

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра Статистической физики
Направление «Физика»



**КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА В
РАСТВОРАХ ПРИ УЧЕТЕ СИЛ ЛАПЛАСА И
ВЯЗКОСТИ**

Магистерская диссертация студента

_____ **Савина Андрея Владимировича**

Научный руководитель:

_____ д. ф.-м. н., проф. **Кучма А. Е.**

Рецензент:

_____ д. ф.-м. н., проф. **Кукушкин С. А.**

Санкт-Петербург
2018

Содержание

Введение	3
Глава 1. Общие принципы описания стадии нуклеации при дегазации пересыщенного раствора	6
§1. Динамика роста пузырька в вязкой жидкости	6
§2. Функция распределения закритических пузырьков по размерам на стадии нуклеации	9
Глава 2. Влияние лапласова давления на стадии нуклеации	13
§3. Решение уравнения эволюции пузырька для законов растворения Генри и Зиверта	13
§4. Распределение закритических пузырьков по размерам	17
Глава 3. Влияние сил вязкости	25
§5. Решение уравнения роста пузырька при одновременном учете сил Лапласа и вязкости.....	25
§6. Распределение закритических пузырьков по размерам при учете вязкости.	27
Заключение	34
Список литературы	36

Введение

Формирование и эволюция неравновесных ансамблей наночастиц в результате спонтанного зарождения в метастабильных системах представляет первостепенный интерес для современной науки и нанотехнологий [1-4]. С фундаментальной точки зрения этот интерес объясняется универсальностью кинетики таких различных явлений, как образование туманов и облаков в атмосфере Земли, зарождение пор и кристаллов в твердых телах, дегазация пересыщенных газом жидких растворов и извержение магматических пород. Независимо от того, появляются ли капельки, поры, кристаллы или пузырьки газа в виде частиц новой фазы, в условиях быстрого создания метастабильности в замкнутой системе фазовые переходы первого рода проходят через одни и те же стадии, характеризующиеся различными временными масштабами и распределениями по размерам образующихся частиц [5-9]. Эти стадии включают *инкубационную стадию*, когда с преодолением активационного барьера нуклеации (связанного с существованием *критического* размера частиц новой фазы при нуклеации) появляются первые *закритические* частицы новой фазы. Затем разворачивается собственно *стадия нуклеации*, когда квазистационарное образование новых закритических частиц продолжается вместе с ростом ранее зародившихся частиц, а накопление вещества в закритических частицах начинает истощать начальное пересыщение метастабильной фазы. Следующую стадию называют *стадией интенсивного роста* больших закритических частиц без образования новых закритических частиц новой фазы. Эта стадия продолжается, пока пересыщение метастабильной фазы не падает почти до нуля. Заключительную стадию называют *стадией оствальдовского созревания* или *стадией Лифшица-Слезова* (или *стадией переконденсации*), когда более крупные частицы новой фазы растут за счет распада малых частиц, переходящих в состояние докритических. Интерес современных нанотехнологий связан с возможностью «замораживания» стадий путем искусственного снижения температуры или пересыщения метастабильной фазы. Такие методы могут быть использованы для получения нано- и микрочастиц с определенным составом и прогнозируемыми свойствами, необходимыми для новых материалов, таких как наноструктурированные твердые пленки, высокопористые жидкие и твердые материалы [10-12].

После мгновенного снижения давления (при *декомпрессии*) первоначально газонасыщенный жидкий раствор становится пересыщенным, и в нем начинают протекать процессы зарождения и роста пузырьков растворенного газа – происходит *дегазация* раствора.

Моя задача в данной работе состоит в описании стадии нуклеации роста пузырьков закритического размера (пузырьков с размерами больше критического, то есть больше размера пузырька, находящегося в неустойчивом равновесии с раствором), для чего требуется найти уравнение эволюции пузырька во времени и описать изменение во времени функции распределения пузырьков по размерам. Именно функция распределения закритических пузырьков является наиболее информативной характеристикой дегазации в метастабильных жидкостях и поэтому имеет первостепенное значение для сравнения с результатами экспериментов и численного моделирования.

Несмотря на то, что теория нуклеации в пересыщенных газом растворах возникла достаточно давно и вопросы, связанные со стадией нуклеации закритических пузырьков растворенного в жидкости газа при дегазации раствора, достаточно широко освещены во многих работах [13-21], все еще существуют вопросы, изучению которых не было уделено должного внимания. В частности, в тех работах, где используется традиционное приближение среднего поля для пересыщения растворенного газа в растворе, как правило, пренебрегают не только вязкостью раствора, но и давлением Лапласа в закритических пузырьках, считая, что давление газа в пузырьках практически равно давлению в жидкости [21]. Заметим, что ранее в ряде работ все же рассматривалось, как изменится теория роста отдельных пузырьков газа, если учесть вклад лапласова давления [22-27]. В данной работе, вместе с лапласовым давлением будет учтен также и вклад в давление в пузырьках, обусловленный вязкостью жидкости.

Учёт вязкости может быть важен при описании стадии нуклеации пузырьков в таких вязких средах как расплавы солей, стекла и магма. Большие значения вязкости указанных жидкостей (по абсолютной величине) позволяют предполагать, что связанные с этим эффекты могут оказаться достаточно заметными в законе роста пузырьков и повлиять на функцию распределения закритических пузырьков по размерам.

Согласно одной из гипотез, образование пузырьков водяного пара в магме может являться причиной вулканического извержения [28], что делает теорию, способную описать процесс нуклеации в вязкой жидкости, весьма ценной. Также нельзя не отметить, что при производстве различных стекол промышленность старается не допустить образования пузырьков внутри конечного изделия, т.к. это может ухудшить его эксплуатационные характеристики. Теория, способная описать эволюцию пузырьков при дегазации с учетом вязких эффектов, могла бы помочь промышленности снизить вероятность их формирования в процессе производства изделий из стекла. Такая теория могла бы быть полезной промышленности, выпускающей пористые материалы, различные пены и т.д., а также медицине,

разрабатывающей способы борьбы с декомпрессией и эмболией в биологических тканях и сосудах, хотя и нельзя утверждать, что эффектами, возникающими вследствие ненулевой вязкости жидкости, в указанных случаях нельзя пренебречь.

В первой главе данной работы изложена общая схема построения функции распределения закритических пузырьков по размерам на стадии нуклеации в варианте, позволяющем, в отличие от традиционно используемого подхода, учесть влияние давления Лапласа и сил вязкости на динамику роста пузырька.

Вторая глава посвящена детальному учету лапласова давления в пузырьках. Рассмотрены решения уравнения эволюции размера сферического пузырька при точном учете сил Лапласа как для закона растворимости Генри, так и в случае закона растворимости Зиверта. Для случая применимости закона Генри аналитически описана эволюция функции распределения закритических пузырьков по размерам на стадии нуклеации при полном учете лапласова давления в пузырьках.

В третьей главе обсуждается влияние вязкости раствора на динамику роста закритических пузырьков и формирование их распределения по размерам. Рассмотрена ситуация, в которой вклад вязких сил в давление внутри пузырька может рассматриваться как возмущение, что позволило дать явное аналитическое описание стадии нуклеации в случае закона растворимости Генри.

В Заключении сформулированы основные полученные результаты и выводы магистерской работы.

Глава 1. Общие принципы описания стадии нуклеации при дегазации пересыщенного раствора

§1. Динамика роста пузырька в вязкой жидкости

Состояние двухкомпонентного (состоящего из жидкого растворителя и растворенного газа) жидкого раствора непосредственно после мгновенной декомпрессии задается начальной концентрацией растворенного газа c_0 , температурой T и давлением P . Начальное пересыщение ζ_0 газа в растворе определим выражением

$$\zeta_0 = (c_0 - c_\infty) / c_\infty, \quad (1.1)$$

где c_∞ - концентрация газа в растворе, который при заданных температуре и давлении находится в равновесии с чистым газом при плоской поверхности соприкосновения. Если раствор в начальном состоянии пересыщен газом, так что ζ_0 положительно, то с течением времени происходит дегазация раствора путем флуктуационного зарождения и последующего роста закритических пузырьков. В приближении среднего поля пересыщения [21] полагается, что нуклеация и рост пузырьков сопровождаются синхронным и однородным в пространстве снижением концентрации газа в растворе и, соответственно, снижением пересыщения от его начального значения. Текущие значения концентрации $c(t)$ и пересыщения газа в растворе $\zeta(t)$ связаны при этом таким же соотношением, как и их начальные значения:

$$\zeta(t) = (c(t) - c_\infty) / c_\infty. \quad (1.2)$$

Для давления $P(R)$ газа внутри сферического пузырька радиуса R в вязкой несжимаемой жидкости при учете сил Лапласа имеет место уравнение Рэлея-Плессе [22,23]:

$$\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = P(R) - P - \frac{2\sigma}{R} - 4\eta \frac{\dot{R}}{R}. \quad (1.3)$$

Здесь точка над символом означает дифференцирование по времени, P - давление в жидкости на удалении от пузырька, ρ и η - плотность и вязкость жидкости соответственно, σ - поверхностное натяжение жидкости на границе с пузырьком. Рост пузырька обеспечивается за счет диффузионного притока молекул газа из раствора внутрь пузырька.

Как показано в работе [29], при росте газовых пузырьков в растворе величина инерционного вклада, описываемого выражением в левой части (1.3), пренебрежимо мала по сравнению с давлением в растворе, и этот вклад можно не учитывать. В пренебрежении инерционным вкладом уравнение (1.3) принимает более простой вид

$$P(R) = P + \frac{2\sigma}{R} + 4\eta \frac{\dot{R}}{R}. \quad (1.4)$$

Полагая газ внутри пузырька идеальным и пренебрегая тепловыми эффектами [29], для концентрации газа в пузырьке в зависимости от его радиуса получаем выражение

$$n(R) = \frac{P(R)}{k_B T} = \frac{P}{k_B T} \left(1 + \frac{2\sigma}{PR} + 4\eta \frac{\dot{R}}{R} \right) = \bar{n} \left(1 + \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right), \quad (1.5)$$

где k_B – постоянная Больцмана,

$$\bar{n} \equiv \frac{P}{k_B T}, \quad R_* \equiv \frac{2\sigma}{P}. \quad (1.6)$$

Возможность пренебрежения инерционностью жидкости и тепловыми эффектами мы прокомментируем подробнее в §3 на примере динамики роста пузырьков при учете влияния сил Лапласа.

Полное число молекул газа в пузырьке радиуса R есть $N = n(R)4\pi R^3/3$. С учетом (1.5) это дает

$$N(t) = \frac{4\pi}{3} R^3 \bar{n} \left(1 + \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right) = \frac{4\pi}{3} R^2 \bar{n} \left(R + R_* \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right). \quad (1.7)$$

При условии стационарности диффузии молекул газа к пузырьку выражение для скорости $\dot{N}(t)$ изменения числа $N(t)$ молекул газа в пузырьке радиуса R имеет вид

$$\dot{N}(t) = 4\pi R^2 j_R, \quad (1.8)$$

где плотность стационарного потока j_R на поверхности пузырька равна

$$j_R = \frac{D}{R} (c(t) - c_R), \quad (1.9)$$

D – коэффициент диффузии молекул газа в жидком растворе, c_R – равновесная концентрация газа в растворе у границы пузырька радиуса R . Дифференцируя выражение (1.7) по времени и используя (1.8) и (1.9), получаем уравнение эволюции пузырька в виде

$$\dot{R} \left(R + \frac{2}{3} R_* + \frac{4\eta R_*}{3\sigma} \left(\dot{R} + \frac{R\ddot{R}}{2\dot{R}} \right) \right) = D \frac{c(t) - c_R}{\bar{n}}. \quad (1.10)$$

Связь между равновесной концентрацией c_R раствора у поверхности пузырька и концентрацией $n(R)$ газа в пузырьке определяется условием химического равновесия и описывается соответствующим законом растворения. В отсутствие диссоциации и химических превращений при растворении эта связь дается законом Генри

$$c_R = sn(R), \quad (1.11)$$

где безразмерная постоянная s есть растворимость газа. С учетом (1.6) $s\bar{n} = c_\infty$, и подстановка (1.5) в (1.11) дает для концентрации c_R выражение

$$c_R = c_\infty \left(1 + \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right). \quad (1.12)$$

В результате уравнение эволюции пузырька (1.10) при учете (1.2) приобретает вид

$$\dot{R} \left(R + \frac{2}{3} R_* + \frac{4\eta R_*}{3\sigma} \left(\dot{R} + \frac{R\ddot{R}}{2\dot{R}} \right) \right) = Ds \left(\zeta(t) - \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right). \quad (1.13)$$

