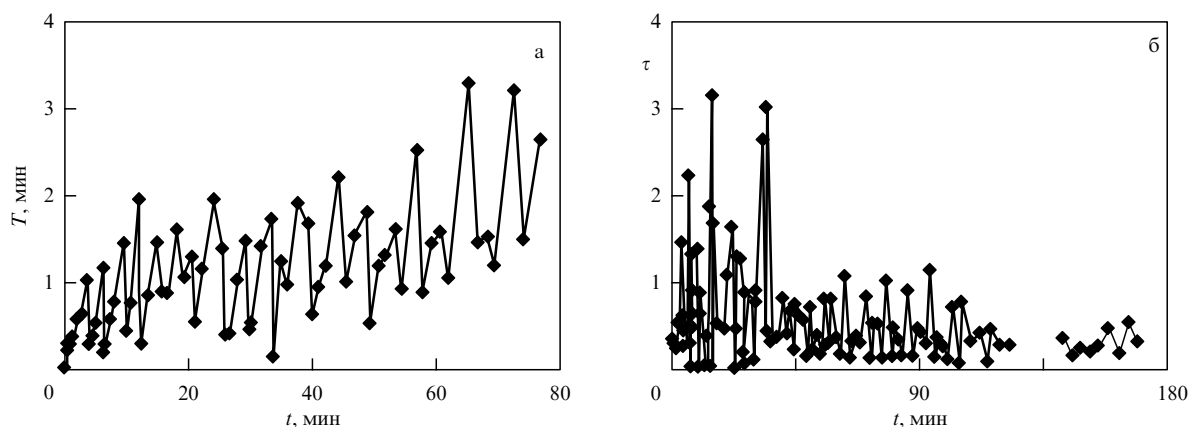


Рис. 7. (а) Зависимость периода колебательного режима от времени. Начальная концентрация водного раствора изопропилового спирта $C_0 = 20\%$, диаметр капли $D_0 = 6,0$ мм. (б) Соотношение времён преобладания капиллярной и гравитационной конвекции.

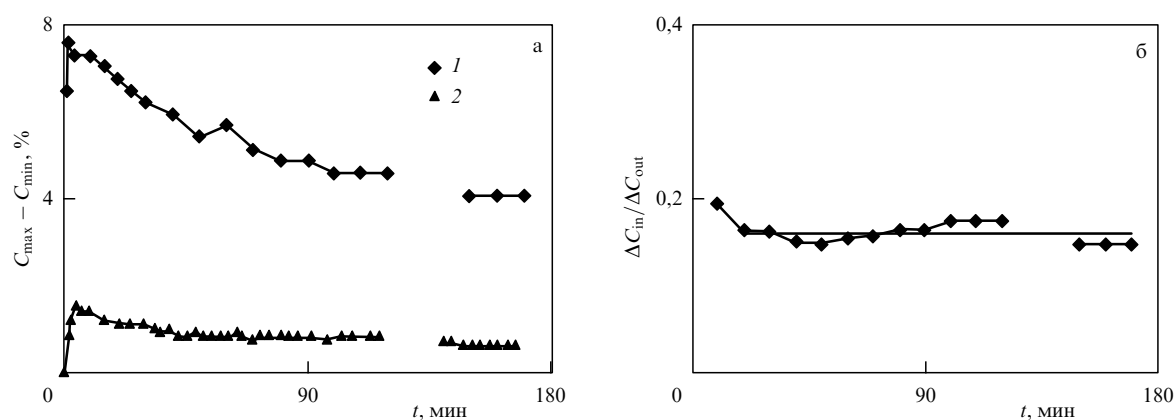


Рис. 8. (а) Зависимость перепада концентрации спирта внутри и вне капли (кривые 2 и 1) между её полюсами от времени. (б) Изменение отношения перепада концентраций внутри и вблизи капли со временем от начала развития колебательного режима.

На рисунке 8а приведена зависимость перепада концентрации спирта внутри и вне капли (соответственно кривые 2 и 1) между её полюсами от времени. Видно, что, несмотря на сложный вид концентрационного поля и высокую степень его нестационарности, капля реагирует на изменение внешнего перепада концентрации практически без запаздывания по времени благодаря высокой интенсивности конвекции Марангони. Отметим, что прерывание кривых 1 и 2 при значении времени около 120 мин связано с проведением в это время видеосъёмки структуры течений с помощью светорассеивающих частиц. На рисунке 8б представлена зависимость отношения перепада концентраций внутри и вблизи капли от времени с начала развития колебательного режима. Как видно, аппроксимационная кривая практически не зависит от времени, за исключением начального этапа (8–10 мин) установления режима осцилляций течений, а получаемое значение с хорошей точностью согласуется с соответствующим значением для равновесного распределения изопропилового спирта в системе хлорбензол–вода для данной концентрации спирта в воде [84].

Следует отметить ещё одну особенность, характерную для капель в стратифицированном растворе. Для поддержания колебательного режима массопереноса достаточно сохранять значение градиента спирта $\nabla C \sim 1\%$ на 1 см, тогда как в случае пузырьков газа аналогичная величина значительно больше. Поэтому продолжитель-

ность колебательных режимов для капель может существенно превышать продолжительность колебательных режимов при равных градиентах концентрации ПАВ для газовых пузырьков и составлять несколько десятков часов. Данный феномен является следствием уменьшения концентрации неконтролируемых поверхностно-активных примесей на межфазной границе по сравнению с концентрацией на свободной поверхности. Также необходимо напомнить, что характерные времена насыщения капли поверхностно-активным веществом из его однородного раствора составляют всего порядка 15–20 мин для капель диаметром около 6 мм при совпадении большей части условий (вертикальный слой, наличие капиллярной и свободной конвекции, одинаковое значение средних концентраций ПАВ).

Отметим, что развитие подобных колебательных режимов вблизи пузырьков и капель в стратифицированных растворах ПАВ наблюдалось несколько позднее и другими группами исследователей [85].

2.4. Массообмен между каплей и неоднородным раствором ПАВ (горизонтальный слой)

Создание цилиндрической капли в тонком горизонтальном слое с вертикальным градиентом концентрации ПАВ не только уменьшает её вертикальный размер, соответственно изменяя соотношение интенсивностей

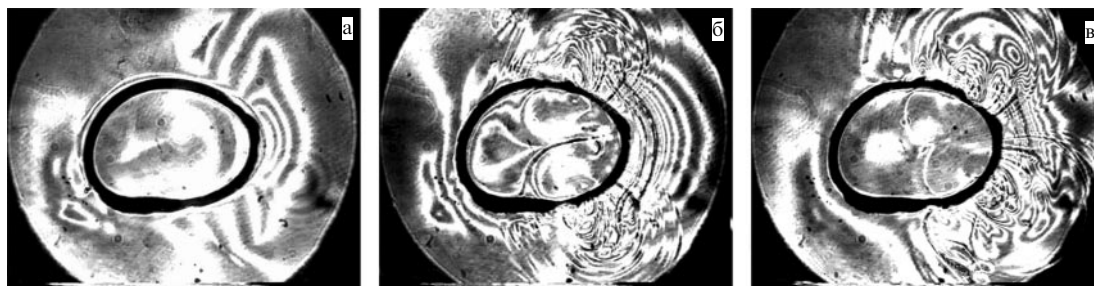


Рис. 9. Поглощение спирта каплей из неоднородного раствора при $\Delta C = 30\%$, $D_0 = 6,0$ мм. (а) $t = 2$ с, (б) $t = 7$ с, (в) $t = 25$ с.

капиллярной и гравитационной конвекции, но и существенно меняет условия для массообмена между каплей и окружающей средой [83]. В горизонтальном слое зона поглощения ПАВ и развития сопутствующего движения сокращена для капли до размеров слоя. В результате в случае развития конвекции Марангони, аналогичной течению в вертикальном слое, она должна быстро прекратиться, поскольку для отсечения от капли "подпитывающего" потока ПАВ достаточно формирования конвективной ячейки малого размера. С другой стороны, сокращается время до возобновления интенсивного движения, так как сейчас оно определяется временем восстановления вертикальной стратификации раствора под действием гравитации. В итоге период колебательного режима массообмена может несколько сократиться, как это наблюдается в случае газового пузырька в горизонтальном канале с вертикальной стратификацией раствора. Однако в горизонтальном слое возможен и другой вариант развития массообмена. Увеличение протяжённости межфазной границы капли в горизонтальном направлении увеличивает вероятность возникновения локальной неоднородности поглощения ПАВ, что приводит к появлению градиентов ПАВ вдоль поверхности капли. Как следствие, капиллярное течение приобретает продольную компоненту, что в свою очередь приводит к формированию вблизи капли сложного адвективного течения. На смену движения с вертикальной осью симметрии приходит трёхмерное течение, симметричное относительно горизонтальной оси капли. Отметим, что сейчас ввиду такой структуры течения рассчитать распределение концентрации в полости нельзя, однако благодаря большим временам диффузии и малой вязкости по изменению положения изолиний концентрации всё же можно выяснить структуру течения и проследить его эволюцию.

