Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

# Паршакова Мария Александровна

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ СПОНТАННОГО ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

Ермаков Герман Викторович

кандидат физико-математических наук, Липнягов Евгений Владимирович

# оглавление

Введение	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ	
ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ	16
1.1. Метастабильные состояния	16
1.2. Работа зародышеобразования и кинетическая энергия жидкости	19
1.3. Теория зародышеобразования	25
1.3.1. Основное кинетическое уравнение	25
1.3.2. Многомерное уравнение Фоккера-Планка	27
1.3.3. Частота зародышеобразования	32
1.4. Экспериментальные методы изучения перегрева	. 35
1.4.1. Импульсные методы	35
1.4.2. Квазистатические методы	36
1.5. Основные экспериментальные результаты	38
1.5.1. Кинетика вскипания перегретой жидкости	39
1.5.2. Динамика вскипания перегретой жидкости	43
1.6. Заключение к Главе 1	45
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	48
2.1. Вводные замечания	48
2.2. Описание экспериментальной установки	50
2.3. Автоматизация работы установки	54
2.4. Особенности некоторых модификаций экспериментальной	
установки	56
2.5. Мониторинг поверхностного натяжения жидкость-пар	60
2.6. Заключение к Главе 2	64
3. СТАСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ	65
3.1. Общепринятая методика статистической обработки	
экспериментальных данных по вскипанию перегретых жидкостей	65

3.2. Вскипание перегретой жидкости как случайное событие	66
3.2.1. Зародышеобразование как пуассоновский процесс	66
3.2.2. Основные статистические модели	69
3.3. Методика эксперимента с правосторонним цензурированием	71
3.4. Ядерная оценка плотности	74
3.5. Заключение к Главе 3	75
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	76
4.1. Вводные замечания	76
4.2. Опыты 1-3 в трубках с запаянным термостатированным низом	81
4.3. Опыты 4 в трубке с запаянным низом и термостатированной	
серединой	91
4.4. Опыты 5-8 в трубке с запаянным термостатированным верхом	101
4.4.1. Опыты с мониторингом поверхностного натяжения	101
4.4.2. Опыты при разных скоростях понижения давления	107
4.4.3. Изучение влияния наиболее вероятных центров кипения	110
4.4.4. Изучение распространения фронта испарения перегретой	
жидкости	117
4.5. Опыты 9 в трубке с термостатированной серединой	125
4.6. Заключение к Главе 4	136
Заключение	140
Основные обозначения	142
Список литературы	145
Приложение А. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНИВАНИЯ	
ДАННЫХ ТИПА ВРЕМЕН ЖИЗНИ	167
Приложение В. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ВРЕМЕН ЖИЗНИ	
ΠΕΡΕΓΡΕΤΟΓΟ <i>η</i> -ΠΕΗΤΑΗΑ	178
Приложение С. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ	
ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОГО н-ПЕНТАНА В ПРОЦЕССЕ	
НЕПРЕРЫВНОГО ПОНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ	190

## введение

#### Актуальность темы исследования

Кипение жидкости и его начальная стадия – вскипание – физическое явление, относящееся к фазовым переходам I рода [1-7]. Вскипание жидкости может сопровождаться метастабильным состоянием – перегревом. Такое состояние устойчиво относительно бесконечно малых, но неустойчиво относительно конечных возмущений, и поэтому обладает конечным временем жизни.

Распад метастабильных систем связан с преодолением активационного барьера за счет формирования жизнеспособных зародышей конкурирующей фазы. Это могут быть кристаллы в переохлажденной, пузыри в перегретой жидкостях, капли в пересыщенном паре. Из-за того, что переход в новое (стабильное) состояние происходит не во всей системе сразу, а в отдельных ее местах, присутствие локальных инициирующих факторов, снижающих величину преодолеваемого барьера, может существенным образом сказаться на процессе зародышеобразования (нуклеации). Если влиянием локальных факторов можно пренебречь, то нуклеация называется гомогенной, если нет – гетерогенной.

Обычно наблюдаемые перегревы невелики и составляют доли или единицы градусов, однако, в технологических и природных процессах они могут достигать десятки и сотни градусов [1, 3-7]. Еще в 19 веке было известно, что в смеси льняного и гвоздичного масел капельки воды можно нагреть до 178 °C [8]. В природе перегревы воды и водных растворов встречаются в гейзерах и вулканах, углеводородов – при вскрытии газоконденсатных месторождений [1, 9-11]. Перегревы жидкостей в тонких кровеносных капиллярах и тканях человека, насыщенных азотом и другими газами, возникают при поднятии водолаза с глубины [12], разгерметизации кабины летящего самолета [13]. Схожим образом реализуются перегревы жидкостей при разгерметизации сосудов высокого давления [14].

При высоких перегревах процесс вскипания протекает взрывообразно, сопровождается гидравлическими ударами и может иметь разрушительные последствия

[1, 3-7, 12-14]. Особый риск связан с детонацией образующихся газов в легковоспламеняющейся среде [15]. Вместе с тем в контролируемых процессах данное явление может сыграть и положительную роль. Например, эффект полного развала струи при взрывном вскипании перегретой воды в результате быстрой разгерметизации сосуда высокого давления используется в новой технике пожаротушения [16]. Тонкая фрагментация капель в результате взрывного вскипания жидкости применяется для впрыска воды в компрессор газотурбинной установки с целью повышения её абсолютной и удельной мощности [17]. Вскипание перегретой жидкости, содержащейся в древесном материале, способствует переработке древесных отходов. При этом степень разволокнения материала зависит от температуры перегрева, количества перегретой жидкости, скорости сброса давления [18].

Информация о явлении перегрева играет важную роль в обеспечении безопасности и надежного функционирования энергоемких технологических устройств, содержащих жидкую фазу в качестве основного компонента. В настоящее время имеется достаточное количество данных по кинетике вскипания перегретых жидкостей при высоких перегревах (в диапазоне 20-25 °C вблизи теоретической границы достижимого перегрева) и при слабых перегревах (вблизи линии насыщения). Область умеренных перегревов мало изучена как экспериментально, так и теоретически.

### Степень разработанности темы исследования

Удобным инструментом для изучения кинетики спонтанного вскипания перегретых жидкостей является чистая пузырьковая камера [1, 3-7, 19]. Она представляет собой устройство, в котором исследуемая жидкость находится в термостатируемой стеклянной трубке (капилляре) и переводится в метастабильное состояние посредством квазистатического снижения давления ниже давления насыщенных паров  $p_s$  до заданного значения  $p_{\tau}$ . В опытах измеряют: температуру *T*, давление  $p' = p_{\tau}$ , время пребывания жидкости в перегретом состоянии  $\tau$ . Последняя величина – случайная, поэтому измерения приходится проводить многократно.

Впервые такой подход к исследованию свойств перегретых жидкостей был предложен и реализован академиком В.П. Скриповым и д.ф.-м.н. Е.Н. Синицыным

[1, 3, 20]. Метод требует значительных временных затрат, поскольку величина т может оказаться довольно большой. Быстрый способ изучения границы достижимого перегрева жидкости заключается в непрерывном изменении внешнего параметра до тех пор, пока ожидаемое событие не произойдет [21-23]. Для усовершенствования таких методов исследования необходима быстродействующая измерительная аппаратура, фиксирующая изменение параметров изучаемой системы – температуры, давления, фазового состава – в режиме реального времени.

Подавляющее число результатов с использованием чистой пузырьковой камеры получены методом измерения времен жизни перегретой жидкости. Первые опыты проводились с органическими жидкостями [20, 24, 25]. Позднее изучалась кинетика спонтанного вскипания перегретых криогенных жидкостей [26], воды [27], бинарных растворов [28].

Органические и криогенные жидкости, как правило, хорошо смачивают различные твердые поверхности [29, 30], включая стеклянные, поэтому в опытах с ними удается достичь высоких перегревов. Так, для *н*-пентана, находящегося в микронных стеклянных порах, краевой угол  $\theta$  оценен в 26,6° [31]. В работе [32] показано, что в таких порах величина  $\theta$  выше, чем на плоской поверхности ( $\theta \sim 10^{\circ}$ для *н*-пентана), и растет с уменьшением радиуса пор. Смачиваемость стеклянных пор зависит от химической структуры жидкости [31]. Величина  $\theta$  растет с числом капиллярности Ca =  $V_f \eta' / \sigma$ , где  $V_f$  – скорость поднятия мениска жидкости в стеклянной трубке,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкость-пар,  $\eta'$  – вязкость жидкости [33, 34], а также с повышением разницы температур нагретой части стенки и насыщенного пара (до 30°) [35].

Сопоставление экспериментальных данных с расчетами по классической теории стационарного гомогенного зародышеобразования утвердило мнение, что экспериментальная граница предельно достижимого перегрева ряда жидкостей, хорошо смачивающих различные твердые поверхности, получена в результате гомогенного процесса [1, 3, 4-7, 36-39]. Этому способствовали следующие обстоятельства. Расхождения по температуре между теоретическим расчетом и

экспериментом часто составляют доли градуса и не превышают 3 °С на фоне перегрева порядка 100 °С. Теория гомогенного зародышеобразования не вводит ни одного подгоночного параметра. Она содержит сильную экспоненциальную зависимость от величины активационного барьера и дает резкое изменение среднего времени ожидания вскипания (или частоты зародышеобразования) в узком диапазоне внешних параметров, в связи с чем имеющиеся расхождения этих величин на порядки объясняются погрешностями расчета и эксперимента.

Первые сомнения в гомогенности механизма вскипания сильно перегретых жидкостей в упомянутых выше опытах высказал Е.Н. Синицын [40]. Он получил схожие температуры перегрева жидкостей как в чистых стеклянных ячейках, так и в присутствии металлических проволочек, привносивших с собой активационные центры кипения [41, 42]. Согласно оценкам, сделанным им, в зародышеобразовании участвует лишь малая часть поверхности [40]. Те же сомнения высказывались в работе [43]. Результаты схожих опытов [44-57] на других жидкостях, с введением в ячейку других поверхностей, в том числе пористых, показывает, что в зависимости от технологии приготовления ячейки и продолжительности приработки твердой поверхности можно достичь квазистационарных температур перегрева как далеких, так и весьма близких к теоретической (гомогенной) границе достижимого перегрева. Плотность распределения времен жизни перегретой жидкости может иметь форму экспоненциальной зависимости, кривой с максимумом, их комбинации [47, 48]. Отклонение от экспоненциального закона может быть связано с нестационарностью и/ или неоднородностью тех или иных инициирующих факторов. Их изучение требует внедрения современных статистических методов обработки экспериментальных данных.

Наиболее убедительным доводом в пользу гетерогенного характера вскипания перегретых органических жидкостей во всей области изученных состояний являются опыты, проведенные в 2009 г. с использованием скоростной видеосъемки [54, 55]. Авторы исследования воспроизвели полученную ранее температурную зависимость среднего времени жизни перегретых *н*-пентана и *н*-гексана с максимальным приближением к теоретической границе достижимого перегрева и наглядно

показали, что на всем протяжении воспроизведенной кривой вскипание является неоднородным [54-57]. Одно из основных предположений классической гомогенной теории – объемный и однородный характер вскипания – в этих опытах не подтверждается. Выявление механизма действия флуктуационных центров кипения вблизи границы достижимого перегрева требует дополнительного исследования.

Для систем, обедненных центрами парообразования, характерен так называемый третий кризис кипения (при течении в каналах используется термин кризис кипения 3-го рода) [58-61]. Он заключается в непосредственном переходе от свободной однофазной конвекции к пленочному кипению, минуя стадию развитого пузырькового кипения. Его пороговый механизм напрямую связан с флуктуационными центрами парообразования и имеет термогидродинамическую природу.

Теория гомогенной нуклеации дает надежную верхнюю оценку температуры достижимого перегрева различных жидкостей. Механизмы действия гетерогенных центров вскипания при умеренных и высоких перегревах остаются малоизученными. Это определило направление настоящего исследования. Актуальность таких изысканий обусловлена необходимостью создания инженерных методов для расчета процессов, возникающих при глубоких заходах в метастабильную область.

### Цель и задачи работы

<u>Цель работы</u> состоит в изучении флуктуационных центров вскипания умеренно и высоко перегретых органических жидкостей на поверхностях, обеднённых центрами парообразования, разработке статистических методов анализа экспериментальных данных по кинетике распада перегретых состояний и высокоскоростной визуализации данного процесса.

В соответствии с поставленной целью в работе решены следующие задачи:

1. Разработка и конструирование автоматизированной экспериментальной установки по исследованию кинетики вскипания перегретых жидкостей методом чистой пузырьковой камеры.

2. Изготовление измерительных ячеек, в которых термостатированы различные части вертикально ориентированных стеклянных трубок с исследуемой жидкостью (запаянный верх, запаянный низ, середина трубки). Создание программ

и макросов для обработки большого массива экспериментальных данных, включая данные датчиков давления (частота измерения до 1 кГц).

3. Комплексное экспериментальное исследование кинетики вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянных трубках разного внутреннего диаметра (1,4; 2,45; 5,6 мм) с разной областью термостатирования при атмосферном давлении *p<sub>at</sub>* и выше в широком диапазоне температур. Скоростная визуализация процесса вскипания.

4. Изучение влияния малых добавок легкокипящей примеси (пара CO<sub>2</sub> <1,5% моль) и других инициирующих факторов.

5. Внедрение современных статистических методов обработки экспериментальных данных типа времен жизни, включая цензурированные справа.

6. Сопоставительный анализ видеоданных начала вскипания перегретой жидкости и статистических характеристик того же процесса.

### Научная новизна:

1. Предложена методика по проведению измерений времен жизни метастабильных состояний с ограничением максимальной длительности опыта. Установлено, что наиболее вероятными распределениями времен жизни перегретой жидкости являются: экспоненциальное, Вейбулла, гамма-распределение, смесь экспоненциальных и/ или нормальных распределений.

2. Экспериментально установлено, что малые добавки легкокипящей примеси способствуют приработке наиболее активных центров парообразования. Показана воспроизводимость данных по кинетике гетерогенного вскипания перегретого *н*-пентана при устранении таких центров.

3. Осуществлен мониторинг поверхностного натяжения *н*-пентана дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия. Влияния многократных вскипаний перегретой жидкости на величину поверхностного натяжения не зафиксировано.

4. Обнаружен переход от однофазной конвекции в жидкости (*н*-пентан) к пленочному режиму, минуя развитый пузырьковый режим кипения. Установлено, что фронт вскипания образуется преимущественно на одном случайном центре

парообразования. Выполнены оценки линейной скорости распространения фронта вскипания перегретой жидкости.

## Положения, выносимые на защиту:

1. Совместное рассмотрение вскипания перегретой жидкости как случайного события, так и динамического процесса (кипения), позволяет определить глубину захода в метастабильную область, время жизни перегретой жидкости, место появления первого парового зародыша, а также оценить скорость распространения фронта парообразования.

2. На границе достижимого перегрева *н*-пентана при температурах 130-140 °С и атмосферном давлении возникает устойчивая паровая пленка на твердой стенке, которая инициируется при спонтанном появлении парового зародыша (третий кризис кипения). Режим развитого пузырькового кипения при этом отсутствует.

3. Дефекты твердой поверхности, с которой контактирует перегретый *н*-пентан, способствуют появлению низкотемпературных границ перегрева. В таких условиях на поверхности парового пузыря, растущего с постоянной скоростью, наблюдаются мелкомасштабные возмущения. Эти возмущения на границе при 100-115 °C приводят к образованию вторичных пузырей и сухих пятен, а при 120-125 °C – к развитию морфологической неустойчивости на линии трехфазного контакта.

4. Распределение времен жизни перегретой жидкости описывается смесью экспоненциальных и/ или нормальных распределений. Экспоненциальная составляющая смеси связана с влиянием на процесс формирования парового зародыша случайных факторов, а нормальная составляющая – с видимыми дефектами твердой поверхности.

## Теоретическая и практическая значимость работы

Данные о кинетике и динамики вскипания перегретых жидкостей необходимы для прогнозирования, предотвращения аварийных ситуаций или же, наоборот, интенсификации технологичных процессов, связанных с перегревами, кризисами кипения, паровыми взрывами.

Методические рекомендации, сделанные по итогам измерений времени жизни перегретой жидкости и статистической обработки этих данных, включая

цензурированные справа, могут быть использованы как в рамках натурного, так и компьютерного эксперимента.

## Методология и методы диссертационного исследования

В основе диссертационной работы лежит метод чистой пузырьковой камеры. Он включает в себя как метод измерения времен жизни перегретой жидкости, так и метод непрерывного изотермического понижения давления. Метод дополнен скоростной визуализацией процесса вскипания при помощи видеокамер, мониторингом давления при помощи датчиков давления непрерывного действия. Для обработки большого массива экспериментальных данных написаны макросы VBA Excel, программы в среде PTC Mathcad, использованы пакеты программ PAST, OriginPro.

Мониторинг поверхностного натяжения жидкость-пар проведен дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия непосредственно в экспериментальной установке. Метод дополнен учетом временной зависимости высот поднятия менисков жидкости в измерительных капиллярах.

Визуализация распределения мест вскипания по площади видимой области измерительной ячейки сделана методом ядерной оценки плотности Парзена-Розенблата с постоянной шириной окна.

Обработка данных типа времен жизни основана на методах таких разделов статистики, как анализ выживаемости и теория надежности.

## Степень достоверности и обоснованности результатов

Достоверность и обоснованность результатов, приведенных в диссертации, обеспечены физической корректностью постановки задач исследования, методов их решения, в том числе применением современного высокоточного измерительного оборудования, современных средств автоматизации в сочетании с компьютерной техникой, воспроизводимостью проведенных измерений, сравнением с данными других исследований, применением современных методов статистической обработки экспериментальных данных.

### Соответствие Паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.14 – Теплофизика и

теоретическая теплотехника для физико-математических наук, т.к. область исследования соответствует пункту 1. Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах, Паспорта специальности.

## Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях:

– V, VI Российская национальная конференция по теплообмену (РНКТ-5, РНКТ-6, РНКТ-8) (Москва, 2010, 2014, 2020 г.);

– XVIII, XIX, XXIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Физические основы экспериментального и математического моделирования процессов газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках» (Звенигород, 2011 г., Орехово-Зуево, 2013 г., Екатеринбург, 2021 г.);

– XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену (Минск, 2012 г.);

– VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике (Екатеринбург, 2013 г.);

– XVI, XXI, XXII Всероссийская школа–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16, СПФКС-21, СПФКС-22, СПФКС-23) (Екатеринбург, 2015, 2021, 2022 г.);

– V, VI Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых ученых Теплофизика и физическая гидродинамика (Ялта, 2020 г., Севастополь, 2021 г.).

#### Личный вклад автора

Представленные в диссертационной работе результаты получены соискателем под руководством д.ф-м.н. Германа Викторовича Ермакова, а затем к.ф.-м.н. Евгения Владимировича Липнягова.

Диссертантом обработано большинство экспериментальных данных по

вскипанию перегретой жидкости, сделан их сравнительный анализ; предложен и реализован способ аппроксимации данных по капиллярному поднятию менисков жидкости в двух измерительных капиллярах в зависимости от времени наблюдения. Лично автором разработана методика по проведению измерений времен жизни метастабильных состояний с ограничением максимальной длительности опыта; сформулированы методические рекомендации по статистической обработке данных, включая цензурированные справа; получены статистические характеристики исследуемого процесса.

Основной вклад в разработку и создание экспериментальной установки, включая все её модификации, проведение измерений внес к.ф.-м.н. Евгений Владимирович Липнягов, в автоматизацию установки – ведущий инженер Сергей Алексеевич Перминов. Соискателем написаны некоторые программы и макросы для обработки и визуализации полученных данных. Тексты публикаций подготовлены непосредственно автором.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук в лаборатории свойств веществ и сверхпроводящих материалов (СВ и СПМ), а затем в лаборатории криогеники и энергетики (К и Э) согласно планам института при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов: № 10-08-00540 a, 14-08-00956 a, 20-08-00270 a), гранта Президента РФ «Ведущие научные школы» (№ НШ-5491.2010.8), программы совместных исследований Уральского и Дальневосточного отделений РАН (№ 12-с-2-1013), комплексной программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (№ 15-1-2-6).

## Публикации

Основные результаты опубликованы в 28 печатных работах, включая 13 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, включая 7 статей в журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и 15 статей в сборниках докладов и тезисов на международных и российских конференциях.

### Структура диссертации

Диссертация содержит оглавление, введение, четыре главы, заключение, список используемой литературы и три приложения.

В <u>первой главе</u> приведены основные сведения о метастабильных состояниях, подробно изложены теоретические и экспериментальные методы изучения кинетики вскипания перегретых жидкостей, представлены основные результаты, полученные с их помощью, а также данные по динамике исследуемого процесса.

Во второй главе подробно описана методика эксперимента, проводимого методом чистой пузырьковой камеры с одновременной скоростной видеосъемкой процесса вскипания, отображены особенности ряда модификаций экспериментальной установки, представлен дифференциальный вариант метода капиллярного поднятия, с помощью которого реализован мониторинг поверхностного натяжения жидкость-пар.

В <u>третьей главе</u> особое внимание уделено параметрическим и непараметрическим методам статистической обработки экспериментальных данных. К первым относится метод моментов, метод максимального правдоподобия, ко вторым – метод гистограмм, оценки Каплана-Мейера, Нельсона-Аалена. Обсуждаются основные статистические модели: экспоненциальное, Вейбулла, гамма-, нормальное распределение, смесь этих распределений. Изложена методика эксперимента с правосторонним цензурированием. Предложен метод ядерной оценки плотности Парзена-Розенблата как способ непараметрической оценки распределения мест появления первого пузырька в перегретой жидкости по площади видимого изображения измерительной ячейки.

В <u>четвертой главе</u> представлены экспериментальные результаты изучения кинетики перегретого *н*-пентана с помощью скоростной видеосъемки. Приведены некоторые визуальные и статистические характеристики вскипания исследуемой жидкости, дан их сравнительный анализ.

Работа изложена на *166* страницах текста формата A4, содержит *48* рисунков, *8* таблиц, список цитируемой литературы из *301* наименований.

