

УДК 532.787:550.3

СПОНТАННОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ В ГАЗОНАСЫЩЕННОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ЕГО МГНОВЕННОЙ ДЕКОМПРЕССИИ

А. А. Чернов, В. К. Кедринский*, М. Н. Давыдов*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

На основе кинетической теории фазовых переходов рассмотрена задача о спонтанном зарождении газовых пузырьков в газонасыщенном расплаве при его мгновенной декомпрессии. Найдено число образующихся в процессе декомпрессии центров нуклеации и их функция распределения по размерам.

Ключевые слова: декомпрессия, спонтанная нуклеация, диффузия, вулканическое извержение.

Введение. Известно, что согласно закону Генри при падении давления газ, растворенный в жидкости, оказывается в пересыщенном состоянии, в результате чего в жидкости начинают спонтанно зарождаться пузырьки. Несмотря на значительные усилия, предпринятые при исследовании данного явления, до сих пор не существует корректной модели, которая позволила бы рассчитать конечное число образующихся в процессе пузырьков, а также их средний размер. Поэтому в большинстве работ нуклеацию пузырьков считают мгновенной, а их число определяют либо из экспериментальных данных, либо на основе достаточно грубых оценок [1].

В настоящей работе рассматривается задача о кинетике зарождения пузырьков в газонасыщенной жидкости при ее мгновенной декомпрессии с учетом того, что в процессе диффузионного роста пузырьков пересыщение газа уменьшается и в результате этого нуклеация прекращается. Предлагаемая в данной работе модель позволяет найти число образующихся пузырьков и их функцию распределения по размерам. В качестве газонасыщенной жидкости рассматривается магматический расплав с растворенной в нем водой, исследование процесса дегазации которого имеет большое значение при моделировании взрывных вулканических извержений [2].

Постановка задачи и аналитическое решение. Рассмотрим объем газонасыщенного расплава, который в начальный момент времени подвергается мгновенной декомпрессии. Как отмечено выше, в результате декомпрессии в расплаве начинают спонтанно зарождаться газовые пузырьки. При этом в процессе роста пузырьков вокруг них формируется диффузионная область, в которой нуклеация других пузырьков подавлена. Характерная картина рассматриваемого процесса показана на рис. 1. В общем виде вероятностное решение подобной задачи о кинетике суммарной кристаллизации переохлажденного расплава найдено А. Н. Колмогоровым [3]. Из условия, что зарождение новых центров возможно только в незакристаллизовавшейся области, при заданной частоте нуклеации и

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного фонда INTAS (код проекта 01-0106), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-01-00274-а), в рамках программы "Ведущие научные школы" (грант № НШ-523.2003.1).

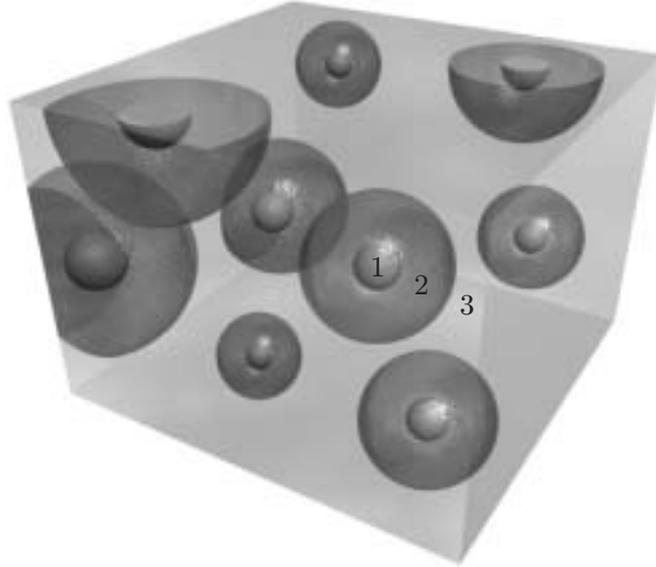


Рис. 1. Схема процесса зарождения пузырьков в газонасыщенном расплаве при его декомпрессии:

1 — пузырек; 2 — диффузионный слой; 3 — область нуклеации

скорости роста кристаллов получены зависимости доли кристаллической массы и числа образующихся центров кристаллизации от времени. Модифицируя данное решение применительно к кинетике газовыделения и проводя аналогию между объемом кристаллита и объемом диффузионной области вокруг одиночного пузырька, имеем

$$X_D(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t J(t') v_D(t-t') dt'\right), \quad (1)$$