На рисунке 9 приведена серия интерферограмм поля концентрации, возникающего около капли хлорбензола, введённой в горизонтальный слой толщиной 2,4 мм с вертикальным перепадом концентрации изопропилового спирта $\Delta C = 30\%$ (соответствующие значения диффузионного числа Марангони и числа Грасгофа равны $6,5 \times 10^6$ и $4,5 \times 10^2$). В начале опыта раствор с более высокой концентрацией ПАВ подтекает к капле вдоль верхней границы слоя. Часть ПАВ из этого потока диффундирует в каплю, в то время как оставшийся раствор с уменьшенной концентрацией ПАВ стекает вниз по межфазной границе (интерференционные полосы параллельны поверхности капли) (рис. 9а). Затем раствор растекается по дну кюветы преимущественно справа (этот процесс находит своё отражение в системе концентрических полос с центром на поверхности капли). Локальный

отток провоцирует в этой же части капли превалирующий приток спирта с высокой концентрацией (в связи с неразрывностью жидкости). Возникает перепад концентрации ПАВ вдоль поверхности капли и, как следствие, капиллярное течение формирует внешние и внутренние конвективные ячейки, напоминающие структуру поля концентрации ПАВ в капле в вертикальном слое (рис. 9б). Однако сейчас действие гравитации ортогонально плоскости основного капиллярного движения. Если проанализировать интерферограмму на рис. 9б, то становится понятным, что капиллярное движение развивается в верхней части слоя, в то время как в нижней части слоя сохраняется гравитационное стекание. Увеличение капиллярных ячеек со временем ведёт к перекрытию областей этих течений, в результате ячейчатое течение дробится на несколько частей (рис. 9в) с разрушением подпитывающего потока. Когда это происходит, движение в плоскости слоя прекращается и начинается восстановление вертикальной концентрационной стратификации справа от капли. Отметим, что на этот момент левая часть капли и прилегающий к ней раствор практически не участвовали в крупномасштабном движении и сохранили вертикальную стратификацию. И пока идёт процесс восстановления вертикального градиента ПАВ справа от капли, массоперенос слева от неё теряет устойчивость, и развитие интенсивного капиллярного движения повторяется, но уже с левой стороны капли.

На рисунке 10 представлено изменение частоты осцилляций течения во времени от начала колебательного режима массопереноса при различных значениях началь-

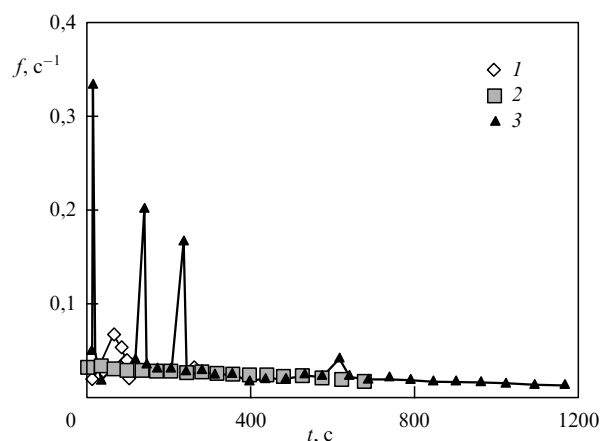


Рис. 10. Изменение частоты колебаний интенсивности процесса массопереноса во времени для капель с различным начальным перепадом концентрации изопропилового спирта: $\Delta C_0 = 7\%$ (1), $\Delta C_0 = 10\%$ (2), $\Delta C_0 = 30\%$ (3).

ного перепада концентрации ПАВ в горизонтальном слое. Хорошо видно, что в данной ситуации колебательный режим, в отличие от такового в случае капли в вертикальном слое с вертикальным градиентом концентрации ПАВ, имеет сравнительно небольшую продолжительность, возрастающую с увеличением начального перепада концентрации ΔC . При этом частота колебаний, за исключением начального промежутка времени, практически одинакова для разных значений ΔC . Кроме того, опыты с каплями разного размера (2–8 мм) показали: частота слабо зависит от диаметра капли. Всё это позволяет сделать вывод о существенном влиянии гравитации, несмотря на её кажущуюся незначительность к формированию крупномасштабного движения.

3. Колебательные режимы концентрационной конвекции в горизонтальном канале

3.1. Пороговое развитие конвекции Марангони вблизи пузырьков и капель с вертикальной межфазной границей

Представленные в разделе 2 эксперименты, несмотря на наглядность, обладают одним недостатком. Они слишком сложны для численного моделирования и, следовательно, полученные результаты могут быть использованы для интерпретации и прогнозирования явлений в достаточно узком диапазоне физико-химических параметров. С целью создания базы данных для теоретических и численных исследований необходим эксперимент с другой геометрией полости и пузырька/капли с сохранением преимуществ ячейки Хеле-Шоу (в частности, двумерности течений). Таким требованиям к кювете удовлетворяет узкий горизонтальный канал прямоугольного сечения, перегороденный вертикальной свободной или межфазной границей [75, 86–89]. Его геометрия и граничные условия позволяют применять сеточные методы для численного моделирования течений и полей концентрации.

Для создания подобного канала в эксперименте в вертикальную ячейку Хеле-Шоу устанавливали пару твёрдых вставок, которые образовывали горизонтальный канал длиной $l = 20$ мм, высотой $h = 2$ мм и шириной $b = 1,2$ мм (рис. 16). Канал одним торцом примыкал к боковой стенке ячейки с вклеенной полый иглой для создания пузырька. Противоположный торец канала оставался открытым. В ячейке создавалась двухслойная система дистиллированная вода – водный раствор ПАВ с заданной толщиной переходной (диффузионной) зоны между ними. В качестве ПАВ использовались метиловый, этиловый или изопропиловый спирты степени очистки "химически чистый". Меняя уровень воды (как нижнего слоя), канал можно было либо изначально заполнить стратифицированным раствором, либо сформировать такую стратификацию уже в ходе опыта. В первом случае вводимый в канал пузырёк сразу оказывался в градиентном растворе ПАВ, во втором случае раствор подтекал к заранее установленному в воду пузырьку в виде "языка" вдоль верхней границы канала.

В обоих вариантах возникновение вдоль поверхности пузырька перепада концентрации ПАВ приводило к развитию конвекции Марангони и установлению колебательного режима (как и в случае пузырька в неоднородном растворе ПАВ в вертикальном слое). Аналогичный

результат получен Р.В. Бирихом и Р.Н. Рудаковым при численном исследовании на основе модели конвекции с диффузионным выносом ПАВ на поверхность пузырька (без формирования поверхностной фазы) в работе [86], где рассматривалась вытянутая в горизонтальном направлении прямоугольная полость, одна из вертикальных границ которой моделировала поверхность пузырька, непроницаемую для ПАВ. На второй боковой границе задавался начальный вертикальный градиент концентрации ПАВ, который в дальнейшем генерировал продольный градиент (аналог подтекающего "языка"). Как показали расчёты, при больших значениях числа Шмидта ($\sim 10^3$) в полости устанавливались автоколебательные режимы концентрационных течений. На фоне медленной гравитационной конвекции наблюдались кратковременные всплески на порядок более интенсивной конвекции Марангони. Результаты эксперимента и численного расчёта достаточно хорошо согласуются по структуре конвективного движения и периоду колебаний.

Одним из результатов проведённого эксперимента стало обнаружение феномена запаздывания развития течения Марангони относительно момента касания свободной поверхности пузырька неоднородным потоком ПАВ. Для исследования причин такого запаздывания был проведён следующий ряд опытов. На рисунке 11 представлены две серии интерферограмм эволюции поля концентрации вблизи боковых границ пузырька воздуха и капли хлорбензола при подтекании "языка" раствора изопропилового спирта в горизонтальном канале. Показано, что концентрационно-капиллярное течение действительно развивалось не сразу по достижении "языком" ПАВ поверхности пузырька, а лишь спустя некоторое время. Так, в опыте с пузырьком воздуха (рис. 11а, б) интервал времени Δt между моментом касания ПАВ поверхности и моментом возникновения конвективного вихря (рис. 11в) составлял 28 с, при этом перепад концентрации в растворе ΔC^* между нижним и

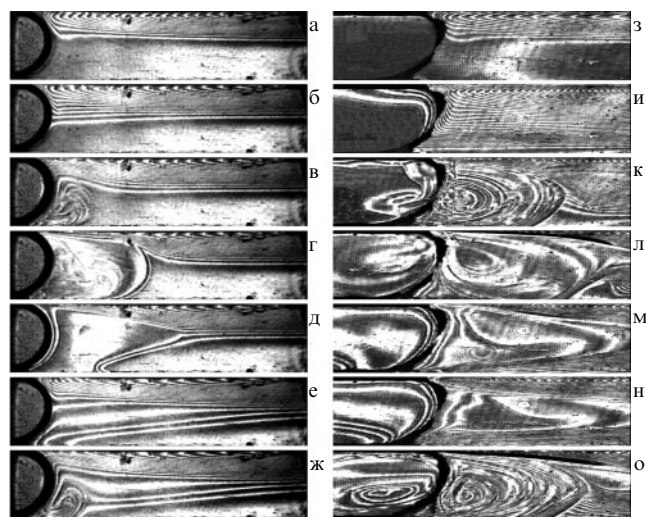


Рис. 11. Эволюция поля концентрации вблизи вертикальной межфазной границы в неоднородном растворе изопропилового спирта в горизонтальном канале. Пузырёк воздуха, время с момента касания "языка" ПАВ: (а) $t = 0$, (б) $t = 28,0$ с, (в) $t = 28,1$ с, (г) $t = 28,2$ с, (д) $t = 29,2$ с, (е) $t = 34,2$ с, (ж) $t = 34,3$ с. Капля хлорбензола, время с момента касания "языка" ПАВ: (з) $t = 0$, (и) $t = 60$ с, (к) $t = 61$ с, (л) $t = 66$ с, (м) $t = 70$ с, (н) $t = 76$ с, (о) $t = 77$ с.