Для радиуса R_c находящегося в равновесии с раствором критического пузырька из (1.13) следует выражение

$$R_c(t) = \frac{R_*}{\zeta(t)}. \quad (1.14)$$

Как следствие, уравнение (1.13) может быть представлено в виде

$$\dot{R} \left(R + \frac{2}{3} R_* + \frac{4\eta R_*}{3\sigma} \left(\dot{R} + \frac{R\ddot{R}}{2\dot{R}} \right) \right) = Ds\zeta \left(1 - \frac{R_c}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right). \quad (1.15)$$

Если при растворении газа в жидкости имеет место диссоциация (как, например, при растворении воды в вулканической магме при высоких температурах), то связь между c_R и $n(R)$ выражается законом Зиверта в виде

$$c_R = Kn^{1/2}(R), \quad (1.16)$$

где K - соответствующая размерная постоянная. В этом случае $c_\infty = K\bar{n}^{-1/2}$, а для концентрации c_R , учитывая (1.5), имеем выражение

$$c_R = c_\infty \left(1 + \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right)^{1/2}. \quad (1.17)$$

Соответственно, в случае закона растворимости Зиверта уравнение эволюции пузырька (1.10) принимает вид

$$\dot{R} \left(R + \frac{2}{3} R_* + \frac{4\eta R_*}{3\sigma} \left(\dot{R} + \frac{R\ddot{R}}{2\dot{R}} \right) \right) = \frac{D}{\bar{n}} \left(c(t) - c_\infty \left(1 + \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right)^{1/2} \right). \quad (1.18)$$

В рассматриваемом случае из (1.18) для радиуса R_c критического пузырька, учитывая (1.2), находим

$$R_c(t) = \frac{R_*}{\left(\frac{c(t)}{c_\infty} \right)^2 - 1} = \frac{R_*}{(\zeta(t) + 1)^2 - 1}. \quad (1.19)$$

Для интегрирования уравнения, описывающего динамику роста закритического пузырька при заданном начальном значении радиуса $R(t=0) = R_0$ требуется, очевидно, знание зависимости пересыщения раствора от времени $\zeta(t)$. В рамках приближения среднего поля пересыщения эта зависимость устанавливается с использованием уравнения баланса числа частиц растворенного газа в процессе нуклеации.

§2. Функция распределения закритических пузырьков по размерам на стадии нуклеации

В приближении среднего поля пересыщения газа в растворе выражение для *скорости нуклеации* пузырьков $I(\zeta)$ (число закритических пузырьков, зарождающихся в единице объема раствора за единицу времени) в зависимости от текущего значения пересыщения $\zeta(t)$ можно записать в виде

$$I(\zeta) = A(\zeta)e^{-\Delta F(\zeta)}, \quad (2.1)$$

где $\Delta F(\zeta)$ – *работа образования критического пузырька*, выраженная в единицах $k_B T$, предэкспоненциальный множитель $A(\zeta)$ является медленно меняющейся функцией ζ .

Так как закритические пузырьки растут с регулярной скоростью \dot{R} , то зависящая от времени *функция распределения закритических пузырьков по размерам* в расчете на единицу объема растворителя дается интегральным выражением

$$f(R, t) = \int_0^t dt' I(\zeta(t')) \delta(R - R(t, t')), \quad (2.2)$$

где $t=0$ отвечает моменту времени появления первого закритического пузырька, $R(t, t')$ – радиус к моменту времени t для пузырька, зародившегося в момент времени t' , δ – дельта-функция Дирака.

Если относительное уменьшение

$$\varphi(t) \equiv (\zeta_0 - \zeta(t)) / \zeta_0 \quad (2.3)$$

пересыщения от начального значения ζ_0 мало, так что $\varphi \ll 1$, то выражение (2.1) для скорости нуклеации можно переписать как

$$I(\zeta(t)) = I_0 e^{-\Gamma \varphi(t)}. \quad (2.4)$$

Здесь $I_0 = I(\zeta_0)$ – скорость нуклеации при начальном значении пересыщения, параметр Γ определяется выражением

$$\Gamma \equiv -\zeta_0 \left(\frac{d\Delta F(\zeta)}{d\zeta} \right)_{\zeta=\zeta_0}. \quad (2.5)$$

В большинстве случаев выполняется сильное неравенство $\Gamma \gg 1$. Зарождение новых пузырьков практически прекращается к моменту времени t_1 (окончание стадии нуклеации), когда показатель экспоненты в (2.4) достигает значения $\Gamma \varphi(t_1) = 1$. Таким образом, на всем протяжении стадии нуклеации относительное падение пересыщения $\varphi(t)$ действительно является малым и удовлетворяет неравенству

$$\varphi(t) \leq 1/\Gamma \ll 1. \quad (2.6)$$

Поскольку $\varphi(t) \ll 1$, то в уравнении эволюции размера пузырька на стадии нуклеации можно полагать текущее пересыщение раствора $\zeta(t)$ равным начальному значению ζ_0 . При этом текущий размер каждого пузырька зависит только от длительности времени его роста, так что $R(t, t') = R(t - t')$. Имея это в виду, используя (2.4) и учитывая свойства дельта-функции Дирака, выражение (2.2) для $f(R, t)$ можно переписать следующим образом:

$$f(R, t) = I_0 \int_0^t dt' \delta(R - R(t - t')) e^{-\Gamma \varphi(t')} = I_0 \int_0^t d\tau \delta(R - R(\tau)) e^{-\Gamma \varphi(t - \tau)} = I_0 \frac{d\tau(R)}{dR} e^{-\Gamma \varphi(t - \tau(R))}, \quad (2.7)$$

где $\tau(R)$ имеет смысл времени роста отдельного пузырька от момента его зарождения до достижения размера R . Явная зависимость $\tau(R)$ определяется, очевидно, из решения соответствующего уравнения, описывающего динамику роста пузырька.

Теперь необходимо найти зависимость $\varphi(t)$, описывающую изменение пересыщения на стадии нуклеации и, соответственно, изменение скорости нуклеации (2.4). С этой целью обратимся к уравнению баланса для числа частиц газа. Используя выражение (1.5) для концентрации газа в пузырьке радиуса R и выражение (2.7) для функции

распределения пузырьков по радиусам, это уравнение в расчете на единицу объема раствора можно записать в виде

$$c_0 - c(t) = \bar{n} \frac{4\pi I_0}{3} \int_{R_0}^{R_m(t)} dR \left(1 + \frac{R_*}{R} \left(1 + 2\eta \frac{\dot{R}}{\sigma} \right) \right) R^3 \frac{d\tau(R)}{dR} e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(R))}, \quad (2.8)$$

где $R_m(t)$ – максимальный радиус пузырьков в момент времени t , определяемый условием $\tau(R_m(t)) = t$. Величину \dot{R} в уравнении (2.8) следует рассматривать как функцию радиуса R , которая определяется, как и зависимость $\tau(R)$, из уравнения эволюции

размера пузырька. Имея в виду очевидное равенство $\frac{d\tau(R)}{dR} \dot{R}(R) = 1$, соотношение (2.8)

можно представить также в виде

$$c_0 - c(t) = \bar{n} \frac{4\pi I_0}{3} \int_{R_0}^{R_m(t)} dR R^2 \left((R + R_*) \frac{d\tau(R)}{dR} + \frac{2\eta R_*}{\sigma} \right) e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(R))}. \quad (2.8a)$$

С учетом соотношения $\zeta(t) = (c(t) - c_\infty)/c_\infty$ и определения (2.3) уравнение (2.8a) приводит к нелинейному интегральному уравнению для относительного падения пересыщения $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = \frac{4\pi I_0 \bar{n}}{3(c_0 - c_\infty)} \int_{R_0}^{R_m(t)} dR R^2 \left((R + R_*) \frac{d\tau(R)}{dR} + \frac{2\eta R_*}{\sigma} \right) e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(R))}. \quad (2.9)$$

Решение уравнения (2.9) можно найти путем последовательных итераций. Для интересующего нас случая малых значений $\varphi(t)$ можно ограничиться первой итерацией.

В этом приближении, полагая $\varphi = \varphi_0 = 0$ в правой части (2.9), находим

$$\varphi(t) = \frac{4\pi I_0 \bar{n}}{3(c_0 - c_\infty)} \int_{R_0}^{R_m(t)} dR R^2 \left((R + R_*) \frac{d\tau(R)}{dR} + \frac{2\eta R_*}{\sigma} \right). \quad (2.10)$$

Выражение (2.10) представляется, очевидно, эквивалентным образом как

$$\varphi(t) = \frac{4\pi I_0 \bar{n}}{3(c_0 - c_\infty)} \left(\int_{R_0}^{R_m(t)} dR R^2 (R + R_*) \frac{d\tau(R)}{dR} + \frac{2\eta R_*}{3\sigma} (R_m^3(t) - R_0^3) \right). \quad (2.11)$$

Таким образом, для явного построения функции распределения (2.7) закритических пузырьков газа по размерам в любой момент времени на стадии нуклеации необходимо, прежде всего, решить уравнение (1.13) или (1.18), описывающее динамику роста пузырька при постоянном пересыщении раствора, равным исходному. Этим определяются зависимости $\tau(R)$ и $d\tau(R)/dR$. Далее, задавая значение t , находим соответствующее значение

$R_m(t)$ из условия $\tau(R_m(t)) = t$. По найденному значению $R_m(t)$ вычисляем, используя (2.11), значение функции $\varphi(t - \tau(R))$ для любого R из промежутка $R_0 \leq R \leq R_m(t)$ и подставляем полученное значение в выражение (2.7). Таким способом находится функция распределения в любой момент времени t и промежутка $0 < t < t_1$, где t_1 отвечает окончанию стадии нуклеации и, как указывалось, определяется условием $\Gamma\varphi(t_1) = 1$. Это условие, согласно выражению (2.10), записывается в виде

$$\frac{4\pi I_0 \bar{n} \Gamma}{3(c_0 - c_\infty)} \int_{R_0}^{R_m(t_1)} dR R^2 \left((R + R_*) \frac{d\tau(R)}{dR} + \frac{2\eta R_*}{\sigma} \right) = 1. \quad (2.12)$$

Из уравнения (2.12) определяется максимальный размер пузырьков к окончанию стадии нуклеации $R_m(t_1)$, длительность стадии нуклеации по найденному значению $R_m(t_1)$ вычисляется как $t_1 = \tau(R_m(t_1))$. Число $N(t)$ закритических пузырьков на единицу объема раствора в момент времени t дается выражением

$$N(t) = \int_{R_0}^{R_{\max}(t)} dR f(R, t). \quad (2.13)$$

Наряду с функцией распределения пузырьков по радиусу $f(R, t)$ в ряде случаев удобно использовать также функцию распределения по квадрату радиуса $f(R^2, t)$, для которой из условия $f(R, t)dR = f(R^2, t)dR^2$ имеем:

$$f(R^2, t) = \frac{1}{2R} f(R, t). \quad (2.14)$$

Выражение для числа пузырьков в единице объема раствора к окончанию стадии нуклеации $N(t_1)$ записывается, аналогично (2.13), в виде

$$N(t_1) = \int_{R_0^2}^{R_m^2(t_1)} dR^2 f(R^2, t). \quad (2.15)$$

Глава 2. Влияние лапласова давления на стадии нуклеации

§3. Решение уравнения эволюции пузырька для законов растворения Генри и Зиверта

Как уже отмечалось выше, на стадии нуклеации пересыщение раствора ζ в уравнении эволюции пузырька можно полагать постоянным и равным исходному значению ζ_0 . В случае, когда растворимость газа описывается законом Генри, уравнение эволюции газового пузырька (1.15) без учета вязких сил принимает в этом случае вид:

$$R\dot{R}\frac{R+R_\sigma}{R-R_c(\zeta_0)}=Ds\zeta_0, \quad (3.1)$$

где для удобства введено новое обозначение:

$$R_\sigma \equiv \frac{2R_*}{3} = \frac{4\sigma}{3P}. \quad (3.2)$$

Точное решение дифференциального уравнения (3.1) при начальном условии

$$R(t)|_{t=0} = R_0 \quad (3.3)$$

может быть записано в виде [26]:

$$\frac{R^2(t)-R_0^2}{2} + (R_\sigma + R_c(\zeta_0)) \left(R(t) - R_0 + R_c(\zeta_0) \ln \frac{R(t) - R_c(\zeta_0)}{R_0 - R_c(\zeta_0)} \right) = Dat, \quad (3.4)$$

где

$$a \equiv s\zeta_0 = \frac{c_0 - c_\infty}{\bar{n}}. \quad (3.5)$$

Как показано в [26], параметр a характеризует степень нестационарности диффузии молекул газа в растворе. Влияние нестационарности несущественно только при $a \ll 1$, так что выполнение этого неравенства является необходимым условием применимости приближения среднего поля пересыщения в теории нуклеации. Начальный радиус пузырька R_0 монотонно растущего на стадии нуклеации пузырька должен несколько превосходить радиус критического пузырька $R_c(\zeta_0)$.