где X_D — суммарный объем диффузионных областей вокруг пузырьков в единице объема расплава; J — частота нуклеации; v_D — объем диффузионной области вокруг одиночного пузырька, который будет определен ниже. Тогда число пузырьков N_b , образующихся в единице объема за время t , определяется выражением

$$N_b(t) = \int_0^t J(t') (1 - X_D(t')) dt'. \quad (2)$$

Частота нуклеации J в общем случае складывается из частоты гомогенного J_{hom} и частоты гетерогенного J_{het} зародышеобразования, которые согласно классической кинетической теории фазовых переходов имеют вид

$$J_{hom} = J_{hom}^* \exp\left(-\frac{W_*}{k_B T}\right), \quad J_{het} = \sum_{i=1}^{N_{het}} J_{het i}^* \exp\left(-\frac{W_* \psi(\varphi_i)}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана; T — температура расплава; $J_{hom}^* = (2n_g^2 v_g D/d) \times (\sigma/(k_B T))^{1/2}$ — предэкспоненциальный множитель [5]; σ — поверхностное натяжение на границе расплав — газ; n_g — число потенциальных центров зарождения в единице объема расплава, которое полагается равным числу молекул растворенного в расплаве газа; D — коэффициент диффузии газа в расплаве; v_g — объем молекулы газа; d — среднее расстояние между соседними молекулами газа в расплаве; $\psi(\varphi_i) = (1/4)(1 + \cos \varphi_i)^2(2 - \cos \varphi_i)$;

φ_i — равновесный угол смачивания поверхности i -й примесной частицы; N_{het} — число примесных частиц в единице объема расплава; $W_* = 16\pi\sigma^3/(3\Delta P^2)$ — работа образования критического зародыша в гомогенном процессе; $\Delta P = P_s - P_f$ — разность давления насыщения P_s и текущего давления P_f . Величина ΔP может быть выражена через пересыщение расплава $C - C_f$ с помощью закона Генри, который для растворенной в магматическом расплаве воды имеет вид [4] $C(P) = K_H\sqrt{P_s}$ (C — равновесная массовая концентрация; K_H — постоянная Генри). При гетерогенном зарождении предэкспоненциальный множитель имеет тот же вид, что и при гомогенном, за исключением того, что n_g заменяется на n_i — число потенциальных центров зарождения (молекул) на поверхности i -й примесной частицы.

Из выражения (3) следует, что зависимость частоты гетерогенной нуклеации от пересыщения слабее, чем гомогенной нуклеации. Поэтому при $\Delta P \gtrsim \{8\pi(1 - \psi(\varphi))\sigma^3/[3k_B T \ln(n_g/(nN_{het}))]\}^{1/2}$ преобладающим процессом будет гомогенное зарождение. При выводе последнего соотношения для упрощения предполагалось, что в расплаве имеются примесные частицы одного сорта.

Вообще говоря, априорное описание гетерогенной нуклеации затруднено, так как ход процесса зависит от большого числа факторов, роль которых малоизучена. Поэтому в данной работе ограничимся качественным описанием данного процесса. Прежде чем перейти к рассмотрению гетерогенной нуклеации, проведем исследование для случая чисто гомогенного зарождения.

Для нахождения толщины диффузионного слоя, формирующегося вокруг одиночного пузырька в процессе его роста, используем решение, полученное в работе [6], где показано, что при числах Пекле $Pe = \Delta P R_b^2/(\eta D) \gg 1$ рост пузырька определяется диффузионными процессами, в то время как при $Pe \ll 1$ он ограничивается силами вязкого напряжения (R_b — радиус пузырька; η — вязкость расплава). Получено квазистационарное решение задачи [6]

$$C(r) = C_i - (C_i - C_f)R_b/r. \quad (4)$$

Здесь $C(r)$ — зависимость концентрации газа в расплаве от радиальной координаты r с началом в центре пузырька; C_i, C_f — равновесная концентрация растворенного в расплаве газа при начальном P_i и конечном P_f давлениях соответственно, определяемая из закона Генри; зависимость радиуса пузырька от времени находится по формуле $R_b(t) = \sqrt{D_{eff}t}$; $D_{eff} = 2D\rho_m(C_i - C_f)/\rho_g$ — “эффективный” коэффициент диффузии; ρ_m — плотность расплава; $\rho_g = M_g P_f/(RT)$ — плотность газа в пузырьке, определяемая из уравнения состояния идеального газа; M_g — молярная масса газа.

Ввиду малой вязкости сильногазонасыщенных магматических расплавов [1], рассматриваемых в настоящей работе, приведенное выше решение справедливо практически начиная с момента зарождения пузырька.