верхним полюсами пузырька достигал 2,2 %. Затем равновесие внезапно нарушалось и очень быстро (в течение примерно 0,2 с) вспыхивало интенсивное течение Марангони в виде вихревой ячейки, в которой ПАВ, увлекаемый капиллярными силами, переносился вдоль поверхности пузырька к его нижнему полюсу (рис. 11г). Вследствие неразрывности жидкости возникавшее течение ускоряло подток концентрированного раствора ПАВ к поверхности пузырька вдоль верхней границы полости, тем самым ещё более интенсифицируя конвективный вихрь. Однако развиваясь и захватывая всё большее количество раствора с высокой концентрацией ПАВ, вихревая ячейка становилась легче и, поднимаясь вверх, отсекала поступающую струю спирта. В результате вихревое течение резко прекращалось, а поверхность пузырька оказывалась окружённой тонким слоем жидкости с одинаковой концентрацией ПАВ (рис. 11д). Затухание капиллярного течения отнюдь не означало прекращения движения жидкости в канале, поскольку адвективное течение вновь подтягивало к верхнему полюсу пузырька более концентрированный раствор ПАВ. После того как поток ПАВ касался поверхности, вновь возникал капиллярный вихрь (рис. 11е, ж). Цикл повторялся многократно, причём 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.

Аналогичная картина наблюдалась и на межфазной поверхности капле хлорбензола в растворе изопропанола (рис. 11з–о). При этом на интерферограммах отчётливо видно, что спирт достигает поверхности капли и успевает — до начала развития конвективного движения — продиффундировать сквозь неё, проникая в хлорбензол и создавая в нём градиент ПАВ. Вначале этот процесс происходит достаточно равномерно вдоль поверхности капли и, таким образом, градиент ПАВ на самой поверхности отсутствует. Лишь потом в растворе развивается интенсивная конвекция Марангони (при $\Delta t \sim 1$ мин после момента касания "языка" ПАВ поверхности капли и при $\Delta C^* \sim 4$ %). Характерно, что и в случае пузырька, и в случае капли в течение всех последую-

щих циклов после первого развитие капиллярного движения начиналось уже при гораздо меньших перепадах концентрации вдоль поверхности (так, для пузырька развитие второго цикла происходило при $\Delta C^* \sim 0,6$ % (рис. 11е)). Для выяснения причин снижения критического перепада концентрации ΔC^* и соответствующего критического значения диффузионного числа Марангони Ma_C^* сравним их зависимость от числа циклов с момента установления колебательного режима с аналогичной зависимостью средней концентрации спирта C_{av} , формируемой окружающим раствором на поверхности включения. На рисунке 12а представлена зависимость средней концентрации двух спиртов на поверхности пузырька в моменты начала циклов. Если сравнить поведение этой зависимости с динамикой критического числа Марангони, то можно сделать вывод, что значение Ma_C^* убывает примерно с той же интенсивностью, с какой возрастает C_{av} . От средней концентрации ПАВ в первую очередь зависит поверхностное натяжение, которое уменьшается с возрастанием содержания ПАВ в окружающем растворе. Кроме того, с уменьшением перепада поверхностного натяжения между раствором ПАВ, создающим подтекающий "язык", и жидкостью, образующей свободную границу пузырька, снижается и интенсивность действия капиллярных сил, и соответственно вероятность возникновения конвекции Марангони при её пороговом развитии (как можно судить исходя из наличия порогового значения числа Марангони в эксперименте).

Существует ещё одна возможная причина отсутствия движения поверхности — это неконтролируемые поверхностно-активные примеси [90, 91], состав и концентрация которых зависят от величины поверхностного натяжения, уменьшаясь по мере снижения σ . Кроме того, при каждом последующем цикле пузырёк оказывается окружённым более концентрированным раствором. На поверхность пузырька выходит всё большее количество спирта, вследствие чего адсорбированная плёнка примесей изменяет свои свойства. Это создаёт условия для развития капиллярного движения при меньшем градиенте поверхностного натяжения.

Формально нет разницы, каким способом задаётся концентрация ПАВ в растворе вблизи поверхности пузырька. Для подтверждения этого предположения была проведена серия опытов с использованием в качестве ба-

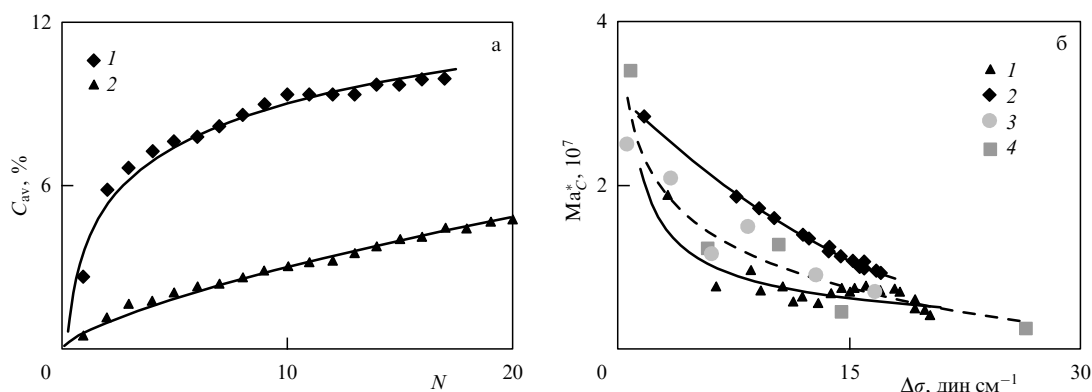


Рис. 12. (а) Зависимость средней концентрации ПАВ на поверхности пузырька в моменты "вспышки" капиллярной конвекции от числа циклов; 1 — этиловый спирт, 2 — изопропиловый спирт. (б) Зависимость критического значения числа Марангони от разности поверхностных натяжений воды и раствора в моменты начала "вспышек" капиллярной конвекции (1 — этанол, 2 — изопропанол); а также на первом цикле в растворах ПАВ с различной начальной концентрацией (3 — этанол, 4 — изопропанол), штриховая линия — общая кривая.

зовой жидкости канала однородных растворов этилового и изопропилового спиртов с C_0 от 1 до 8 %. По полученным данным построена зависимость критического значения числа Марангони, соответствующего моменту возникновения первого вихря, от начального содержания ПАВ в растворе, окружающем пузырьёк. Обнаружено, что по мере возрастания C_0 значения Ma_C^* монотонно уменьшаются, как и в случае, когда изучалась зависимость Ma_C^* от концентрации C_{av} на начало каждого цикла. Обобщение результатов двух вышеописанных серий опытов представлено на рис. 126 в виде зависимости критического числа Марангони от разности $\Delta\sigma$ поверхностных натяжений воды σ_0 и раствора вблизи межфазной границы ($\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_C$). Как можно увидеть, значения Ma_C^* , полученные в различных опытах и условиях, оказались достаточно близкими по величине, а все кривые хорошо согласуются между собой по виду. Таким образом, действительно не имеет значения, каким способом происходит повышение концентрации ПАВ — либо вследствие его подтока и последующего перемешивания раствора при интенсификации капиллярного движения, либо достижением его высокого содержания в базовой жидкости изначально. При этом возобновление капиллярного движения на каждом цикле колебательного режима происходит при превышении критического числа Марангони, определяемого текущим состоянием плёнки адсорбированных примесей.

Отметим, что действием неконтролируемых примесей может быть объяснено и изменение времени Δt запаздывания развития конвекции Марангони. При наличии примесей время запаздывания представляет собой сумму времени диффузионного выхода контролируемого ПАВ на поверхность жидкости и времени формирования его градиента вдоль поверхности жидкости, необходимого для развития капиллярного движения. Первая часть определяется первым законом Фика (при предположении малых концентраций ПАВ, когда изменение концентрации со временем в выбранном перпендикулярном направлении диффузии сечения, совпадающем в данном случае со свободной поверхностью, пропорционально градиенту объёмной концентрации, определяемому подтекающим "языком"). Вторая часть связана с необходимостью частичного растворения плёнки адсорбированных примесей до уровня, достаточного для формирования поверхностного движения сдвиговым напряжением, создаваемым вводимым ПАВ. В случае, когда пузырьёк окружён не водой, а уже раствором спирта, механические свойства плёнки снижены изначально из-за наличия молекул спирта в поверхностном слое. Соответственно Δt должно уменьшаться с возрастанием C_{av} , что и наблюдается в эксперименте.