Из (3.1) и (3.4) получаем требуемые в предыдущем параграфе выражения для зависимостей $\tau(R)$ и $d\tau(R)/dR$ в случае закона Генри:

$$\frac{d\tau(R)}{dR} = \frac{R}{Da} \frac{R+R_\sigma}{R-R_c(\zeta_0)}, \quad (3.6)$$

$$\tau(R) = \frac{1}{2Da} \left(R^2 - R_0^2 + 2(R_\sigma + R_c(\zeta_0)) \left(R - R_0 + R_c(\zeta_0) \ln \frac{R - R_c(\zeta_0)}{R_0 - R_c(\zeta_0)} \right) \right). \quad (3.7)$$

В случае закона растворимости Зиверта уравнение эволюции пузырька (1.18) в пренебрежении вязкостью и при условии постоянства пересыщения раствора принимает вид

$$\dot{R} \left(R + \frac{2}{3} R_* \right) = \frac{D}{\bar{n}} \left(c_0 - c_\infty \left(1 + \frac{R_*}{R} \right)^{1/2} \right). \quad (3.8)$$

Требуемое выражение для производной $d\tau(R)/dR$ получаем из (3.8) в следующем виде:

$$\frac{d\tau(R)}{dR} = \frac{\bar{n}}{D} \frac{\left(R + \frac{2}{3} R_* \right)}{\left(c_0 - c_\infty \left(1 + \frac{R_*}{R} \right)^{1/2} \right)}, \quad (3.9)$$

Соответствующая зависимость времени роста пузырька от его размера $\tau(R)$ находится интегрированием выражения (3.9):

$$\tau(R) = \frac{\bar{n}}{D} \int_{R_0}^R \frac{\left(z + \frac{2}{3} R_* \right)}{\left(c_0 - c_\infty \left(1 + \frac{R_*}{z} \right)^{1/2} \right)} dz. \quad (3.10)$$

Результат интегрирования в (3.10) в явной аналитической форме был получен ранее только для частного случая $c_0 = 0$, который отвечает растворению газового пузырька в чистом растворителе [30]. В рассматриваемой нами задаче о стадии нуклеации образование и рост закритических пузырьков возможны только при выполнении условия $c_0 - c_\infty = \zeta_0 c_\infty > 0$. Таким образом, необходимо иметь явное выражение для зависимости $\tau(R)$ при конечных значениях концентрации c_0 .

Вводя в (3.10) новую переменную интегрирования x соотношением

$$x(z) = \left(\frac{z}{z + R_*} \right)^{1/2}, \quad (3.11)$$

после некоторых преобразований приводим (3.10) к виду

$$\tau(R) = \frac{2\bar{n}R_*^2}{3Dc_0} \int_{x(R_0)}^{x(R)} \frac{(x^2 + 2)x^2 dx}{(1 - x^2)^3 (x - b)}, \quad (3.12)$$

где введено обозначение $b = c_\infty / c_0$, а пределы интегрирования, согласно (3.11), даются

выражениями $x(R_0) = \left(\frac{R_0}{R_0 + R_*}\right)^{1/2}$ и $x(R) = \left(\frac{R}{R + R_*}\right)^{1/2}$ соответственно. Для вычисления

интеграла в (3.12) подынтегральное выражение раскладываем на простейшие дроби. В результате выполнения этой достаточно громоздкой процедуры, подробности которой здесь не приводим, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{(x^2 + 2)x^2 dx}{(1 - x^2)^3 (x - b)} = & \left(\frac{b^2(b^2 + 2)}{(1 - b^2)^3 (x - b)} - \frac{b(5 + b)}{16(1 - b)^3 (x - 1)} + \frac{b(5 - b)}{16(1 + b)^3 (x + 1)} + \right. \\ & \left. + \frac{7b - 1}{16(1 - b)^2 (x - 1)^2} + \frac{7b + 1}{16(1 + b)^2 (x + 1)^2} - \frac{3}{8(1 - b)(x - 1)^3} - \frac{3}{8(1 + b)(x + 1)^3} \right). \end{aligned} \quad (3.13)$$

В итоге, приходим к уравнению эволюции размера пузырька в следующем виде:

$$\begin{aligned} \tau(R) = & \frac{2\bar{n}R_*^2}{3Dc_0} \left(\frac{b^2(b^2 + 2)}{(1 - b^2)^3} \ln \frac{x(R) - b}{x(R_0) - b} - \frac{b(5 + b)}{16(1 - b)^3} \ln \frac{1 - x(R)}{1 - x(R_0)} + \frac{b(5 - b)}{16(1 + b)^3} \ln \frac{1 + x(R)}{1 + x(R_0)} + \right. \\ & + \frac{7b - 1}{16(1 - b)^2} \left(\frac{1}{1 - x(R)} - \frac{1}{1 - x(R_0)} \right) - \frac{7b + 1}{16(1 + b)^2} \left(\frac{1}{1 + x(R)} - \frac{1}{1 + x(R_0)} \right) + \\ & \left. + \frac{3}{16(1 - b)} \left(\frac{1}{(x(R) - 1)^2} - \frac{1}{(x(R_0) - 1)^2} \right) - \frac{3}{16(1 + b)} \left(\frac{1}{(x(R_0) + 1)^2} - \frac{1}{(x(R) + 1)^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Как видно, связь между радиусом пузырька и временем его роста в случае закона Зиверта оказывается существенно более сложной по сравнению со случаем закона Генри. Значительное различие в динамике роста пузырька для разных законов растворения проявляется, естественно, только в области размеров, где велика роль сил Лапласа. Уравнение эволюции в области размеров пузырька $R \gg R_c, R_\sigma$, как в случае закона Генри (3.1), так и в случае закона Зиверта (3.8) принимает один и тот простой вид. В случае закона Генри из (3.7) при $R \gg R_c, R_\sigma$ следует

$$\tau(R) \approx \frac{R^2}{2Da} = \frac{R^2 \bar{n}}{2D(c_0 - c_\infty)}. \quad (3.15)$$

Для закона Зиверта такой же результат при больших значениях радиуса R следует из (3.14). Действительно, область $R \gg R_*$ отвечает условию $1 - x(R) \ll 1$. При выполнении этого условия из (3.14) получаем

$$\tau(R) \approx \frac{2\bar{n}R_*^2}{3Dc_0} \frac{3}{16(1-b)(x(R)-1)^2}. \quad (3.16)$$

Учитывая, что $b = c_\infty / c_0$, а $x(R) = \left(\frac{R}{R+R_*}\right)^{1/2}$, легко видеть эквивалентность этого выражения выражению (3.15).

В завершение этого раздела приведем, следуя [29], оценку возможности пренебрежения инерционностью жидкости и тепловыми эффектами при описании роста закритических пузырьков. Условием малости инерционного вклада, описываемого левой частью уравнения (1.3), является выполнение сильного неравенства

$$\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) \ll P, \quad (3.17)$$

которое можно переписать в эквивалентном виде как

$$\frac{\rho}{P} \left(\frac{d}{dt}(R\dot{R}) + \frac{1}{2}\dot{R}^2 \right) \ll 1. \quad (3.18)$$

Используя уравнение (3.1), можно убедиться в справедливости соотношений

$$\frac{d}{dt}(R\dot{R}) = \frac{(R-R_c)(R_\sigma+R_c)}{R(R+R_\sigma)^3} (Da)^2 < \left(\frac{Da}{R_\sigma} \right)^2, \quad (3.19)$$

$$\dot{R}^2 = \left(\frac{R-R_c}{R} \frac{Da}{R+R_\sigma} \right)^2 < \left(\frac{Da}{R_\sigma} \right)^2. \quad (3.20)$$

Теперь, используя для оценки значения параметров $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $a \approx 10^{-2}$, $R_\sigma \approx 10^{-4} \text{ см}$, $P \approx 10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$, $\rho \approx 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, из (3.19) и (3.20) находим, что выражение в левой части (3.18) не превосходит значения порядка 10^{-6} .

Для оценки влияния неизотермичности обратимся к уравнению баланса тепла в процессе диффузионного роста газового пузырька. В условиях стационарности процессов диффузии и теплопроводности это уравнение можно записать в виде

$$\kappa \Delta T = qD(c(t) - c_R), \quad (3.21)$$

где ΔT – отличие температуры газа в пузырьке от температуры раствора T , κ – коэффициент теплопроводности раствора, q – теплота перехода в расчете на одну молекулу растворенного газа. Имея в виду неравенство $c(t) - c_R < c_0 - c_\infty$ и учитывая (1.6) и (3.5), из (3.21) находим

$$\frac{\Delta T}{T} < \frac{q}{T} \frac{D}{\kappa} (c_0 - c_\infty) = \frac{q}{k_B T} \frac{DaP}{\kappa T}. \quad (3.22)$$

Полагая для оценки в (3.22) $T = 300K$, $\frac{q}{k_B T} \approx 10$, $\kappa \approx 6 \cdot 10^4 \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$,

$a \approx 10^{-2}$, $P \approx 10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$, получаем $\frac{\Delta T}{T} < 10^{-7}$.

§4. Распределение закритических пузырьков по размерам

Рассмотрим подробно влияние сил Лапласа в ситуации, когда растворимость газа описывается законом Генри. Исходим из общего выражения (2.14) для функции распределения $f(R^2, t)$ закритических пузырьков по размерам, которое, используя выражение (3.6) и учитывая (1.14) и (3.2), перепишем в виде

$$f(R^2, t) = \frac{I_0}{2Da} \frac{R + R_\sigma}{R - 3R_\sigma / (2\zeta_0)} e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(R))}. \quad (4.1)$$

Как уже отмечалось, начальный размер пузырька должен быть несколько больше, чем $R_c(\zeta_0)$. Достаточно, например, положить $R_0 = \alpha R_c(\zeta_0)$, $\alpha \geq 1.1$, так что $R \geq R_0 = 3\alpha R_\sigma / 2\zeta_0$. Выражение (3.7) для зависимости $\tau(R)$ переписывается при этом в виде

$$\tau(R) = \frac{1}{2Da} \left(R^2 - \frac{9\alpha^2}{4\zeta_0^2} R_\sigma^2 + 2 \left(1 + \frac{3}{2\zeta_0} \right) R_\sigma \left(R - \frac{3}{2\zeta_0} R_\sigma \left(\alpha - \ln \frac{2\zeta_0 R / 3R_\sigma - 1}{\alpha - 1} \right) \right) \right). \quad (4.2)$$

Подставляя (3.6) в выражение (2.10) для функции $\varphi(t)$ в пренебрежении вязкостью получаем

$$\varphi(t) = \frac{4\pi I_0}{3Da^2} \int_{R_0}^{R_m(t)} \left(R + \frac{3}{2} R_\sigma \right) R^3 \frac{R + R_\sigma}{R - R_c(\zeta_0)} dR. \quad (4.3)$$

Вычисляя интеграл в правой части (4.3), получаем явное выражение для текущего значения относительного падения пересыщения в виде

$$\begin{aligned} \varphi(t) = \frac{4\pi I_0}{3Da^2} & \left[\frac{R_m^5(t) - R_0^5}{5} + \left(\frac{5}{2} R_\sigma + R_c(\zeta_0) \right) \frac{R_m^4(t) - R_0^4}{4} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{3}{2} R_\sigma^2 + \frac{5}{2} R_\sigma R_c(\zeta_0) + R_c^2(\zeta_0) \right) \left(\frac{R_m^3(t) - R_0^3}{3} + R_c(\zeta_0) \frac{R_m^2(t) - R_0^2}{2} + \right. \right. \end{aligned}$$

$$+R_c^2(\zeta_0)(R_m(t)-R_0)+R_c^3(\zeta_0)\ln\left(\frac{R_m(t)-R_c(\zeta_0)}{R_0-R_c(\zeta_0)}\right)\Bigg]. \quad (4.4)$$

В свою очередь, используя (4.2), из условия $t = \tau(R_m(t))$ для радиуса $R_m(t)$ получаем трансцендентное уравнение

$$R_m^2 - \frac{9\alpha^2}{4\zeta_0^2}R_\sigma^2 + 2\left(1 + \frac{3}{2\zeta_0}\right)R_\sigma\left(R_m - \frac{3}{2\zeta_0}R_\sigma\left(\alpha - \ln\frac{2\zeta R_m/(3R_\sigma)-1}{\alpha-1}\right)\right) = 2Dat. \quad (4.5)$$

Соотношения (4.1), (4.2), (4.4) и (4.5) полностью описывают эволюцию функции распределения закритических пузырьков $f(R^2, t)$ в любой момент времени на стадии нуклеации при полном учете влияния сил Лапласа в случае невязкой жидкости. В общем случае, напомним, процедура построения функции распределения выглядит следующим образом. Задавая значение t , из уравнения (4.5) находим значение $R_m(t)$. Затем по формуле (4.2) вычисляем $\tau(R)$ для любого R из промежутка $R_0 \leq R \leq R_m(t)$. По найденным значениям $R_m(t)$ и $\tau(R)$ рассчитываем значение функции $\varphi(t - \tau(R))$ согласно (4.6) и подставляем полученное значение в выражение (4.1). В результате находится функция распределения в любой момент времени t из промежутка $0 < t < t_1$, где t_1 отвечает окончанию стадии нуклеации и определяется условием $\Gamma\varphi(t_1) = 1$.