Из соотношения (4) следует, что при приближении к растущему пузырьку концентрация растворенного в расплаве газа уменьшается, т. е. вокруг пузырька формируется диффузионный пограничный слой (рис. 2). Ввиду сильной зависимости частоты нуклеации от пересыщения (см. соотношение (3)) в первом приближении можно считать, что зарождение пузырьков происходит только вне диффузионного слоя (область 3 на рис. 2), при этом частоту нуклеации в данной области можно положить равной частоте на бесконечности. Действительно, нуклеация новых пузырьков внутри диффузионного слоя возможна, однако существенного вклада в суммарный процесс газовой выделенной она не дает, так как в этой области частота нуклеации значительно меньше, чем вне ее.

При решении поставленной задачи ограничимся рассмотрением механизма роста одиночного пузырька. Это связано с тем, что согласно изложенному выше нуклеация пузырь-

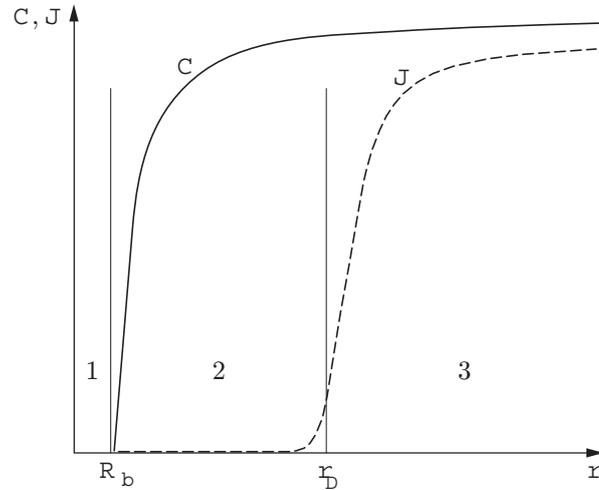


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости концентрации газа и частоты нуклеации от r (обозначения те же, что на рис. 1)

ков происходит до тех пор, пока диффузионные слои соседних пузырьков не начинают взаимодействовать.

Толщину диффузионного слоя r_D определим из условия $J(r_D)/J(r \rightarrow \infty) = 1/10$. Подставляя в данное соотношение зависимость для частоты нуклеации (3), с учетом (4) получим $r_D(t) = \varkappa R_b(t)$, где $\varkappa = 64\pi\sigma^3/(3k_B T(P_i - P_f)^2(1 + \sqrt{P_f/P_i}) \ln 10)$. Поскольку для рассматриваемой задачи $\varkappa \gg 1$ (толщина диффузионного слоя много больше радиуса пузырька), зависимость объема диффузионной области вокруг одиночного пузырька от времени определяется выражением $v_D(t) = (4\pi/3)\varkappa^3 R_b^3(t)$. Подставляя последнее соотношение в уравнения (1) и (2) и учитывая, что согласно принятым допущениям частота нуклеации вне диффузионной области остается постоянной в течение всего процесса, а изменяется лишь объем, в котором возможна нуклеация, найдем зависимость числа зарождающихся пузырьков от времени в единице объема расплава:

$$N_b(t) = (J/D_{eff})^{3/5} [(8\pi/15)\varkappa^3]^{-2/5} I\{[(8\pi/15)\varkappa^3 J D_{eff}^{3/2}]^{2/5} t\}, \quad (5)$$

где $I(\tau) = \int_0^\tau \exp(-\chi^{5/2}) d\chi$. Из соотношения (5) следует, что скорость зарождения пузырьков со временем быстро уменьшается и в конечном счете становится равной нулю. Это обусловлено тем, что в процессе роста уже образовавшихся пузырьков быстро увеличивается объем диффузионной области, в которой нуклеация подавлена.

Оценим характерное время процесса нуклеации. Считая, что скорость зарождения новых центров dN_b/dt становится пренебрежимо малой при показателе подынтегральной экспоненты в функции $I(\tau)$, равном 100, получаем $t_{nucl} \simeq 100^{2/5} [(8\pi/15)\varkappa^3 J D_{eff}^{3/2}]^{-2/5}$. С этого момента времени дальнейшая дегазация расплава происходит только за счет роста уже образовавшихся центров. При увеличении пересыщения характерное время нуклеации быстро уменьшается.

Найдем число пузырьков, образовавшихся в течение всего процесса. С учетом того, что $I(\infty) \simeq 0,887$, получим

$$N_b = 0,887(J/D_{eff})^{3/5} [(8\pi/15)\varkappa^3]^{-2/5}. \quad (6)$$

Соотношение (6) фактически описывает зависимость числа образующихся в процессе декомпрессии пузырьков от начального пересыщения расплава.