Ещё одним следствием действия неконтролируемых примесей является внезапный переход от колебательного режима конвекции вблизи пузырька/капли к монотонному течению, несмотря на то что в полости ещё существует ненулевой перепад концентрации ПАВ. Ясно, что на момент смены режима пузырьёк (или капля) окружён раствором ПАВ, средняя концентрация которого определяет набор примесей. Можно предположить, что прекращение колебаний связано с достижением баланса между сдвиговым напряжением, возникающим при появлении перепада концентрации ПАВ, и напряжением, создаваемым деформированной плёнкой примесей уже в начале цикла. Дело в том, что сдвиговое напряжение,

создаваемое ПАВ, снижается быстрее, чем напряжение, связанное с плёнкой примесей (диффузионные времена много больше конвективных). При этом интенсивность капиллярного движения сильно уменьшается, хотя оно и не затухает, так как поддерживается крупномасштабным адвективным течением.

Подводя итоги, отметим, что колебательный режим массообмена вблизи межфазной границы в неоднородных растворах ПАВ определяется взаимодействием капиллярного и гравитационного механизмов движения жидкости и поэтому может возникать в отсутствие неконтролируемых примесей. Тем не менее поверхностно-активные примеси играют важную роль в установлении этого режима, задавая условия для его развития и смены, нивелируя его продолжительность и величину периода на каждом цикле. Укажем, что определению степени влияния неконтролируемых примесей и теоретическому описанию процессов на межфазной границе с их участием, а также описанию их взаимодействия с градиентами температуры и концентрации на свободной поверхности к настоящему времени уделено значительное внимание. Так, в цикле работ Р.В. Бириха [92–94] и в работе Р.В. Бириха, В.В. Пухначева и О.А. Фроловской [95] рассмотрены различные варианты течения как при неподвижной плёнке примесей, так и после её разрушения. В работе А.В. Шмырова и А.И. Мизева [96] экспериментально изучены особенности развития термокапиллярного течения при наличии плёнки нерастворимого ПАВ с различной поверхностной концентрацией.

3.2. Влияние поверхностной активности ПАВ на период осцилляций

Одной из основных характеристик ПАВ является его поверхностная активность — способность понижать поверхностное натяжение при адсорбции на границе раздела фаз. Для её определения используется область максимального изменения поверхностного натяжения при малых концентрациях ПАВ $G \equiv -\partial\sigma/\partial C|_{C \rightarrow 0}$.

Для оценки роли поверхностной активности ПАВ в формировании колебательного режима исследуем эволюцию течения вблизи пузырька воздуха для растворов с малыми начальными концентрациями нескольких спиртов одного гомологического ряда. Выбор растворов с малой C_0 обусловлен стремлением уменьшить влияние гравитационной составляющей адвективного течения. С целью снижения погрешности, связанной с наличием поверхностно-активных примесей, для заполнения канала и приготовления растворов ПАВ использована трижды деионизированная вода, прошедшая предварительную дистилляцию. Для эксперимента выбраны метиловый HCH_2OH , изопропиловый (изомер пропилового) $\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ и амиловый $\text{H}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ спирты. Выбор гомологов обусловлен возможностью использовать правило Дюкло–Траубе, согласно которому поверхностная активность гомолога с увеличением числа метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$) на одну возрастает в 3–3,5 раза [97, 98]. Как следствие, с возрастанием длины молекулы спирта увеличение его поверхностной активности приводит к достижению пороговых значений сдвиговых напряжений при всё меньших начальных концентрациях растворов. В частности, в нашей серии опытов ΔC^* для метилового, изопропилового и амилового спиртов равнялось соответственно 6,65; 3,5; 0,25 %. Снижение пороговой концентрации ведёт к уменьшению перепада плотности

между водой и раствором ПАВ и соответственно к уменьшению действия силы Архимеда. Последнее в свою очередь вызывает изменение формы концентрационного "языка" с одновременным убыванием скорости его распространения в канале. Так, при пороговой концентрации амилового спирта (соответствующий перепад плотности $\Delta\rho \sim 0,003 \text{ г см}^{-3}$) концентрационный язык занимает почти всё сечение канала. Как результат, он касается поверхности пузырька в центре канала, что ведёт к появлению двух симметричных конвективных ячеек вместо одной. Интенсификация движения, впрочем, приводит к преимущественному развитию нижней ячейки и при дальнейших циклах возникающее движение имеет уже одновихревую форму.

Отметим также, что пузырёк в растворе амилового спирта приходилось размещать практически перед входом в канал со стороны ячейки для достижения периодов осцилляций течения, сопоставимых с аналогичными для спиртов с меньшей длиной молекулы. В противном случае малая скорость распространения "языка" в канале приводила к увеличению периода колебаний до нескольких минут. Таким образом, расстояние от пузырька до края канала становится ещё одним параметром задачи (аналогично расстоянию от капли ПАВ до свободной поверхности в задаче о конвекции Марангони от локализованного источника ПАВ в объёме жидкости [73]). В дальнейшем исследовании использовались растворы спиртов с C_0 , при которой на поверхности пузырька возникает перепад концентрации ΔC , минимально превышающий пороговое значение ΔC^* . В этом случае начало колебательного движения характеризовалось модифицированными концентрационными числами Грасгофа Gr_C и Марангони Ma_C , равными для раствора метилового спирта с $C_0 = 8\%$ соответственно 146 и $8,40 \times 10^6$, для раствора изопропилового спирта с $C_0 = 6\%$ — 47,9 и $1,15 \times 10^7$, для раствора амилового спирта с $C_0 = 0,3\%$ — 206 и $2,06 \times 10^7$. Модифицированные числа Грасгофа и Марангони были определены как $Gr_C = \rho g \beta_C C_0 h^4 / (\eta^2 L)$ и $Ma_C = \sigma'_C \Delta C (bh)^{0,5} / (\eta D)$, где L — расстояние от пузырька до открытого края канала. Введённое в задаче число Грасгофа отличается от традиционного на нормировочный коэффициент h/L , представляющий собой отношение квадратов характерных времён всплытия конвективной ячейки и подтекания раствора ПАВ вдоль канала. В числе Марангони характерный размер рассчитывается исходя из площади свободной поверхности

(такое определение Ma_C целесообразнее использовать для межфазных поверхностей малой площади при наличии неконтролируемых примесей [99]).

Все сделанные выше выводы подтверждаются анализом влияния поверхностной активности на колебательный режим на примере сопоставления осцилляций течения в растворах метилового и амилового спиртов (рис. 13). Как и ранее, время одного цикла может быть представлено как сумма времён преобладания капиллярной (1) и гравитационной (2) составляющих концентрационного течения вблизи пузырька, попарно приведённых в виде элементов диаграммы на рис. 13. Сравнение полученных зависимостей, а также аналогичных данных по раствору изопропилового спирта показывает, что времена капиллярной конвекции в первом цикле для всех спиртов практически совпадают, составляя порядка 3–4 с, несмотря на существенное различие в поверхностной активности. Высокая степень очистки воды и спиртов приводит к сохранению практически неизменной продолжительности конвекции Марангони во время дальнейших циклов. Для выравнивания периода осцилляций в растворах метилового и амилового спиртов для последнего расстояние от границы пузырька до открытого конца канала было уменьшено в 20 раз. Как показывает сравнение, периоды после такой операции оказываются сопоставимыми, хотя существенно различается соотношение времён преобладания капиллярного и гравитационного движений. Кроме того, так как критический перепад концентрации для метилового спирта примерно в 25 раз превосходит аналогичный для амилового, для первого с каждым последующим циклом заметно возрастает средняя концентрация раствора вблизи пузырька. Как следствие, уменьшается перепад поверхностного натяжения, что в свою очередь влечёт за собой снижение интенсивностей капиллярного и гравитационного движений. Результатом становится монотонное возрастание продолжительности гравитационной составляющей цикла. Для амилового спирта эффект увеличения средней концентрации оказывается намного слабее. В заключение раздела сравним критические значения числа Марангони для первого цикла колебательного режима. Увеличение числа метиленовых групп в молекуле спирта от 1 до 5 приводит к возрастанию Ma_C^* от $0,8 \times 10^7$ до $2,4 \times 10^7$, что весьма немного на фоне 25-кратного снижения критического перепада концентрации.

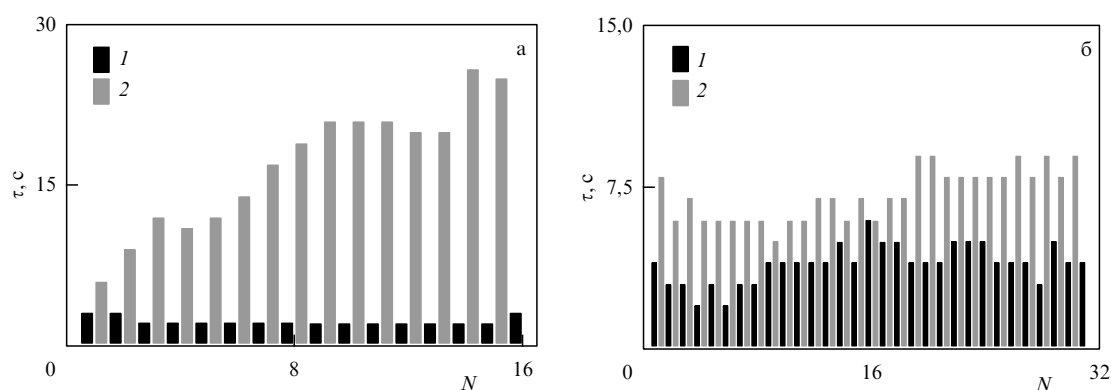


Рис. 13. Зависимости времени существования капиллярной (1) и гравитационной (2) конвекции от числа циклов. (а) Раствор метилового спирта с $C_0 = 8\%$, $L_c = 2,0$ см. (б) Раствор амилового спирта с $C_0 = 0,4\%$, $L_c = 0,1$ см.