В предельном случае, а именно, в пренебрежении влиянием сил поверхностного натяжения на динамику роста пузырьков эта процедура реализуется тривиальным образом и приводит, естественно, к известному ранее простому аналитическому описанию. Действительно, в этом предельном случае полагается $R_\sigma = R_c = R_0 = 0$. Как следствие, из (4.5) имеем $R_m^2 = 2Dat$, а (4.2) сводится к $\tau(R) = \frac{R^2}{2Da}$. Используя эти выражения, для относительного падения пересыщения из (4.4) находим

$$\varphi(t - \tau(R)) = \frac{4\pi I_0}{15Da^2}R_m^5\left(t - \frac{R^2}{2Da}\right) = \frac{8\pi I_0(2D)^{3/2}a^{1/2}}{15}\left(t - \frac{R^2}{2Da}\right)^{5/2}. \quad (4.6)$$

С использованием (4.6) получаем для функции распределения $\overline{f(R^2, t)}$ пузырьков в пренебрежении влиянием сил Лапласа известный результат Туницкого [7]:

$$\overline{f(R^2, t)} = \frac{I_0}{2Da} \exp\left(-\frac{8\pi\Gamma I_0(2D)^{3/2}a^{1/2}}{15}\left(t - \frac{R^2}{2Da}\right)^{5/2}\right). \quad (4.7)$$

В частности, при $R = R_m(t)$, то есть на фронте распределения, в этом случае имеем

$$\overline{f(R_m^2(t), t)} = \frac{I_0}{2Da}. \quad (4.8)$$

В то же время для функции распределения $f(R^2, t)$ при учете сил Лапласа из (4.1) при $R = R_m(t)$ получаем

$$f(R_m^2(t), t) = \frac{I_0}{2Da} \frac{1 + R_\sigma / R_m(t)}{1 - 3R_\sigma / (2\zeta_0 R_m(t))}. \quad (4.9)$$

Как видно, с течением времени $f(R_m^2(t), t)$ монотонно стремится к $\overline{f(R_m^2(t), t)}$ и при $R_m(t) \gg 3R_\sigma / (2\zeta_0)$ имеем

$$\frac{f(R_m^2(t), t)}{\overline{f(R_m^2(t), t)}} = 1 + \left(1 + \frac{3}{2\zeta_0}\right) \frac{R_\sigma}{R_m(t)}. \quad (4.10)$$

Описанная процедура построения функции распределения, ввиду трансцендентного характера уравнения (4.5), в общем случае не может быть реализована в аналитическом виде и требует численного счета. Для дальнейшего удобно перейти к безразмерным переменным. Определим безразмерный квадрат радиуса w пузырька выражением

$$w(t) \equiv R^2(t) / R_\sigma^2. \quad (4.11)$$

Величина $w(t)$ изменяется в пределах $w_0 \leq w \leq w_m(t)$, где, соответственно, $w_0 = R_0^2 / R_\sigma^2$, а $w_m(t) = R_m^2(t) / R_\sigma^2$. Переходя к безразмерной переменной w в (4.2) и учитывая, что $w_0 = 9\alpha^2 / (4\zeta_0^2)$ при выборе $R_0 = \alpha R_c(\zeta_0)$, получаем выражение для зависимости $\tau(w)$:

$$\tau(w) = \frac{R_\sigma^2}{2Da} \left[w - \frac{9\alpha^2}{4\zeta_0^2} + 2 \left(1 + \frac{3}{2\zeta_0}\right) \left(w^{1/2} - \frac{3}{2\zeta_0} \left(\alpha - \ln \frac{2\zeta_0 w^{1/2} / 3 - 1}{\alpha - 1} \right) \right) \right]. \quad (4.12)$$

Соответствующее уравнение для величины $w_m(t)$ записывается в виде

$$t = \frac{R_\sigma^2}{2Da} \left[w_m - \frac{9\alpha^2}{4\zeta_0^2} + 2 \left(1 + \frac{3}{2\zeta_0}\right) \left(w_m^{1/2} - \frac{3}{2\zeta_0} \left(\alpha - \ln \frac{2\zeta_0 w_m^{1/2} / 3 - 1}{\alpha - 1} \right) \right) \right]. \quad (4.13)$$

Исходя из условия нормировки $f(R^2, t) dR^2 = f(w, t) dw$, для функции распределения закритических пузырьков по переменной w получаем

$$f(w, t) = R_\sigma^2 f(R^2, t). \quad (4.14)$$

Подстановка (4.1) в (4.14) с учетом (4.11) дает

$$f(w, t) = \frac{I_0 R_\sigma^2}{2Da} \frac{w^{1/2} + 1}{w^{1/2} - 3 / (2\zeta_0)} e^{-\Gamma\phi(t - \tau(w))}, \quad (4.15)$$

где, как следует из (4.4),

$$\varphi(t) = \frac{4\pi I_0 R_\sigma^5}{15Da^2} \left[w_m^{5/2}(t) - w_0^{5/2} + 5 \left(5 + \frac{3}{\zeta_0} \right) \frac{w_m^2(t) - w_0^2}{8} + \frac{15}{2} \left(1 + \frac{5}{2\zeta_0} + \frac{3}{2\zeta_0^2} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{w_m^{3/2}(t) - w_0^{3/2}}{3} + 3 \frac{w_m(t) - w_0}{4\zeta_0} + \frac{9(w_m^{1/2}(t) - w_0^{1/2})}{4\zeta_0^2} + \frac{27}{8\zeta_0^3} \ln \frac{w_m^{1/2}(t) - 3/2\zeta_0}{w_0^{1/2} - 3/2\zeta_0} \right) \right], \quad (4.16)$$

а зависимости $\tau(w)$ и $w_m(t)$ определены выражениями (4.12) и (4.13) соответственно.

Как уже указывалось, время окончания стадии нуклеации t_1 определяется условием $\Gamma\varphi(t_1) = 1$, которое с использованием (4.16) приводит к следующему уравнению:

$$\frac{15Da^2}{4\pi I_0 R_\sigma^5 \Gamma} = w_m^{5/2}(t_1) - w_0^{5/2} + 5 \left(5 + \frac{3}{\zeta_0} \right) \frac{w_m^2(t_1) - w_0^2}{8} + \frac{15}{2} \left(1 + \frac{5}{2\zeta_0} + \frac{3}{2\zeta_0^2} \right) \times \\ \times \left(\frac{w_m^{3/2}(t_1) - w_0^{3/2}}{3} + 3 \frac{w_m(t_1) - w_0}{4\zeta_0} + \frac{9(w_m^{1/2}(t_1) - w_0^{1/2})}{4\zeta_0^2} + \frac{27}{8\zeta_0^3} \ln \frac{w_m^{1/2}(t_1) - 3/2\zeta_0}{w_0^{1/2} - 3/2\zeta_0} \right). \quad (4.17)$$

Решая уравнение (4.17) относительно $w_m(t_1)$ и подставляя найденное значение в правую часть выражения (4.15), находим t_1 . В предельном случае $3/2\zeta_0 \ll 1$ и $w_m(t_1) \gg 1$, который соответствует полному пренебрежению влиянием сил Лапласа, это дает

$$\overline{w_m(t_1)} = \left(\frac{15Da^2}{4\pi I_0 R_\sigma^5 \Gamma} \right)^{2/5}, \quad \bar{t}_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{15}{4\pi I_0 \Gamma D^{3/2} a^{1/2}} \right)^{2/5}. \quad (4.18)$$

Используя для оценки значения $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$, $a \approx 10^{-2}$, $\Gamma \approx 100$, $R_\sigma \approx 10^{-4} \text{ см}$, $I_0 \approx 10^3 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, получаем в этом пределе $\overline{w_m(t_1)} \approx 270$ и $\bar{t}_1 \approx 13 \text{ с}$.

Для иллюстрации поведения максимального размера пузырьков и пересыщения раствора на стадии нуклеации в зависимости от времени введем новые безразмерные величины \tilde{t} и $\tilde{\varphi}(\tilde{t})$:

$$\tilde{t} \equiv t \frac{2Da}{R_\sigma^2}, \quad \tilde{\varphi}(\tilde{t}) \equiv \varphi(t) \frac{15Da^2}{4\pi I_0 R_\sigma^5}. \quad (4.19)$$

Как следует из уравнений (4.13), (4.16) и (4.19), поведение $w_m(\tilde{t})$ и $\tilde{\varphi}(\tilde{t})$ определяется только параметрами α для радиуса R_0 и начальным пересыщением газа в растворе ζ_0 и не зависит от конкретных характеристик растворенного газа и растворителя.

В случае $\zeta_0 \gg 1$, когда $R_c(\zeta_0) \ll R_\sigma$ и, соответственно, $w_0 < 3/(2\zeta_0) \ll 1$, соотношения (4.12), (4.13), (4.16) и (4.17) могут быть существенно упрощены. Выражения (4.12) и

(4.13) для значений $w > 10^{-1}$ можно в этом случае переписать, учитывая (4.19), следующим образом:

$$\tilde{t}(w) \approx w + 2w^{1/2}, \quad (4.20)$$

$$\tilde{t} \approx w_m(\tilde{t}) + 2w_m^{1/2}(\tilde{t}). \quad (4.21)$$

Решая уравнение (4.21), получаем аналитическое выражение для $w_m(\tilde{t})$:

$$w_m(\tilde{t}) \approx \tilde{t} - 2\left((1+\tilde{t})^{1/2} - 1\right). \quad (4.22)$$

В свою очередь, выражение (4.16) в области размеров $w > 10^{-1}$, учитывая (4.19), может быть представлено в виде

$$\tilde{\varphi}(\tilde{t}) \approx w_m^{5/2}(\tilde{t}) + \frac{25}{8}w_m^2(\tilde{t}) + \frac{5}{2}w_m^{3/2}(\tilde{t}). \quad (4.23)$$

Подстановка выражения (4.22) для $w_m(\tilde{t})$ в (4.23) позволяет получить в явном виде зависимость $\tilde{\varphi}$ от времени \tilde{t} .

Результаты численного расчета зависимостей $w_m = w_m(t)$ и $\varphi = \varphi(t)$ при значениях параметров $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$, $a \approx 10^{-2}$, $\Gamma \approx 100$, $R_\sigma \approx 10^{-4} \text{ см}$, $I_0 \approx 10^3 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 1.1$ и $\zeta_0 = 100$ представлены на Рис.1 и Рис.2. Сплошными линиями показаны зависимости, получающиеся с учетом влияния сил Лапласа. Линии из крестиков отвечают приближению, в котором давление Лапласа не учитывается.