Найдем функцию распределения зародышей по размерам $f = (1/N_b) dN_b/dR_b$ (очевидно, что со временем она будет меняться в связи с зарождением новых пузырьков и ростом уже образовавшихся):

$$f(R_b, t) = 2R_b (J/D_{eff}) \exp\{-(8\pi/15)\alpha^3 (J/D_{eff})(D_{eff}t - R_b^2)^{5/2}\}/N_b(t).$$

Отметим, что функция распределения нормирована на суммарное число пузырьков, появившихся в объеме расплава за время t , т. е.

$$\int_0^{\sqrt{D_{eff}t}} f(R_b, t) dR_b = 1. \text{ Здесь интегрирование}$$

ведется до размера пузырька, зародившегося в начальный момент времени. Очевидно, что после окончания процесса нуклеации вид функции распределения остается неизменным, а дальнейший диффузионный рост пузырьков приводит к ее сдвигу в сторону больших размеров пузырьков. Зная функцию распределения, нетрудно найти зависимость среднего

$$\text{радиуса пузырьков от времени: } \bar{R}_b(t) = \int_0^{\sqrt{D_{eff}t}} R_b f(R_b, t) dR_b.$$

Изложенные выше рассуждения применимы также к случаю гетерогенной нуклеации с той лишь разницей, что во всех выкладках частоту гомогенной нуклеации необходимо заменить на частоту гетерогенной нуклеации для i -й примесной частицы и произвести суммирование по всем гетерогенным центрам. Кроме того, вместо параметра α следует ввести $\alpha_i = \alpha \psi(\varphi_i)$. Последнее соотношение будет справедливо, если предположить, что примесные частицы одного сорта распределены по всему объему равномерно, а диффузионные области, формирующиеся вокруг пузырьков, образовавшихся на примесных частицах, имеют сферическую форму. Данное приближение вполне оправданно, если примесные частицы не очень активные, а их размеры достаточно малы. Задача о суммарном газо-выделении на твердых поверхностях и примесных частицах большого размера требует дополнительного анализа и здесь не рассматривается.

Следует отметить, что предложенный подход справедлив также при решении класса задач о дегазации пересыщенных растворов, где пересыщение возникает отличным от декомпрессии образом (например, сегрегацией растворенного в расплаве газа движущимся фронтом кристаллизации [7]). В частности, в случае другого вида зависимости равновесной концентрации растворенного газа от давления в законе Генри достаточно будет соответствующим образом пересчитать параметр α .

Результаты расчетов. Проведены расчеты процесса дегазации сильногазонасыщенных магматических расплавов (с начальной массовой концентрацией растворенной воды, превышающей 3 %) при следующих значениях параметров [6]: плотности $\rho_m = 2300 \text{ кг/м}^3$, коэффициенте диффузии $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, постоянной Генри $K_H = 4,33 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1/2}$, поверхностном натяжении $\sigma = 0,076 \text{ Дж/м}^2$. Температура расплава полагалась равной 1150 К.

На рис. 3 приведена расчетная зависимость числа образующихся в процессе пузырьков от начального пересыщения. Сплошная линия соответствует случаю гомогенной нуклеации, которая, как видно, начинает проявляться при $\Delta P \gtrsim 80 \text{ МПа}$. При увеличении пересыщения число пузырьков, образующихся при декомпрессии расплава, растет. Как отмечалось выше, из-за наличия в выражении для частоты гетерогенной нуклеации параметров, трудноопределяемых экспериментально, точное описание данного процесса затруднено.

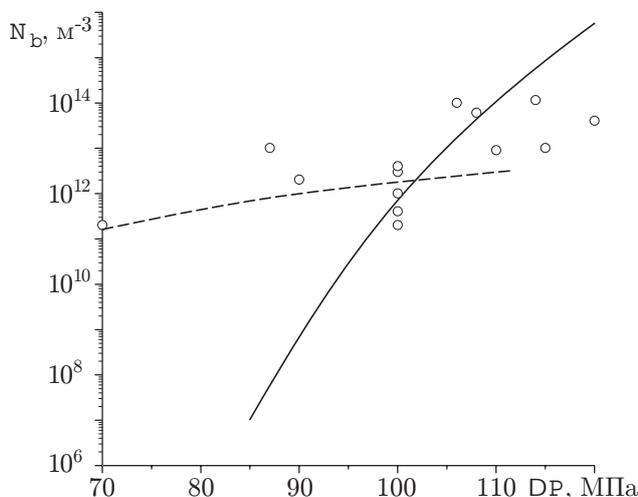


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость числа образующихся в процессе декомпрессии пузырьков от начального пересыщения:

сплошная линия — расчет для случая гомогенной нуклеации; штриховая — расчет для случая гетерогенной нуклеации; точки — экспериментальные данные [5]

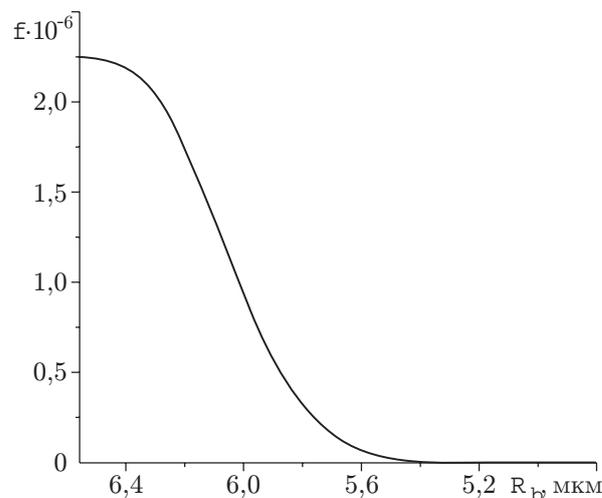


Рис. 4

Рис. 4. Функция распределения пузырьков по размерам

Поэтому для ясного понимания всего исследуемого явления построена качественная зависимость (штриховая линия на рис. 3). В расчетах полагалось, что в расплаве имеется один сорт примесных частиц размером примерно 0,1 мкм, число которых равно 10^{12} м^{-3} , а угол смачивания $\varphi = 3\pi/4$. Отметим, что начиная с пересыщения $\Delta P \approx 100 \text{ МПа}$ гомогенное зарождение преобладает над гетерогенным. На рис. 3 приведены также экспериментальные данные, полученные в работе [5]. Для достаточно широкого диапазона ΔP наблюдается хорошее соответствие результатов расчета и экспериментальных данных, а некоторое различие при больших значениях $\Delta P \approx 120 \text{ МПа}$ обусловлено тем, что характерное время нуклеации в данном случае имеет тот же порядок, что и время декомпрессии расплава в эксперименте, тогда как в предложенной модели декомпрессия считается мгновенной.

На рис. 4 приведена функция распределения зародышей по размерам в момент окончания нуклеации $t_{nucl} = 0,002 \text{ с}$ (начальное давление полагалось равным 100 МПа, конечное — атмосферному). Из формы кривой функции распределения следует, что нуклеация пузырьков происходит в основном на начальной стадии процесса. Средний радиус пузырьков к моменту окончания нуклеации достигает примерно 6 мкм, в то время как максимальный размер, до которого они могут дорасти при выделении из расплава всей избыточной массы газа, согласно простым оценкам [1] составляет приблизительно 80 мкм, т. е. основная масса газа выделяется на стадии дальнейшего диффузионного роста (при $t > t_{nucl}$). В связи с этим предположение, что нуклеацию пузырьков можно считать мгновенной, вполне оправданно.

Выводы. Рассмотрена задача о спонтанном зарождении пузырьков в газонасыщенном магматическом расплаве при его мгновенной декомпрессии. На основе классической кинетической теории фазовых переходов и модифицированной теории суммарного превращения найдена зависимость числа образующихся в процессе дегазации центров нуклеации от начального пересыщения, возникшего в результате декомпрессии. Приведена оценка характерного времени нуклеации. Найдена функция распределения зародышей по размерам.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными других авторов показывает их хорошее соответствие.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чернов А. А.** Об одной модели затвердевания магмы в процессе эксплозивного вулканического извержения // ПМТФ. 2003. Т. 44, № 5. С. 80–90.
2. **Melnik O. E., Sparks R. S. J.** Nonlinear dynamics of lava dome extrusion // Nature. 1999. V. 402, N 4. P. 37–41.
3. **Колмогоров А. Н.** К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Т. 3. С. 355–359.
4. **Stolper E.** Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. 1982. V. 81. P. 1–17.
5. **Hurwitz S., Navon O.** Bubble nucleation in rhyolitic melts: experiments at high pressure, temperature and water content // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 122. P. 267–280.
6. **Lyakhovsky V., Hurwitz S., Navon O.** Bubble growth in rhyolitic melts: experimental and numerical investigation // Bull. Volcanol. 1996. V. 58, N 1. P. 19–32.
7. **Fedorchenko A. I., Chernov A. A.** Exact solution of the problem of gas segregation in the process of crystallization // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46, N 5. P. 915–919.

Поступила в редакцию 11/XI 2003 г.