### Благодарности

Автор выражает особую благодарность первому научному руководителю работы зав. лабораторией СВ и СПМ Института теплофизики УрО РАН профессору, д. ф.-м. н. Г.В. Ермаковуј за полезное обсуждение результатов, ценные предложения и конструктивную критику; д. ф.-м. н. В.Я. Шуру и другим сотрудникам Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ им. Б.Н. Ельцина за помощь в проведении работ по наблюдению поверхности стеклянного капилляра на оптическом микроскопе, оптическом профилометре, сканирующем электронном микроскопе, а также консультацию по использованным методам; сотрудникам Института теплофизики УрО РАН к. ф.-м. н. Е.В. Липнягову (текущему научному руководителю) и С.А. Перминову за разработку, конструирование и автоматизацию экспериментальной установки, помощь в получении экспериментальных данных, а также научные консультации; к. ф.-м. н. И.М. Падерину, д. ф.-м. н. П.В. Скрипову, д. ф.-м. н. Б.М. Гасанову и всем тем, кто на разных этапах работы содействовали, оказывали помощь в проведении экспериментов, обсуждении результатов.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

## 1.1. Метастабильные состояния

Теория метастабильных состояний берет свое начало от знаменитых термодинамических работ Гиббса [62], в которых рассматривалась устойчивость равновесной термодинамической системы относительно флуктуаций. Она базируется на принципе Ле-Шателье – Брауна [63] и существовании функции Ляпунова (термодинамического потенциала) для устойчивых состояний [64]. Термин «метастабильное состояние» был предложен Оствальдом в 1893 г. [65] для обобщения состояний, описываемых изотермой Ван-дер-Ваальса и находящихся вне области абсолютной стабильности.

Допустим, в равновесной однофазной системе случайным образом возникла конкурирующая диспергированная фаза, размеры которой малы по сравнению с исходной «протяженной» фазой. Тогда реализуется одна из трех возможностей. По отношению к конкурирующей фазе исходная фаза может быть

1) устойчива, независимо от того, отличаются ли эти фазы по своим свойствам на бесконечно малую или конечную величину;

2) устойчива относительно бесконечно малых, но неустойчива относительно конечных гетерофазных возмущений;

3) неустойчива при сколь угодно малых отличиях двух фаз.

В первом случае исходную фазу называют устойчивой (стабильной), во втором – метастабильной, в третьем – неустойчивой (лабильной) [63].

В своих работах [62] Гиббс сформулировал условия устойчивости термодинамической системы. В зависимости от связей, наложенных на систему, они отвечают максимальному значению энтропии *S* либо минимальному значению одного из термодинамических потенциалов *F*. Минимум *F* означает равенство нулю первой вариации [66]

$$\delta F = 0 \tag{1.1}$$

и положительность второй вариации

$$\delta^2 F \ge 0. \tag{1.2}$$

Критерий экстремальности (1.1) задает условия равновесия. Для однокомпонентной системы он приводит к равенству температур T, давлений p и химических потенциалов  $\mu$  сосуществующих фаз. Критерий устойчивости (1.2) для однокомпонентной системы дает следующие неравенства [63]:

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = c_p^{-1} \ge 0, \quad -\upsilon \left( \frac{\partial p}{\partial \upsilon} \right)_T = \beta_T^{-1} \ge 0, \quad (1.3)$$

где *s* – удельная энтропия, *c<sub>p</sub>* – удельная изобарная теплоемкость, *υ* – удельный объем, β<sub>T</sub> – изотермическая сжимаемость. На спинодали выполняются следующие соотношения:

$$c_{p} \to \infty, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_{T} = 0.$$
 (1.4)

На Рисунке 1 изображены изотермы, единым образом описывающие жидкое и газообразное состояния термодинамической системы. Участки *LM* и *NV* отвечают метастабильным состояниям перегретой жидкости и пересыщенного пара, соответственно. Область *MN* относится к лабильным и поэтому физически недостижимым состояниям. Кривая *LKV* фазового равновесия жидкость-пар (штриховая линия)



Рисунок 1 – Фазовая диаграмма: устойчивые, метастабильные и стабильные состояния в системе жидкость-пар.

отделяет стабильные состояния от метастабильных и называется линией насыщения (бинодалью). Положение точек L и V, принадлежащих к бинодали, определяется правилом Максвелла, согласно которому заштрихованные области *LMO* и *ONV* должны быть равны. Кривая *MKN* (штрихпунктирная линия) является спинодалью. Она отделяет метастабильные состояния от абсолютно неустойчивых (лабильных). Максимум этой кривой (точка K), также принадлежащий бинодали, называется критической точкой равновесия жидкость-пар. Она отвечает такому состоянию, когда свойства пара и жидкости становятся тождественны [1, 3]. В координатах *p*, *T* спинодаль является огибающей семейства изохор [67]. Вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, принято называть сверхкритическим флюидом.

На Рисунке 2 представлена *p*, *T* - диаграмма однокомпонентной системы (аргона) с одной кристаллической фазой, критической точкой *K*, в которой прекращается сосуществование пара и жидкости, и тройной точкой *E*, в которой возможно равновесное сосуществование трех фаз: паровой, жидкой и кристаллической [68]. Кривые *aE*, *bE* и *cE* являются линиями сосуществования двух фаз, а именно линиями плавления, сублимации и насыщения (бинодалью), соответственно. Стрелками показаны два распространенных способа получения перегретого состояния жидкости, начиная со стабильной области, а именно: сброс давления на жидкость при



Рисунок 2 – Фазовая диаграмма: агрегатные состояния аргона в *р*, *Т* координатах, приведенных к значениям в критической точке *K* [68].

постоянной температуре до значений ниже давления насыщенных паров и нагрев при заданном давлении до значений выше температуры насыщенных паров.

## 1.2. Работа зародышеобразования и кинетическая энергия жидкости

Рассмотрим метастабильную систему, характеризуемую в однофазном жидком состоянии массой  $m_0$ , объемом  $V_0$ , находящуюся в контакте с твердой поверхностью общей площадью  $A_0$  под постоянным давлением при постоянной температуре T (в термостате). Нижний индекс «*S*» говорит о том, что величина берется на линии насыщения при температуре T. Предположим, что в результате флуктуаций в перегретой жидкости возник пузырек пара объемом  $V << V_0$ , массой  $m'' << m_0$ . Здесь и далее один штрих говорит о том, что величина относится к жидкой фазе, два штриха – к паровой фазе. В изотермических условиях первую вариацию работы образования  $\delta W$  сферически симметричного (усеченного) пузырька радиуса rможно представить в виде

$$\delta W = (\mu'' - \mu') \delta m'' - (p'' - p') \delta V + \sigma \delta A + \sigma \cos \theta \delta A_w, \qquad (1.5)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость-пар,  $\theta$  – краевой угол смачивания, A,  $A_w$  – площади контакта зародыша с окружающей жидкостью и твердой поверхностью, соответственно. Здесь и далее индексом «*w*» будем обозначать величины, характеризующие контакт с твердой поверхностью. Выражение (1.5) предполагает, что выполняется правило Юнга-Неймана для линии контакта трех фаз [29, 30] (см. Рисунок 3):

$$\cos\theta = \left(\sigma''_{w} - \sigma'_{w}\right) / \sigma, \qquad (1.6)$$

где  $\sigma''_w$ ,  $\sigma'_w$  – коэффициенты поверхностного натяжения межфазных границ твердое



Рисунок 3 – Пузырек на плоской твердой поверхности при смачивании  $\theta > \pi/2$ .



Рисунок 4 – Зависимость работы зародышеобразования от неустойчивой переменной (радиуса пузырька) *r* и устойчивой переменной (µ" – µ') (разницы химических потенциалов в паровом пузырьке и окружающей жидкости).

тело – газ, твердое тело – жидкость, соответственно.

В метастабильной системе работа зародышеобразования W неустойчива относительно радиуса r, но устойчива относительно любых других термодинамических параметров пузырька [69], т.е. в фазовом пространстве этих параметров величина W имеет седловую точку (см. Рисунок 4). Координаты седловой точки определяют критические параметры зародыша. Рост пузырьков, размер которых меньше критического, не является энергетически выгодным процессом, и поэтому они схлопываются [1, 3-7]. Пузырьки, размер которых больше критического, являются жизнеспособными. Работа образования критического зародыша W является минимальной работой, которую совершает система при создании жизнеспособного пузыря. Здесь и далее параметры, относящиеся к критическому зародышу, будем обозначать звездочкой. Величина W определяет высоту активационного барьера. Его преодоление происходит за счет флуктуаций, обусловленных тепловым движением частиц системы.

Полагая равным нулю первую вариацию работы зародышеобразования  $\delta W = 0$ , получим условия равновесия при изотермическом заходе в метастабильную область [3, 63]:

$$\overline{\mu}''(\overline{p}'',T) = \mu'(p',T), \qquad (1.7)$$

$$\Delta p_* \equiv \overline{p}_*'' - p' = 2\sigma/r_* \,. \tag{1.8}$$

В общем случае условие механического равновесия (1.8) включает в себя два

главных радиуса кривизны межфазной поверхности r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub> и имеет вид [29]:

$$\Delta p_* = \pm \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \sigma. \tag{1.9}$$

На выпуклой межфазной поверхности жидкость-пар нужно брать знак плюс, на вогнутой – знак минус. Для разности давлений жидкости и пара в равновесном пузырьке рекомендовано следующее выражение [3, 70]:

$$\Delta p_* = \left(p_s - p'\right) \left(1 - \frac{\upsilon'_s}{\upsilon''_s}\right). \tag{1.10}$$

Обозначим тильдой сверху величины, относящиеся к зародышу, сформированному в объеме жидкости. В таких условиях для пузырька справедливы следующие соотношения:

$$\tilde{V} = 4\pi r^3/3, \quad \tilde{A} = 4\pi r^2, \quad \tilde{A}_w = 0,$$
 (1.11)

$$\tilde{W} = \left(\mu'' - \mu'\right)\tilde{m}'' - \left(p'' - p'\right)\tilde{V} + \sigma\tilde{A}.$$
(1.12)

Отсюда, с учетом формул (1.7)-(1.8), (1.10) для критического зародыша получим

$$\tilde{W}_{*} = \tilde{V}_{*} \frac{\sigma}{r_{*}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^{3}}{\left(p_{s} - p'\right)^{2} \left(1 - \nu'_{s} / \nu''_{s}\right)^{2}}.$$
(1.13)

Из выражения (1.13) следует, что вскипание перегретой жидкости чувствительно к присутствию посторонних примесей поверхностно-активных веществ (ПАВ), влияющих на поверхностное натяжение σ. ПАВ может оказывать стабилизирующее действие на пузырьки малого размера. Механизм может быть таким же, как тот, что препятствует полному схлопыванию мелких альвеол [71]. Они представляют собой пузырьковидные образования, оплетенные сетью капилляров, в легких у млекопитающих. Поверхность альвеол покрыта тонким гидрофобным слоем, который образуют молекулы сурфактантов (ПАВ). При выдохе радиус альвеол уменьшается, толщина гидрофобной пленки увеличивается, молекулы сурфикантов сближаются. В результате этого поверхностное натяжение в альвеолах также снижается, их размер стабилизируется.

Введем следующие характеристики пузыря, сформированного в контакте с твердой поверхностью:



Рисунок 5 – Пузырек, сформированный: (*a*) на плоской твердой поверхности; (*b*), (*c*) в V-образной поре, объем которой заполнен (*b*) паром ( $\alpha + \theta \ge \pi/2$ ), (*c*) жидкостью ( $\alpha + \theta < \pi/2$ ) при хорошем смачивании ( $\theta < \pi/2$ ); *R* – радиальная координата.

$$\Psi_{V} \equiv V/\tilde{V}, \quad \Psi_{A} \equiv A/\tilde{A}, \quad \Psi_{W} \equiv A_{W}/\tilde{A}, \quad \Psi_{W} = W/\tilde{W}.$$
(1.14)

На Рисунке 5 представлены некоторые частные случаи возникновения пузырей на твердой стенке и в пористых структурах, для которых справедливы следующие равенства:

$$\Psi_{V} = \Psi_{A} + \Psi_{W} \cos\theta, \quad \Psi_{W} = \Psi_{V}.$$
(1.15)

К ним относятся формирование пузырьков на гладкой твердой стенке, в объеме жидкости, V-образной поре. Очевидно, что для <u>пузырька, сформированного в объеме</u> перегретой жидкости:

$$\tilde{\Psi}_{V} = 1, \quad \tilde{\Psi}_{A} = 1. \tag{1.16}$$

Для <u>пузырька на гладкой твердой поверхности</u> справедливо следующее условие контактного равновесия (см. Рисунок 5*a*) [72]:

$$\varphi = \pi - \theta \,. \tag{1.17}$$

Отсюда легко найти искомые величины:

$$\Psi_{\nu} = \left(2 + 3\cos\theta - \cos^{3}\theta\right) / 4, \quad \Psi_{A} = \left(1 + \cos\theta\right) / 2.$$
(1.18)

Для «узкой» конусообразной поры  $(\alpha + \theta < \pi/2)$  энергетически выгоднее, если ее дно заполнено жидкостью, а не паром, для «широкой» поры  $(\alpha + \theta \ge \pi/2)$  - наоборот. Таким образом, необходимо рассматривать оба варианта. Для <u>пузырька в</u>

<u>«широкой» конусообразной поре</u>  $(\alpha + \theta \ge \pi/2)$  с углом полураствора  $\alpha$ , дно которой заполнено <u>паром</u> (см. Рисунок 5*b*) [51, 73-75]:

$$\varphi = \pi/2 - (\theta - \alpha), \qquad (1.19)$$

$$\Psi_{\nu} = \left(\sin^3 \varphi ctg\alpha + 2 - 3\cos\varphi + \cos^3 \varphi\right) / 4, \quad \Psi_{A} = \left(1 - \cos\varphi\right) / 2. \quad (1.20)$$

<u>Для пузырька в «узкой» конусообразной поре</u>  $(\alpha + \theta \ge \pi/2)$ , дно которой заполнено жидкостью (см. Рисунок 5*c*), возникает дополнительное условие [75]:

$$\varphi' = \pi/2 - (\theta + \alpha). \tag{1.21}$$

Отсюда, после несложных тригометрических преобразований, получим

$$\Psi_{v} = 1 - \sin^{3}\theta \cos\alpha, \quad \Psi_{A} = 1 - \sin\theta \cos\alpha. \quad (1.22)$$

Для <u>пузырька в «узкой» щелевидной поре</u>  $(\alpha + \theta < \pi/2)$ с углом полураствора  $\alpha$ , образованной двумя плоскостями (см. Рисунок 5*c*) [75]:

$$\Psi_{V} = \left(3\cos\theta - \cos^{3}\theta\right)/2, \quad \Psi_{A} = \cos\theta.$$
(1.23)

Как и следовало ожидать, выражения (1.16) являются частным случаем формул (1.18)-(1.23) при условии  $\theta = 0$ . В пределе  $\alpha \to \pi/2$  выражения (1.20) превращаются в формулы (1.18) для пузырька на плоской стенке, а выражения (1.22) – в формулы (1.16) для пузырька вблизи стенки (в объеме). В пределе  $\alpha \to 0$ ,  $\theta \to \pi/2$ пластины (или стенки конуса) фактически сливаются друг с другом, поэтому работа формирования такого зародыша стремится к нулю ввиду его отсутствия.

Стадии роста пузырька из поры, имеющей сферическое отверстие, рассмотрены в монографии Е.И. Несиса [76]. Там же представлен обзор работ, посвященных влиянию гладких и пористых поверхностей на вскипание перегретых жидкостей. Среди факторов, способных оказать влияние на рост пузырька, отметим:

– присутствие адсорбированных газов;

– градиент температуры в поре нагревателя, согласно которому температура
 в ней растет с глубиной;

 наличие двойных заряженных слоев, возникающих на границе (в целом нейтральных) твердых и жидких сред;

- «островки» Френкеля с аномально плохой смачиваемостью [2, 77, 78]. Они

могут возникать в результате локальных загрязнений, снижающих адгезию жидкости к твёрдой поверхности. Для улучшения смачивания необходимо либо увеличивать адгезию, либо уменьшать когезию жидкости. Фактически, лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение.

В работе [79] предложена следующая классификация флуктуационных центров кипения:

- слабое место (с аномально низкой работой зародышеобразования);

 – ядра вскипания (с двумя этапами: стохастическим (рождения) и детерминированным (дорастания до критического размера);

 популяционный всплеск (локальное увеличение числа докритических пузырьков с конечной вероятностью их эволюции до закритического размера).

При описании эволюции пузырька необходимо учитывать кинетическую энергию жидкости *E*, возникающую на границе раздела жидкость-пар [80]. Из курса гидродинамики [81] следует, что для сферически симметричного зародыша в несжимаемой жидкости

$$E = \frac{\rho'}{2} \int_{r}^{\infty} u_{R}^{2} A \frac{R^{2}}{r^{2}} dR = \frac{1}{2} \rho' A r u^{2}, \quad u_{R} = u \frac{r^{2}}{R^{2}}, \quad (1.24)$$

где R – координата,  $u_R \equiv \dot{R}$  - радиальная скорость движения,  $u \equiv \dot{r}$  – скорость изменения радиуса пузырька. Отметим, что формула для кинетической энергии использовалась при решении известной задачи Рэлея-Плессета [82, 83] о расширении (заполнении) сферически симметричной полости в объеме несжимаемой жидкости.

Рассмотрим малые отклонения от критического равновесия [84, 85]. Будем считать, что равенства (1.15) выполняются. В изотермических условиях

$$\delta m'' = V \rho'' \left( \frac{3}{r} \delta r + \beta_T'' \delta p'' \right), \quad \overline{\mu}'' \left( p'', T \right) - \mu' \left( \overline{p}_*'', T \right) = \left( p'' - \overline{p}_*'' \right) / \rho''.$$

Тогда полную работу образования пузырька (функцию Гальмитона) вблизи седловой точки можно представить в виде [63, 80, 81]:

$$H = W + E = W_* + \frac{3}{2} \Psi_A \rho' \tilde{V} u^2 - 4\pi \Psi_V \sigma (r - r_*)^2 + \frac{1}{2} \Psi_V \beta_T' \tilde{V} (p'' - \overline{p}_*')^2.$$
(1.25)

Если условия устойчивости (1.3) не нарушены, то единственной

термодинамически неустойчивой переменной в квадратичной форме (1.25) является изменение радиуса пузырька. Диагональный вид квадратичной формы означает, что все термодинамические параметры, характеризующие пузырек, являются статистически независимыми. Последнее свойство отражает специфику рассматриваемой задачи и заведомо выполняется только для скорости *и* [86].

## 1.3. Теория зародышеобразования

## 1.3.1. Основное кинетическое уравнение

При создании классической теории зародышеобразования была использована аналогия между «перемещением» зародышей в фазовом пространстве их параметров и движением твердых броуновских частиц. Теория рассматривает частоту спонтанного возникновения жизнеспособных зародышей J в единицу времени в единице объема как «диффузионный» поток зародышей через переходное (критическое) состояние под действием термодинамических сил [1, 3-7]. Впервые такой поход был применен Фольмером и Вебером при изучении капелек в пересыщенном паре [87, 88], а позднее Фаркашем [89], Кайшевым и Странским [90], Беккером и Дёрингом [91].

Изучение паровых зародышей в перегретой жидкости началось с Дёринга [92]. Он рассмотрел кинетику испарения жидкости в пузырек при условии сохранения механического равновесия (1.8) в каждый момент времени. Вслед за Фаркашем [89], Дёринг полагал, что эволюция ядер новой фазы является случайным процессом и происходит путем присоединения или отдачи отдельных молекул. Френкель [2] сделал важный вывод о том, что такие ядра присутствуют и в стабильной системе в виде равновесных гетерофазных флуктуаций. Зельдович [93] получил основное кинетическое уравнение нуклеации, используя представления Крамерса [94] и разностную схему, предложенную Дёрингом. Каган [95] решил уравнение Зельдовича для стационарного случая с учетом многих факторов, влияющих на вскипание перегретых жидкостей, включая скорость испарения молекул в полость, вязкие и инерционные силы, тепловой режим на границе зародыша.

Многомерная теория нуклеации получила развитие в работах Лангера [96],

Дерягина с сотрудниками [97-99], Куни с сотрудниками [69]. В работе [69] показано, что существует единственное преобразование, которое определяет не только термодинамически, но и кинетически неустойчивую и устойчивые величины и, в конечном счете, позволяет свести многомерную задачу к одномерной.

Основное кинетическое уравнение теории нуклеации в стационарном случае связывает распределение зародышей f(n) по числу частиц *n* в них и частоту зародышеобразования J(n) следующим выражением [1, 3, 6, 95]:

$$J(n) = \dot{n}f(n) - Q\frac{\partial f(n)}{\partial n}, \qquad (1.26)$$

где, по аналогии с уравнением Фоккера-Планка, *Q* имеет смысл коэффициента «диффузии», а *n* – регулярной составляющей скорости изменения числа частиц. К уравнению (1.26) ставятся следующие граничные условия [1]:

$$\frac{f(n)}{f_e(n)} = \begin{cases} 1 & n << n^* \\ 1/2 & n \approx n^* \\ 0 & n >> n^* \end{cases}$$
(1.27)

где  $f_e(n)$  – квазиравновесная функция распределения зародышей, которая удовлетворяет принципу детального баланса разностной схемы и отвечает общему решению (J = 0) дифференциального уравнения (1.26). Формально общее решение следует искать в виде

$$f_{e}(n) = n_{0} \exp\left(-\frac{W(n)}{k_{B}T}\right), \qquad (1.28)$$

где W(n) – потенциал поля термодинамических сил, под действием которых происходит движение в фазовом *n*-пространстве,  $n_0$  – числовая плотность вероятных центров нуклеации при  $n \ll n^*$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Из основ статистики и неравновесной термодинамики [63, 100] следует, что W(n) – это ни что иное, как работа зародышеобразования.

Граничные условия (1.27) возникают при решении задачи о первом прохождении броуновской частицы через потенциальный барьер. Отражающая граница при *n* << *n*\* предлагает, что в течении мелкомасштабного времени из-за высокого потенциального барьера броуновская частица не может покинуть начальную область, и в системе устанавливается квазиравновесное распределение  $f_e(n)$ . Физически это означает, что вероятность появления жизнеспособного пузыря за это время пренебрежимо мала. Фазовый переход происходит за крупномасштабное время. Поглощающая граница при  $n >> n^*$  означает, что броуновская частица, попав в конечную область, вернуться обратно уже не сможет. Иными словами, жизнеспособный пузырь, возникнув, будет расти дальше. Условие при  $n \approx n^*$  говорит о том, что вблизи седловой точки события, согласно которым будет пузырь расти дальше или схлопнется, равновероятны.