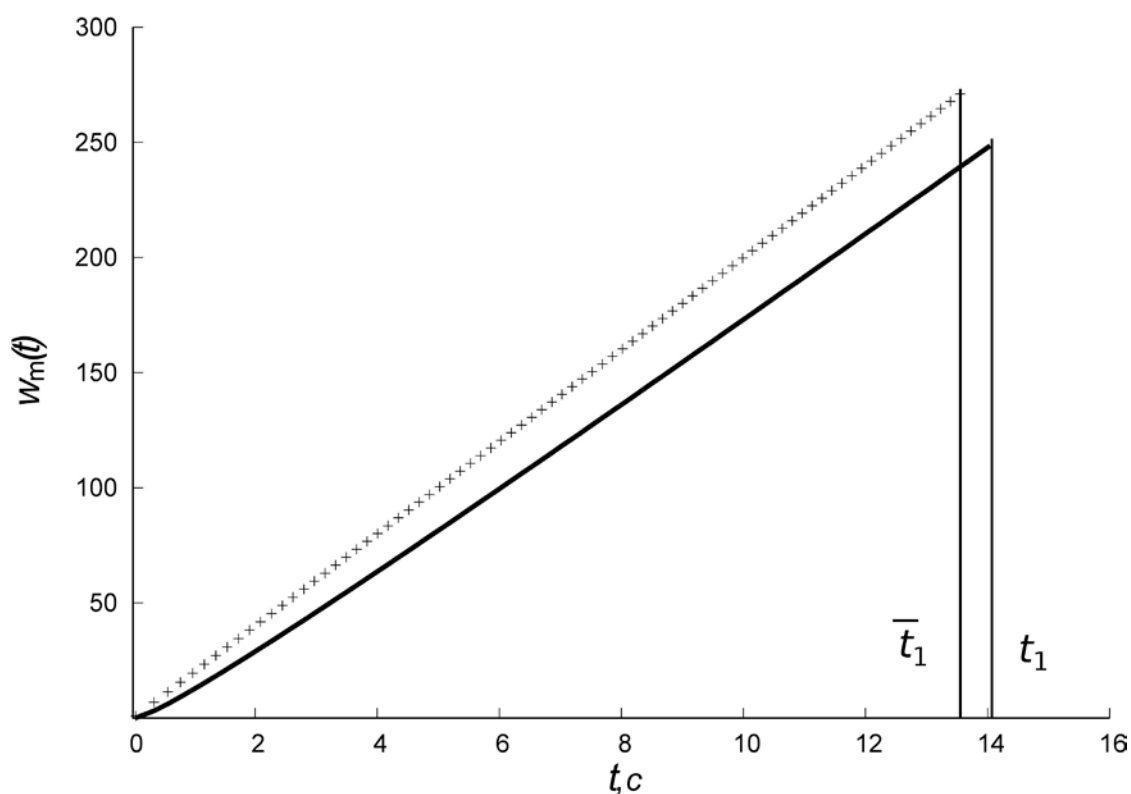


Рис.1. Зависимость максимального квадрата радиуса пузырьков от времени на стадии нуклеации.

Как видно из этих рисунков, влияние давления Лапласа в закритических пузырьках существенно даже при начальном пересыщении $\zeta_0 = 100$. Это влияние усиливается при более низких значениях пересыщения. Замедление роста пузырьков под действием сил Лапласа ведёт к увеличению длительности стадии нуклеации, а также к уменьшению наибольшего размера пузырьков к концу этой стадии. Отметим, что расчеты кривых на Рис.1 и Рис.2 проводились с использованием точных формул (4.13) и (4.16), хотя для выбранного значения пересыщения $\zeta_0 = 100$ достаточная точность обеспечивается и приближенными выражениями (4.22) и (4.23).

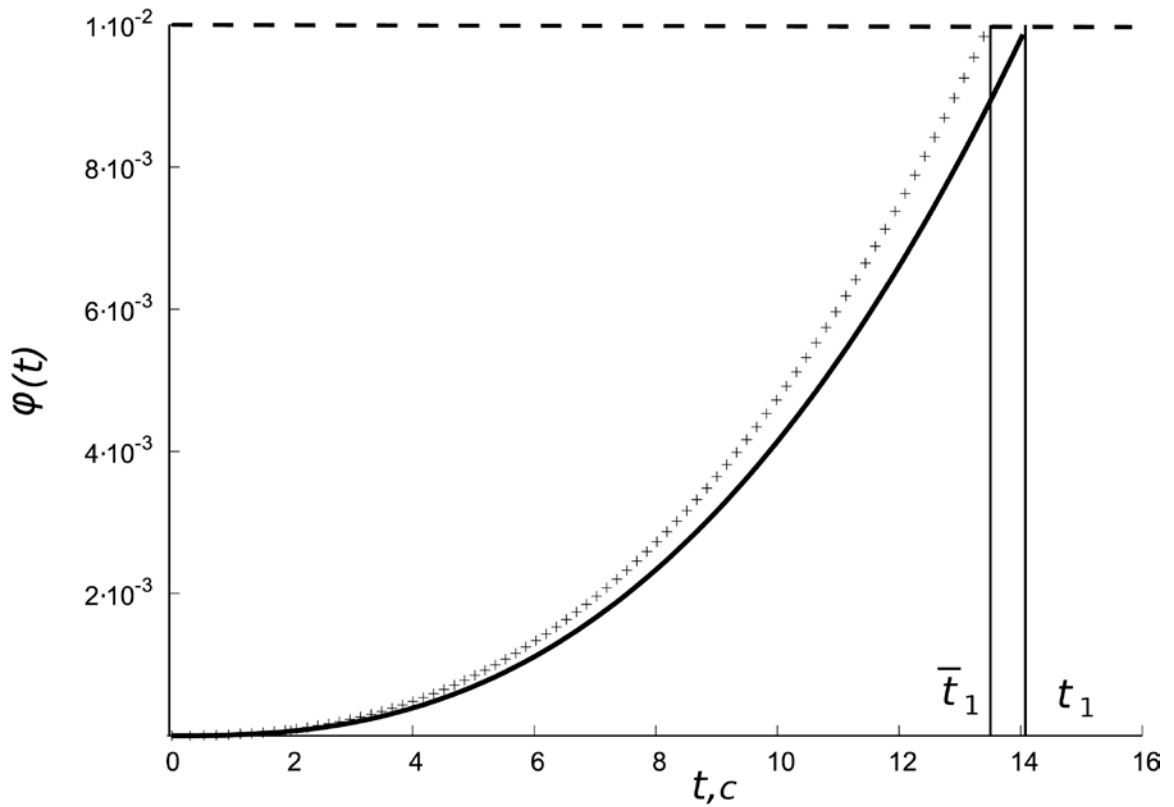


Рис.2. Зависимость относительного падения пересыщения газа в растворе от времени на стадии нуклеации.

Функцию распределения $f(w, t)$ рассчитываем, исходя из выражения (4.15), которое при использовании переменных \tilde{t} и $\tilde{\varphi}(\tilde{t})$ принимает вид

$$f(w, \tilde{t}) = \frac{I_0 R_\sigma^2}{2Da} \frac{w^{1/2} + 1}{w^{1/2} - 3/(2\zeta_0)} e^{-\frac{4\pi I_0 R_\sigma^5 \Gamma}{15Da^2} \tilde{\varphi}(\tilde{t} - \tilde{\tau}(w))}. \quad (4.24)$$

В случае $\zeta_0 \gg 1$ и $w_0 \ll 1$ можно использовать уравнения (4.20)-(4.23), чтобы представить в явном виде функцию $\tilde{\varphi}(w_m(\tilde{t} - \tilde{\tau}(w)))$ в показателе экспоненты (4.24):

$$\tilde{\varphi}(\tilde{t} - \tilde{\tau}(w)) \approx w_m^{5/2} (\tilde{t} - \tilde{\tau}(w)) + \frac{25}{8} w_m^2 (\tilde{t} - \tilde{\tau}(w)) + \frac{5}{2} w_m^{3/2} (\tilde{t} - \tilde{\tau}(w)). \quad (4.25)$$

Эволюция функции распределения $f(w, t)$ в течение всего времени протекания стадии нуклеации иллюстрируется графиком на Рис.3. На этом рисунке представлены результаты численного расчета с использованием формул (4.15), (4.16) и (4.12) при тех же значениях параметров, что и для Рис.1 и Рис.2. Как видно, функция $f(w, t)$ в каждый момент времени имеет ступеньку при $w = w_m(t)$ (на фронте распределения). Высота этой ступеньки монотонно уменьшается с течением времени, приближаясь к постоянному значению в

полном соответствии с (4.10). Влияние сил Лапласа наиболее заметно проявляется в области сравнительно малых размеров пузырьков и приводит к существенному возрастанию функции распределения $f(w, t)$ в этой области.

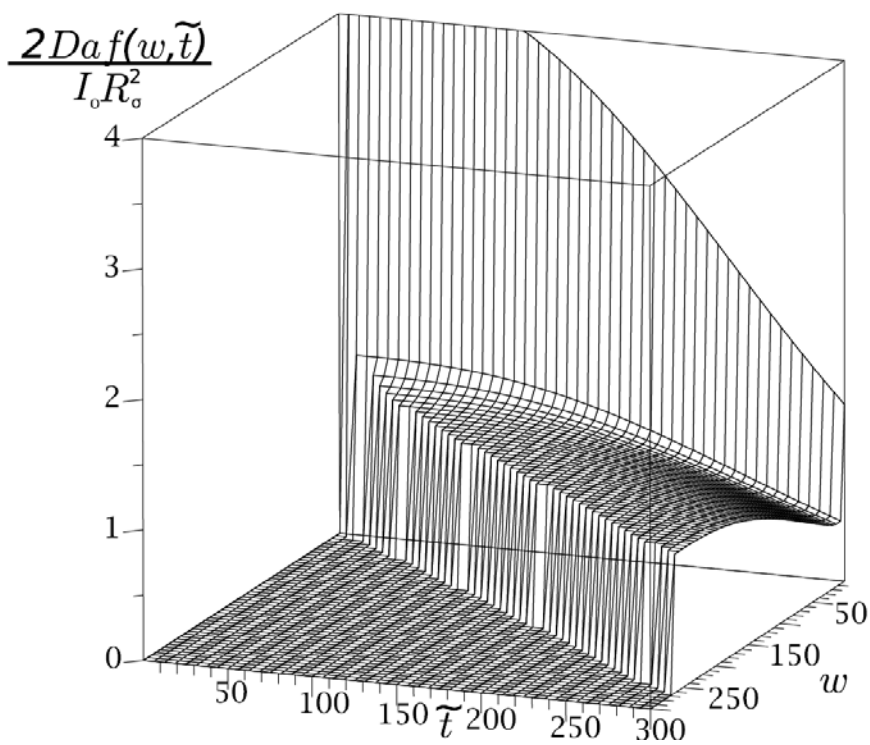


Рис.3. Эволюция функции распределения закритических пузырьков по размерам в процессе нуклеации при учете сил Лапласа.

Глава 3. Влияние сил вязкости

§5. Решение уравнения роста пузырька при одновременном учете сил Лапласа и вязкости

Влияние сил вязкости на динамику роста закритических пузырьков и формирование их распределения по размерам рассмотрим на примере пересыщенного газом раствора с законом растворимости Генри. Исходим из уравнения эволюции пузырька (1.15), которое при условии постоянства пересыщения и с использованием очевидного равенства $\ddot{R} = \dot{R}d\dot{R}(R(t))/dR$ может быть после несложных преобразований представлено в виде:

$$\dot{R}R(R + R_\sigma) - Ds\zeta_0(R - R_c(\zeta_0)) = -\frac{4\eta\dot{R}}{P} \left(\frac{2}{3}R \left(\dot{R} + \frac{R}{2} \frac{d\dot{R}}{dR} \right) + Ds \right). \quad (5.1)$$

Точное уравнение (5.1) – это уравнение, решение которого в общем случае может быть получено только численно. Мы найдем приближенное аналитическое решение этого уравнения, рассматривая вязкий вклад в правой части как возмущение. Для этого в правой части (5.1) используем приближенное выражение для зависимости $\dot{R}(R)$, получаемое в пренебрежении вязкостью, а именно,

$$\dot{R}(R) = Ds\zeta_0 \frac{R - R_c(\zeta_0)}{(R + R_\sigma)R}. \quad (5.2)$$

Такое приближение оправдано, если вклад вязких сил в уравнении (1.4) баланса давлений можно считать возмущением, полагая выполненным сильное неравенство

$$P + \frac{2\sigma}{R} \gg 4\eta \frac{\dot{R}}{R}. \quad (5.3)$$

В свою очередь, для проверки выполнения этого неравенства можно в правой части (5.3) использовать выражение (5.2) для $\dot{R}(R)$. Как следствие, условие (5.3) может быть переписано в виде

$$\frac{4\eta Ds\zeta_0(R - R_c(\zeta_0))}{PR(R + R_\sigma)(R + R_*)} \ll 1. \quad (5.4)$$

Дифференцируя (5.2) по R , получаем

$$\frac{d\dot{R}(R)}{dR} = -\frac{Ds\zeta_0}{(R + R_\sigma)^2 R^2} (R^2 - 2R_c(\zeta_0)R - R_c(\zeta_0)R_\sigma). \quad (5.5)$$