4. Лабораторное моделирование конвекции Марангони в условиях микрогравитации

4.1. Колебательные режимы конвективного течения в капле, соединённой с резервуаром

Обсуждая вопрос массообмена между каплей и окружающей её жидкостью, необходимо отметить, что наиболее подробно изучен случай диффузии из свободной капли, находящейся в движении или в состоянии покоя в условиях гидроневесомости. Для такой капли характерно быстрое завершение массообменных процессов ввиду отсутствия постоянного источника диффундирующего компонента. Кроме того, существует группа задач, в которых капля остаётся связанной капилляром с большим объёмом исходной жидкости. Существование дополнительного источника диффундирующего компонента создаёт условия для усиления массообмена и увеличения его продолжительности. Однако в большинстве случаев вероятностью такого развития событий пренебрегают, как, например, в методе висящей капли. Обоснованием подобного подхода является ничтожность диффузионного потока растворимого компонента из капилляра в каплю по сравнению с её потоком из капли в окружающую жидкость. В противоречие с общепринятой точкой зрения вступают результаты эксперимента по изучению диффузии ПАВ из капли в условиях невесомости (спутник "Фотон-М" № 3, 2007 г.), в котором поток исходной смеси через капилляр оказался настолько интенсивным, что сформировал основное течение в капле [100].

Для выяснения причин этого феномена в лабораторных условиях был проведён следующий эксперимент [101]. Для моделирования условий микрогравитации выбран горизонтальный слой толщиной 1,2 мм, образующий рабочую ячейку интерферометра Физо. Перед опытом слой заполнялся водой. Как и в космическом эксперименте, для создания капли использовался раствор изопропилового спирта в хлорбензоле. Вода и хлорбензол не растворимы в друг в друге. Спирт, напротив, легко растворим в них, имеет меньшую плотность и меньшее поверхностное натяжение, тем самым играя роль ПАВ. Капля помещалась в центр слоя с помощью медицинского шприца. Внутренний диаметр иглы шприца 0,64 мм, длина 80 мм. После создания капля оставалась соединённой иглой со шприцом, который служил резервуаром, заполненным исходным раствором ПАВ объёмом порядка $2 \times 10^3 \text{ мм}^3$. Начальный объём капли варьировался от 30 до 60 мм^3 . Соответствующий радиус

сферической капли превышал толщину слоя, поэтому при создании капля расплющивалась и принимала форму цилиндра со свободной боковой границей. Наличие плоских торцов позволяло визуализировать поле концентрации и структуру течения внутри капли.

Исследовано растворение капель с начальной массовой концентрацией спирта C_0 от 1 до 20 %. На рисунке 14 приведена серия интерферограмм, описывающих эволюцию поля концентрации при диффузии спирта из капли с $C_0 = 15 \%$. Направление наблюдения — сверху. За начало отсчёта времени принят момент прекращения подачи раствора при создании капли — в этот момент она достигает максимального диаметра D_0 (6–8 мм). Хорошо видно, что возникающее концентрационное поле ПАВ имеет вид двух систем концентрических полос, расположенных внутри и вне капли. Полосы внешней системы со временем быстро распространяются от поверхности капли в объём окружающей жидкости, а полосы внутренней системы, наоборот, сбегаются к центру капли, где, смыкаясь, исчезают. Общее количество полос, скорости их появления и распространения определяются начальным содержанием спирта. При этом скорость радиального смещения границы внешней системы достигает $0,2\text{--}0,3 \text{ мм с}^{-1}$, что на три порядка превышает скорость распространения ПАВ за счёт диффузии. Соответственно основным механизмом переноса ПАВ вблизи капли является гравитационная конвекция, несмотря на создание условий для её подавления. Будучи легче воды, спирт, покинув каплю, всплывает к верхней границе слоя и затем растекается вдоль неё. В свою очередь хлорбензол, потеряв спирт, становится тяжелее исходного раствора и накапливается в нижней части капли. В результате вдоль боковой границы капли возникает вертикальный градиент концентрации ПАВ, что вызывает формирование перепада поверхностного натяжения и развитие капиллярного движения уже при $C_0 \geq 2 \%$. Возникающее течение имеет вид нестационарных вихревых ячеек, симметрично расположенных по обе стороны межфазной поверхности и с ростом C_0 охватывающих весь объём капли (рис. 14а).

Завершение интенсивной конвекции Марангони вследствие снижения концентрации ПАВ в капле приводит к развитию его диффузии из смеси, заполняющей иглу шприца. ПАВ, диффундируя из иглы, достигает боковой поверхности капли, создавая вдоль неё градиент концентрации и соответственно градиент поверхностного натяжения. Возникающее в результате капиллярное движение имеет вид одного вихря большего размера (рис. 14б) или

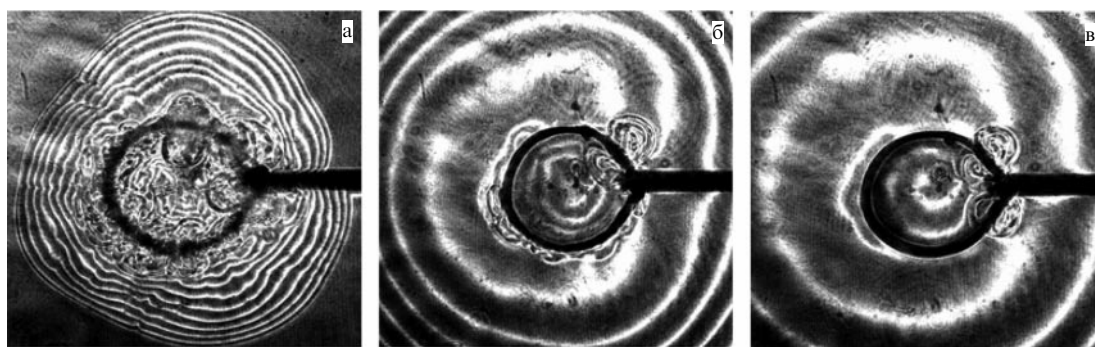


Рис. 14. Эволюция концентрационного поля диффузии ПАВ из капли диаметром $D_0 = 6,2 \text{ мм}$ при $C_0 = 15 \%$, время с момента создания капли: (а) $t = 8 \text{ с}$, (б) $t = 74 \text{ с}$, (в) $t = 113 \text{ с}$.

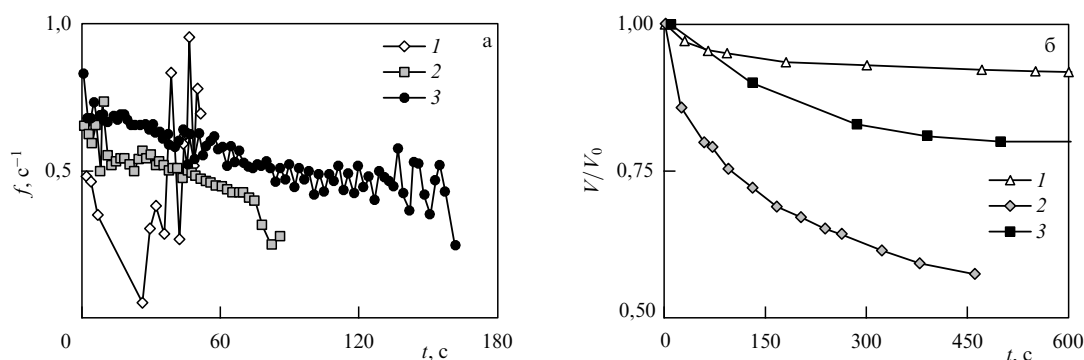


Рис. 15. (а) Частота "вспышек" капиллярного движения, вызванного диффузией ПАВ из капель, в зависимости от времени с момента установления колебательного режима при $C_0 = 5\%$ (1), $C_0 = 10\%$ (2), $C_0 = 15\%$ (3). (б) Относительный объём капли в зависимости от времени при $C_0 = 15\%$: 1 — отдельная капля при $g = g_0$, 2 — капля, соединённая с резервуаром, при $g = g_0$, 3 — капля, соединённая с резервуаром, в условиях микрогравитации.

двух вихрей меньшего размера по обе стороны иглы (рис. 14в). Вихри увлекают исходный раствор ПАВ из иглы, вдоль оси которой одновременно формируется встречный поток "обеднённого" раствора из центра капли в резервуар, возникающий вследствие неразрывности жидкости и постоянства объёма резервуара. Со временем вихри, увеличиваясь в размерах, перекрывают сечение иглы и перемешивают на выходе из неё исходный и "обеднённый" растворы ПАВ. В результате градиент ПАВ исчезает и конвекция Марангони прекращается. Однако крупномасштабное течение, созданное в объёме капли, затухает медленнее, что приводит к новому выходу ПАВ из иглы и повторению цикла развития капиллярного движения. Количество подобных циклов изменяется от 10–20 при $C_0 = 5\%$ и до 80–90 при $C_0 = 15–20\%$, тогда как в космическом эксперименте конвекция Марангони носила квазистационарный характер.