Стационарное (частное) решение (J = const) уравнения (1.26), полученное при условии  $W_* >> k_B T$ , принято представлять в следующей форме:

$$J = B_* f_e(n_*), \tag{1.29}$$

где *B*<sub>\*</sub> – кинетический множитель, определяющий динамику перехода через седловую точку,

$$B_* = \left(\frac{\partial \dot{n}}{\partial n}\right)_* \left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_* \left(-\frac{2\pi}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial r^2}\right)_*\right)^{-1/2} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{k_B T}{\sigma \Psi_V}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial \dot{n}}{\partial r}\right)_*.$$
 (1.30)

Нестационарную эволюцию потока зародышей Зельдович [93], а вслед за ним Коллинс [101] и другие авторы представили в виде [1, 3]

$$J(n,t) = J(n,\infty) \exp(-\tau_{lag} / t).$$
(1.31)

Время запаздывания стационарного распределения  $\tau_{lag}$  отождествляется здесь с характерным временем релаксации величины *J*. Согласно Коллинсу [101]

$$\tau_{lag} = 2\pi \left( \frac{\partial \dot{n}}{\partial n} \right)_{*}^{-1}.$$
(1.32)

Выражения, полученные в стационарном приближении, можно применять в том случае, если время пребывания метастабильной системы в заданном состоянии хотя бы на порядок больше. По численным оценкам время задержки  $\tau_{lag}$  для перегретых жидкостей вдали от спинодали составляет порядка 10<sup>-9</sup> с [3].

# 1.3.2. Многомерное уравнение Фоккера-Планка

Строгое обобщение теории на случай многомерного зародышеобразования

предполагает решение многомерного уравнения Фоккера-Планка, в котором роль потенциала внешних сил играет гамильтониан H = W + E. Прохождение через седловую точку происходит в многомерном фазовом пространстве параметров пузырька. Согласно выражению (1.25), в качестве координат фазового пространства **q** можно выбрать следующие величины:

$$\mathbf{q} \equiv \left(u, r - r_*, p'' - \overline{p}_*''\right). \tag{1.33}$$

В этих переменных рассмотренная Каганом [95] система динамических уравнений эволюции околокритического зародыша примет следующий вид [85]:

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{G}\mathbf{q} \,, \tag{1.34}$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} -\frac{4\eta'}{\rho' r^2} & \frac{2\sigma}{\rho' r^2 r_*} \left( \frac{\Psi_{\nu}}{\Psi_A} \right) & \frac{1}{\rho' r} \left( \frac{\Psi_{\nu}}{\Psi_A} \right) \\ 1 & 0 & 0 \\ -\frac{3}{\beta_T' r} & 0 & -\frac{\xi}{1+\xi \phi} \left( \frac{\Psi_A}{\Psi_{\nu}} \right) \end{pmatrix}, \\ \phi = \frac{L_s \rho'' r_*^2 \beta_T'}{3\lambda'} \left( \frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_s, \quad \xi = \frac{3\alpha'' \upsilon_t}{4r_*}, \quad (1.35)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости,  $L_s$  – удельная теплота фазового перехода жидкость-пар (на единицу массы),  $\upsilon_t = \sqrt{8k_BT/(\pi m_1)}$  – средняя тепловая скорость молекул. Величина  $(\Delta p/\Delta T)_s$  характеризует скорость изменения давления насыщенного пара с температурой,  $\alpha''$  – коэффициент конденсации. Система уравнений (1.34) записана с учетом возможного усечения пузырька твердой поверхностью (см. ур. (1.14)-(1.23)). Строго говоря, Каган в своей работе [95] рассматривал пузырек, находящийся в объеме жидкости, поэтому теплообмен со стенкой и другие диссипативные процессы, связанные с контактом с твердой поверхностью, здесь не учитываются.

<u>Первое уравнение</u> системы (1.34) получается из рассмотрения уравнения Навье - Стокса [76, 80, 81]. Его вывод следует решению известной задачи Рэлея-Плессета [82, 83] о формировании сферически симметричной кавитационной полости в несжимаемой невязкой жидкости, но с учетом вязкости, сделанным Барлоу и Лэнглоисом [102].

Второе уравнение является определением скорости изменения радиуса парового зародыша, т.е.  $u \equiv \dot{r}$ .

<u>Третье уравнение</u> следует из совместного рассмотрения молекулярной диффузии (испарения) идеального газа, основанного на формуле Герца-Кнудсена [103], и теплового режима на границе пузырька.

Каган получил следующее выражение для кинетического множителя [95]:

$$\tilde{B}_{*} = -\frac{1}{4\pi} \left( \frac{k_{B}T}{\sigma} \right)^{1/2} \frac{\xi \beta_{T}'' n_{*}}{1 + \xi \phi} \left( \rho' r_{*} \lambda_{1}^{2} + \frac{4\eta'}{r_{*}} \lambda_{1} - \frac{2\sigma}{r_{*}^{2}} \right), \qquad (1.36)$$

где  $\lambda_1 = (d\dot{r}/dr)_* -$ собственное (положительное) значение матрицы **G** (см. выражение (1.34)), определяемое степенным уравнением третьего порядка  $|\mathbf{G} - \mathbf{E}\lambda| = 0$ . Также Каган рассмотрел несколько частных случаев ур. (1.36) [3, 95]. Среди них особо можно выделить приближение, впервые рассмотренное в вышеупомянутой работе Дёринга [92], согласно которому эволюция пузырька определяется кинетикой испарения жидкости в пузырек. Итоговая формула для частоты нуклеации известна в литературе как формула Дёринга-Фольмера. Кинетический множитель в ней подчиняется следующему выражению:

$$\tilde{B}_{*} = \left[ 6\sigma / ((3-b)\pi m_{1}) \right]^{1/2}, \qquad (1.37)$$

$$b = 2\sigma\beta_T''/r_* \approx 1 - p'/p_s. \qquad (1.38)$$

Формула (1.37) широко применяется на практике ввиду её простоты. Она имеет сингулярность при b = 3, что приводит к нефизичному результату для частоты зародышеобразования. Но, поскольку при этом нарушаются условия применимости используемого приближения, этот случай не играет никакой роли.

В рамках решения многомерного уравнения Фоккера-Планка, предложенного Куни с сотрудниками [69], удобно перейти к переменным, для которых квадратичная форма (1.25) имеет нормальный вид

$$H(\mathbf{x}) = W_* + x_0^2 - x_1^2 + x_2^2, \qquad (1.39)$$

т.е. к координатам

$$\mathbf{x} = \left( u \sqrt{3\Psi_A \rho' \tilde{V}/2}, \ (r - r_*) \sqrt{4\pi\Psi_V \sigma}, \ (p'' - \overline{p}_*'') \sqrt{\Psi_V \beta_T' \tilde{V}/2} \right).$$
(1.40)

Тогда систему уравнений (1.34), полученную вблизи седловой точки с учетом контакта с твердой поверхностью, можно преобразовать к виду:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{K}\mathbf{x}, \qquad (1.41)$$

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -\frac{4\eta'}{\rho' r_*^2} & \omega & \omega \left(\frac{b}{3}\right)^{-1/2} \\ \omega & 0 & 0 \\ -\omega \left(\frac{b}{3}\right)^{-1/2} & 0 & -\frac{\xi}{1+\xi\phi}\frac{\Psi_A}{\Psi_V} \end{pmatrix}, \quad \omega = \left(\frac{2\sigma\Psi_V}{\rho' r_*^3\Psi_A}\right)^{1/2}$$

(см. также формулы (1.35) и (1.38)). Если воспользоваться выражением (1.39) для вычисления термодинамических сил в соответствии с их определением [100]

$$X_{j} = -\partial H(\mathbf{x}) / \partial x_{j} \quad (j = 0..rg(\mathbf{K}) - 1), \qquad (1.42)$$

то можно легко убедиться, что система уравнений (1.41) подчиняется соотношениям взаимности Онзагера-Казимира [86]

$$\Gamma_{ik} = \varepsilon_i \varepsilon_k \Gamma_{ki}, \qquad (1.43)$$

где  $\Gamma = \mathbf{K} \Phi^{-1}$  – матрица кинетических коэффициентов в системе уравнений  $\dot{\mathbf{x}} = \Gamma \mathbf{X}$ ,  $\Phi$  – матрица вторых производных от  $H(\mathbf{x})$ . Если величина  $x_i$  меняет свой знак при обращении времени (является нечетной функцией скорости), то  $\varepsilon_i = -1$ , если нет, то  $\varepsilon_i = 1$ . Кроме того,

$$H(\mathbf{x}) = H(\mathbf{\varepsilon}\mathbf{x}). \tag{1.44}$$

Выполнение условий (1.43), (1.44) означает подчинение принципу детального баланса, сформулированному для многомерного уравнения Фоккера-Планка с линейным дрейфом [86], т.е. линейной зависимостью скорости изменения величин от самих величин. Само уравнение можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial g(\mathbf{x},t)}{\partial t} = -\sum_{i} \frac{\partial I_{i}}{\partial x_{i}}, \quad I_{i} = I_{i}^{+} + I_{i}^{-}, \quad (1.45)$$

где  $g(\mathbf{x},t)$  – распределение плотности вероятности величины  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{I}^+$  и  $\mathbf{I}^-$  – части потока вероятности  $\mathbf{I}$ , связанные с обратимым и необратимым дрейфом

соответственно,

$$I_{i}^{-} = \sum_{j} Q_{ij}^{-} X_{j} g(\mathbf{x}, t), \qquad I_{i}^{+} = \sum_{j} Q_{ij}^{+} \left( g(\mathbf{x}, t) X_{j} - \frac{\partial g(\mathbf{x}, t)}{\partial x_{j}} \right)$$

Матрица  $\mathbf{Q}^+$  является тензором диффузии, т.е. симметричной (и положительно полуопределенной) частью матрицы кинетических коэффициентов Г [86],  $\mathbf{Q}^-$  – антисимметричная часть этой матрицы. Отметим, что в общем виде систему уравнений (1.41) можно сформулировать исходя из принципов неравновесной термодинамики через систему уравнений энергетического баланса: диссипации кинетической энергии (Навье-Стокса), баланса массы (диффузии), баланса энтропии (теплопроводности) [85, 100].

Решение уравнения Фоккера-Планка предполагает переход в базис собственных векторов матрицы линейного оператора **K** в псевдоевклидовом пространстве индекса 1 с помощью инвариантного преобразования, аналогичного преобразованию Лоренца [69]. В этом базисе перевал через активационный барьер происходит вдоль оси, соответствующей неустойчивой переменной, что позволяет свести многомерную задачу к одномерному виду. В стационарном случае решение находится в форме, схожей с решением уравнения Зельдовича (1.29), (1.30) с граничными условиями, аналогичными (1.27), согласно которым

$$g(x_1) = C_1 g_e(x_1) \int_{x_1}^{\infty} dx_1' \exp\left(-\frac{1}{2} x_1' X_1'\right),$$

где  $C_1 = \left(\frac{-\Phi_{11}}{2\pi}\right)^{1/2}$ ,  $\Phi_{11} = \frac{-2}{k_B T}$ . Следуя ему, получим  $J = n_0 I_1 = n_0 \hat{\lambda}_1 \Phi_{11}^{-1} C_1 g_e(x_1) \Big|_{x_1=0}$ , (1.46)

где  $\hat{\lambda}_1$  – собственное (положительное) значение матрицы **К** (см. ур. (1.41)), определяемое степенным уравнением третьего порядка  $|\mathbf{K} - \mathbf{E}\hat{\lambda}| = 0$ . Отметим, что в работе [69] введены «энергетические переменные», т.е. к нормальному виду приведена безразмерная функция  $H/(k_BT)$ . Частные выражения для  $\hat{\lambda}_1$  можно получить, если учесть иерархию времен релаксации термодинамических параметров и

воспользоваться методом адиабатического исключения быстрых переменных в многомерном уравнении Фоккера-Планка [86]. Снижение размерности задачи происходит при условии  $\dot{x}_{fast} = 0$ , что позволяет выразить быструю переменную  $x_{fast}$  через другие сравнительно медленные переменные. Неявно это было проделано Каганом в отношении температуры при выводе третьего уравнения в системе (1.34).

# 1.3.3. Частота зародышеобразования

Для частоты гомогенного зародышеобразования используют следующее соотношение:

$$\tilde{J} = \tilde{B}_* \tilde{n}_0 \exp\left(-\tilde{W}_* / (k_{\scriptscriptstyle B} T)\right).$$
(1.47)

По предложению Кагана [95], который опирался в этом на работы Френкеля [2], величину  $\tilde{n}_0$  принято отождествлять с числом молекул в единице объема материнской фазы, т.е.  $\tilde{n}_0 = \rho'/m_1$ , где  $m_1$  – масса одной молекулы. Несколько другая нормировка используется в работах Дерягина [97-99]. Его результаты отличаются множителем  $\rho''/\rho'$ .

Среднее время жизни метастабильного состояния  $\overline{\tau}$ , определяемое в эксперименте, связано с частотой гомогенного зародышеобразования  $\tilde{J}$  и объёмом изучаемой системы  $V_0$  простым соотношением:

$$\overline{\tau} = \left( \widetilde{J} \cdot V_0 \right)^{-1}. \tag{1.48}$$

Допускается обобщение на случай образования пузырьков на плоской твердой поверхности с однородными свойствами и общей площадью  $A_0$  [3, 37]. В этом случае рассматривается поверхностная плотность молекул. Среднее время жизни перегретой жидкости задается схожим с ур. (1.48) образом:

$$\overline{\tau} = \left(J_{w} \cdot A_{0}\right)^{-1}, \qquad (1.49)$$

$$J_{w} = n_{0}^{-2/3} B_{*} \exp\left(-\Psi_{v} \tilde{W}_{*} / (k_{B}T)\right).$$
(1.50)

Согласно работе [37], в которой была предложена формула (1.50),  $B_* = \Psi_v^{-1/2} \Psi_A \tilde{B}_*$ . Множитель  $\tilde{B}_*$  представлен там частной формулой Деринга-Фольмера (1.37), а соотношения  $\Psi_A$  и  $\Psi_v$  определяются по формулам (1.18) для плоской стенки. Возвращаясь к выражению (1.46), представим квазиравновесную плотность вероятности  $g_e(x_1)$  вблизи седловой точки в следующем виде:

$$g_{e}(x_{1})|_{x_{1}=0} = C_{1}z_{1}\exp\left(-W_{*}/(k_{B}T)\right),$$
 (1.51)

где  $z_1$  – безразмерный множитель, учитывающий разницу между масштабом флуктуаций величины  $x_1$  на дне потенциальной ямы при  $n << n^*$  и вблизи седловой точки. Отсюда для кинетического множителя получим

$$B_* = \hat{\lambda}_1 \Phi_{11}^{-1} C_1^2 z_1 = \frac{\lambda_1 z_1}{2\pi}.$$
 (1.52)

Нормировка распределения  $g_e(x_1)$  (на 1) является нетривиальной задачей, поэтому при расчетах можно принять  $z_1 \approx 1$ . В немалой степени это связано с тем, что размерная зависимость поверхностного натяжения остается актуальной задачей теории межфазных явлений.

Согласно Гиббсу [2, 62], поверхностное натяжение при  $r \to 0$  обращается в нуль, причем той линией, на которой это происходит, должна быть спинодаль. Считается, что вблизи спинодали критический зародыш даже в центре не содержит равновесной объемной фазы, а целиком состоит из переходного слоя. Внутренняя фаза выступает не как физически реальная система, а как некий эталон сравнения.

Перепишем условие механического равновесия (1.8) с учетом зависимости  $\sigma(r)$ :

$$\Delta p_* = \frac{2\sigma}{r_*} \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln r} \right)_* \right). \tag{1.53}$$

Из уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа для сферической поверхности [104-106] следует, что

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln r} = \frac{2x(1+x+x^2/3)}{1+2x(1+x+x^2/3)},$$
(1.54)

где  $x = \delta_t / r$ ,  $\delta_t - длина$  Толмена, определяющая расстояние от поверхности натяжения до эквимолекулярной поверхности. Уравнение (1.54) в предположении, что величина  $\delta_t$  не зависит от радиуса, имеет аналитическое решение [107] с асимптотикой:

$$\Delta p_{sp} = \frac{3\sigma}{r} \bigg|_{r \to 0} \approx 0.912 \frac{\sigma_{\infty}}{\delta_t} = const.$$
(1.55)

Нижний индекс «*sp*» говорит о том, что величина  $\Delta p_{sp} \equiv (p'' - p')_{sp}$  берется на спинодали, нижний индекс «∞» – на плоской границе раздела фаз. Разницу  $\Delta p_{sp}$  можно оценить по дырочной теории Фюрта [1, 3, 6, 108]

$$\Delta p_{sp} = C_{sp} \left( k_{B} T \right)^{-1/2} \sigma_{\infty}^{3/2}, \qquad (1.56)$$

где  $C_{sp} = 1,32$ . Отсюда получим выражение для  $\delta_t$ , которое с точностью до множителя совпадает с характерным размером сферической дырки (пузырька),

$$\delta_t = C_t \left( k_B T / \sigma_{\infty} \right)^{1/2}, \qquad (1.57)$$

где  $C_i \approx 0,69$ . Расчет по формуле (1.56) хорошо согласуется с аппроксимацией спинодали по данным *p*, *v*, *T*-измерений в метастабильной области [1, 3, 6, 67, 108]. Отметим, что непосредственное измерение удельного объема, скорости ультразвука, вязкости, теплопроводности жидкостей с глубоким заходом в область перегретых состояний показывает, что все эти свойства переходят через бинодаль без какой-либо особенности [67]. Для приведенных температур  $T/T_K = 0,6-0,7$  коэффициент  $C_{sp}$ , определяемый по аппроксимированной спинодали жидкой фазы, имеет значение от 0,52 до 1,05 и приближается к значению 1,32 вблизи критической температуры ( $T/T_K = 0,95$ ) [6]. Рост коэффициента  $C_{sp}$  с температурой зависит от рода жидкости. Таким образом, уравнение (1.57) может быть хорошим приближением для  $\delta_i$ , где  $C_i$  – константа, слабо зависящая от температуры и рода жидкости. Того же, что и от  $C_i$ , можно ожидать от  $z_i$  в уравнении (1.52).

При  $r \to \infty$  уравнение (1.54) дает асимптотику, известную как уравнение Толмена,

$$\sigma(r)\Big|_{r\to\infty} \approx \sigma_{\infty} \left(1 + 2\delta_t/r\right)^{-1}.$$
 (1.58)

В рамках компьютерного моделирования толщину поверхностного слоя пузыря определяют через функционал локальной плотности [106]. Для достаточно больших сферических неоднородностей она совпадает с длиной Толмена и имеет величину порядка нескольких молекулярных размеров. В связи с этим зависимостью  $\sigma(r)$  обычно пренебрегают. Однако, с ростом температуры влияние переходного слоя должно возрастать.

Численные оценки кинетического множителя вблизи границы достижимого перегрева показывают, что формула (1.36) (по Кагану) для многих жидкостей дает  $\tilde{B}_* \cong 10^{10} \,\mathrm{c}^{-1}$  [3], а формула (1.52) (по Куни с сотрудниками) –  $\tilde{B}_* \cong 10^8$ -10<sup>9</sup> c<sup>-1</sup>. В расчетах принималось  $z_1 = 1$ .

## 1.4. Экспериментальные методы изучения перегрева

В реальном эксперименте важное значение имеет скорость захода в метастабильную область. В зависимости от этой характеристики экспериментальные методы подразделяют на импульсные и квазистатические [1, 3].

## 1.4.1. Импульсные методы

Импульсные методы подразумевают, что реализация перегрева происходит настолько быстро, что имеющиеся в системе готовые и легко активируемые центры кипения не успевают воспрепятствовать повышению температуры до значений, при которых начинается бурное (взрывное) вскипание жидкости [3, 109]. Поскольку чистота системы практически не влияет на конечный результат, считается, что при расчетах характеристик изучаемого процесса можно использовать теорию гомогенного зародышеобразования.

К импульсным методам относятся:

– <u>импульсный перегрев жидкости на тонких проволочках</u>. Метод разработан П.А. Павловым и В.П. Скриповым [1, 3, 110]. Авторы использовали платиновую проволочку, которая служит одновременно нагревателем и термометром сопротивления. В ходе опытов при длительности импульса разогрева от 25 до 1000 мкс достигалась частота зародышеобразования от  $10^{24}$  до  $10^{26}$  м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>. Погрешность определения температуры поверхности проволочки к началу взрывного вскипания оценивалась в 1-3 К. Во избежание термогидродинамического (третьего) кризиса кипения [60] темп разогрева проволочки должен быть выше  $10^5$  K/c [111]. Метод получил развитие при исследовании термонестабильных жидкостей [111], полимерных

растворов и расплавов [112]. Его вариант, известный как <u>импульсный управляемый</u> нагрев тонкого проволочного зонда, позволяет изучать не только перегретые, но и сверхкритические состояния жидкости [113, 114] при экстремальных скоростях нагрева 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> К/с.

– <u>импульсный перегрев электролитов при объемном нагревании</u>. Метод разработан П.А. Павловым, П.С. Попелем и В.П. Скриповым [3, 110]. Для достаточно глубокого внедрения в метастабильную область нужно нагревать очень малый объем жидкости. Это достигается в ячейке, перегороженной тонкой диэлектрической пленкой с отверстием. По обе стороны перегородки расположены электроды. К ним прикладывается импульс напряжения, благодаря чему жидкость в отверстии перегревается. Момент вскипания регистрировался осциллографом по резкому возрастанию сопротивления ячейки. Скорость нагрева составляла порядка 10<sup>7</sup> К/с. Длительность импульса менялась от 10 до 50 мкс при фиксированной частоте зародышеобразования 10<sup>18</sup> м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>.

## 1.4.2. Квазистатические методы

В квазистатических опытах происходит достаточно медленный перевод термодинамической системы в метастабильную область с последующим ожиданием вскипания изучаемой жидкости. В таких условиях чистота системы оказывает огромное влияние на данный процесс. В исследованиях, проводимых <u>методом из-</u> <u>мерения времен жизни перегретой жидкости</u> [1, 3, 20], время пребывания жидкости в фиксируемом состоянии – случайная величина. Оно отождествляется с характерным временем ожидания первого жизнеспособного пузырька. Обычно частота нуклеации, достигаемая в квазистационарных опытах, не превышает 10<sup>7</sup>-10<sup>12</sup> м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>. Ожидаемое событие может произойти в процессе установления исследуемого состояния. Тогда случайной величиной оказывается значение изменяемого внешнего параметра в момент вскипания перегретой жидкости. На этом основаны <u>метод непрерывного изотермического сброса давления</u> [21, 22], <u>метод непрерывного изоба-</u> <u>рического нагрева жидкости</u> [23].

К квазистатическим методам относятся:

- перегрев всплывающих капелек во взаимно нерастворимой жидкой среде,
в качестве которой обычно используют серную кислоту, глицерин, этиленгликоль, силиконовое масло. Погрешность метода при определении температуры достижимого перегрева оценивается как 1-1,5 К [3, 115, 116].