Подстановка выражений (5.2) и (5.5) в правую часть уравнения (5.1) позволяет записать уравнение эволюции размера пузырька в рассматриваемом приближении в виде:

$$\frac{R\dot{R}(R+R_\sigma)}{R-R_c(\zeta_0)} \left(1 + \frac{4\eta Ds\zeta_0}{3P(R+R_\sigma)^2} \left(1 + \frac{R_\sigma(R-R_c(\zeta_0))}{R(R+R_\sigma)} + \frac{3}{\zeta_0} \frac{R+R_\sigma}{R} \right) \right) = Ds\zeta_0. \quad (5.6)$$

Раскладывая выражение в левой части уравнения (5.6) на простейшие дроби, получаем

$$\left(R+R_c+R_\sigma + \frac{R_c(R_c+R_\sigma)}{R-R_c} + \frac{4\eta Ds}{P(R-R_c)} + \frac{4\eta Ds\zeta_0}{3P} \left(\frac{1}{R_c+R_\sigma} \left(\frac{R_\sigma}{R+R_\sigma} + \frac{R_c}{R-R_c} \right) + \frac{R_\sigma}{(R+R_\sigma)^2} \right) \right) dR = Ds\zeta_0 dt. \quad (5.7)$$

Элементарное интегрирование в уравнении (5.7) при начальном условии $R(t=0) = R_0$ приводит после некоторых преобразований к следующему результату:

$$\begin{aligned} & \frac{R^2 - R_0^2}{2} + (R_c + R_\sigma)(R - R_0) + R_c \left(R_c + R_\sigma + \frac{4\eta Ds\zeta_0}{3PR_\sigma} \frac{2R_c + 3R_\sigma}{R_c + R_\sigma} \right) \ln \frac{R - R_c}{R_0 - R_c} + \\ & + \frac{4\eta Ds\zeta_0 R_\sigma}{3P(R_c + R_\sigma)} \ln \frac{R + R_\sigma}{R_0 + R_\sigma} + \frac{4\eta Ds\zeta_0 R_\sigma}{3P} \left(\frac{1}{R_0 + R_\sigma} - \frac{1}{R + R_\sigma} \right) = Ds\zeta_0 t. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Как и при оценке влияния сил Лапласа, рассмотрим подробнее случай высоких значений начального пересыщения раствора, когда $\zeta_0 \approx 10^2$. В этой ситуации имеем $R_c, R_0 \ll R_\sigma$ и в области размеров $R \gg R_c$, пренебрегая в (5.8) слагаемыми содержащими R_c , получаем:

$$\frac{R^2}{2} + R_\sigma R + \frac{4\eta Da}{3P} \left(\ln \frac{R + R_\sigma}{R_\sigma} + \frac{R}{R + R_\sigma} \right) = Dat. \quad (5.9)$$

Переписывая выражение (5.9) в эквивалентном виде как

$$\frac{R^2}{2} + R_\sigma R \left(1 + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \left(\frac{1}{1 + R/R_\sigma} + \frac{R_\sigma}{R} \ln(1 + R/R_\sigma) \right) \right) = Dat, \quad (5.10)$$

находим, что относительное влияние вязких сил на динамику роста закритического пузырька можно рассматривать как возмущение при условии

$$\frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \ll 1. \quad (5.11)$$

При выполнении неравенства $\zeta_0 \gg 1$, когда $R_c(\zeta_0) \ll R_\sigma$ это условие, как нетрудно видеть, эквивалентно приведенному ранее ограничению (5.4) в области размеров $R \gg R_c$.

Полагая для оценки $D = 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$, $a = 10^{-2}$, $P = 10^6 \text{ э} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$, $R_\sigma = 10^{-4} \text{ см}$, для допу-

стимых значений вязкости получаем неравенство $\eta \leq 10^5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Заметим, к примеру, что для воды при нормальных условиях $\eta \approx 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

§6. Распределение закритических пузырьков по размерам при учете вязкости.

Рассмотрим, используя результаты предыдущего раздела, влияние вязкости на стадии нуклеации в случае высоких значений начального пересыщения раствора. В этом случае зависимости $\tau(R)$ и $d\tau(R)/dR$, как следует из (5.10) описываются выражениями

$$\tau(R) = \frac{1}{2Da} \left(R^2 + 2R_\sigma R \left(1 + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \left(\frac{1}{1+R/R_\sigma} + \frac{R_\sigma}{R} \ln(1+R/R_\sigma) \right) \right) \right), \quad (6.1)$$

$$\frac{d\tau}{dR} = \frac{1}{Da} \left(R + R_\sigma + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma} \left(\frac{1}{1+R/R_\sigma} + \frac{1}{(1+R/R_\sigma)^2} \right) \right). \quad (6.2)$$

Зависимость относительного падения пересыщения от времени $\varphi(t)$ вычисляем согласно (2.10) с использованием выражений (6.1) и (6.2). Получающееся при этом выражение для $\varphi(t)$ может быть записано в виде

$$\varphi(t) = \frac{4\pi I_0}{3Da^2} \int_0^{R_m(t)} dRR^2 \left(\left(R + \frac{3}{2} R_\sigma \right) \left(R + R_\sigma + \frac{4\eta Da}{3P} \left(\frac{1}{R+R_\sigma} + \frac{R_\sigma}{(R+R_\sigma)^2} \right) \right) + \frac{4\eta Da}{P} \right). \quad (6.3)$$

Величина $R_m(t)$, определяется, как и ранее, условием $t = \tau(R_m(t))$, которое согласно (6.1) в рассматриваемом случае имеет вид

$$t = \frac{1}{2Da} \left(R_m^2(t) + 2R_\sigma R_m(t) \left(1 + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \left(\frac{1}{1+R_m(t)/R_\sigma} + \frac{R_\sigma \ln(1+R_m(t)/R_\sigma)}{R_m(t)} \right) \right) \right). \quad (6.4)$$

С использованием безразмерного квадрата радиуса пузырька $w(t)$, определяемого по (4.8), полученные соотношения можно преобразовать к следующему виду:

$$\tau(w) = \frac{R_\sigma^2}{2Da} (w + 2w^{1/2}) + \frac{4\eta}{3P} \left(\frac{w^{1/2}}{1+w^{1/2}} + \ln(1+w^{1/2}) \right), \quad (6.5)$$

$$\frac{d\tau}{dw} = \frac{R_\sigma^2}{2Da} \left(\frac{w^{1/2} + 1}{w^{1/2}} + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \frac{w^{1/2} + 2}{w^{1/2}(w^{1/2} + 1)^2} \right), \quad (6.6)$$

$$t = \frac{R_\sigma^2}{2Da} (w_m(t) + 2w_m^{1/2}(t)) + \frac{4\eta}{3P} \left(\frac{w_m^{1/2}(t)}{w_m^{1/2}(t) + 1} + \ln(1 + w_m^{1/2}(t)) \right), \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & \frac{2\pi I_0 R_\sigma^5}{3Da^2} \int_0^{w_m(t)} dw w^{1/2} (w^{1/2} + 3/2) (w^{1/2} + 1) + \\ & + \frac{8\pi I_0 R_\sigma^3}{9a} \frac{\eta}{P} \int_0^{w_m(t)} dw w^{1/2} \left(\left(w^{1/2} + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{1}{w^{1/2} + 1} + \frac{1}{(w^{1/2} + 1)^2} + 3 \right) \right). \end{aligned} \quad (6.8)$$

В этих выражениях явно выделены вклады, порождаемые учетом вязкости раствора. Вычисляя интегралы в правой части (6.8) с использованием разложения

$$w^{1/2} \left(\left(w^{1/2} + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{1}{w^{1/2} + 1} + \frac{1}{(w^{1/2} + 1)^2} + 3 \right) \right) = 4w^{1/2} + \frac{3}{2} - \frac{1}{w^{1/2}} + \frac{1}{2w^{1/2}(w^{1/2} + 1)} + \frac{1}{2w^{1/2}(w^{1/2} + 1)^2},$$

получаем для зависимости $\varphi(t)$ следующее выражение:

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & \frac{4\pi I_0 R_\sigma^5}{15Da^2} \left(w_m^{5/2}(t) + \frac{25}{8} w_m^2(t) + \frac{5}{2} w_m^{3/2}(t) \right) + \\ & + \frac{8\pi I_0 R_\sigma^3}{9a} \frac{\eta}{P} \left(\frac{8}{3} w_m^{3/2}(t) + \frac{3}{2} w_m(t) - 2w_m^{1/2}(t) + \ln(w_m^{1/2}(t) + 1) + \frac{w_m^{1/2}(t)}{w_m^{1/2}(t) + 1} \right). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Для функции распределения закритических пузырьков по размерам, исходя из полученных ранее общих формул (2.7) и (2.14), имеем

$$f(R^2, t) = \frac{I_0}{2R} \frac{d\tau}{dR} e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(R))} = I_0 \frac{d\tau}{dR^2} e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(R))}.$$

(6.10)

В безразмерной переменной w это выражение при учете (4.14) переписывается эквивалентным образом как

$$f(w, t) = I_0 \frac{d\tau}{dw} e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(w))}. \quad (6.11)$$

Подставляя в (6.11) выражение (6.6) для производной $d\tau/dw$, получаем окончательное выражение для функции распределения в рассматриваемом случае в виде

$$f(w, t) = \frac{I_0 R_\sigma^2}{2Da} \left(1 + \frac{1}{w^{1/2}} + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \frac{w^{1/2} + 2}{w^{1/2}(w^{1/2} + 1)^2} \right) e^{-\Gamma\varphi(t-\tau(w))}, \quad (6.12)$$

где зависимости $\tau(w)$ и $\varphi(t)$ даются формулами (6.5) и (6.9) соответственно.

На фронте распределения, то есть при $t = \tau(w_m(t))$, значение функции распределения дается, очевидно, выражением

$$f(w_m(t), t) = \frac{I_0 R_\sigma^2}{2Da} \left(1 + \frac{1}{w_m^{1/2}} + \frac{4\eta Da}{3PR_\sigma^2} \frac{w_m^{1/2} + 2}{w_m^{1/2} (w_m^{1/2} + 1)^2} \right). \quad (6.13)$$

С течением времени, по мере роста $w_m(t)$, величина $f(w_m(t), t)$ монотонно убывает, приближаясь к значению

$$\overline{f(w_m(t), t)} = \frac{I_0 R_\sigma^2}{2Da}, \quad (6.14)$$

получаемому в пренебрежении влиянием сил Лапласа и вязкостью. Вкладу сил Лапласа в выражении (6.13) отвечает слагаемое $1/w_m^{1/2}$ в скобках. Вклад вязких сил убывает с течением времени быстрее вклада лапласова давления и при $w_m^{1/2} \gg 1$ ведет себя как $1/w_m$.

Результаты численного расчета полученных с учетом вязкости зависимостей при величине вязкости $\eta = 10^5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и тех же значениях остальных параметров, что и при численных расчетах в предыдущей главе, представлены на рис.4-7 в сравнении с результатами, полученными в других приближениях. Линии из крестиков на рисунках отвечают приближению, в котором давление Лапласа в пузырьках и вязкость раствора не учитываются. Сплошными линиями показаны зависимости, получающиеся с учетом влияния сил Лапласа. Кривые при учете как сил Лапласа, так и вязкости, показаны пунктиром.