На рисунке 15а представлена зависимость частоты "вспышек" капиллярного движения при диффузии ПАВ из капли, соединённой с резервуаром, от времени с момента установления колебательного режима. Видно, что частота варьируется в относительно широких пределах только для капель с малым содержанием ПАВ. Причиной этого является низкая интенсивность капиллярного течения, вызванного диффузией ПАВ из иглы, — большая часть поверхности капли сохраняет вертикальную стратификацию ПАВ, которая играет роль "спускового механизма". Напротив, для капель с высоким C_0 изменение частоты со временем происходит плавно, благодаря тому что капиллярное течение регулирует распределение ПАВ вдоль всей границы капли. Отметим, что средняя частота "вспышек" для начальных концентраций ПАВ при $C_0 \geq 10\%$ остаётся примерно равной 0,5 Гц, медленно снижаясь, и определяется, по-видимому, соотношением геометрических параметров иглы, соединяющей каплю и резервуар (в частности, диаметр иглы задаёт объём ПАВ, поступающий в каплю).

Рисунок 15б демонстрирует изменение относительного объёма капли при диффузии ПАВ для различных уровней гравитации. Сравнение показывает, что максимальное снижение объёма достигается в наземных условиях у капли, соединённой с резервуаром (кривая 2). Причиной этого является ведущая роль свободной конвекции в поддержании градиента ПАВ, нормального к границе капли, за счёт создания адвективного течения в окружающей среде. Если известны начальный и конечный объёмы

капли, начальная концентрация спирта в капле, то, используя зависимость контракции хлорбензолного раствора спирта от концентрации последнего, можно оценить объём начального раствора ПАВ, вовлечённого в массообмен. В частности, при $C_0 = 15\%$ объём подобного раствора ПАВ может составить до двух первоначальных объёмов капли. Необходимо отметить, что в условиях микрогравитации ($g \sim 10^{-4}g_0$) интенсивность массообмена между каплей и резервуаром заметно уменьшается (кривая 3).

Таким образом, лабораторное моделирование диффузии ПАВ позволяет объяснить неожиданно сильное уменьшение объёма капли в космическом эксперименте и выявить источник формирования основного течения в ней. Показано, что свободная конвекция, несмотря на создание условий для её максимального подавления, продолжает существенно влиять на процесс массообмена между каплей и окружающей средой. Кроме того, полученные данные позволяют по-новому взглянуть на результаты изучения динамики изменения поверхностного натяжения в системах жидкостей, один из компонентов которых может проявлять поверхностно-активные свойства, как установлено с помощью метода висячей капли.

4.2. Моделирование неустойчивости Марангони при однородной диффузии ПАВ через межфазную границу в условиях невесомости

Основной проблемой лабораторного моделирования гидродинамических процессов в условиях невесомости является невозможность полностью избавиться от влияния гравитации. Традиционно моделирование ведётся по числу Грасгофа G_{rC} . При этом используется изменение двух параметров: $\Delta\rho$ (в задачах гидростатики) и h (в конвективных задачах). Уменьшение h позволяет эффективно снижать интенсивность гравитационной конвекции при сохранении неизменными всех физико-химических свойств среды. Однако в эксперименте снижение значения G_{rC} за счёт уменьшения вертикального размера полости возможно только до определённого предела. Данный предел устанавливают как разрешающая способность экспериментальной установки, так и необходимость сохранения соотношения областей преобладания гравитационной и капиллярной (или иной, не обусловленной гравитацией) конвекции. Изменение этого соотношения приводит к потере адекватности моделирования.

В задачах о диффузии в системе несмешивающихся жидкостей существует дополнительный путь снижения числа Грасгофа. Таким путём является исходное выравнивание плотностей базовых жидкостей по обе стороны межфазной границы по плотности диффундирующей компоненты. В этом случае все дальнейшие вариации плотности связаны в основном с эффектом контракции, суть которого состоит в неаддитивном изменении объёма смеси в результате поглощения или диффузии одного из её компонентов. Причиной контракции служит зависимость среднего расстояния между молекулами компонентов смеси от их концентрации. Как показывают оценки, перепады плотности, возникающие вследствие контракции, могут достигать величины, достаточной для инициирования свободной конвекции; но чаще всего они примерно на порядок меньше, чем в случае диффузии в системе с произвольной плотностью базовых жидкостей.

С целью апробации указанного подхода экспериментально исследовано развитие конвекции, возникающей в результате диффузии ПАВ в системе жидкостей с изначально равными плотностями и с вертикальной межфазной границей, перегораживающей горизонтальный канал [102]. В качестве базовых (контактирующих) жидкостей использовались водный раствор хлористого натрия (базовая жидкость 1) и смесь бензола и хлорбензола (базовая жидкость 2). Исходные плотности базовых жидкостей равнялись плотности диффундирующего компонента, роль которого играла уксусная кислота. Изначально кислота была сосредоточена в бинарной смеси. Плотность уксусной кислоты при температуре 25°C равна $1,042\text{ г мл}^{-1}$ [80]. Для достижения такой же плотности массовая концентрация бензола в его смеси с хлорбензолом доведена до $C_{01} = 21\%$. Концентрация хлористого натрия в воде $C_{02} = 7,2\%$. Для проведения опытов выбрана кювета с прямоугольной полостью высотой 26 мм, шириной 1,4 мм и длиной 75 мм. Параллельными стеклянными вкладышами в полости образован горизонтальный канал высотой 2,6 мм, шириной 1,4 мм и протяжённостью 36 мм. Левый конец канала примыкает к боковой стенке полости, правый конец канала открыт (и соответственно соединён с полостью). В кювете имелся ряд отверстий для заливки и слива жидкостей, а также для установки подвижной вертикальной перегородки.

Все опыты выполнены в соответствии со следующей методикой. Изначально канал разделялся с помощью

перегородки на две части. В левую часть канала через трубку заливалась смесь бензолов, содержащая уксусную кислоту. Правая часть канала и оставшаяся часть полости заполнялись водным раствором соли, затем перегородка удалялась и начинался процесс диффузии кислоты, динамика которого отслеживалась интерферометром в режиме реального времени. Благодаря контракции диффузия кислоты сопровождалась увеличением плотности обеих контактирующих жидкостей. Дальнейшее развитие процесса зависело от начальной концентрации кислоты в капле. При допороговых концентрациях кислоты ($C_0 \leq 10\%$) капиллярное движение отсутствовало. В этом случае "обеднённая" смесь слева и "обогащённый" кислотой водный раствор справа от межфазной границы стекали вдоль неё вниз и затем распространялись в виде "языков" по дну канала.

При C_0 , превышающей пороговое значение для развития конвекции Марангони, картина течения резко менялась (рис. 16). Возникавшее вихревое капиллярное движение охватывало значительную часть канала, разрушая распределение концентрации, сформированное диффузией. Конкуренция между интенсивным капиллярным течением, выравнивающим неоднородное распределение концентрации вдоль межфазной границы, и медленным адвективным, восстанавливающим вертикальный перепад концентрации вдоль неё, приводило к установлению колебательного режима концентрационной конвекции. Формируемое течение имело вид двух парных вихрей (рис. 16а), соответствуя структуре конвективного движения на начальном этапе в численном эксперименте для условий невесомости. Подобная система вихрей получалась в модели с поверхностной фазой ПАВ в случае, когда коэффициенты адсорбции и десорбции базовой жидкости 1 больше коэффициентов базовой жидкости 2.

Сразу после завершения первой "вспышки" капиллярного движения в основной части канала устанавливалось вертикальное распределение по плотности (и концентрации кислоты) базовых жидкостей. В результате верхний вихрь следующей "вспышки" конвекции Марангони развивался в смеси с большим содержанием кислоты, чем нижний, и характеризовался как большей интенсивностью движения, так и более высокой скоростью массопотока через межфазную границу. Интенсивность последнего процесса настолько велика, что градиент концентрации кислоты между вихрем и остальным объёмом

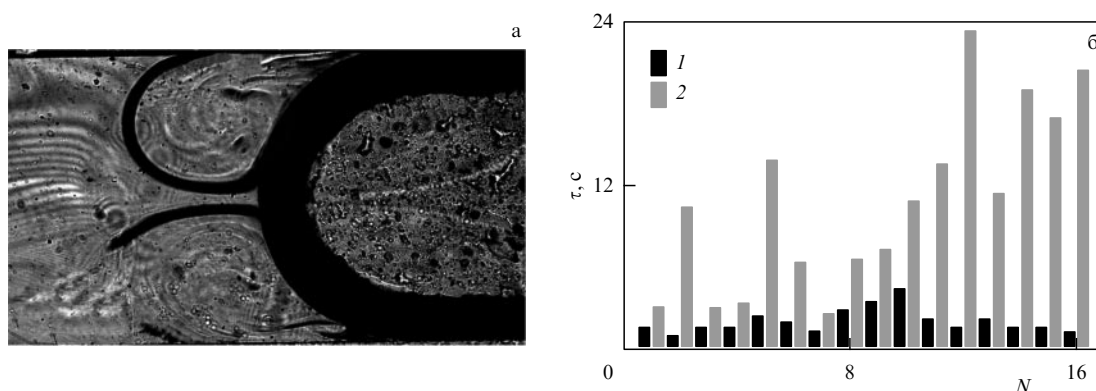


Рис. 16. (а) Структура поля концентрации вблизи межфазной границы при $C_0 = 20\%$, время с начала цикла конвекции Марангони 3 с, время начала цикла с момента создания капли $t = 29$ с (в левой части рисунка — капля, в правой — раствор). (б) Зависимость времён существования при $C_0 = 20\%$ капиллярной (1) и гравитационной (2) конвекции от числа циклов N .