– квазистатический перегрев жидкости на теплоотдающей поверхности. К указанному методу относятся опыты Синхи и Джалалуддина [117]. Экспериментаторы перегревали жидкость, погружая в нее пирексовую колбу, заполненную ртутью, с электрическим нагревателем внутри, при атмосферном давлении. Сосуд с исследуемой жидкостью помещали в масляный термостат, в котором поддерживали температуру, близкую к температуре кипения жидкости. Принимались специальные меры для обезгаживания внутренней поверхности колбы. За температуру максимального перегрева с точностью до 3 К принимали температуру внешней поверхности колбы, при которой происходило взрывообразное вскипание жидкости.

– квазистатический перегрев жидкостей в стеклянных капиллярах. К нему относятся опыты Кенрика, Гильберта и Висмера [118, 119], в которых использовались два способа перегрева жидкости: а) быстрое нагревание в открытом капилляре при атмосферном давлении; б) сброс внешнего давления на жидкость, находящейся в закрытой трубке при фиксированной температуре. В первом случае использовались тонкостенные U-образные капилляры с внутренним диаметром 0,3 мм и толщиной стенки от 0,07 до 0,2 мм. Скорость нагрева составляла 0,9-3,5 К/с. Во втором случае брался более толстый капилляр, способный выдержать давление до 5 МПа. Давление создавалось прессом и измерялось воздушно-ртутным манометром. Нагревание осуществлялось в масляной бане, капилляры располагались горизонтально, чтобы избежать охлаждения жидкости за счет конвекции.

В опытах В.П. Скрипова и Е.Н. Синицына [1, 20, 24, 25] использовалась чистая пузырьковая камера со стабилизацией нижнего давления, при котором проводились измерения времен жизни перегретой жидкости. Исследуемая жидкость, находящаяся в термостатируемой стеклянной трубке (толстостенном капилляре), переводилась в метастабильное состояние посредством сброса давления до заданного значения. Внутренний диаметр капилляра составлял 1 мм, наружный диаметр – 6 мм. Верхняя часть капилляра длиной 40 мм находилась в жидкостном

37

термостате с пропеллерной мешалкой. Температура поддерживалась системой термостатирования с точностью ~0,05 К. Погрешность определения температуры достижимого перегрева медь - константановой термопарой оценивается как 0,1 К.

Типовой эксперимент, проводимый методом измерения времен жизни перегретой жидкости, состоит в следующем [1, 3]. При фиксированном состоянии (p', T) проводят порядка 30-100 измерений  $\tau$ , результаты которых потом усредняют. Перед основными измерениями производится приработка поверхности ячейки, в которой перегревается жидкость. Эта подготовительная стадия состоит из 100 и более предварительных вскипаний жидкости и последующего сжатия системы. При этом характер вскипания остается случайным, а перегревы довольно высоки даже в ее начале. Измерения начинаются, когда среднее время жизни перестает меняться от серии к серии при прочих равных условиях.

Время, затрачиваемое на приработку, можно заметно сократить, если провести предварительное обезгаживание измеряемой жидкости [120]. К такому же эффекту приводит использование малых добавок ПАВ, снижающих адгезию жидкости к поверхности [121, 122], но не влияющих на поверхностное натяжение жидкость-пар. Методика эксперимента может быть дополнена мониторингом процесса вскипания с помощью оптического зонда [123] и/или скоростной видеокамеры [54, 55, 124].

#### 1.5. Основные экспериментальные результаты

Изучение перегретых жидкостей и метастабильных систем как таковых имеет давнюю историю [57, 125, 126]. Начало экспериментальных исследований самой возможности существования метастабильных систем относится ко второй половине XVII в. и связывается с опытами Гюйгенса и Бойля, в которых впервые было продемонстрировано, что вода и ртуть могут быть переведены в перегретое состояние с отрицательным давлением [127]. Систематическое исследование перегрева началось с опытов Висмера [118] (1922), Кенрика, Гильберта и Висмера [119] (1924). Усиление интереса к данной проблематике произошло в шестидесятые годы XX века в связи с использованием в ядерной физике пузырьковых камер для

38

регистрации следов элементарных частиц в перегретых жидкостях [128]. Здесь можно упомянуть работы Трефезена [129] (1957), Вакешима и Таката [115] (1958), Бландера [37] (1971), Апфеля [130] (1971). Особо стоит отметить научную школу Института теплофизики УрО РАН под руководством академика В.П. Скрипова и его последователей [1, 3]. Сотрудниками института получены первые результаты по удельному объему, изобарной теплоёмкости, скорости распространения ультразвука в перегретой жидкости, предельному перегреву однокомпонентных жидкостей [24, 25, 27, 116], в том числе криогенных [26], бинарных растворов [28], в том числе газонасыщенных [112, 131], электролитов, полимерных растворов, расплавов полимеров и сополимеров [112], диссоциирующих жидкостей [132], микроэмульсий с низкокипящей эмульгированной компонентой [133, 134]. Также получены первые данные по пределу прочности на разрыв различных однокомпонентных жидкостей и растворов при отрицательных давлениях на жидкость [132, 135]. По итогам этих и других исследований, проведенных на базе данного института, написано несколько монографий [1, 3, 4, 6, 7, 110, 134] и диссертационных работ [111, 112, 132, 136-140].

В опытах, представленных в мировой литературе, перегрев жидкости, как правило, достигается при теплообмене со стенкой в пристеночном слое поверхности нагревателя [141-153], в том числе вблизи торца оптического оптоволокна изначально недогретой [154, 155] или перегретой жидкости [156, 157], контакте капель с жидкой средой [158-164] или вакуумом [165]. С середины XX годов широко применяется скоростная видеосъемка. Здесь особо можно упомянуть ранние работы Дергарабедяна [166], Станишевки [167], Стренджа, Орелла и Уэстуотера [168]. Исследовались вода, органические жидкости, включая *н*-пентан.

#### 1.5.1. Кинетика вскипания перегретой жидкости

К числу экспериментально выявленных воздействий на вскипание жидкостей относятся [1, 3]: ионизирующие излучения [19, 137, 169-172], электрические поля [173], ультразвук [174-176], плохо смачиваемые загрязнения стенок сосуда, наличие в жидкости пылинок, растворенных газов, нерастворимых легкокипящих жидких примесей [1, 3-7, 76, 134, 135].



Рисунок 6 – Температурная зависимость времен ожидания вскипания в перегретом *н*-пентане при p' = 0,10 МПа: l – эксперимент [25, 136] ( $V_0 = 0,03$  см<sup>3</sup>); 2 – сглаживающая кривая; 3 – расчет по теории гомогенной нуклеации с использованием формулы (1.36) для  $B_*$ .

На Рисунке 6 в полулогарифмическом масштабе представлена типичная зависимость среднего времени жизни перегретой жидкости (*н*-пентана) от температуры [25] в стеклянном капилляре с внутренним диаметром  $D_0 = 1$  мм. На изобаре  $\overline{\tau}(T)$  наблюдаются три характерных участка: низкотемпературный участок резкого убывания  $\overline{\tau}$ ; «плато», где  $\overline{\tau}$  остаётся приблизительно постоянным; граница достижимого перегрева, на которой ордината резко убывает до уровня погрешности ее измерения. В опытах по перегреву *н*-гексана в стеклянной ячейке с ураном ( $V_0 = 0,06 \text{ см}^3, D_0 = 1,2 \text{ мм}$ ) [171] и *н*-пентана в присутствии насадок из пористого никеля [47] обнаружено дополнительное низкотемпературное «плато» порядка  $10^3$  с. Для «больших» объемов ( $V_0 = 2,7 \text{ см}^3, D_0 = 7 \text{ мм}$ ) характерно «плато» порядка  $10^2$  с [171]. Присутствие «плато» принято объяснять действием космических ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) частиц и фонового ионизирующего излучения [1, 3, 169-172]. Измерения могут быть проведены не только по изобарам  $\overline{\tau}(T)_{\rho}$ , но и по изотермам  $\overline{\tau}(p')_{\tau}$ . Изотермы также имеют характерный пологий участок.

На Рисунке 7 показаны некоторые результаты экспериментов по изучению влияния различных поверхностей, в том числе пористых [49-51, 139], на процесс



Рисунок 7 – Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-гексана [49-51, 139] при p' = 0,10 МПа: 1 – расчет по теории гомогенной нуклеации ( $V_0 = 0,01$  см<sup>3</sup>); 2, 3, 8 – чистая ячейка (стекло) ( $V_0 = 0,03$ ; 0,05; 1,5 см<sup>3</sup>); 4, 6 – силикагель ( $V_0 = 0,018$ ; 0,026 см<sup>3</sup>); 5 – стеклянный порошок ( $V_0 = 0,012$  см<sup>3</sup>); 7 – активированный уголь + стекло ( $V_0 = 0,05$  см<sup>3</sup>).

вскипания перегретого *н*-гексана в стеклянном капилляре с  $D_0 = 1,4$  мм. Для ряда систем «недогрев» до теоретической границы составляет порядка 10 °С, при этом экспериментальная граница не всегда выражена. Из этих и других опытов следует, что можно достичь квазистационарных температур перегрева как далеких, так и весьма близких к теоретической (гомогенной) границе достижимого перегрева. Это зависит от технологии приготовления измерительной ячейки, её размеров, продолжительности приработки твердой поверхности. Интересным в работе [139] является привлечение основной формулы кинетической теории прочности (формулы Журкова) для описания гетерогенного вскипания перегретых жидкостей в присутствии порошковых структур. Такой подход был предложен в работе [177]. Формула Журкова предполагает наличие в образце фиксированных микроскопических дефектов (пузырьков, трещин) и их последующее флуктуационное дорастание до критического размера при данном напряжении.

Рассматривалось вскипание жидкостей на искусственных флуктуационных центрах кипения [138, 178]. Выявлены две группы центров. Одни центры снижают

температуру перегрева на несколько градусов и поддаются разрушению. Другие центры снижают эту величину на несколько десятков градусов и сохраняют активность. При этом граница экспериментально достижимого перегрева проявляется очень резко, а в некоторых случаях характеризуется гистерезисом.

Изучалась кинетика вскипания *н*-пентана и *н*-гексана [54, 57, 121, 122, 179] в стеклянных капиллярах (D<sub>0</sub> = 1,0 мм), силилированных при помощи триалкилхлорсиланов (R<sub>3</sub>ClSi, где R – органический радикал CH<sub>3</sub>). Такое покрытие повышает сродство предельных углеводородов со стеклом, а значит и смачиваемость стеклянной поверхности исследуемой жидкостью [180]. Модифицированная поверхность потребовала значительно меньшее количество циклов вскипания для выхода на рабочий режим. Средние времена ожидания вскипания жидкостей при заданных условиях перегрева увеличились. Количество центров кипения уменьшилось. Затем ситуация изменилась. После нескольких серий опытов произошло резкое снижение температуры перегрева (от 146,4 до 130 °С для *н*-пентана). Вероятнее всего, группы SiR<sub>3</sub>, привитые к стеклу разрушаются в процессе многократных вскипаний перегретой жидкости, после чего проявляют себя как дефекты поверхности. Значение пороговой температуры 130 °С в этих опытах близко к температуре 124±3° С – начала образования паровой полости при импульсном перегреве н-пентана на вертикальной платиновой проволочке [60]. Диаметр проволочки – 20 мкм. В работе [60] установлено, что при достижении критического порогового перегрева пузырек быстро превращается в блинообразную полость, окутывающую поверхность нагрева, причем такой механизм кризиса кипения не реализуется при темпе разогрева выше 10 К/мкс.

Большинство экспериментальных исследований по вскипанию высоко перегретых органических и криогенных жидкостей с использованием чистой пузырьковой камеры выполнены в стеклянных капиллярах с внутренним диаметром  $D_0 \sim 0,5-1,0$  мм. Именно в таких трубках реализованы предельные температуры перегрева [1, 3-7], близкие к рассчитанным по классической теории гомогенной нуклеации (см. Рисунок 6). Их диаметр  $D_0$  сравним с капиллярной длиной исследуемых веществ

$$l_c = \sqrt{\sigma/g\left(\rho' - \rho''\right)}, \qquad (1.59)$$

где  $g = 9,8162 \text{ м/c}^2$  – ускорение силы тяжести. К примеру, для высоко перегретых аргона и азота величина  $l_c$  составляет 0,6 мм, а для *н*-гексана и *н*-пентана – 0,8-0,9 мм. Согласно работе [181], влияние сил гравитации и поверхностного натяжения на двухфазный поток в капиллярах с  $D_0 \sim 0,5-1,0$  мм сопоставимо, поскольку  $0,224l_c < D_0 < 1,75l_c$ .

Двухфазные системы с фазовыми переходами обеспечивают наиболее эффективную работу процессов тепломассопереноса в энергетических установках. В работе [182] теплообменники с гидравлическим диаметром 1-6 мм относят к компактным теплообменникам. Согласно общепринятой классификации каналов, предложенной Кандликаром С.Г., трубки с гидравлическим диаметром 0,2-3 мм являются миниканалами [183]. В текущей работе использованы трубки с внутренним диаметром 1,4; 2,45 и 5,6 мм. Внутренний диаметр трубки 5,6 мм соответствует  $D_0 \approx 5l_c$ . Такой диаметр характерен для компактных теплообменников и рефрижераторов [182, 184], а также традиционных каналов [183].

В работе [185] авторы предложили так называемое "confinement number - число стесненности"

$$\operatorname{Co} = l_c / D_0 \tag{1.60}$$

для определения стесненности парового пузыря в канале. При числах стесненности Co > 0,5 каналы считаются микроканалами, а при Co < 0,5 – макроканалами. Это объясняется тем, что характерный масштаб  $l_c$  определяет толщину жидкой пленки, формирующуюся на стенках канала.

#### 1.5.2. Динамика вскипания перегретой жидкости

Кинетика фазового перехода изучает процессы возникновения новой фазы, а динамика – как этот переход происходит во времени.

Распространение фронта испарения в неподвижной жидкости при быстрой разгерметизации цилиндрического канала исследовано в работах [141, 142, 186-190]. Этот процесс характеризуется постоянной скоростью  $V_f$ , определяемой начальной температурой жидкости *T*. Величина  $V_f$ , как правило, незначительна при

небольших перегревах ( $V_f \sim 10^{-3}$ - $10^{-2}$  м/с) и высока при умеренных перегревах ( $V_f \sim 10^{-1}$ - $10^0$  м/с). В частности, в интервале температур 40 - 70 °C средняя скорость фронта испарения перегретого *н*-пентана составила 0,4-0,7 м/с [189]. Схожая картина наблюдается при вскипании перегретой жидкости на нагревателе в большом объеме [145, 149, 152]. Для этих данных характерно резкое увеличение величины  $V_f$  (вблизи  $V_f \approx 1$  м/с) при достижении некоторого порогового перегрева. Отмечено развитие мелкомасштабных возмущений на границе раздела фаз и их влияние на динамику фронта испарения. На теплоотдающей поверхности скорость фронта испарения часто оказывается на порядок выше ( $V_f \sim 10^0$ - $10^1$  м/с) [141, 144, 147, 151, 153]. В работе [186] исследование динамики фронта испарения проводилось совместно с измерением коэффициентов теплоотдачи со стороны жидкости.

Изучалось влияние величины гравитации на скорость распространения фронта испарения. В работе [187] заметного влияния не обнаружено. В работе [190] зафиксировано увеличение скорости фронта под действием силы тяжести по мере того, как трубка наклоняется к вертикали. Опыты проведены при разных углах наклона трубки с исследуемой жидкостью (водой).

Механизмы дестабилизации фронта вскипания связаны с увеличением площади свободной поверхности [141]. Они могут включать в себя как гидродинамическую неустойчивость поверхности испарения (Ландау, Рэлея-Тейлора, Кельвина-Гельмгольца), так и вторичную нуклеацию, т.е. появление вторичных пузырьков на поверхности первичного пузыря и/ или в жидкой пленке между пузырем и стенкой (сухих пятен).

В работе [149] приведена диаграмма устойчивости фронта испарения, основанная на теории Ландау [81, 191]. Скорости жидкости *u*' и пара *u*'' при испарении жидкости с межфазной границы выражены через величину *V<sub>f</sub>* при помощи простых соотношений баланса:

$$\rho' (V_f - u')^2 = \rho'' u''^2, \quad j = \rho' u' = \rho'' u'', \quad (1.61)$$

где *j* – поток массы, отнесенный к единице площади поверхности. В задаче Ландау капиллярные силы являются стабилизирующим фактором, реакция отдачи паров –

дестабилизирующим фактором, а массовые силы в зависимости от их направления либо стабилизирующими, либо дестабилизирующими. Согласно Ландау [81, 191] величину *j*, при которой плоский фронт испарения устойчив относительно его деформации, можно выразить следующим образом:

$$j = (2\rho'\rho'')^{1/2} (\sigma g / (\rho' - \rho''))^{1/4}.$$
(1.62)

В работе [192] формула (1.62) содержит подкоренной множитель 2/3 вместо 2 как результат учета градиента температуры на возмущенной границе раздела фаз.

Неустойчивость Рэлея-Тейлора заключается в самопроизвольном нарастании возмущений давления, плотности и скорости в газообразных и жидких средах с неоднородной плотностью, находящихся в гравитационном поле, либо движущихся с ускорением.

Неустойчивость Кельвина-Гельмольца возникает, когда две контактирующие среды имеют достаточную разность скоростей. Типичным примером являются волны на поверхности раздела. Течение является устойчивым в том, и только в том случае, когда [193]

$$(u'' - u') \le \frac{2(\rho' - \rho'')}{\rho' \rho''} \left[ \sigma g(\rho' - \rho'') \right]^{1/2}$$
(1.63)

при длине наименее устойчивой волны  $\lambda_f = 2\pi l_c$  и наиболее опасной длине  $\lambda_f^* = 2\pi l_c \sqrt{3}$ . Такая неустойчивость ослабляется поверхностным натяжением сред.

По структуре вертикального двухфазного потока различают следующие основные режимы течения [59, 194-197]: пузырьковый; снарядный (с пузырьками Тэйлора, похожими на снаряд); пробковый (или режим слитных пузырей); эмульсионный (или вспененный с пузырями неправильной формы и колебательным движением жидкости вверх и вниз по трубе); дисперсно-кольцевой (с паровым ядром и жидкой пленкой на поверхности трубки); обращенный дисперсно-кольцевой (с жидким ядром и паровой пленкой); дисперсный (с течением смеси пара и капель).

#### 1.6. Заключение к Главе 1

Метод чистой пузырьковой камеры является оригинальной разработкой

института теплофизики УрО РАН (см. предыдущий раздел). Он включает в себя метод измерений времен жизни перегретой жидкости τ и метод непрерывного понижения давления.

Трудоемкость измерений τ в области умеренных перегревов обусловлена как особыми требованиями к чистоте исследуемой системы, характерными для метода в целом, так и ростом максимальной длительности опыта. В отдельных измерениях времена ожидания вскипания могут составлять несколько часов и даже намного больше. Эта проблема существует как в рамках натурного, так и компьютерного эксперимента по измерению времени жизни метастабильных систем. Её решение требует существенного развития методики проведения опытов.

Текущее исследование направлено на изучение флуктуационных центров парообразования в перегретой жидкости. С этой целью используется метод чистой пузырьковой камеры в сочетании с одновременной скоростной видеосъемкой процесса вскипания. Предполагается, что совместное изучение и кинетики, и динамики фазового перехода в рамках такого подхода позволит получить новые сведения об этом процессе.

Выбор в качестве исследуемой жидкости – *н*-пентана – определен тем, что органические жидкости широко применяются в промышленности. Они хорошо смачивают различные поверхности, химически не активны, и при этом не предъявляют особых требований к температурному режиму, как криогенные.

Для достижения поставленной цели спланировано решение следующих задач:

 – разработка и изготовление экспериментальной установки, позволяющей автоматически измерять времена жизни перегретой жидкости в чистой пузырьковой камере, фиксировать давление, при котором жидкость вскипает, проводить скоростную видеосъемку процесса вскипания;

использование быстродействующей измерительной аппаратуры, фиксирующей изменение параметров исследуемой жидкости – температуры, давления, фазового состава – в режиме реального времени в автоматизированной установке;

– написание необходимых программ для получения и обработки большого

массива данных;

 изучение и внедрение современных статистических методов, позволяющих усовершенствовать методику эксперимента и обработку данных по вскипанию перегретой жидкости как ожидаемого случайного события;

экспериментальное исследование времен жизни перегретого *н*-пентана при атмосферном давлении и выше (*p*' = *p*<sub>т</sub>) в широком диапазоне температур с помощью скоростной видеосъемки;

– экспериментальное исследование параметров, при которых *н*-пентан вскипает в процессе сброса давления до заданного значения  $p_{\tau}$ ;

– обработка и анализ полученных результатов, включая видеоданные;

 выявление роли твердой поверхности, контактирующей с перегреваемой жидкостью, в условиях проводимых опытов.

#### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1. Вводные замечания

Представленный эксперимент основан на методе измерения времен жизни перегретой жидкости в стеклянных капиллярах (см. п. 1.4.2) в сочетании со скоростной видеосъемкой процесса вскипания. Опыты проведены при атмосферном давлении и выше в широком диапазоне температур как в чистых условиях, так и в присутствие инициирующих факторов. К ним относятся: два капилляра, соединенные двумя фторопластовыми держателями и расположенные на стеклянной подложке внутри трубки (БК); малые добавки легкокипящей примеси (пара CO<sub>2</sub> <1,5 % моль); дефекты внутренней поверхности трубки. Исследовался *н*-пентан марки Ч, соответствующий ТУ 6-09-3661-74 (чистота 98 %), и *н*-пентан для УФ-ИК-ВЭЖХ Рапrеас 362006.1611, соответствующий САЅ № 109-66-0 (чистота 99.7%).

N⁰	н-Пентан	<i>р'</i> , МПа	<i>D</i> <sub>0</sub> , мм	<i>L</i> <sub>0</sub> , мм	$V_0 \times 10^8$ , $M^3$	Запаян	Область термост.	FPS, кадр/с	Литература
1	марки Ч	0,10	1,4	66	10,2	НИЗ	НИЗ	5000	[198, 199]
2	марки Ч	0,10	2,45	30	13,5	НИЗ	НИЗ	4200	[200-203]
3	марки Ч	0,10	2,45	15	7,0	НИЗ	НИЗ	2400	[204, 205]
4	Panreac	0,10; 0,29; 0,78; 1,28	2,45	28	13,2	НИЗ	середина	7000	[206-211]
5	Panreac	0,10	5,6	120	296	верх	верх+БК	2400	[212]
6	Panreac	≥0,10	5,6	114	280	верх	верх	2050	[212-214]
7	Panreac +CO <sub>2</sub>	≥0,10	5,6	114	280	верх	верх	2050	[215, 216]
8	Panreac	≥0,10	5,6	114,6	282	верх	верх	2050	[212, 215-221]
9	Panreac	≥0,10	5,6	82,8	204	верх	середина	2185/ 1000	[222, 223]

Таблица 1 – Основные характеристики изучаемой системы.