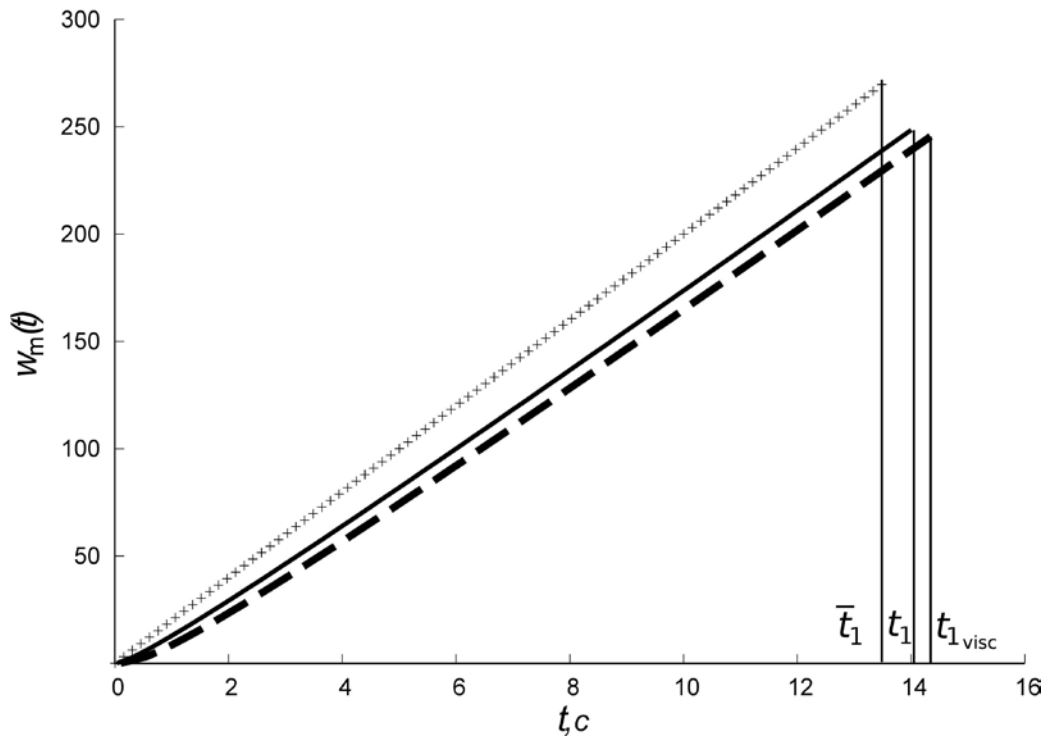


Рис.4. Зависимость максимального квадрата радиуса пузырьков от времени на стадии нуклеации.

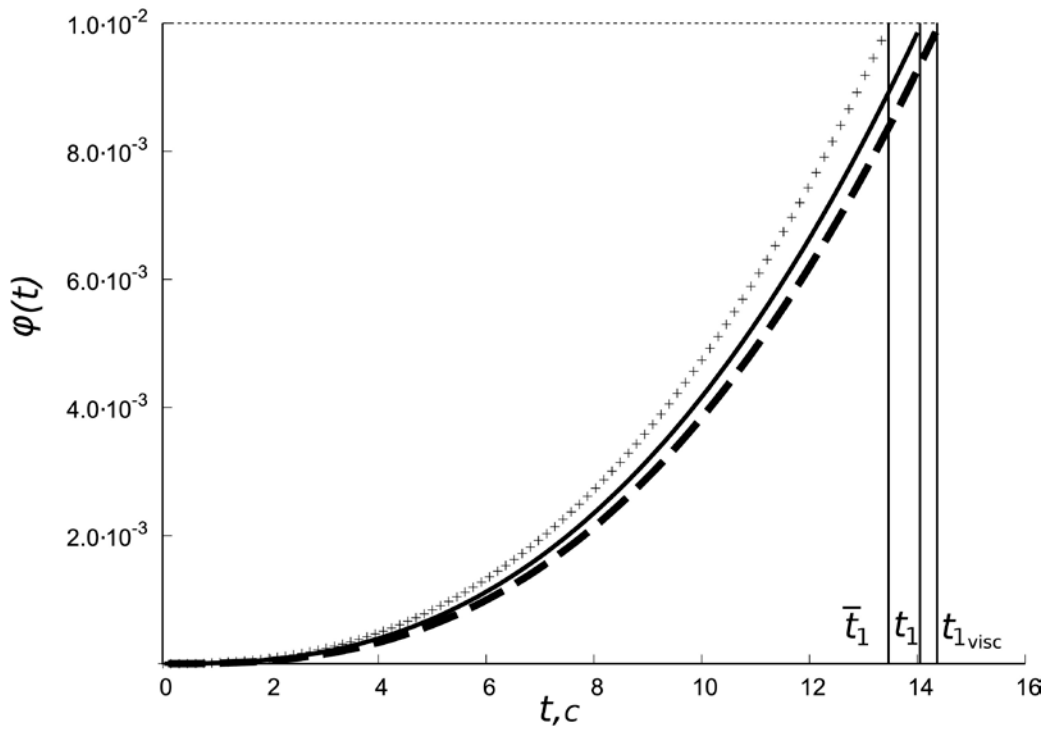


Рис.5. Зависимость относительного падения пересыщения раствора от времени на стадии нуклеации.

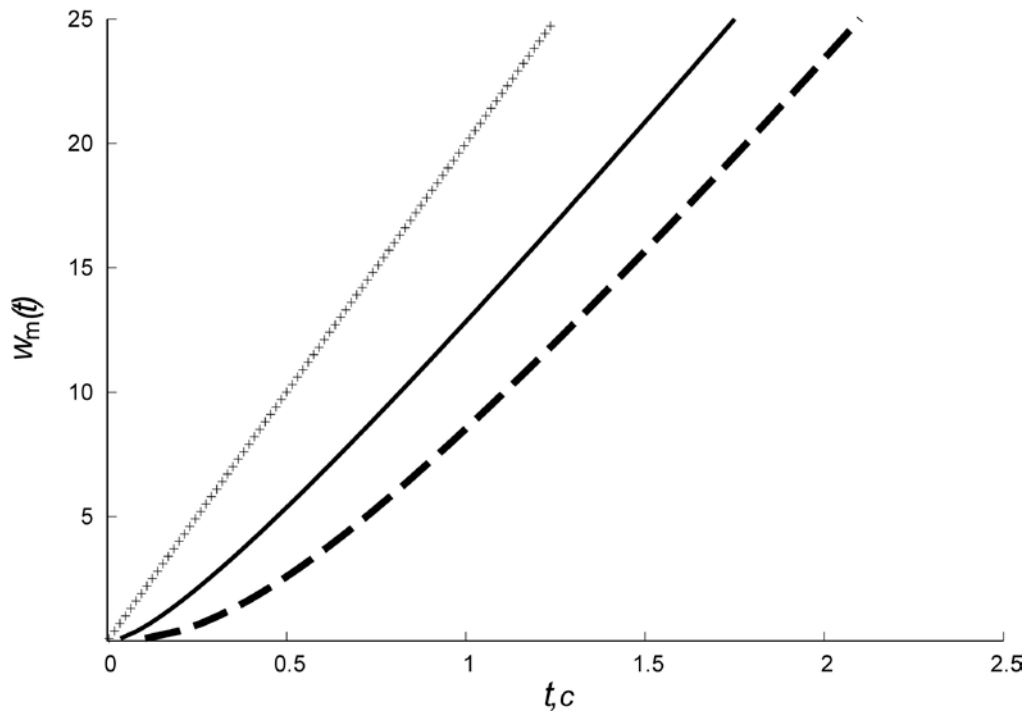


Рис.6. Зависимость максимального квадрата радиуса пузырьков от времени на начальном этапе стадии нуклеации.

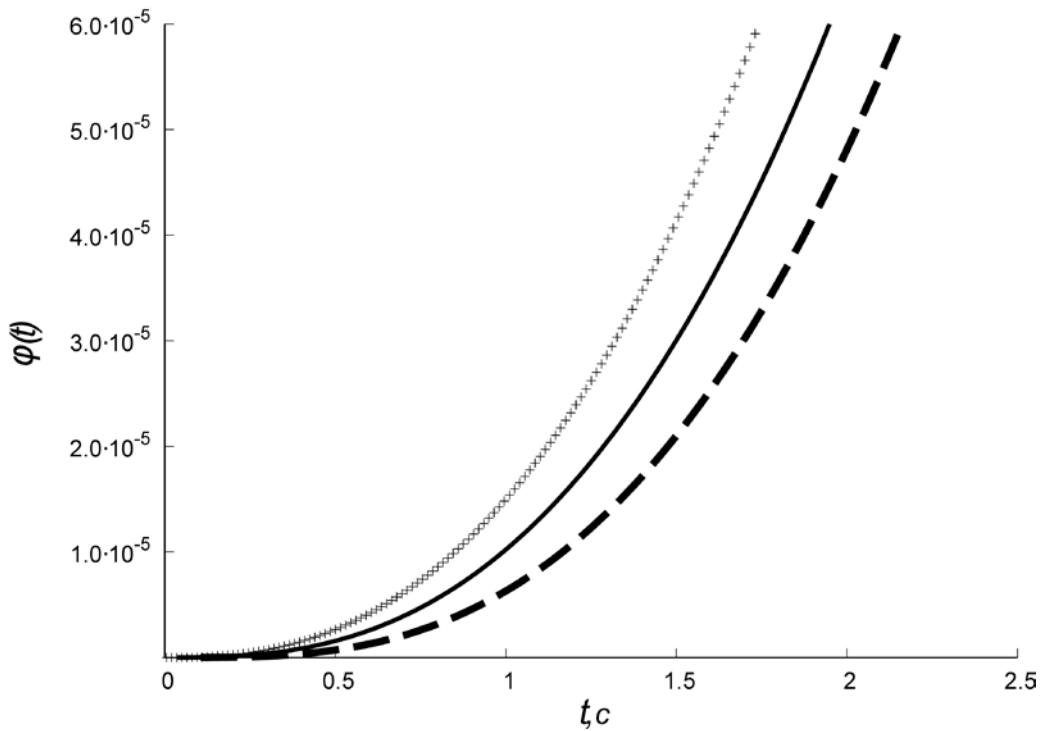


Рис.7. Зависимость относительного падения пересыщения раствора от времени на начальном этапе стадии нуклеации.

Как видно на Рис.4 и Рис.5 , вязкость раствора дополнительно тормозит рост пузырьков и, соответственно, увеличивает длительность стадии нуклеации. Влияние вязких сил

еще более наглядно иллюстрируется кривыми на Рис.6 и Рис. 7, относящимися к начальному этапу стадии нуклеации. Скорость роста величины $w_m(t)$, как показывают графики на Рис. 6, может уменьшаться, по крайней мере, вдвое.

Скорость падения пересыщения раствора, как видно на Рис.7, также существенно уменьшается. Вместе с тем, следует отметить, что изменение пересыщения раствора на этом этапе является крайне малым. Соответственно, интенсивность генерации закритических пузырьков остается при этом практически неизменной и равной начальной.

Эволюция функции распределения (6.12) с течением времени на всем протяжении стадии нуклеации иллюстрируется графиком на Рис.8. Поведение этой функции в целом, сходно с поведением функции (4.15), получаемой при учете только сил Лапласа. Имеется, однако, заметное количественное различие, особенно в области малых размеров пузырьков. Для более наглядной иллюстрации возникающего различия на рис. 9 показано распределение пузырьков по размерам в конце стадии нуклеации. Наибольшее различие значений функций распределения, получаемых в различных приближениях, имеет место, как видно из графиков на этом рисунке, для малых размеров пузырьков. В области размеров w порядка единицы соответствующие значения могут отличаться в разы. Относительная величина этого различия монотонно убывает при переходе область больших размеров, при этом вклад сил Лапласа убывает заметно медленнее, чем вклад вязких сил, как и отмечалось выше.

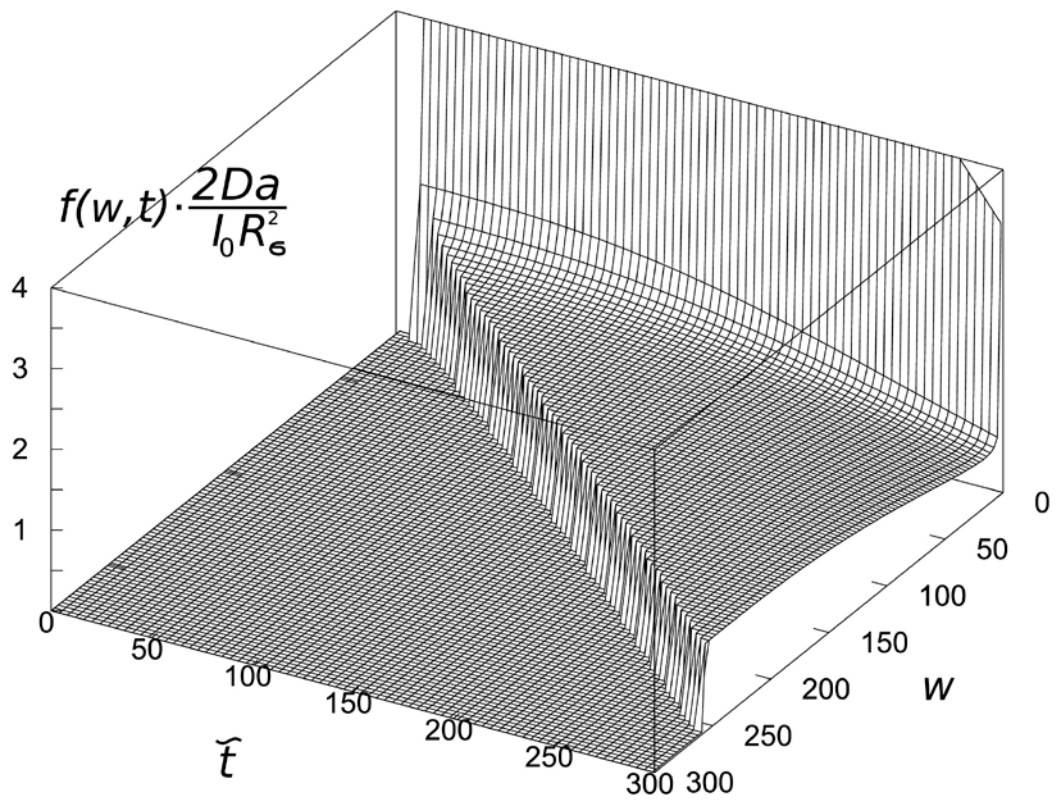


Рис.8. Эволюция функции распределения закритических пузырьков в процессе нуклеации при учете сил Лапласа и вязкости.