смеси воспринимался визуально как межфазная граница. Нижний вихрь в значительной степени возникал за счёт вязкого трения.

На рисунке 166 представлена диаграмма изменения времён преобладания капиллярной и гравитационной конвекции на разных циклах колебательного режима. Как видно из рисунка, продолжительность циклов не является регулярной функцией. Однако тенденция увеличения длительности цикла с возрастанием числа колебаний хорошо просматривается. Как и в большинстве рассмотренных выше ситуаций, продолжительность цикла возрастает благодаря увеличению времени восстановления перепада концентрации кислоты на межфазной границе адвективным течением.

В заключение отметим, что в данной задаче к развитию колебательного режима приводит диффузия ПАВ из первоначально однородной смеси в первоначально однородный раствор. Причиной возникновения капиллярной конвекции являются большие характерные времена диффузии и действие гравитации, приводящей к формированию вертикальной стратификации ПАВ вблизи границы. Несомненно, установлению колебательного режима также содействует невозможность для раствора, "обогащённого" кислотой, покинуть окрестности капли. Понятно, что продолжительность подобного режима осцилляций невелика, так как ограничивается содержанием ПАВ в капле. При этом, как и ранее, колебательный режим массопереноса ПАВ переходит в диффузионный задолго до полного истощения кислоты в капле из-за наличия поверхностно-активных примесей на межфазной границе. Измерения показывают, что на соответствующий момент времени в капле сохраняется примерно 9 % кислоты, что несколько ниже порогового значения (~ 10 %) для развития капиллярного движения.

5. Заключение

Мы постарались отразить наиболее интересные и значимые экспериментальные работы и показать, что использование оптических методов позволяет перейти от описания колебательных режимов на качественном уровне к количественным измерениям. Визуализация полей концентрации ПАВ и структуры течений предоставила возможность определить зависимости периода осцилляций и продолжительности колебательного режима от характеристик распределения концентрации поверхностно-активного вещества, физико-химических свойств контактирующих жидкостей и используемых ПАВ, их поверхностной активности. Проанализировано развитие колебательных режимов течения вблизи пузырьков и капель в вертикальных и горизонтальных слоях, а также вблизи вертикальной межфазной границы. Подтверждено, что причиной установления колебательных режимов является конкуренция капиллярного и гравитационного механизмов движения жидкостей, обладающих существенно разными характерными временами. Для поведения систем жидкостей с межфазной границей и неравновесным распределением растворимого ПАВ большое значение имеет соотношение химических потенциалов, определяющих направление диффузии ПАВ и динамику адсорбционно-десорбционных процессов. Показано, что неконтролируемые поверхностно-активные примеси играют важную роль в установлении колебательного режима, задавая условия для его разви-

тия и смены, нивелируя его продолжительность и величину периода на каждом цикле.

Несомненно, исследования подобных режимов течений в системах жидкостей с межфазной границей представляют большой интерес с точки зрения фундаментальной науки в области гидродинамики, массообмена и физики химических процессов. По существу, такие задачи являются полигоном для отработки теоретических моделей и методик численных расчётов тепломассопереноса через границу раздела фаз с учётом адсорбционно-десорбционных процессов в условиях капиллярного движения и диффузионного/гравитационного механизма поддержания состава жидкостей вблизи поверхности.

Неожиданным, на первый взгляд, может оказаться применение результатов изучения колебательных режимов в области биологии. Так, поиск в неживой природе аналогов функций одноклеточных организмов, например, таких как движение (аналог — капиллярный дрейф капель), приводит к сопоставлению функций питания и выделения продуктов жизнедеятельности, с одной стороны, и поглощения и экстракции излишков ПАВ каплей, находящейся в его неоднородном растворе, с другой стороны. Ввиду того что объём жидкости, увлекаемый адвективным течением, много больше объёма капли, последнюю можно рассматривать как концентратор органических микропримесей, способных в дальнейшем послужить строительным материалом для высокомолекулярных соединений. Наконец, как элемент группового поведения может быть рассмотрена способность ансамбля капель синхронизировать свои колебания и передавать возмущение концентрационного поля на значительное расстояние [103, 104].

Участие конвекции Марангони ведёт к интенсификации массообменных процессов в многофазных средах. При достижении пороговой концентрации ПАВ любой неподвижный пузырёк или капля превращаются в своеобразный *perpetuum mobile* для перемешивания неоднородных жидкостей и экстракции (в случае капли), не требующий никаких механических частей и поэтому очень перспективный для микрофлюидики применительно к химической и фармацевтической промышленности [105]. Особую роль может сыграть учёт обнаруженных эффектов при создании микросистем охлаждения и теплообмена, использующих в качестве теплоносителя многокомпонентные смеси жидкостей. Новым направлением может стать разработка дозаторов на основе капель, соединённых с резервуаром. Исследования колебательных режимов вблизи вертикальных межфазных границ открывают новые возможности для интенсификации массообменных процессов с участием пористых сред и перфорированных поверхностей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-11-50086_ "Экспансия".

Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
2. Мышкис А Д (Ред.) *Гидромеханика невесомости* (М.: Наука, 1976); Пер. на англ. яз.: Myshkis A D (Ed.) *Low-Gravity Fluid Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1987)
3. Левич В Г *Физико-химическая гидродинамика* (М.: ГИФМЛ, 1959); Пер. на англ. яз.: Levich V G *Physicochemical Hydrodynamics* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1962)