Параметры критической точки *н*-пентана по данным NIST [224, 225]:  $p_K = 3,37$  МПа;  $T_K = 196,2 \,^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho_K = 232 \,\text{кг/м}^3$ . В Таблице 1 приведены основные характеристики изучаемой системы. К ним относятся давление вскипания p', геометрические размеры термостатируемой области: ее длина ( $L_0$ ), объем ( $V_0$ ), внутренний диаметр трубки ( $D_0$ ). Там же приведены скорости видеосъемки FPS, ссылки на соответствующие публикации.

Трубки ориентированы вертикально, один их конец запаян, другой – открыт. В опытах 1-3, 5-8 (см. Таблицу 1) термостатирована часть трубки вместе с запаянным концом. В опытах 4, 9 термостатирована её середина с целью исключения дефектов стекла, расположенных вблизи запаянного конца трубки. В опытах 5-9 использована одна и та же трубка. На Рисунке 8 даны изображения некоторых термостатирующих ячеек, используемых в эксперименте. Фотографии сделаны при помощи видеокамеры Nikon 1 V3. В опытах 1-4 (см. Таблицу 1) температура в ячейке поддерживалась при помощи теплоносителя от проточного термостата Julabo SL-6, в опытах 5-9 – от термостата Huber CC-208B. В опытах 3, 9 видеосъемка впервые проведена в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. В опытах 3 это сделано одной скоростной видеокамерой FastVideo-250 (2400 к/с и выше) при помощи системы зеркал, а в опытах 9 – двумя видеокамерами FastVideo-250 (C1, 2185 к/с),



ячейка в опытах 4





ячейка в опытах 6

ячейка в опытах 9



Sony DSC-RX0M2 (C2, 1000 к/с), соответственно. В эксперименте 4 модификация экспериментальной установки предусматривала возможность фиксации давления выше атмосферного. В опытах 5, 6 впервые добавлена возможность измерения капиллярной постоянной  $a^2 = 2l_c^2$  дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия непосредственно в экспериментальной установке. В опытах 5 метод реализован при помощи стационарного блока, состоящего из двух капилляров разного внутреннего диаметра. В опытах 6 стационарный блок был преобразован в выдвижной при помощи кольцевого постоянного магнита и ферромагнитного держателя. Перед опытами 8 он демонтирован. Начиная с опытов 6 впервые добавлен мониторинг давления при помощи быстродействующего датчика давления непрерывного действия СДВ «STANDARD» (с частотой измерений 5 Гц), а в опытах 9 еще и при помощи второго быстродействующего датчика Keller PAA-M5 (1 кГц), контролируемого через модуль АЦП-ЦАП LCard E-140. Это позволило комплексно изучать кинетику вскипания: методами измерения времен жизни перегретой жидкости и непрерывного изотермического понижения давления. Таким образом, в цикле работ, представленных автором, методика проведения эксперимента постоянно усовершенствовалась и дополнялась. Это касается как технических средств, так и методов статистической обработки данных.

### 2.2. Описание экспериментальной установки

На Рисунке 9 показана блок-схема одной из модификаций автоматизированной экспериментальной установки по изучению кинетики вскипания перегретой жидкости (*н*-пентана) (см. Таблицу 1, опыты 6). Перед измерениями исследуемая жидкость дегазируется. С этой целью *н*-пентан помещается в резервуар 7, находящийся при комнатной температуре и соединенный посредством трубок и открытых вентилей 14, 17, 18 с форвакуумным насосом 15 и стеклянной трубкой 2. Внутри трубки 2 расположена система из выдвижных стеклянных капилляров 8-10. Резервуар 7 подключен к криостату 12 для охлаждения и снабжен нагревательными элементами для возврата к комнатной температуре. Дегазация как исследуемой жидкости, так и всех элементов установки, соединенных с резервуаром, происходит с помощью охлаждения резервуара до -80 °C и последующего вакуумирования до -0,095МПа (относительно атмосферы) форвакуумным насосом 15. Контроль вакуумирования ( $p_{vc}$ ) осуществляется датчиком давления-разряжения типа СДВ «STANDARD». Точность измерения давления ±0,01 МПа. После дегазации резервуар 7 с *н*-пентаном отсекается вентилем 14 от остальной части системы и



Рисунок 9 – Блок-схема экспериментальной установки: 1 – основная и вспомогательная видеокамеры Fastvideo-250 и Nikon 1 V3, соответственно; 2 – стеклянная трубка с нпентаном  $(n-C_5H_{12});$ 3 термостатирующая ячейка \_ с теплоносителем (полиметилсилоксан ПМС-20); 4 – термостат Huber CC-208B; 5 – светодиодные осветители; 6 – многоканальный прецизионный измеритель температуры МИТ-8; 7 – резервуар с нагревательными элементами, заполненный *н*-пентаном; 8 – два выдвижных стеклянных капилляра разного внутреннего диаметра в холодной части трубки; 9 – два фторопластовых (тефлоновых) держателя; 10 – ферромагнитный держатель; 11 – кольцевой постоянный магнит; 12 - криостат; 13 - катетометр КМ-6 с цифровой видеокамерой A4TECH PK-836MJ; 14, 17, 18, 23, 26, 27 – запорные игольчатые краны;  $15 - форвакуумный насос, контролируемый вакуумметром <math>p_{vc}$ ; 16 - система контроля иуправления давлением с датчиками давления в жидкой (p) и газовой (p<sub>g</sub>) фазах; 19 – ЭВМ; 20 – сильфон разделительный; 21 – редуктор с выходным давлением  $p_0$ ; 22 – баллон с углекислым газом (СО<sub>2</sub>); 24, 25 – электромагнитные клапана [212].

нагревается до комнатной температуры. Затем форвакуумный насос 15 отсекается вентилем 18, выключается, и резервуар 7 повторно соединяется с вакуумированными элементами установки при помощи вентиля 14. Заполнение трубки 2 парами дегазированного *н*-пентана с последующей их конденсацией происходит за счет разницы давлений в резервуаре 7 и трубке 2. По завершении этого процесса измерительная часть установки (чистая пузырьковая камера) отсекается вентилем 17 от системы заполнения и дегазации.

Чистая пузырьковая камера представляет собой устройство, в котором исследуемая жидкость, находящаяся в термостатируемой стеклянной трубке 2, переводится в метастабильное (перегретое) состояние посредством сброса давления. Верхняя (рабочая) часть трубки 2 термостатируется в ячейке 3 с теплоносителем (полиметилсилоксаном ПМС-20) от циркуляционного термостата Huber CC-208B 4, а нижняя её часть находится при комнатной температуре. Температура в термостате 4, криостате 12 и резервуаре 7 контролируется многоканальным прецизионным измерителем температур МИТ-8 6 при помощи трех платиновых термометров сопротивления 6 РТ100 с точностью  $\pm 0,15$  °C. Температура T в рабочей части трубки 2 также контролируется МИТ-8 6 при помощи трех термопар, помещенных на разных глубинах теплоносителя в термостатирующей ячейке 3. Точность поддержания температуры T в ячейке 3 составляет  $\pm 0,1$  °C.

Экспериментальная установка работает автоматически по заданной программе под управлением высокопроизводительной вычислительной станции 19 через LPT порт, систему контроля давления 16 и нормально закрытые электромагнитные клапана 24, 25 фирмы Danfoss. Запорные краны 23, 26 предназначены для регулировки скорости изменения давления в системе. Кран 27 позволяет полностью отсечь чистую пузырьковую камеру от системы создания и поддержания давления 21-26. Давление в системе создается при помощи баллона с сжатым газом 22 (двуокисью углерода) и редуктора 21 с выходным давлением  $p_0$ , передается на жидкость через разделительный сильфон 20 и контролируется двумя датчиками давления типа СДВ «STANDARD», помещенными в жидкую (p) и газовую ( $p_g$ ) фазы. Точность измерения давления ±0,01 МПа.



Рисунок 10 – Типичные кривые изменения давления жидкого *н*-пентана в процессе опыта при T = 115,3 °C ( $p_s = 0,824$  МПа) по данным датчика давления СДВ «STANDARD» (точность измерения 0,15%, шаг по времени 0,2 с): I – вскипание при p' = 0,351 МПа; 2 – вскипание при  $p' = p_{at}$ ,  $\tau = 7,5$  с.

На Рисунке 10 приведены типичные кривые изменения давления жидкого нпентана от времени в опытах 6-8. В начале опыта *н*-пентан находится в стабильном состоянии под давлением  $p_0 \sim 1,5-2,0$  МПа. Перегрев достигается понижением давления p до атмосферного значения  $p_{at}$  ниже давления насыщенных паров  $p_s$  при фиксированной температуре теплоносителя *Т* в ячейке 3. Сброс давления приводит к релаксационным процессам в исследуемой жидкости. Выход на равновесие фиксируется датчиками давления. В этот момент начинается отсчет времени жизни перегретого состояния т. Отметим, что релаксация давления жидкости к p<sub>at</sub> происходит быстрее релаксации температуры перегретого *н*-пентана к температуре *Т*. Это зависит от внутреннего диаметра и толщины стенки стеклянной трубки 2. Однако максимальное охлаждение жидкости из-за понижения давления не превышает 1 °С [1, 19, 55, 220]. К примеру, для трубки малого диаметра ( $D_0 = 0,7$  мм) время релаксации температуры н-пентана к температуре термостата составило 1,5 с и практически совпало с временем понижения давления до  $p_{at}$  [55]. Момент вскипания определяется по импульсу давления, возникающему при парообразовании, а также по скачкообразному изменению оптической плотности изображения измеряемой ячейки, регистрируемому основной камерой FastVideo-250 1. Точность измерения времени составляет 0,05 с. Видеокамера Nikon 1 V3 играет вспомогательную роль

и используется для стационарных фотоснимков высокого разрешения. После вскипания давление в системе повышается до давления  $p_s$ . Через некоторое время жидкость автоматически возвращается в исходное состояние при помощи электромагнитных клапанов 24, 25. Время пребывания изучаемой жидкости в стабильном состоянии между измерениями (время выдержки) составляет 90 с.

Для улучшения качества изображения, получаемого от видеокамеры Fastvideo-250, используются светодиодные осветители. Технические возможности видеокомплекса позволяют в циклическом режиме сохранять в реальном времени около 15000 кадров, получаемых в течение 1-3 секунд. В зависимости от размера наблюдаемой области капилляра частота видеосъемки может изменяться от 250 до 20000 к/с (см. Таблицу 2). В процессе видеосъемки время экспозиции кадра остается постоянным, имеет максимально возможное значение, задаваемое управляющей программой в зависимости от выставляемой частоты видеосъемки. Например, в опытах 9 время экспозиции видеокамеры Fastvideo-25 (2185 к/с) составило 57 мкс, а видеокамеры Sony DSC-RX0M2 (1000 к/с) – 78 мкс.

Таблица 2 – Размер видимой области (в пикселях) и скорость видеосъемки видеокамерой FastVideo-250.

Размер окна (Х×Ү)	Частота кадров (Гц)
640×480	250
256×256	1076
256×80	3380
80×80	8347

#### 2.3. Автоматизация работы установки

Автоматизация цикла измерений позволяет значительно увеличить количество и качество получаемых экспериментальных данных. Логическая схема работы программного модуля представлена на Рисунке 11. Модуль оперирует четырьмя потоками событий: временем, действиями оператора, давлением, видеопотоком с видеокамеры. Для каждого потока определяется свой обработчик событий в виде



Рисунок 11 – Схема работы программного модуля на ЭВМ [198, 226].

переменной процедурного типа. Текущее состояние изучаемой системы описывается набором значений этих переменных. Переход из одного состояния в другое происходит путем присвоения им соответствующих значений.

Изображения, получаемые от видеокамеры Fastvideo-250, захватываются в режиме реального времени, автоматически записываются и обрабатываются программным модулем на ЭВМ 19. Модуль включает в себя специально написанную программу, которая управляет работой видеокамеры. Воспроизведение действий оператора (эмуляция) происходит с помощью вызовов функций API Windows.

Запись: T = 4.05 с, Буфер 1857, Цикл 25								
Запись								
■ В кольце Число кадров [1 15000] 15000 -								
Начать Остановить Просмотр								
Синх. запись Порт СОМ1 💌								
Просмотр записи № кадра [1 15000] 1 30 к/сек								
∏aysa → →>								
Сохранение записи								
Начало 1 📩 🗖 RGB24 Сохр. кадр								
Конец 15000 1 к/сек Сохр. видео								
Спрашивать о сохранении данных Закрыть								

Рисунок 12 – Диалоговое окно программного обеспечения скоростной камеры [198, 226].

Программа написана на языке Object Pascal. Она выполняет следующие действия:

1. Останавливает процесс видеосъемки в момент вскипания перегретой жидкости путем автоматического нажатия виртуальной клавиши «Остановить» в диалоговом окне программного обеспечения скоростной камеры (см. Рисунок 12).

2. Сохраняет необходимую часть отснятого видеоматериала на жесткий диск. Присваивает ей имя, соответствующее времени жизни перегретой жидкости. Устраняет фактор времени реакции, неизбежный при человеческом участии, используя параметры, изначально задаваемые исследователем.

3. Сохраняет необходимое количество кадров, отображающих момент вскипания жидкости, присваивая им необходимые имена.

4. Заново запускает процесс видеосъемки путем автоматического нажатия виртуальной кнопки «Начать» (см. Рисунок 12).

#### 2.4. Особенности некоторых модификаций экспериментальной установки

<u>Опыты 3 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах 3 видеосъемка процесса вскипания проведена в двух взаимно-перпендикулярных направлениях одной видеокамерой. Для того, чтобы два получаемых изображения располагались в одной плоскости достаточно близко друг к другу использована система из трех зеркал (см. Рисунок 13). Два зеркала поворачивают горизонтальные и вертикальные световые пучки на 90°. Третье зеркало, расположенное вблизи повернутого горизонтального пучка, разворачивает вертикальный пучок и делает параллельным горизонтальному пучку.

Выносная термостатирующая ячейка в опытах 3 соединена с термостатом Julabo SL-6. Температура в ней устанавливается с точностью 0,1 °C. В качестве термоизоляции теплоподводов и самой ячейки используется асбестовый шнур и каолиновая вата. Зависимость температуры перегреваемой жидкости от температуры термостата определена в отдельном калибровочном эксперименте. Для контроля распределения температуры по длине капилляра использовались две термопары, помещенные в капилляр с изучаемой жидкостью на разную глубину (см. Рисунок 14). Разность температур между ними не превысила 0,01-0,03 °C, что говорит об однородном распределении этой величины в исследуемой жидкости.



Рисунок 13 – Схема приведения двух взаимно-перпендикулярных изображений вскипания перегретой жидкости в одну плоскость: *1* – трубка с исследуемой жидкостью, *2* – теплоноситель, *3* – корпус проточного термостата, *4* – светодиодные осветители, *5* – окна, *6* – световоды, *7* – теплоизоляция, *8* – зеркала, *9* – рассматриваемые изображения, приведенные в одну плоскость, *10* – скоростная видеокамера [204, 205].



Рисунок 14 — Измерение разности температур между температурой в ячейке и температурой в термостате Julabo посредством видеокамеры и многоканального прецизионного измерителя температуры МИТ-8 при: (1) T = 140 °C; (2) 145 °C.

<u>Опыты 4 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах 4 проведены измерения времен жизни перегретого *н*-пентана при давлении выше атмосферного. С этой целью внесен ряд модификаций в первоначальную конструкцию экспериментальной установки (см. Рисунок 15). Если ранее при атмосферном давлении окончание измерений т надежно определяли по импульсу давления, возникающему в момент вскипания, то при повышенных давлениях импульсы потеряли резко выраженный характер, что приводило к ошибкам. В связи с этим для фиксации ожидаемого события использовались возможности, которые дает видеонаблюдение. Момент вскипания перегретой жидкости начали определять по скачкообразному изменению оптической плотности изображения рабочей части ячейки. Затем, начиная с опытов 6, эта задача перешла к датчику давления непрерывного действия СДВ «STANDARD» (5 Гц).

Также в опытах 4 модифицирован блок управления давления. Если для установления и поддержания атмосферного давления достаточно выровнять давления в измерительной ячейке и окружающей среде путем открытия соединительного клапана (как на Рисунке 9), то для поддержания давления выше атмосферного необходимо производить сброс давления в промежуточный рессивер и поддерживать в нем нужный уровень давления *p*<sub>1</sub>, используя баллон с двуокисью углерода.

Другое изменение коснулось способа термостатирования. В опытах, проводимых при повышенных давлениях, нижняя часть трубки, включая запаянное дно,



Рисунок 15 – Фотография экспериментальной установки в опытах 4.

была вынесена за пределы термостатируемой ячейки. Как и в последующих опытах 9 это сделано для того, чтобы исключить инициирующее влияние дефектов внутренней поверхности запаянного конца трубки, которые могут возникать при её изготовлении. Края термостатирующей стеклянной ячейки расширены на концах. Это сделано для лучшей изоляции ячейки с помощью высокотемпературного герметика и надежной фиксации наблюдаемой области. Проблема первоначальной конструкции состояла в том, что герметик деформировался при повышенных температурах перегрева, характерных для высоких давлений перегретой жидкости, и перекрывал часть области, визуально наблюдаемой в процессе скоростной видеосъемки. Схожая проблема возникла в опытах 9 (см. Рисунок 8). В них деформации подверглись фторопластовые торцы ячейки. Надежная изоляция выносной термостатирующей ячейки является одной из наиболее сложных задач, решаемых при конструировании чистой пузырьковой камеры.

<u>Опыты 7 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах 7 исследовано влияние малых добавок легкокипящей примеси (пара  $CO_2 < 1,5 \%$  моль) на кинетику вскипания перегретого *н*-пентана. Экспериментальная установка такая же, как на Рисунке 9. Концентрация газа подобрана опытным путем как пороговое значение, при превышении которого температура достижимого перегрева газонасыщенной жидкости резко падает. Такое падение объясняется тем, что с увеличением температуры в измерительной ячейке на запаянном верхнем конце стеклянной трубки образуется неустранимый парогазовый пузырек, проявляющий себя как готовый центр кипения.

Газонасыщение *н*-пентана происходило следующим образом. Сначала исследуемая система, находящаяся при комнатной температуре и вакуумированная до -0,095 МПа (относительно атмосферы), заполнялась углекислым газом с понижением вакуумирования до -0,087 МПа, затем добавлялись пары *н*-пентана с повышением давления смеси до 0,10 МПа. После заполнения измерительной ячейки полученная парогазовая смесь сжижалась при p = 2,0 МПа.

Мольная доля CO<sub>2</sub> в *н*-пентане при заполнении трубки газообразной смесью (*н*-пентан + CO<sub>2</sub> + воздух) оценена как ~ 8,4 моль % через отношение парциального давления к общему давлению смеси при условии, что газы можно считать

59

идеальными [227]. Растворимость газа в жидкости растет с повышением давления. Из экспериментальных данных по фазовому равновесию системы  $CO_2 + h$ -пентан [228] и уравнению состояния смеси [229] следует, что мольная доля пара  $CO_2$  в исследуемой жидкости при давлении ~2,0 МПа в интересующем нас диапазоне температур (90,2 - 145,1 °C) не превышает 1,5 моль %. О пренебрежимо малом влиянии внесенного количества легкокипящей примеси на теплофизические свойства исследуемой жидкости говорит тот факт, что после её вскипания в системе устанавливалось давление насыщенных паров *н*-пентана.

#### 2.5. Мониторинг поверхностного натяжения жидкость-пар

Известно, что многократные вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке могут приводить к помутнению внутренней поверхности сосуда. Подобный эффект встречается при выщелачивании стекла водой [230]. В работе [163] показано, что взрывное вскипание струи жидкого азота, инжектированного в воду, сопровождается значительными импульсами давления, необходимыми для начала гидратообразования. Ультразвуковой шум, возникающий при кипении [76], может сопровождаться звукокапиллярным эффектом, т.е. аномально глубоким проникновением жидкости в капилляры и трещины твердой поверхности [231], и, как следствие, десорбцией возможных примесей и газов с поверхности стекла. Ультразвуковые колебания способны инициировать некоторые химические реакции такие, как реакции деструкции, изомеризации, полимеризации [232]. Добавки поверхностно-активных веществ даже в очень малых количествах могут заметно повлиять на величину σ [233], а значит и на температуру достижимого перегрева. В связи с этим возникает вопрос, меняется ли эта величина в наших опытах?

Метод капиллярного поднятия относится к статическим методам измерения поверхностного натяжения жидкости. Первоначально он основан на определении высоты поднятия полюса мениска *H* в капилляре радиуса *r* над плоской границей раздела фаз. Из условия баланса давлений в сосуществующих фазах на уровне горизонтальной поверхности имеем [3, 106, 233, 234]

$$\sigma = \frac{1}{2}g(\rho' - \rho'')RH, \qquad (2.1)$$

где *R* – радиус кривизны мениска в капилляре. Величина

$$a^{2} = 2l_{c}^{2} = \frac{2\sigma}{(\rho' - \rho'')g}$$
(2.2)

называется капиллярной постоянной. При малых значениях краевых углов  $\theta$ 

$$R = R(r, a^2) \cos \theta.$$
 (2.3)

Величина  $R(r,a^2)$  отвечает случаю полного смачивания ( $\theta = 0^\circ$ ) и может быть рассчитана по формулам, аппроксимирующим данные таблиц Сагдена [3, 106, 233-235]. В качестве первого приближения принимается R = r. Отметим, что органические жидкости, к которым относится *н*-пентан, хорошо смачивают различные твердые поверхности [29-35].