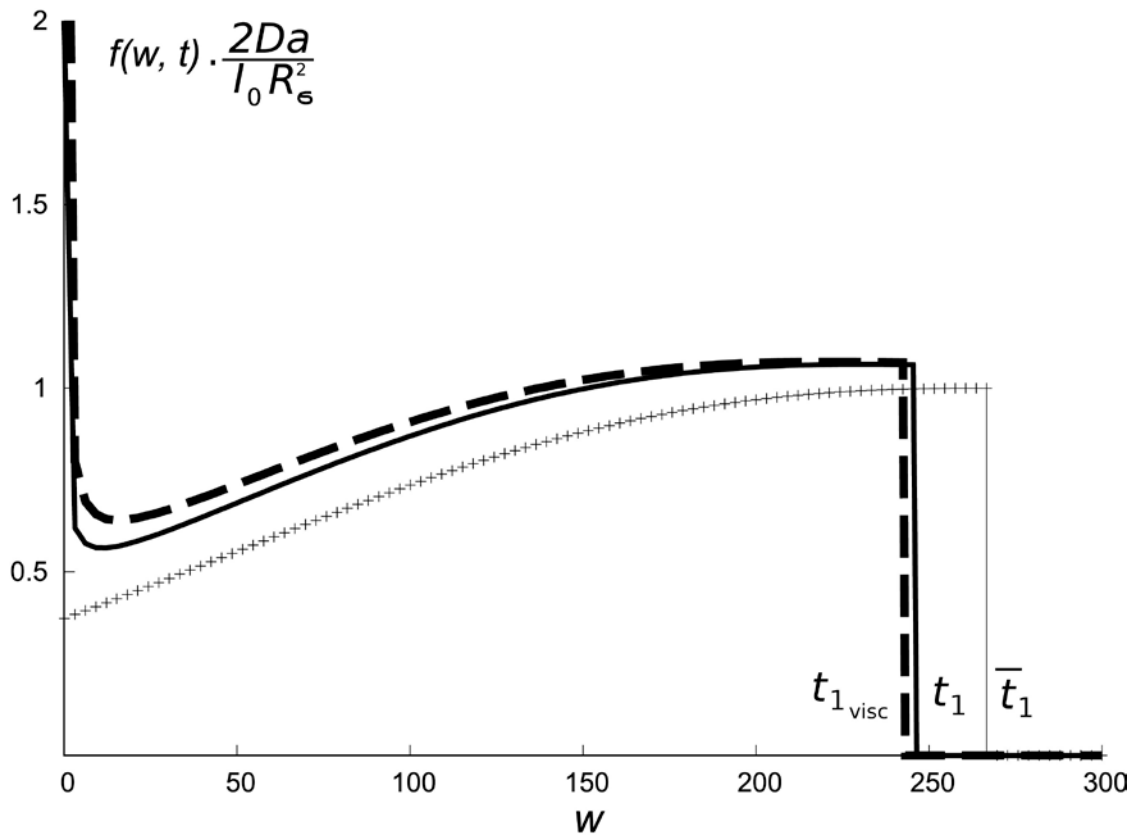


Рис.9. Распределение пузырьков по размерам к моменту окончания стадии нуклеации.

Заключение

В работе предложено обобщение кинетической теории дегазации пересыщенного газом жидкого раствора при мгновенной декомпрессии, позволяющее учесть влияние сил Лапласа и вязкости. В подходе, основанном на приближении среднего поля пересыщения раствора, сформулированная теория позволяет полностью описать стадию нуклеации, на которой формируется функция распределения закритических пузырьков по размерам.

Основное внимание уделено описанию кинетики нуклеации в случае, когда растворение газа подчиняется закону растворимости Генри. Вместе с тем, в работе получено в явной аналитической форме решение уравнения эволюции закритического пузырька на стадии нуклеации при учете влияния сил Лапласа и для случая закона растворимости Зиверта. Наличие такого решения дает возможность описывать в предложенном подходе и кинетику нуклеации в случае закона Зиверта, однако соответствующие расчеты оказываются значительно более громоздкими по сравнению со случаем закона Генри, что очевидно уже из сравнения полученных выражений (3.14) и (3.7) для времени роста закритического пузырька.

При учете влияния вязких сил в растворе в работе получено аналитическое решение соответствующего уравнения эволюции размера пузырька в приближении, позволяющем рассматривать вклад вязких сил в качестве возмущения. Сформулировано количественное условие применимости такого приближения. Найденное решение позволило описать кинетику нуклеации при учете вязкости в рамках предложенной в работе единой схемы построения зависящей от времени функции распределения закритических пузырьков.

Проведенное рассмотрение показывает, что влияние сил Лапласа, как и влияние вязкости, наиболее существенно на начальном этапе стадии нуклеации и остается заметным на протяжении всей стадии нуклеации в области размеров пузырьков порядка R_c (см. формулу (3.2)), где давление Лапласа и давление в растворе являются величинами одного порядка. В данной области размеров функция распределения значительно отличается от распределения, получаемого в пренебрежении этими силами. В области больших размеров распределение монотонно с течением времени приближается к распределению, получаемому в традиционном подходе без учета сил Лапласа и вязкости. При этом, однако, влияние давления Лапласа и вязкости остается заметным вплоть до размеров пузырьков, значительно (по крайней мере, на порядок) превосходящих R_c . Таким образом, учет влияния давления Лапласа и сил вязкости крайне важен при рассмотрении кинетики нуклеации в

ситуациях, когда максимальный размер пузырьков к окончанию этой стадии является недостаточно большим. Кроме того, получаемые с учетом указанных сил выражения для функции распределения на начальном этапе стадии нуклеации могут использоваться в качестве аналитической оценки для контроля результатов численного моделирования процесса образования пузырьков при дегазации пересыщенного газом раствора.

Список литературы

- [1] K.W. Kolasinski, *Mesoporous Biomaterials*, **1**, 49 (2014).
- [2] Liu P.S., Chen G.F. *Porous Materials: Processing and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2014, ISBN: 978-0-12-407788-1.
- [3] P.-H. Haumesser, *Nucleation and Growth of Metals, From Thin Films to Nanoparticles*, ISTE Press - Elsevier, 2016, ISBN: 9781785480928.
- [4] *Nucleation: A Transition State to the Directed Assembly of Materials: Faraday Discussion v.179*, RSC, 2015, ISBN: 978-1-78262-179-9.
- [5] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000, ISBN: 0750646829.
- [6] *Nucleation Theory and Applications*, Ed. J. W. P. Schmelzer, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, ISBN: 3527404694.
- [7] V.V. Slezov, *Kinetics of First-Order Phase Transitions*, Wiley-VCH, Berlin, 2009. ISBN: 97835274077505.
- [8] V.I. Kalikmanov, *Nucleation Theory, Series: Lecture Notes in Physics*, Springer, 2013, ISBN: 9048136423.
- [9] E. Ruckenstein and G. Beri, *Kinetic Theory of Nucleation*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2016, ISBN: 978-1-4987-6284-7.
- [10] N.S. Ramesh, *Fundamentals of Bubble Nucleation and Growth in Polymers. In Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, Eds. S. T. Lee, N. S. Ramesh, CRC Press, 2004.
- [11] *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth From Solution Precursors to Solid Materials*, Eds. A. Van Driessche, M. Kellermeier, L.G. Benning, D. Gebauer, Springer, 2017, ISBN: 3319456679.
- [12] V.G. Dubrovskii, *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-642-39659-5.
- [13] F.M. Kuni, V.M. Ogenko, L.N. Ganiuk, L.G. Grechko, *Thermodynamics of the decomposition of a Solution Supersaturated by a Gas*, *Colloid J.* **55** (1993) 161.
- [14] F.M. Kuni, V.M. Ogenko, L.N. Ganiuk, L.G. Grechko, *Kinetic Equation of the Decomposition of a Solution Supersaturated by a Gas*, *Colloid J.* **55** (1993) 167.
- [15] F.M. Kuni, I.A. Zhuvikina, *A theory of homogeneous boiling-up of liquid solutions: 1. Kinetic equation of boiling-up*, *Colloid J.* **64** (2002) 166.
- [16] F.M. Kuni, I.A. Zhuvikina, A.P. Grinin, *A theory of homogeneous boiling-up of liquid*

- solutions: 3. Growth of supercritical bubbles with allowance for solvent fugacity, *Colloid J.* 65 (2003) 201.
- [17] V.V. Slezov, A.S. Abyzov, Zh.V. Slezova, The Nucleation of Gas-Filled Bubbles in Low-Viscosity Liquids, *Colloid J.* 66 (2004) 575.
- [18] V.V. Slezov, A.S. Abyzov, Zh.V. Slezova, Kinetics of the phase separation of a low-viscosity liquid supersaturated with gas at the intermediate and later stages, *Colloid J.* 67 (2005) 85-96.
- [19] A.E. Kuchma, F.M. Kuni, A.K. Shchekin, Nucleation stage with nonsteady growth of supercritical gas bubbles in a strongly supersaturated liquid solution and the effect of excluded volume, *Phys. Rev. E* 80 (2009) 061125. DOI: 10.1103/PhysRevE.80.061125.
- [20] A.A. Chernov, Kedrinsky V.K., and Pil'nik A.A. Kinetics of gas bubble nucleation and growth in magmatic melt at its rapid decompression. *Physics of Fluids* 26 (2014) 116602.
- [21] A.E. Kuchma, A.K. Shchekin, M.Yu. Bulgakov, The theory of degassing and swelling of a supersaturated-by-gas solution, *Physica A* 468 (2017) 228–237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2016.11.007>
- [22] M.S. Plesset, A. Prosperetti, Bubble dynamics and cavitation, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 9 (1977), 145–185.
- [23] C.E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*, University Press, Oxford, 1995. ISBN 0-19-509409-3.
- [24] M. Cable, J.R. Frade, The influence of Surface Tension on the Diffusion-Controlled Growth or Dissolution of Spherical Gas Bubbles, *Proc. R. Soc. Lond. A* 420 (1988) 247–265.
- [25] P.G. Bowers, K. Bar-Eli, R.M. Noyes, Unstable supersaturated solutions of gases in liquids and nucleation theory, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 2843-2849.
- [26] A.E. Kuchma, G.Y. Gor, F.M. Kuni, Stages of Steady Diffusion Growth of a Gas Bubble in Strongly Supersaturated Gas-Liquid Solution, *Colloid Journal* 71 (2009) 520–528.
- [27] A.E. Kuchma, A.K. Shchekin, Evolution of size and composition of a multicomponent gas bubble in liquid solution, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 6 (2015) 479–488. DOI 10.17586/2220-8054-2015-6-4-479-488.
- [28] A.A. Chernov, A.A. Pil'nik, M.N. Davydov, E.V. Ermanyuk, M.A. Pakhomov, Gas nucleus growth in high-viscosity liquid under strongly non-equilibrium conditions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 123 (2018) 1101-1108.
- [29] A.E. Kuchma, A.K. Shchekin, D.S. Martyukova, A.V. Savin, Dynamics of ensemble of gas bubbles with account of the Laplace pressure on the nucleation stage at degassing in a gas-liquid mixture, *Fluid Phase Equilibria*, 455 (2018) 63-69.

- [30] Gor, G. Y., Kuchma, A. E., & Kuni, F. M. (2011). Gas Bubble Growth Dynamics in a Supersaturated Solution: Henry's and Sievert's Solubility Laws (Chapter 12). В *Nucleation Theory and Applications/ edited by J.W.P. Schmelzer, G. Röpke and V.B. Priezhev* (стр. 483, 213-233). Объединенный институт ядерных исследований.