4. Varley C Roy. *Soc. Arts Sci. Mauritius* **50** 190 (1836)
5. Weber E H Ber. *Verhandl. Kon. Sachs. Ges. Wiss. Leipzig* (1854)
6. Thomson J Philos. *Mag.* **10** 330 (1855)
7. Segner J A *Comment. Soc. Reg. Götting.* (1751)
8. Marangoni C G M *Sull'espansione dell goccie di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido* (Pavia: Tipografia Fusi, 1865)
9. Van der Mensbrugghe G *Mem. Couronnees Mem. Savants etrangers* **34** (1) 1 (1870)
10. Van der Mensbrugghe G *Mem. Couronnees Mem. Savants etrangers* **37** (4) 1 (1873)
11. Marangoni C G M *Nuovo Cimento* **2** 3 105 (1870)
12. Marangoni C G M *Ann. Phys. Chem.* **143** 337 (1871)
13. Plateau J A F *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires* (Paris: Gauthier-Villars, 1873)
14. Dupré de Rennes A *Theorie Mecanique de la Chaleur* (Paris: Gauthier-Vilars, 1869)
15. Young T Philos. *Trans. R. Soc. London* **95** 65 (1805)
16. Laplace P S *Traité de mécanique céleste; supplément au dixième livre, sur l'action capillaire* (Paris: Courcier, 1806)
17. Maxwell J C *Theory of Heat* (London: Longmans, Green and Co., 1871)
18. Maxwell J C, in *Encyclopedia Britannica* 9th ed., Vol. 5 (Edinburgh: Adam and Clark, 1878)
19. Harkins W D, Feldman A J. *Am. Chem. Soc.* **44** 2665 (1922)
20. Gibbs J W *Trans. Conn. Acad.* **3** (1878)
21. Гиббс Дж В *Термодинамика. Статистическая механика* (М.: Наука, 1982); Gibbs J W *The Collected Works* Vol. 1 (New Haven, CT: Yale Univ. Press, 1948)
22. Frumkin A *Nature* **7** 235 (1928)
23. Rice J A *Commentary of the Scientific Writings of J.W. Gibbs* (New Haven, 1936)
24. Buff F P J *J. Chem. Phys.* **19** 1591 (1951)
25. Kondo S J J. *Chem. Phys.* **25** 662 (1956)
26. Ребиндер П А *Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды* (М.: Наука, 1978)
27. Русанов А И *Термодинамика поверхностных явлений* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1960)
28. Русанов А И *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Л.: Химия, 1967)
29. Lewis J B, Pratt H R C *Nature* **171** 1155 (1953)
30. Sterling V, Scriven L E *AIChE J.* **5** 514 (1959)
31. Scriven L E *Chem. Eng. Sci.* **12** (4) 98 (1960)
32. Young N O, Goldstein J S, Block M J J. *Fluid Mech.* **6** 350 (1959)
33. Повицкий А С, Любин Л Я *Основы динамики и теплообмена жидкостей и газов при невесомости* (М.: Машиностроение, 1972)
34. Ганиев Р Ф, Лапчинский В Ф *Проблемы механики в космической технологии* (М.: Машиностроение, 1978)
35. Авдеевский В С и др. *Проблемы космического производства* (М.: Машиностроение, 1980)
36. Гришин С Д, Лесков Л В *Индустриализация космоса* (М.: Наука, 1987)
37. Walter H U (Ed.) *Fluid Sciences and Materials Science in Space* (Berlin: Springer-Verlag, 1987)
38. Ratke L, Walter H, Feuerbacher B (Eds) *Materials and Fluids under Low Gravity* (Berlin: Springer-Verlag, 1989)
39. Pukhnachov V V *Fluid Dynamics Trans.* **14** 145 (1989)
40. Rath H J (Ed.) *Microgravity Fluid Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1991)
41. Monti R (Ed.) *Physics of Fluids in Microgravity* (London: Taylor and Francis, 2001)
42. Subramanian R S, Balasubramaniam R *The Motion of Bubbles and Drops in Reduced Gravity* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001)
43. Birikh R V et al. *Liquid Interfacial Systems: Oscillations and Instability* (New York: M. Dekker, 2003)
44. Starov V M, Velarde M G, Radke C J *Surfactant Science Series* Vol. 138 (London: Taylor and Francis, 2007)
45. Братухин Ю К *Равновесие и устойчивость гетерогенных систем* (Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1987)
46. Братухин Ю К, Макаров С О *Межфазная конвекция* (Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1994)
47. Братухин Ю К, Макаров С О *Гидродинамическая устойчивость межфазных поверхностей* (Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2005)
48. Зуев А Л, Костарев К Г *Докл. РАН* **399** 490 (2004); Zuev A L, Kostarev K G *Dokl. Phys.* **49** 747 (2004)
49. Bratukhin Yu K et al. *Exp. Fluids* **38** 594 (2005)
50. Jehring H, Viet Huyen N, Horn E *J. Electroanal. Chem.* **88** (2) 265 (1978)
51. Wang M, Ming N *Phys. Rev. A* **44** 7898 (1991)
52. Stoilov Y Yu *Langmuir* **14** 5685 (1998)
53. Стойлов Ю Ю *УФН* **170** 41 (2000); Stoilov Yu Yu *Phys. Usp.* **43** 39 (2000)
54. Старцев А В, Стойлов Ю Ю *Квантовая электроника* **32** 463 (2002); Startsev A V, Stoilov Yu Yu *Quantum Electron.* **32** 463 (2002)
55. Братухин Ю К и др. *Изв. РАН. Механика жидкости и газа* (3) 11 (2009)
56. Ashurov M et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **1124** 051008 (2018)
57. Raake D, Siekmann J, Chun Ch-H *Exp. Fluids* **7** 164 (1989)
58. Wozniak K, Wozniak G, Rösger T *Exp. Fluids* **10** 12 (1990)
59. Chun C H, Raake D, Hansmann G *Exp. Fluids* **11** 359 (1991)
60. Rashidnia N, Balasubramaniam R *Exp. Fluids* **11** 167 (1991)
61. Kassemi M, Rashidnia N *Phys. Fluids* **10** 3133 (2000)
62. Arlabosse P et al. *Heat Transfer* **122** (1) 66 (2000)
63. Betz J, Straub J *Heat Mass Transfer* **37** 215 (2001)
64. Wozniak G et al. *Exp. Fluids* **31** 84 (2001)
65. Reynard C, Santini R, Tadrist L *Heat Transfer* **122** 66 (2001)
66. Chun C-H, Raake D, Hansmann G *Exp. Fluids* **11** 359 (1991)
67. Betz J, Straub J *Heat Mass Transfer* **37** 215 (2001)
68. Reynard C, Santini R, Tadrist L C. R. *Mechanique* **331** (3) 237 (2003)
69. Мизёв А И *Прикладная механика и техническая физика* **45** (5) 102 (2004)
70. Dupeyrat M, Nakache E *Bioelectrochem. Bioenerget.* **5** 134 (1978)
71. Kovalchuk N M, Vollhardt D *Adv. Colloid Interface Sci.* **120** (1–3) 1 (2006)
72. Kovalchuk N M et al. *Langmuir* **28** 6893 (2012)
73. Mizev A, Birikh R *Eur. Phys. J. Spec. Topics* **192** (1) 145 (2011)
74. Schwarzenberger S, Eckert K, Odenbach S *Chem. Eng. Sci.* **68** 530 (2012)
75. Зуев А Л, Костарев К Г *УФН* **178** 1065 (2008); Zuev A L, Kostarev K G *Phys. Usp.* **51** 1027 (2008)
76. Kostarev K G, Zuev A L, Viviani A C. R. *Mecanique* **332** (1) 1 (2004)
77. Kostarev K G, Zuev A L, Viviani A *Appl. Mech. Trans. ASME* **73** (1) 66 (2006)
78. Зуев А Л, Костарев К Г *ЖЭТФ* **130** 363 (2006); Zuev A L, Kostarev K G *J. Exp. Theor. Phys.* **103** 317 (2006)
79. Vazquez G, Alvarez E, Navaza J M *J. Chem. Eng. Data* **40** 611 (1995)
80. Никольский Б П (Ред.) *Справочник химика* Т. 3 (Л.: Химия, 1962)
81. Schott R, Pfennig A *Mol. Phys.* **102** 331 (2004)
82. Костарев К Г, Брисман В А *Докл. РАН* **378** (2) 187 (2001); Kostarev K G, Briskman V A *Dokl. Phys.* **46** 349 (2001)
83. Kostarev K G et al. *Int. J. Micrograv. Sci. Technol.* **19** (2) 26 (2007)
84. Kim M et al. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **192** 185 (2011)
85. Schwarzenberger K et al. *Colloids Surf. A* **481** 633 (2015)
86. Бирх Р В и др. *Изв. РАН. Механика жидкости и газа* (4) 30 (2006)
87. Kostarev K G, Zuev A L, Viviani A *Int. J. Micrograv. Sci. Technol.* **21** 59 (2009)
88. Бушуева К А и др. *Коллоидный журн.* **70** 457 (2008); Bushueva K A et al. *Colloid J.* **70** 416 (2008)
89. Kostarev K G, Zuev A L, Viviani A *Acta Astronautica* **62** (6–7) 431 (2008)
90. Городецкая А В *Журн. физической химии* **23** (1) 71 (1949)
91. Денисова М О "Нестационарная концентрационная конвекция Марангони в вертикальных слоях жидкости", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Пермь: Ин-т механики сплошных сред УрО РАН, 2013)
92. Бирх Р В, Рудаков Р Н *Вычислительная механика сплошных сред* **3** (1) 24 (2010)
93. Бирх Р В *Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского* (4–3) 647 (2011)

94. Бирих Р В, Денисова М О, Костарев К Г *Изв. РАН. Механика жидкости и газа* (6) 56 (2011)
95. Бирих Р В, Пухначев В В, Фроловская О А *Изв. РАН. Механика жидкости и газа* (1) 192 (2015)
96. Shmyrov A, Mizev A *Langmuir* **35** 14180 (2019)
97. Duclaux E *Ann. Chim. Phys.* **13** (5) 76 (1878)
98. Traube I *Liebigs Ann. B* **265** (1) 27 (1891)
99. Denisova M O, Kostarev K G *Procedia IUTAM* **8** 75 (2013)
100. Kostarev K G et al. *Acta Astronautica* **66** (3–4) 427 (2010)
101. Denisova M O, Kostarev K G, Shmyrov A V *Micrograv. Sci. Technol.* **30** (4) 353 (2018)
102. Бирих Р В, Денисова М О, Костарев К Г *Вычислительная механика сплошных сред* **11** (4) 463 (2018); Birikh R V, Denisova M O, Kostarev K G *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **60** 1264 (2019)
103. Eckert K et al. *Soft Matter* **14** 9250 (2018)
104. Čejkova J et al. *Colloids Surf. A* **566** 141 (2019)
105. Bratsun D et al. *Micromachines* **9** 600 (2018)

Oscillatory modes of concentration convection

М.О. Денисова^(1, a), А.Л. Зув^(1, 2, b), К.Г. Костарев^(1, c)

⁽¹⁾ Perm Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, 614013 Perm, Russian Federation

⁽²⁾ Perm National Research Polytechnic University,
Komsomol'skii prosp. 29, 614990 Perm, Russian Federation

E-mail: ^(a) mod@icmm.ru, ^(b) zal@icmm.ru, ^(c) kostarev@icmm.ru

Experimental studies of oscillatory regimes of Marangoni concentration convection, which are due to competition between the capillary and gravitational mechanisms of motion in two-phase fluid systems, are reviewed. Application of optical methods enables advancement from a qualitative description of phenomena to quantitative measurements; it also makes it possible to determine the oscillation period and duration of the oscillatory mode as functions of the features of the concentration distribution of surfactants, physicochemical properties of contacting fluids and the surfactants employed, and the surface activity of the surfactants. The development of oscillatory flow regimes in the vicinity of bubbles and drops in vertical and horizontal layers and near vertical phase interfaces is analyzed.

Keywords: Marangoni convection, concentration-capillary flows, surface tension, phase interface, oscillation regime

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

Bibliography — 105 references

Received 9 April 2021, revised 26 July 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (8) 817–840 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (8) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039030>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.07.039030>