Для обеспечения горизонтальности уровня жидкости вне капилляра необходим диаметр сосуда не менее 8 см, что предполагает использование достаточно больших количеств исследуемой жидкости [106]. Это невозможно обеспечить в условиях нашего эксперимента (см. Рисунок 16). Данный недостаток метода капиллярного поднятия устраняется в его дифференциальном варианте, где используются минимум два капилляра различных радиусов  $r_1$  и  $r_2$  [3, 106, 234-237]. Капиллярная постоянная  $a^2$  определяется по формуле

$$a^{2} = \Delta h \left( R_{1}^{-1} - R_{2}^{-1} \right)^{-1}, \qquad (2.4)$$

где  $R_1$ ,  $R_2$  – главные радиусы кривизны в вершине мениска для капилляров с внутренним радиусом  $r_1$ ,  $r_2$ , соответственно,  $\Delta h$  – разность высот поднятия менисков жидкости в капиллярах, определяемая катетометром. Предполагается, что  $r_2 > r_1$ ,  $\Delta h = h(r_1) - h(r_2) > 0$  (см. Рисунок 16). Измерять уровни жидкости вне капилляров нет необходимости. Значения  $R_1$  и  $R_2$  при  $\theta = 0^\circ$  могут быть рассчитаны как по формулам, аппроксимирующим данные таблиц Сагдена [3, 106, 233-235], так и по таблицам Рамакришнана и Хартланда, в которых представлена зависимость  $lg(\sqrt{2}\Delta h/\sqrt{a^2})$  от  $lg(\Delta h/r_1)$  и  $r_1/r_2$  [234, 236]. Значение контактных углов между 0 и 10° имеют малое влияние на предсказанные значения [236]. Точность измерений поверхностного натяжения зависит от температурного диапазона, вещества, радиусов капилляров и варьируется от 0,2 до 5% [106, 234]. Обычно капилляры имеют длину 3-7 см и внутренний радиус от 0,03 до 0,6 мм [106]. Важно иметь капилляры, однородные по сечению. Их размер определяется путем взвешивания капилляров с ртутью и без неё. Два основных способа подробно описаны в работе [234]. Менее жесткие требования предъявляются к форме сечения. Например, при эллиптическом внутреннем сечении капилляра и разности максимального и минимального радиусов эллипса менее 6% погрешность определения о не превышает 0,1% [106].

Для измерения капиллярной постоянной  $a^2$  в стеклянную трубку 2 (см. Рисунок 9) помещена система из двух стеклянных капилляров разного внутреннего диаметра 8-10 [212]. Два фторопластовых держателя 9 удерживают капилляры 8 на одинаковом расстоянии друг от друга. Бесконтактный магнитный захват и удержание системы 8-10 по центру трубки 2 происходит за счёт взаимодействия ферромагнитного держателя 10 и постоянного кольцевого магнита 11, плотно прилегающего к внешней поверхности трубки 2. В процессе измерений времен жизни перегретой жидкости магнитное кольцо 11 опускают, и капилляры 7 целиком погружаются в



Рисунок 16 – Верхняя (рабочая) часть стеклянной трубки, содержащая два стеклянных выдвижных капилляра разного диаметра, в термостатирующей ячейке:  $l - \phi$ торопластовый (тефлоновый) держатель; 2 - широкий капилляр ( $r_2$ );  $3 - узкий капилляр (<math>r_1$ ). Исследуемая жидкость находится в равновесии с паром при  $p = p_s$ .

холодную жидкость (как на Рисунке 9). При измерении  $a^2$  магнитное кольцо 11 выдвигают таким образом, чтобы верхние концы капилляров 8 располагались в термостатируемой (рабочей) части трубки на достаточном удалении от её холодной части (как на Рисунке 16). Измерительная ячейка изолируется от влияния внешней газовой среды путем закрытия механического вентиля 27, расположенного в газопроводе перед разделительным сильфоном 20. В результате этого в рабочей части трубки 2 устанавливается давление насыщенных паров *н*-пентана  $p_s$  при фиксированной температуре *T* с поправкой на гидростатическое давление столба жидкости в трубке 2.

В работе использованы фабрично изготовленные капилляры для ртутных терсредние внутренние диаметры, равные  $0,4710\pm0,0014$ мометров. Иx 1,1229±0,0008 мм, соответственно, были определены путем заполнения капилляров ртутью (примерно по всей длине) и последующего их взвешивания (с ртутью и без неё). Также было проведено измерение внутренних диаметров при помощи небольших капель ртути, расположенных в разных местах капилляров. Согласно этим данным, относительное изменение величины  $\Delta r/r$  по длине капилляра не превышает 0,03 и 0,01 для узкого и широкого капилляров, соответственно. В дополнение были проведены точечные измерения внутреннего диаметра капилляров в разных местах по их длине с помощью цифрового микроскопа тринокуляра Levenhuk D870T, откалиброванного объект-микрометром проходящего света ОМП при общем увеличении 100х с точностью, не превышающей  $\Delta r/r = 0,0007$ . Для этого капилляры после всех проведенных измерений были разрезаны на несколько равных частей. В среднем по длине капилляра получены внутренние радиусы поперечных сечений капилляров  $0,4736 \pm 0,0004$  и  $1,127 \pm 0,001$  мм для узкого и широкого капилляра, соответственно. Таким образом, капилляры являются однородными по сечению. Недостаток метода заключается в том, что он не учитывает отклонение реальной формы поперечного сечения капилляров от идеальной, поэтому в расчетах использованы значения, полученные при помощи капелек ртути.

Высота *h* определяется катетометром КМ-6 *13* по перевернутому изображению мениска жидкости в капилляре с точностью 1,5 мкм [212]. Окуляр отсчетного

микроскопа катетометра оснащен цифровой миниатюрной видеокамерой, данные с которой передаются на ЭВМ 19. Это позволяет фиксировать не только высоту поднятия мениска жидкости в капилляре h, но и время измерения t с точностью 0,05 с. Разность высот  $\Delta h$  рассчитывается с помощью следующей аппроксимации

$$H(t,z) = \frac{1}{2}\Delta h \cdot z + \sum_{k=0}^{n} c_{k} t^{k}, \quad z = \begin{cases} -1, & r = r_{1} \\ 1, & r = r_{2} \end{cases},$$
(2.5)

где  $\Delta h$ ,  $c_k$  – подгоночные коэффициенты при условии

$$h_i = H(t_i, z_i), \quad i = 1...N,$$
 (2.6)

 $h_i$  – высота поднятия мениска жидкости в капилляре, определяемом координатой  $z_i$ , в момент времени  $t_i$ , N – количество измерений в одном опыте при фиксированной температуре теплоносителя в ячейке T. Степень полинома n можно подобрать исходя из лучшего соответствия модели (2.5) экспериментальным данным по информационному критерию Акаике [238]. Отметим, что обычно величина  $\Delta h$  рассчитывается как среднее между несколькими измерениями этой величины. Предполагается, что аппроксимация (2.5), (2.6) позволит распространить дифференциальный вариант метода капиллярного поднятия на малые отклонения высот  $h_i$  от равновесного состояния, неизбежные в менее строгих условиях нашего эксперимента. Следует особо подчеркнуть, что цель измерений  $a^2$  состоит не в точном определении поверхностного натяжения h-пентана, а в мониторинге возможных изменений этой величины непосредственно в экспериментальной установке.

#### 2.6. Заключение к Главе 2

В данной главе описаны используемые экспериментальные методы, принятые в настоящей работе, приведены основные характеристики изучаемых систем. Подробно рассмотрена экспериментальная установка и особенности её модификаций в зависимости от поставленных задач. Показан метод мониторинга поверхностного натяжения жидкость-пар.

## 3. СТАСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

# 3.1. Общепринятая методика статистической обработки экспериментальных данных по вскипанию перегретых жидкостей

Традиционная методика статистической обработки экспериментальных данных – времен жизни перегретой жидкости – основана на экспоненциальном (показательном) распределении измеряемой величины τ [1, 3]. Оно характеризуется плотностью распределения [239-242]

$$f(\tau) = a \exp(-a\tau), \ \tau \ge 0, \tag{3.1}$$

и функцией распределения

$$F(\tau) = 1 - \exp(-a\tau), \qquad (3.2)$$

где *а* – обратный параметр масштаба.

Вероятность наступления отдельного события для показательного распределения независима от начала отсчета времени. Отсутствие «памяти» позволяет использовать прием, состоящий в следующем. С целью снижения адиабатического охлаждения исследуемой жидкости обычно используют двухэтапный сброс давления. В начале его снижают до давления насыщенных паров  $p_s$ , а затем, после небольшой выдержки, до заданного значения  $p_{\tau}$ . При измерении величины  $\tau$  «часы» включают одновременно с последним сбросом давления до прекращения процессов релаксации к стационарному состоянию изучаемой системы, а затем из зафиксированного времени вскипания перегретой жидкости вычитают величину  $\tau'$ , заведомо большую длительности установления заданного состояния. При этом почти гарантированно получается распределение, близкое к экспоненциальному. В наших опытах «часы» включались в момент установления равновесия в системе.

Более строгий подход к статистической обработке данных позволяет утверждать, что среднее время ожидания вскипания перегретой жидкости  $\overline{\tau}$  растёт по мере приработки поверхности капилляра, а сама приработка является случайным процессом с заметным последействием [48, 50, 243]. В процессе приработки вид плотности распределения вероятностей вскипания может изменяться от почти экспоненциального в ее начале до более сложных форм с одним-двумя максимумами в конце. В большинстве случаев распределение т имеет вид экспоненциальной кривой.

Согласно экспоненциальному распределению (3.1), среднее значение времен жизни перегретой жидкости  $\overline{\tau}$  равно среднеквадратичному (стандартному) отклонению  $\sigma_{\tau}$ , причем [239-242]

$$\overline{\tau} = \sigma_{\tau} = a^{-1}. \tag{3.3}$$

По экспериментальным данным эти величины оцениваются как

$$\hat{\overline{\tau}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \tau_i, \quad \hat{\sigma}_{\tau} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (\tau_i - \overline{\tau})^2}, \quad (3.4)$$

где *i* – номер опыта, *N* – объем выборки (количество измерений). Здесь и далее крышкой сверху обозначены статистические оценки соответствующих величин.  $100\%(1 - \alpha)$  двусторонний доверительный интервал для  $\overline{\tau}$  обычно находят по формуле

$$\left|\overline{\tau} - \hat{\overline{\tau}}\right| \leq t_{\gamma, N-1} \,\hat{\sigma}_{\tau} / \sqrt{N} \,, \qquad (3.5)$$

где  $t_{\gamma,N-1} - \gamma$ -квантиль *t*-распределения Стьюдента с N-1 степенями свободы,  $\gamma = 1 - \alpha/2$ ,  $\alpha$  – уровень значимости. Если N > 30, то вместо  $t_{\gamma,N-1}$  можно воспользоваться  $\gamma$ -квантилем стандартного нормального распределения  $z_{\gamma}$ . Например, для  $\alpha = 0,1 \ z_{\gamma} = 1,64$ , а для  $\alpha = 0,05 \ z_{\gamma} = 1,96$ .

#### 3.2. Вскипание перегретой жидкости как случайное событие

#### 3.2.1. Зародышеобразование как пуассоновский процесс

Изучение флуктуационных центров кипения с помощью скоростной видеокамеры подразумевает, что мы наблюдаем рост жизнеспособных пузырьков пара, спонтанно появляющихся в разных местах исследуемой системы. Поскольку их размер много больше критического, каждый наблюдаемый центр кипения включает в себя множество мест, где мог возникнуть паровой зародыш. Это позволяет нам рассмотреть перегретую жидкость как сложную метастабильную систему, состоящую из большого числа независимых элементов – центров нуклеации. Появление закритического пузырька хотя бы на одном из таких центров означает наступление ожидаемого события – вскипания перегретой жидкости. В сложной системе поток этих событий можно представить как наложение (суперпозицию) очень большого числа независимых между собой потоков, каждый из которых ничтожно мало влияет на общую сумму, т.е. дает пренебрежимо малый вклад в суммарный поток. В этой ситуации действуют предельные теоремы Хинчина [244] и Григелиониса [245] о сходимости сумм бесконечно малых независимых процессов к пуассоновскому процессу. Из работы Реньи [246] следует, что пуассоновский поток также можно получить путем прореживания произвольного потока с независимыми временами ожидания события. Эти и другие предельные результаты [247, 248] обуславливают важность распределения Пуассона при исследовании фазовых переходов I рода в целом, и вскипания перегретой жидкости в частности.

Пуассоновский поток можно задать следующим образом:

$$P_{k}(\tau) = \frac{1}{k!} \Lambda(\tau)^{k} \exp(-\Lambda(\tau)), \quad k = 0, 1, 2, \dots$$
(3.6)

где  $P_k(\tau)$  – вероятность появления *k* событий за промежуток времени  $\tau$ ,  $\Lambda(\tau)$  – среднее число событий, приходящееся на участок  $\tau$ ,

$$\Lambda(\tau) = \int_{0}^{\tau} \lambda(t) dt, \qquad (3.7)$$

 $\lambda(t)$  – мгновенная интенсивность потока, t – время. Если  $\lambda(t)$  не зависит от времени, то пуассоновский поток является стационарным (однородным). Величина  $S(\tau) = P_0(\tau)$  называется функцией выживаемости [249-253] или надежности [254-256]. Она имеет смысл вероятности того, что за время  $\tau$  не произойдет ни одного ожидаемого события. Вероятность противоположного события  $F(\tau) = 1 - S(\tau)$ определяет вероятность вскипания перегретой жидкости к моменту времени  $\tau$ . Согласно выражениям (3.6), (3.7), распределение времен жизни перегретого состояния можно задать следующим образом:

$$S(\tau) = 1 - F(\tau) = \exp(-\Lambda(\tau)), \qquad (3.8)$$

$$f(\tau) = \frac{dF(\tau)}{d\tau} = \lambda(\tau) \exp(-\Lambda(\tau)).$$
(3.9)

По определению [249-253]

$$\lambda(t) = \frac{f(t)}{1 - F(t)} = -\frac{1}{S(t)} \frac{dS(t)}{dt}, \quad t \ge 0.$$
(3.10)

В нашем случае  $\lambda(t)$  имеет смысл вероятности появления жизнеспособного пузырька в перегретой жидкости к моменту времени *t* при условии, что до этого момента его не существовало. В теории выживаемости [249-253] величина  $\lambda(t)$  называется функцией риска, в теории надежности [254-256] – функцией интенсивности событий (отказов). Величину  $\Lambda(\tau) = -\ln(S(\tau))$  называют интегральной (кумулятивной) функцией риска.

Средняя (ожидаемая) продолжительность жизни метастабильного состояния может быть получена двумя эквивалентными способами:

$$\overline{\tau} = \int_{0}^{\infty} tf(t)dt = \int_{0}^{\infty} S(t)dt.$$
(3.11)

Пуассоновский поток является ординарным потоком без последействия. Стационарный пуассоновский поток называется простейшим. Он эквивалентен экспоненциальному (показательному) распределению времен жизни перегретой жидкости с постоянной интенсивностью потока *a*. В этом легко убедиться, если подставить выражения

$$\lambda(t) = a, \quad \Lambda(\tau) = a\tau \tag{3.12}$$

в (3.9) и сравнить полученный результат с экспоненциальным распределением  $\tau$ , определяемым формулами (3.1). Рекомендации по оценке доверительного интервала средней величины  $\tau$ , распределенной по экспоненциальному распределению, а также критерии постоянства интенсивности потока событий (отказов)  $\lambda(t)$  представлены в соответствующих ГОСТах [257, 258].

#### 3.2.2. Основные статистические модели

Очевидно, что многообразие возможных статистических моделей, которые могут быть использованы при описании фазового перехода I рода в реальных метастабильных системах, не сводится к стационарному пуассоновскому потоку и, соответственно, показательному распределению т. В теории выживаемости и надежности при изучении наступления какого-либо события (смерти, отказа) используют и другие распределения.

Особую роль в классе статистических моделей наступления какого-либо события играет распределение Вейбулла (в русскоязычной литературе Вейбулла-Гнеденко). Оно возникает, когда в системе имеется один основной фактор, инициирующий ожидаемое событие, а доля влияния других факторов незначительна (до 10 %) [256]. Распределение Вейбулла относится к семейству распределений экстремальных значений [259-261]. Они получаются как предельные распределения наибольшего (наименьшего) из значений независимых одинаково распределенных непрерывных случайных величин при бесконечном увеличении их числа. По смыслу, распределение Вейбулла определяет вероятность вскипания на слабых местах изучаемой системы. С обратным параметром масштаба a > 0 и индексом b > 0оно имеет следующие характеристики:

$$\lambda(\tau) = ba(a\tau)^{b-1}, \quad \Lambda(\tau) = (a\tau)^{b}, \quad \tau \ge 0.$$
(3.13)

При b = 1 мы получим экспоненциальное распределение. При b < 1 риск убывает (этап приработки), при b > 1 риск возрастает (этап старения). Рекомендации по оценке доверительного интервала средней величины  $\tau$ , распределенной по Вейбуллу, представлены в ГОСТе [262].

Реальный поток может зависеть от времени наблюдения, т.е. обладать последействием. Это свойство можно учесть, рассмотрев поток Эрланга и, соответственно, распределение Эрланга *b*-го порядка. В работе [243] распределение Эрланга (b = 5) использовалось для описания экспериментальных данных по вскипанию перегретой жидкости на различных поверхностях в процессе их приработки. Если время ожидания вскипания перегретой жидкости подчиняется этому распределению, то можно считать, что процесс вскипания состоит из *b* независимых последовательных этапов («фаз»), подчиняющихся экспоненциальному закону с интенсивностью *а*. Функция выживаемости для распределения Эрланга равна стационарному распределению Пуассона (3.6), (3.12) с числом событий k = b - 1. Для нецелочисленных *b* получим гамма-распределение [259]:

$$S(\tau) = \frac{\Gamma(b, a\tau)}{\Gamma(b)}, \quad f(\tau) = \frac{a}{\Gamma(b)} (a\tau)^{b-1} \exp(-a\tau), \quad \tau \ge 0, \quad (3.14)$$

где  $\Gamma(b,z) = \int_{z}^{\infty} e^{-t} t^{b-1} dt$  – верхняя неполная гамма-функция,  $\Gamma(b) = \Gamma(b,0)$  – гаммафункция Эйлера. Случай b = 1 соответствует экспоненциальному распределению (поток без последействия). При  $b \to \infty$  получим регулярный поток. В промежуточных случаях (при  $b \ge 5$ ), согласно центральной предельной теореме, гамма-распределение сходится к нормальному распределению:

$$S(\tau) = \frac{1}{2} - \operatorname{erf}\left(\frac{\tau - \overline{\tau}}{\sqrt{2}\sigma_{\tau}}\right), \quad f(\tau) = \frac{1}{2\pi\sigma_{\tau}} \exp\left(-\frac{(\tau - \overline{\tau})^{2}}{2\sigma_{\tau}^{2}}\right), \quad (3.15)$$

где  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x} \exp(-z^{2}) dz - \phi$ ункция ошибок величины *x*. Нормальное распре-

деление также возникает, когда величина т зависит от большого числа однородных по своему влиянию случайных факторов, причем влияние каждого из этих факторов по сравнению с совокупностью всех остальных незначительно. Если среднее значение измеряемой величины  $\tau$  ( $\tau \ge 0$ ) меньше трех ее стандартных отклонений ( $\overline{\tau} < 3\sigma_{\tau}$ ), то вместо нормального распределения применяют усеченное нормальное распределение.

При описании гетерогенного случайного процесса, инициированного различными конкурирующими факторами, может возникнуть ситуация, когда экспериментальные данные не удается описать каким-либо одним распределением. Тогда можно воспользоваться конечной смесью вероятностных распределений [256, 263-265]. Функция выживаемости и плотность смешанного распределения времен жизни перегретой жидкости имеют следующий вид:

$$S(\tau;\Theta) = \sum_{j=1}^{K} \omega_j S_j(\tau;\{\Theta_j\}), \quad f(\tau;\Theta) = \sum_{j=1}^{K} \omega_j f_j(\tau;\{\Theta_j\}), \quad (3.16)$$

$$\sum_{j=1}^{K} \omega_{j} = 1, \qquad (3.17)$$

где  $f_j(\tau; \{\theta_j\})$  и  $S_j(\tau; \{\theta_j\})$  – функции распределения и выживаемости *j*-й компоненты (субпопуляции), соответственно,  $\omega_j$  – ее априорная вероятность, j = 1, ..., K, K – число компонент,  $\{\theta_j\}$  – набор параметров *j*-й компоненты,  $\Theta = (\omega_1, ..., \omega_k, \{\theta_1\}, ..., \{\theta_k\})$  – параметры смеси. Выбрать объект (наблюдение)  $\tau$  из смеси  $f(\tau; \Theta)$  означает выбрать его из распределения  $f_j(\tau, \{\theta_j\})$  с вероятностью  $\omega_j$ . Смешанные распределения успешно применяются в различных областях биологических, физических, социальных наук [263]. Например, модели смеси нормальных или экспоненциальных распределений встроены в программный пакет PAST [266], предназначенный для задач количественной палеонтологии. Смесь нормального и экспоненциального распределений применяют в теории надежности в ситуациях, когда имеют место и внезапные (экспоненциальные), и износовые (нормальные) отказы технических устройств.

Методы оценки, критерии согласия и выбора статистической модели распределения данных типа времен жизни подробно описаны в Приложении А. Они включают в себя параметрические и непараметрические методы статистической обработки экспериментальных данных. К первым относится метод моментов, метод максимального правдоподобия, ко вторым – метод гистограмм, оценки Каплана-Мейера [267], Нельсона-Аалена [268]. Они учитывают наличие неполных (цензурированных справа) данных, о которых пойдет речь в следующем разделе.

#### 3.3. Методика эксперимента с правосторонним цензурированием

Как отмечалось, времена ожидания вскипания умеренно перегретой жидкости в отдельных опытах могут составлять несколько часов и более. Трудоемкость измерений величины т резко возрастает, если момент вскипания определяется непосредственно экспериментатором, а не автоматически. Такая ситуация характерна для ранних экспериментальных работ [1, 3]. Она приводит к естественным ограничениям сверху при измерении времен жизни перегретой жидкости. Обычно это  $\overline{\tau} = 10^{-1}$ - $10^2$  с. В целом, максимальные значения  $\overline{\tau}$ , зафиксированные в опытах, редко превышают 400-600 с, но могут достигать порядка  $10^3$  с и выше [47, 171].

В данном разделе предлагается заранее ограничить длительность опыта по измерению величины т приемлемым для экспериментатора значением. В отдельных опытах может сложиться такая ситуация, когда точное время наступления ожидаемого события неизвестно, но можно утверждать, что к моменту прекращения наблюдения оно не произошло. Такие неполные данные называются цензурированными справа [249-256]. Методы их статистической обработки рассматриваются в анализе выживаемости [249-253] и теории надежности [254-256].

Согласно теории надежности, в эксперименте по измерению величины т с ограничением максимальной длительности опыта реализуется правостороннее цензурирование I типа. Оно может быть как однократным, так и многократным (последовательным), т.е. в текущей серии измерений максимальная длительность опыта может оставаться постоянной или изменяться. К многократному цензурированию также относится досрочное прекращение наблюдения по случайным причинам. На Рисунке 17 приведен пример однократного правостороннего цензурирования I типа.

Эксперимент с цензурированием может быть организован следующим образом. Вначале задается предельная длительность опыта  $t_{\max}$ , приемлемая для



Рисунок 17. – Пример однократного правостороннего цензурирования I типа.

72
исследователя. Затем проводится серия опытов при фиксированных давлении и температуре изучаемой жидкости. Формируется массив данных, состоящий из длительностей опыта  $t_i$  и индикаторов цензурирования  $\delta_i$ , i = 1, ..., N. Если в опыте с порядковым номером *i* вскипание произошло, т.е. известно время жизни перегретого состояния  $\tau_i \leq (t_{\max})_i$ , то  $\delta_i = 1$ ,  $t_i = \tau_i$ . Если за время  $(t_{\max})_i$  вскипание не произошло, то текущий опыт прекращается. Для таких цензурированных данных  $\delta_i = 0$ ,  $t_i = (t_{\max})_i$ .

Оценку среднего времени жизни перегретой жидкости  $\hat{\tau}$  с учетом неполных (цензурированных) данных определяют следующим образом [240, 249-253]:

$$\hat{\overline{\tau}} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^N t_i , \quad N_b = \sum_{i=1}^N \delta_i , \quad (3.18)$$

где  $N_b$  – число вскипаний в серии измерений т. Точечная оценка (3.18) является смещенной, поэтому для небольших значений  $N_b$  (менее 10) рекомендуют замену  $N_b$  на  $N_b$  + 1 [257]. Важность учета цензурированных данных наглядно продемонстрирована на основе реального эксперимента в Приложении А. Там же показано, что сокращение максимальной длительности опыта в среднем экспоненциально зависит от степени потери данных  $N_b/N$ .

Для экспоненциального распределения 100%(1 - α) двустороннюю интервальную оценку определяют с помощью следующего неравенства [251, 254]:

$$\hat{\overline{\tau}} - \Delta \tau_{-} = \frac{2N_{b}\hat{\overline{\tau}}}{\chi^{2}_{\gamma,2N_{b}}} < \overline{\tau} < \frac{2N_{b}\hat{\overline{\tau}}}{\chi^{2}_{1-\gamma,2N_{b}}} = \hat{\overline{\tau}} + \Delta \tau_{+}, \qquad (3.19)$$

где  $\chi^2_{\gamma,2N_b}$  –  $\gamma$ -квантиль распределения хи-квадрат со степенями свободы  $2N_b$ ,  $\gamma = 1 - \alpha/2$ ,  $\alpha$  – уровень значимости. В наших оценках  $\alpha = 0,1$ . Такое значение рекомендовано для сложных систем. Если в процессе опытов вскипания не произошли, то можно определить только нижнюю оценку одностороннего доверительного интервала  $(\hat{\tau} - \Delta \tau_{-})$ . При отсутствии цензурирования интервальную оценку находят обычным, свободным от распределения  $\tau$ , способом (см. ур. (3.4), (3.5)).

### 3.4. Ядерная оценка плотности

Начиная с опытов 4, по видеокадрам начала вскипания были определены координаты мест появления первых паровых пузырьков в перегретом *н*-пентане. Для их визуализации мы воспользовались методом ядерной оценки плотности Парзена-Розенблата, согласно которому с каждой точкой видимой области внутренней поверхности ячейки связывается некоторая плотность распределения вероятности, описываемая ядерной функцией [269, 270]

$$f(x,h) = \frac{1}{N \cdot s^2} \sum_{i=1}^{N} K\left(\frac{x - x_i}{s}, \frac{h - h_i}{s}\right),$$
(3.20)

где *К* – симметричное ядро; *x<sub>i</sub>*, *h<sub>i</sub>* – координаты *i*-го события, т.е. местоположения центра первого видимого пузырька, возникшего в *i*-м опыте; *N* – объём выборки; *s* – параметр сглаживания.

Существует несколько вариантов ядерной оценки плотности. Оценки с переменной шириной окна позволяют учитывать неоднородность восстанавливаемых данных. К ним, в частности, относятся обобщенный метод ближайших соседей и адаптивная ядерная оценка. Однако, эти методы могут способствовать введению ложного шума в оценку плотности. В работе использована простая ядерная оценка с фиксированным параметром сглаживания *s*.

При выборе ядра мы исходили из сферической симметрии рассеивания координат центра вскипания при его определении по данным видеосъемки. В этом случае хороший результат дает симметричное двумерное нормальное распределение:

$$K(x,h) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}\left(x^2 + h^2\right)\right),\tag{3.21}$$

где σ<sup>2</sup> – единый параметр масштаба, например, средняя арифметическая взвешенная дисперсия [269]:

$$\sigma^2 = \left( \mathrm{SD}_x^2 + \mathrm{SD}_h^2 \right) / 2, \qquad (3.22)$$

$$SD_{x} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} \left( x_{i} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_{i} \right)^{2}}, \quad SD_{h} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} \left( h_{i} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} h_{i} \right)^{2}}.$$
 (3.23)

От выбора ядра зависит степень гладкости восстанавливаемой функции, от

параметра сглаживания *s* - качество аппроксимации. При чересчур малых значениях *s* оцениваемая кривая стремится пройти через каждую точку выборки, остро реагируя на шумы и претерпевая резкие скачки. При чересчур больших значениях *s* функция чрезмерно сглаживается и в пределе при  $s \rightarrow 0$  вырождается в константу. Мы рассчитывали параметр сглаживания *s* по формуле:

$$s = k_s \cdot s_{opt}, \qquad (3.24)$$

где *s*<sub>opt</sub> – оптимальная ширина окна согласно правилу подстановки Сильвермана [269]:

$$s_{out} = 0.96 \cdot N^{-1/6}, \qquad (3.25)$$

 $0 < k_s \le 1$  – множитель, корректирующий сверхсглаживание мультимодального распределения, возникающее при  $k_s = 1$ . Множитель  $k_s$  подбирался визуально.

При анализе данных следует учитывать, что на итоговый результат могут влиять оптические искажения, возникающие при проекции стеклянного цилиндра на плоскость изображения. Разброс данных может зависеть от разных условий видеосъемки, погрешности определения координат центра начального пузыря, неопределенности его выбора в ситуации, когда мест вскипания на первом кадре больше одного.

## 3.5. Заключение к Главе 3

В главе приводится описание основных статистических моделей и современных методов обработки экспериментальных данных. К основным моделям относятся: экспоненциальное, Вейбулла, гамма-, нормальное распределение, смесь этих распределений. Предложена методика проведения эксперимента по измерению времен жизни метастабильных систем с ограничением максимальной длительности опыта. Представлен метод ядерной оценки плотности Парзена-Розенблата как способ непараметрической оценки распределения мест появления первого пузырька в перегретой жидкости по площади видимого изображения измерительной ячейки.

# 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

# 4.1. Вводные замечания

В главе обсуждаются результаты исследования кинетики и динамики вскипания перегретого *н*-пентана в системах, перечисленных в Таблице 1 (см. п. 2.1). Опыты проведены двумя методами: измерения времен жизни перегретой жидкости и непрерывного изотермического понижения давления (см. также Приложения В и С, соответственно). Полученные результаты сопоставляются с имеющимися литературными данными по перегреву *н*-пентана марки Ч (см. Таблицу 3).

N⁰	<i>р'</i> , МПа	<i>D</i> <sub>0</sub> , мм	<i>L</i> <sub>0</sub> , мм	$V_0 \times 10^8$ , m <sup>3</sup>	Запаян	Авторы	Литература
1	0,10; 0,49; 0,88; 12,8	1,0	40	3	верх	В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын	[1, 25, 132]
2	0,10; 1,10	7,0	70	270	верх	Е.Н. Синицын, В.С. Усков	[171]
3	0,10	1,2	-	6	НИЗ	И.М. Падерин, В.С. Усков, Г.В. Ермаков.	[47]
4*	0,10	1,4	66	10,2	НИЗ	Е.В. Липнягов, Г.В. Ермаков	[54-57]

Таблица 3 – Исследование времен жизни перегретого *н*-пентана другими авторами.

\*То же, что и опыты 1 в Таблице 1. В работах [198, 199] представлен статистический и визуальный анализ данных, полученных Е.В. Липняговым и Г.В. Ермаковым в 2009 г.

Трубка, используемая в опытах 5-9 (см. Таблицу 1), сделана из малощелочного алюмоборосиликатного стекла C52-1 и, согласно ОСТ 11-027.010-75, имеет состав 4,4 (Na,K)<sub>2</sub>O – 3,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 68,7 SiO<sub>2</sub> в масс. %. Стекло относится к молибденовой группе, что типично для данного эксперимента. Такие стекла обладают высокой механической прочностью и термической устойчивостью, легко спа-иваются с молибденом. Их недостатком является химическая неустойчивость. При

хранении в неблагоприятных условиях (влага, пары кислот) они легко выщелачиваются и выветриваются [230].

Это явление напрямую связано с метастабильной ликвацией, т.е. с разделением расплава на несмешивающиеся жидкие фазы при охлаждении [271]. При бинодальном распаде наблюдается выделение в стекле каплевидных областей (размером 50-1000 Å). При спинодальном распаде (или в процессе, котором ему приписывают [67]) расслаивающиеся фазы непрерывны и образуют взаимопроникающую лабиринтную (дендритную) структуру. При этом одна составляющая структуры обогащена легкорастворимыми компонентами стекла (щелочные оксиды, оксид бора) и является химически нестойкой, а другая – нерастворимыми (оксиды кремния и алюминия) и является химически стойкой. Растворение химически нестойкой фазы обычно приводит к формированию пор в стекле [272].

На Рисунке 18 представлены некоторые результаты сканирования электронным микроскопом (СЭМ) внутренней поверхности приработанной стеклянной трубки. Данные получены в рамках экспериментального исследования, включающего в себя серию опытов 2009 года с *н*-пентаном (см. Таблицу 3, опыты 4) [122, 202]. Анализ внутренней поверхности стекла в продольном срезе трубки проведен совместно с Уральским центром коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ им. Б.Н. Ельцина. Трубку, используемую в вышеупомянутых опытах, разрезали алмазным диском на три сегмента с углом приблизительно в 120°. Этот процесс загрязнял стекло, поэтому исследуемые поверхности промывали спиртом, *н*-пентаном и даже протирали салфеткой, смоченной этими жидкостями.

Метод СЭМ для исследования поверхности стекла является наиболее информативным, но имеет свои особенности. В отличие от металлов, которые на увеличенной картинке с полем зрения 400×300 нм смотрятся достаточно сносно, диэлектрики, к которым относится стекло, очень сильно «капризничают». Это связано с тем, что в таких условиях образуется большая плотность заряда. Он с легкостью заряжает диэлектрический образец, что сказывается на качестве измерений, сложности подбора подходящего режима наблюдений, повышается трудоемкость работы. Для того, чтобы этого избежать, сотрудники центра использовали особую технологию. Она состоит в обдувании образца газом, который не портит вакуум и



Рисунок 18 – Некоторые результаты исследования приработанной поверхности стекла с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss при увеличении в: (*a*) – 16440 раз (сколы поверхности); (*b*) – 9980 (сколы поверхности); (*c*) – 3250 (каплевидные области); (*d*) – 5580 (дендритные структуры). WD – рабочее расстояние детекторов вторичных электронов SE2 или InLens, ENT – ускоряющее напряжение.





ионизируется в поле, снимая заряд. При этом разрешение сканирующего электронного микроскопа уменьшается, объекты в несколько нанометров и даже десятков нанометров можно не увидеть. Это объясняется тем, что газ, которым обдувается образец, помимо снятия заряда еще и рассеивает электроны (как из исходного пучка, так и те, которые эмитируются из образца). За счет такого рассеяния увеличивается диаметр электронного зонда и, как следствие, падает разрешение. Исследование шероховатости стекла также проводилось с помощью оптического микроскопа и оптического профилометра. Оно показало, что число дефектов внутренней поверхности трубки сравнительно мало. Найденная неоднородность исследованных поверхностей с высокой долей вероятности объясняется их загрязнением при резке стеклянной трубки (см. Рисунок 18*a*, *b*). Сама поверхность является геометрически однородной с неровностями порядка нескольких нанометров.

Природа флуктуационных центров вскипания может быть связана с метастабильной ликвацией стекла, в пользу чего свидетельствуют дендритные и каплевидные структуры на Рисунке 18*с, d*. Еще в ранних опытах Кенрика, Гильберта и Висмера [119] подмечено, что наибольшие перегревы достигаются в свежевытянутых и прокаленных капиллярах, а длительное хранение незащищенных трубок приводит к снижению перегрева жидкости.

Одной из острейших проблем физики кипения является кризис теплообмена, т.е. резкое изменение теплоотдачи при переходе одного режима кипения в другой. Как уже говорилось во введении, для систем, обедненных центрами парообразования, характерен так называемый третий (термогидродинамический) кризис кипения [58, 59]. В частности, он может возникать при квазистационарном перегреве пристеночного слоя жидкости вблизи нагревателя малого диаметра. Необходимым, хотя и недостаточным для него условием является образование характерного парового чулка – фронта вскипания с постоянной скоростью его распространения [60, 61]. Кризис кипения, обусловленный чисто термодинамическими причинами (гомогенной нуклеацией или спинодальным распадом) принято называть четвертым кризисом кипения [59]. При вынужденном течении в каналах, соответственно, говорят о кризисах кипения 3-го и 4-го рода по аналогии с основными кризисами, которые В.Е. Дорощук определил как кризисы 1-го и 2-го рода [194].

Кризис 1-го рода связан с потерей устойчивости кипящего двухфазного слоя. Кризис кипения 2-го рода обусловлен разрушением жидкой пленки при переходе от дисперсно-кольцевого режима течения к дисперсному режиму. Характерной величиной для этого кризиса является граничное расходное паросодержание. В условиях свободной конвекции, соответственно, говорят о первом и втором кризисе. Первый кризис возникает при переходе от пузырькового кипения к пленочному, а второй кризис – наоборот, от пленочного к пузырьковому [59, 76, 194, 195]. Они определяются гидродинамикой процесса.

Кризис теплоотдачи может сопровождаться фликкер-шумом, что является признаком самоорганизованной критичности в условиях неравновесного фазового перехода [273]. Интенсивность такого шума растет с понижением частоты. Он наблюдается при переходе к сфероидальной форме испаряющейся капли, перегретой на горячей поверхности (эффект Лейденфроста) [273, 274], кипении эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой [275], взрывном вскипании вихревой струи при истечении через сопло [276].

## 4.2. Опыты 1-3 в трубках с запаянным термостатированным низом

На Рисунке 19 показана зависимость среднего времени жизни перегретого *н*пентана от температуры при атмосферном давлении. Опыты проведены в стеклянных трубках разного диаметра  $D_0$ . Наряду с результатами наших измерений (см. точки 2, 3) на рисунке представлены литературные данные 1-4 (см. Таблицу 3), а также граница достижимого перегрева, рассчитанная по классической теории зародышеобразования с двумя оценками кинетического множителя  $B_*$  (см. п. 1.3). Различия между расчетными кривыми 7, 8 составляют ~0,6 °C по температуре. Отметим, что теоретические значения температуры достижимого перегрева при разнице объемов в 1-2 порядка тоже меняются мало - в пределах 0,5 °C. Во всех представленных здесь и далее теоретических расчетах использованы данные NIST по теплофизическим свойствам *н*-пентана [224, 225].

Из Рисунка 19 следует, что зависимости  $\overline{\tau}(T)$ , построенные по данным разных авторов, имеют качественно подобный вид. Они включают в себя следующие характерные участки: низкотемпературный участок убывания  $\overline{\tau}$  (I), «плато» (II), высокотемпературный спадающий участок, или экспериментальную границу достижимого перегрева (III), индивидуальную для разных трубок. Данные, относящиеся к капиллярам с внутренним диаметром 1,0 и 1,4 мм, фактически совпадают. В целом, разброс экспериментальных значений температуры достижимого перегрева



Рисунок 19 – Зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке от температуры при  $p' = p_{al}$ : точки – эксперимент;  $1 - V_0 = 10,2 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>,  $D_0 = 1,4$  мм (опыты 1, см. Таблицу 1);  $2 - 13,5 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 2,45 мм (2);  $3 - 7 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 2,45 мм (3);  $4 - 3 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 1,0 мм [1, 132, 25];  $5 - 6 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 1,2 мм [47];  $6 - 270 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 7,0 мм [171]; 7, 8 – расчет по теории гомогенной нуклеации для 4 с использованием: 7 - ур. (1.36); 8 - ур. (1.52) для B\*.

оставляет от 1,5 до 8 °С. Он имеет явную тенденцию к повышению «недогрева» с увеличением внутреннего диаметра трубки и может быть обусловлен такими факторами, как дефекты поверхности капилляра, попадание на дно капилляра трудноудаляемой газонасыщенной грязи, разное содержание летучих компонентов в жидкости вследствие дегазирования и т.п. Всё это свидетельствует в пользу гетерогенного механизма вскипания. На Рисунке 19 также указаны уровни, характерные для представленных опытов с *н*-пентаном, порядка 5 и 200 с.

<u>Опыты 1 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах 1 получены первые видеоданные по вскипанию перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре ( $D_0 = 1,4$  мм,  $L_0 = 66$  мм) в диапазоне температур 140,0 – 146,8 °C. Скорость видеосъемки – 5000 к/с. Анализ этих данных, проведенный диссертантом, показывает, что вскипание и последующее кипение жидкости в одних и тех же условиях происходит по-разному [198, 199]. Это связано со статистической природой данного процесса.

На Рисунке 20 приведены результаты раскадровок выборочных видеофайлов,



Рисунок 20 – Выборочные кадры начала вскипания сильно перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре ( $D_0 = 1,4$  мм, FPS = 5000 к/с) при разных температурах и  $p' = p_{at}$  (опыты 1, см. Таблицу 1).



10



Рисунок 21 - Выборочные гистограммы времен ожидания вскипания перегретого нпентана в стеклянном капилляре ( $D_0 = 1,4$  мм) при разных температурах и  $p' = p_{at}$ (опыты 1, см. Таблицу 1): сплошная линия – экспоненциальное распределение.

Δn 6

5

Δ

3

2

Δn 12.

9

6

10

иллюстрирующих начало вскипания перегретого *н*-пентана и относящихся к разным реализациям изучаемого процесса при атмосферном давлении и разной температуре. С целью систематизации огромного количества кадров выделены диапазоны температур, соответствующие трем характерным участкам кривой  $\overline{\tau}(T)_{p}$  (см. Рисунок 19, точки *I*). На кадрах, относящихся к низкотемпературному участку I (*T* = 140,0-141,0 °C), наблюдался только один центр парообразования. На кадрах, относящихся к «плато» II (*T* = 141,0-145,4 °C), можно увидеть не только один, но и два центра. Наиболее часто кадры с двумя центрами встречаются для температур 142,0 и 145,2 °C. На кадрах, относящихся к границе достижимого перегрева III (*T*=145,4-146,8 °C), можно обнаружить как один-три, так и (для температур 145,8 и 146,0 °C) четыре-пять центров парообразования. Также видна следующая тенденция. Если развитие фронта вскипания на одном центре при разных температурах происходит примерно с одинаковой скоростью, то на двух и более центрах, наблюдаемых одновременно, скорости фронта заметно различаются. Чем ниже центр, тем медленнее на нем происходит парообразование.

На Рисунке 21 представлены гистограммы распределения времен ожидания вскипания перегретого *н*-пентана в капилляре с  $D_0 = 1,4$  мм для трех вышеназванных участков. На них можно встретить распределение как близкое к экспоненциальному (на «плато» II), так и распределение с максимумом, говорящее о нестационарном (неоднородном) характере вскипания. Особенно ярко нестационарность проявляется на границе достижимого перегрева. Для неё наиболее часто встречаются кадры с несколькими центрами парообразования.

<u>Опыты 2 (см. Таблицу 1)</u>. В последующих опытах использованы капилляры с внутренним диаметром  $D_0 = 2,45$  мм. Видеосъемка проведена со скоростью 4200 к/с. Длина термостатируемой области капилляра  $L_0 = 30$  мм. Времена жизни перегретого *н*-пентана измерены в диапазоне температур 120,0-144,2 °C.

Как и ранее, с целью систематизации огромного количества отснятых кадров, нами выделены три области, соответствующие трем характерным участкам кривой 2 на Рисунке 19. Раскадровки выборочных видеофайлов, иллюстрирующих начало парообразования для данной трубки, приведены на Рисунке 22. На кадрах, относя-



Рисунок 22 – Выборочные кадры видеосъемки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм, FPS = 4200 к/с) при  $p' = p_{at}$  (опыты 2, см. Таблицу 1).

щихся к низкотемпературному спадающему участку I (T = 120,0-130,0 °C), мы видим обычно один и редко два центра парообразования. При этом пузырьки имеют форму, близкую к сферической. На кадрах, принадлежащих к «плато» II (T = 130,0-142,0 °C), число центров составляет от 1 до 4. До 137,0 °C еще можно выделить кадры с четко выраженными пузырьками сферической формы. При более высоких температурах максимальное число пузырьков на одном кадре становится все больше и все чаще уже с первого кадра они оказываются деформированными, сливаются друг с другом. Появляются вторичные пузырьки на поверхности, что характерно для пленочного кипения [76]. На кадрах, относящихся к границе достижимого перегрева III, в виде исключения встречаются вскипания на отдельных центрах с почти правильными пузырями. Однако в подавляющем числе случаев уже на втором и даже первом кадре появляется сразу несколько пузырьков, количество которых быстро растет со временем. При рассмотрении некоторых видеофайлов



Рисунок 23 — Выборочные гистограммы времен ожидания вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм) при разных температурах и  $p' = p_{at}$  (опыты 2, см. Таблицу 1): сплошная линия – экспоненциальное распределение.

(особенно в движении) создается впечатление, что вдоль стенки капилляра быстро образуется паровая пленка.

На Рисунке 23 представлены гистограммы для трех вышеназванных участков изобарической кривой. На участках I и III можно встретить распределение как близкое к экспоненциальному, так и распределение с максимумом, говорящее о нестационарном (неоднородном) характере вскипания. На «плато» II, как и в опытах 1, практически все гистограммы близки к экспоненциальному распределению. В диапазоне температур 137,0 -143,0 °C модальные значения т на гистограммах близки к 2 с, а кривые 2, 5 на Рисунке 19 в том же диапазоне практически совпадают.

<u>Опыты 3 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах по перегреву *н*-пентана при атмосферном давлении с одновременной скоростной видеосъемкой процесса вскипания в двух взаимно перпендикулярных направлениях (см. п. 2.4) внутренний диаметр трубки  $D_0$  составляет 2,45 мм, а длина термостатируемой области  $L_0 - 15$  мм. Проведены несколько серий измерений при разных температурах и частотах видеосъемки (2400 к/с и выше), получен общирный видеоматериал.

Времена жизни перегретого *н*-пентана измерены в диапазоне температур



Рисунок 24 — Выборочные кадры скоростной видеосъемки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм, FPS = 5800 к/с, TBF = 0,88 мс) при  $p' = p_{at}$  и T = 135,0 °C в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (опыты 3, см. Таблицу 1). TBF – время между кадрами.



Рисунок 25 – Выборочные кадры скоростной видеосъемки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм, FPS = 10000 к/с, TBF = 0,2 мс) при  $p' = p_{at}$  в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (опыты 3, см. Таблицу 1): (*a*) T = 110 °C; (*b*) 115 °C; (*c*) 120 °C; (*d*) 125 °C.

110,0-138,0 °С (см. кривую *3* на Рисунке 19). Раскадровки видеоданных (2400 к/с) напоминают те, что получены ранее (см. Рисунок 22), но демонстрируют более низкое качество картинки. Отметим, что случайный характер исследуемого процесса позволяет наблюдать его в разных ракурсах. Отсюда следует, что видеосъемку в двух направления имеет смысл проводить без существенной потери качества изображения. Из этих соображений получены редкие видеокадры с повышенной частотой, показанные на Рисунках 24 и 25. Увеличение частоты видеосъемки на техническом пределе видеокамеры FastVideo-250 с улучшением качества изображения достигалось за счет уменьшения поля зрения видеокамеры в местах наиболее веро-



Рисунок 26 — Выборочные гистограммы времен ожидания вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм) при разных температурах и  $p' = p_{at}$  (опыты 3, см. Таблицу 1): сплошная линия — экспоненциальное распределение.

ятного появления первого парового пузыря. Рисунки демонстрируют часто встречающуюся картину пузырькового кипения – образование вторичных пузырьков (элементов пленочного кипения [76]). Фронт испарения распространяется преимущественно вверх.

На Рисунке 26 приведены гистограммы для трех характерных участков кривой 3, представленной на Рисунке 19. На участке I распределение величины  $\tau$  заметно отличается от экспоненциального, а на последующих - близко к нему. Значительный вклад в распределение вносят вскипания при малых времена жизни (~ 2 c), что может быть связано с влиянием дефектов стекла, расположенных вблизи запаянного конца трубки. Граница достижимого перегрева (участок III) в этих опытах практически совпадает с той, что получена в трубке большего диаметра (ср. с кривой 6 на Рисунке 19). Это может говорить о механизме нуклеации, слабо зависящем от числа стесненности Со. Особую роль может играть отношение  $L_0/D_0$ , которое в этих опытах минимально.

#### 4.3. Опыты 4 в трубке с запаянным низом и термостатированной серединой

<u>Опыты 4 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах 4 измерены времена жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм,  $L_0 = 28$  мм) при давлениях 0,10, 0,29, 0,78 и 1,28 МПа в диапазоне температур 84,7-162,8 °С. Скорость видеосъемки – 7000 к/с. Эксперимент проведен как без ограничения, так и с ограничением максимальной длительности опыта  $t_{max}$  (от 0,5 до 1,5 ч). В связи с этим часть данных цензурированы справа (см. п. 3.3). В каждой серии измерений  $\tau$ , выполненной при фиксированных давлении и температуре, зарегистрировано не менее 10 событий (вскипаний). Число неполных данных ( $N - N_b$ ) (без вскипания) составило от 1 до 22 при степени цензурирования  $N_b/N$  от 0,56 до 0,97, что позволяет нам воспользоваться соответствующими статистическими методами (см. Приложение А).

На Рисунке 27 представлены зависимости средних времен жизни перегретого *н*-пентана от температуры при указанных выше давлениях, а также имеющиеся в литературе данные 1, 2 (см. Таблицу 3). Кроме того, на рисунке приведен расчет по теории гомогенной нуклеации (здесь и далее с использованием ур. (1.52) для кине-



Рисунок 27 – Зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке от температуры при давлении: (*a*) 0,10 МПа; (*b*) 0,29 и 0,49 МПа; (*c*) 0,78 и 0,88 МПа; (*d*) 1,10 и 1,28 МПа; штриховая линия – расчет по теории гомогенной нуклеации для данных *1*; точки – эксперимент,  $1 - V_0 = 13,2 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>,  $D_0 = 2,45$  мм (опыты 4, см. Таблицу 1);  $2 - 3 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 1,0 мм [1, 25, 132];  $3 - 270 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>, 7,0 мм [171].

тического множителя  $B_*$ ). Зависимости имеют следующий вид: верхнее «плато» (I), переходную область резкого убывания  $\overline{\tau}$  (II), нижнее «плато» (III), границу достижимого перегрева (IV) (см. также Приложение В). С увеличением давления на жидкость температура предельного перегрева увеличивается. Уровни «плато» (порядка 5, 200, 10<sup>3</sup> с) практически не зависят от давления и температуры жидкости. Отметим, что «плато» порядка  $10^3$  с наблюдалось в опытах по перегреву *н*-пентана в стеклянном капилляре при атмосферном давлении в присутствии насадки из пористого никеля [47] и *н*-гексана при давлении 1,10 МПа в присутствии источников αчастиц [171]. В последней работе авторы предположили, что оно объясняется более сильным возмущающим фактором, чем α-частицы. При давлении p' = 1,28 МПа (наши данные) уровни «плато» составляют порядка 25, 2000 с.

На Рисунке 28 приведены выборочные видеокадры, иллюстрирующие различный характер начала вскипания перегретого *н*-пентана при разных давлениях. На кадрах можно встретить как один, так и несколько центров парообразования (см. Рисунок 28*a*, *b*). Близко растущие пузырьки могут сливаться друг с другом, образуя один большой пузырь или паровую пленку. В ряде случаев мы не видим центров парообразования, а лишь фиксируем паровой поток (столб), приходящий сверху или снизу наблюдаемой области.

При давлениях 0,78 и 1,28 МПа наблюдается всплытие пузырьков (одного или нескольких) в перегретой жидкости (см. Рисунок 28*c*). Предполагается, что такие пузырьки образуются на внутренней стенке капилляра и отрываются от нее в процессе роста. В момент предполагаемого отрыва крупного сферического пузырька от твердой поверхности капилляра происходит его деформация (сплющивание), после чего всплывающий пузырек восстанавливает свою форму. Иногда встречается серия пузырьков, поднимающихся из одного центра, что может приводить к запариванию канала. С повышением давления частота отрыва пузырьков увеличивается, а скорость роста одиночных пузырьков и их отрывной диаметр уменьшается. Для крупных пузырей характерно сплющивание и всплытие по винтообразной траектории. Это согласуется с имеющимися представлениями об данном процессе [76].

На кадрах, относящихся к верхнему плато (см. участок I на Рисунке 27), мы наблюдали 1 центр кипения. В начале роста пузырьки, как правило, имеют четко выраженную сферическую форму. Повышение температуры приводит к росту максимального числа пузырьков на одном кадре. При давлении 1,28 МПа картина усложняется отрывом серии пузырьков от поверхности капилляра, в связи с чем определение количества наблюдаемых центров кипения затруднено. Обычно число явных мест вскипания на одном кадре не превышает 1-4 во всем диапазоне температур. Как и в предыдущих опытах, общая картина напоминает последовательную смену режимов: от пузырькового к переходному, а затем и пленочному кипению.

По видеокадрам начала вскипания определены координаты мест появления первых паровых пузырьков в перегретом *н*-пентане. Отдельно обработаны видео-



Рисунок 28 – Выборочные кадры скоростной видеосъемки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 2,45$  мм, FPS = 7000 к/с) (опыты 4, см. Таблицу 1): (*a*) один центр; (*b*) несколько центров; (*c*) отрыв и всплытие пузырьков. Под каждой раскадровкой указаны: давление (*p*'), температура (*T*) и время между кадрами (TBF).



Рисунок 28 – Продолжение.



Рисунок 28 – Продолжение.

кадры, на которых вскипание происходит в процессе перевода жидкости в заданное состояние ( $p_{\tau}$ , T). На Рисунке 29 представлена плотность вероятности распределения мест вскипания f(x,h) по площади изображения стеклянной ячейки как при установившемся давлении  $p' = p_{\tau}$ , так и при давлении  $p' > p_{\tau}$ . Для визуализации данных мы воспользовались методом ядерной оценки плотности Парзена – Розенблата (см. п. 3.4). Координаты x и h приведены к безразмерному виду и даны в процентном соотношении от диаметра ( $D_0$ ) и высоты ( $L_0$ ), соответственно. На Рисунке 29bдля сравнения также показаны координаты «готовых» центров парообразования



Рисунок 29 – Плотность распределения вероятности мест вскипания перегретого *н*пентана в стеклянной трубке по двумерному изображению наблюдаемой (термостатируемой) области при различных давлениях и их координаты для трех участков зависимости  $\overline{\tau}(T)_{p'}$  во всем диапазоне температур: (*a*)  $p' = p_{\tau}$ ; (*b*)  $p' > p_{\tau}$ (опыты 4, см. Таблицу 1). Значения величины  $p_{\tau}$  показаны на рисунке.

(*a*) вскипание при  $p' = p_{\tau}$ 

(b) вскипание при  $p' > p_{\tau}$ 



Рисунок 29 – Продолжение.

для  $p_{\tau} = 0,29$  МПа и трех температурных участков зависимости  $\overline{\tau}(T)_p$ . Общее количество активных центров кипения ограничено, и они распределены неоднородно. Для каждого давления можно выделить часто встречающиеся центры. Количество «готовых» центров ( $p' > p_{\tau}$ ) меньше по сравнению с активационными ( $p' = p_{\tau}$ ). С ростом давления происходит перераспределение активности между ними.

На Рисунке 30 представлены оценки распределения времен жизни перегретого состояния при выборочных внешних параметрах, показана интегральная функция риска, функция выживаемости и плотность распределения вероятности (см. п. 3.3)). Для непараметрической оценки распределения использованы методы Каплана-Мейера [267] и Нельсона-Аалена [268], а для параметрической оценки (экспоненциального распределения, Вейбулла, гамма) – метод максимального правдопо-



(a) p' = 0,10 MIIa; T = 94,6 °C; (b) p' = 0,29 MIIa; T = 119,3 °C; (c) p' = 0,78 MIIa; T = 132,2 °C;  $\overline{\tau} = 1133$  c; N = 35;  $N_b = 27$ .  $\overline{\tau} = 1226$  c; N = 75;  $N_b = 53$ .  $\overline{\tau} = 1087$  c; N = 34;  $N_b = 26$ .





Рисунок 30 – Распределение времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке  $(D_0 = 2,45 \text{ мм})$  при выборочных внешних параметрах (опыты 4, см. Таблицу 1): (*a*)-(*c*) цензурированные данные; (*d*)-(*h*) нецензурированные данные. Параметры распределений получены: (*a*)-(*f*) методом максимального правдоподобия; (*g*), (*h*) методом моментов.



Рисунок 30 – Продолжение.

добия и метод моментов. На рисунке также приведены доверительные интервалы оцениваемых функций и значения информационного критерия Акаике (AIC) [238] для каждого распределения (см. также Приложение А). Чем значение AIC меньше,

100

тем лучше распределение подходит к аппроксимируемым данным.

Графический анализ экспериментальных данных основывается на следующем. Если в полулогарифмических координатах функция выживаемости S(t)имеет форму прямой, как на Рисунке 30a, c, d, e, то имеет место экспоненциальное распределение. Если в логарифмических координатах форму прямой имеет интегральная функция риска  $\Lambda(t)$ , то имеет место распределение Вейбулла с параметром *b*, определяемым наклоном прямой (см. ур. (3.13), п. 3.2). Из Рисунка 30 следует, что экспоненциальное распределение времен жизни перегретого *н*-пентана является удовлетворительным приближением полученных данных в широком диапазоне внешних параметров, включая те, при которых цензурирование актуально. В случае неоднородного потока лучшим приближением является распределение Вейбулла (см. 30*b*), либо данные не удается описать ни одним из распределений, представленных здесь (см. 30*g, h*). Наличие изгибов интегральной функции риска на Рисунке 30*g, h* может говорить о действии нескольких конкурирующих факторов, инициирующих вскипание. В таких случаях обычно используют смесь вероятностных распределений.

#### 4.4. Опыты 5-8 в трубке с запаянным термостатированным верхом

#### 4.4.1. Опыты с мониторингом поверхностного натяжения

<u>Опыты 5, 6, 8 (см. Таблицу 1)</u>. В опытах 5, 6, 8 времена жизни перегретого *н*пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм) измерены при атмосферном давлении в диапазоне температур 70,2 – 122,7 °C. Длина термостатируемой области  $L_0$  составила 120, 114 и 114,6 мм в опытах 5, 6 и 8 соответственно. Скорость видеосъемки – 2400 (опыты 5) и 2050 к/с (опыты 6, 8). Верхний запаянный конец стеклянной трубки термостатирован. Такая конструкция обусловлена необходимостью установления давления насыщенных паров в системе при мониторинге поверхностного натяжения непосредственно в экспериментальной установке (см. п. 2.5). Также в связи с этой задачей, измерения  $\tau$  проведены как в присутствии двух стеклянных капилляров, соединенных фторопластом (БК), так и в их отсутствие.



Рисунок 31 – Зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм) от температуры при  $p' = p_{at}$  [212]: *1-6* – эксперимент; *1*,  $2 - V_0 = 2,96 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup> (опыты 5 с БК, см. Таблицу 1);  $3-5 - 2,80 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup> (опыты 6);  $6 - 2,82 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup> (опыты 8). Трубка перезаполнялась исследуемой жидкостью перед сериями *1*, *3*, *6*.

На Рисунке 31 представлены зависимости среднего времени жизни перегретого *н*-пентана от температуры. Эксперимент проведен в несколько этапов. Первый этап состоял из двух последовательных серий опытов 5 с одной порцией жидкости (см. данные 1, 2). Измерительные капилляры, соединенные только фторопластом (без ферромагнетика), располагались стационарно в трубке на стеклянной подложке. Затем они были модифицированы в блок выдвижных капилляров (с кольцевым магнитом и ферромагнетиком). Во время серий опытов 6 с новой порцией *н*пентана (см. данные 3-5) капилляры были опущены в холодную область. Данные 6 получены позднее после перезаполнения трубки парами *н*-пентана (опыты 8). При этом блок измерительных капилляров в экспериментальной установке отсутствовал.

Зависимости  $\overline{\tau}(T)$  на Рисунке 31 имеют классический вид: 2-3 плато, соединенные спадающими участками. Там же указаны уровни, характерные для опытов с *н*-пентаном, порядка 2, 5, 20 и 500 с. «Недогрев» до температуры достижимого перегрева, рассчитанной по теории гомогенной нуклеации (см. п. 4.2), варьируется от 21,5 до 31,5 °C. Несмотря на это, данные по перегреву хорошо воспроизводятся. Например, данные 3 полностью повторяют данные 4. Инициирующее влияние дополнительных центров, вносимых внутренними капиллярами и фторопластом, сказывается в зоне частиц высоких энергий (среднее время жизни  $10^2 - 10^3$  с). В зоне  $\overline{\tau} \sim 60$  с и ниже под действием многократных вскипаний наблюдается скачок на 10 °C в сторону более высоких температур по сравнению с начальными сериями (ср. данные 1, 3, 4 и 2, 5). Этот эффект обратим.

Измерение поверхностного натяжения дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия осуществлено до и после проведения серий опытов 1-2 и 3-5 (см. Рисунок 31). В эксперименте мы фиксировали высоту поднятия полюсов менисков h в двух капиллярах разного радиуса r в диапазоне температур 60,9-169,4 °C (см. Главу 2, п. 2.5). Поочередные измерения величин  $h(r_1)$  и  $h(r_2)$  в капиллярах радиусом  $r_1$  и  $r_2$ , соответственно, начинались через ~30 минут после установления температуры термостата и продолжались в течение нескольких минут. При этом наблюдалось незначительное синхронное смещение полюсов менисков со временем, т.е. расстояние  $\Delta h$  между ними со временем не менялось. Аппроксимация полученных данных по формулам, представленным в п. 2.5, проводилась методом наименьших квадратов [277] по 10-54 значения высот h в одной серии измерений. По оценкам работ [34, 35] равновесное значение краевого угла для *н*-пентана в стеклянной трубке близко к 0°, а при малых отклонениях от равновесия, как в наших измерениях, его можно оценить не более чем в 10°.

По полученным значениям  $a^2$  и справочным данным NIST по плотностям жидкости и пара [224, 225] определено поверхностное натяжение *н*-пентана. Максимальное отклонение давления *н*-пентана в стеклянной трубке от давления насыщенных паров по данным NIST [224, 225] не превышало 1% и уменьшалось с ростом температуры *T*. Температурная зависимость величины  $\sigma$  аппроксимирована уравнением вида [106, 278]:

$$\sigma(T) = c_0 \cdot (1 - T/T_K)^{5/4} + c_1 \cdot (1 - T/T_K)^{9/4}.$$
(4.1)

Аппроксимация полученных данных по формуле (4.1) проведена автором методом взвешенных наименьших квадратов с весами  $w_{jj} = \Delta \sigma_j^{-1}$  [277], где  $\Delta \sigma_j$  –

погрешность определения величины  $\sigma$  (без учета погрешности измерения радиусов  $r_1$  и  $r_2$ ), j – порядковый номер измерения  $a^2$ . Для исключения единичных выбросов использован метод IQR, основанный на межквартильном размахе. Всего проведено 77 измерений  $a^2$  при разных температурах. До начала опытов по перегреву *н*-пентана получено

$$c_0 = (56,5527 \pm 0,1500) \cdot 10^{-3}$$
 H/M,  $c_1 = -(-6,3058 \pm 0,6495) \cdot 10^{-3}$  H/M,

после них –

 $c_0 = (56,5296 \pm 0,2213) \cdot 10^{-3}$  H/m,  $c_1 = -(5,7072 \pm 1,0340) \cdot 10^{-3}$  H/m.

На Рисунке 32 представлены отклонения рассчитанных значений от справочных данных NIST [224, 225, 278], а также результаты аппроксимации по формуле (4.1) по данным, полученным до и после многократных вскипаний перегретого *н*пентана (более 8000 с учетом вскипаний на сбросе давления). Там же приведены данные Скрипова и Муратова [3]. Из Рисунка 32 следует, что результаты аппроксимации в пределах погрешности эксперимента находятся в хорошем согласии друг с другом, а также с представленными литературными данными. Абсолютный разброс данных не превышает 0,05 мН/м. Отметим, что точность определения поверхностного натяжения дифференциальным капиллярным методом обычно составляет от десятых до сотых долей мН/м.



Рисунок 32 – Отклонение поверхностного натяжения *н*-пентана от данных NIST [224, 225, 278] в зависимости от температуры: 1, 3 – до многократных вскипаний перегретой жидкости; 2, 4 – после них; 5 – данные Скрипова и Муратова [3]; 1, 2 – эксперимент; 3, 4 – аппроксимация экспериментальных данных (см. п. 2.5) с углом смачивания  $\theta = 10^{\circ}$ .



Рисунок 33 — Выборочные видеокадры начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм) при различных температурах и  $p' = p_{at}$ : (1-5) серия 1-2 (FPS = 2400 к/с, TBF = 1,67 мс); (6-10) серии 4-5 (2050 к/с, 1,95 мс); (11-15) серия 6 (2050 к/с, 1,95 мс). Серии опытов 1-6 те же, что и на Рисунке 31.

105

На Рисунке 33 представлены типичные раскадровки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке в опытах 5, 6, 8. Как следует из видеоданных, в опытах 5 подавляющее число вскипаний перегретого *н*-пентана происходит на двух фторопластовых держателях и, частично, на стеклянной подложке. При этом не всегда удается определить, где именно возник первый паровой пузырек, поскольку визуально вскипание происходит одновременно в нескольких местах. В серии опытов 6 выделяются два центра парообразования (дефекта стекла), расположенные вблизи запаянного конца трубки (см. Рисунок 33, раскадровки 7 и 8-10). Один из дефектов находится примерно на той же высоте, что и верхний фторопластовый держатель в предыдущих опытах, другой – несколько выше. При низких температурах (до 120°С) паровой пузырь формирует две фазовых границы раздела: верхнюю (малоподвижную) и нижнюю (фронт испарения) (см. раскадровки 6, 11-13). В опытах по перегреву н-пентана в трубках с запаянным нижним концом (см. Рисунки 25 и 28) наблюдалась обратная картина – фронт в начале вскипания распространялся вверх. Т.е., его направление связано с ориентацией запаянного конца трубки и/ или способом термостатирования.

В работах [33, 34] показано, что кажущийся динамический краевой угол  $\theta$  растет с числом капиллярности Са =  $V_f \eta' / \sigma$ , где  $V_f$  – скорость поднятия мениска жидкости в стеклянной трубке. В связи с этим, по видеоданным, полученным в опытах 8, в диапазоне температур 100,3 - 125,3 °C в момент времени *t* определены динамические углы смачивания  $\theta$ , сформированные на нижней (гладкой) межфазной границе раздела до её разрушения [217]. Из Рисунка 34 следует, что эта величина колеблется в процессе испарения перегретого *н*-пентана в пределах 20 - 60° и в среднем составляет ~ 40° при числе капиллярности Са ~ 10<sup>-2</sup> ( $V_f \sim 1 \text{ м/c}$ ) [219, 221], что согласуется с данными работ [33, 34]. Измерения проведены в процессе роста пузыря, т.е. оттекания жидкости (см. Рисунок 33, раскадровки 11-15), что не исключает подвод (натекание) жидкости в зоне испарения. Следует отметить, что краевой угол натекания, как правило, существенно больше краевого угла оттекания жидкости.



Рисунок 34 – Временная зависимость динамического угла смачивания на нижней границе раздела фаз, сформированной в процессе спонтанного вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм) при  $p' = p_{at}$  и разных температурах: 1 - T = 100,3 °C,  $\tau = 77,1$  с; 2 - 105,3 °C, 14,5 с; 3 - 110,3 °C, 13,2 с; 4 - 115,3 °C, 24,7 с; 5 - 122,3 °C, 6,8 с; 6 - 125,3 °C, 2,5 с.

### 4.4.2. Опыты при разных скоростях понижения давления

Начиная с опытов 6, в экспериментальную установку добавлен мониторинг СДВ лавления жидкости при помощи датчика непрерывного действия «STANDART» (погрешность измерений – 0,15%, частота – 5 Гц). Время жизни перегретого *н*-пентана  $\tau$ , минимальное давление p' и параметры сброса давления kопределяются при помощи макросов VBA Excel по данным этого датчика. Типичные кривые, полученные с его помощью, представлены на Рисунке 10 (см. п. 2.2). Установлено, что понижение избыточного давления на жидкость  $\Delta p = p - p_{at}$  в интересующем нас диапазоне  $0,115 \le p \le 1,10$  МПа происходит по экспоненциальному закону  $\Delta p \sim \exp(-k \cdot t)$ , где t – время. Он соответствует изотермическому истечению газа CO<sub>2</sub> [279]. Величина k не зависит от времени, но меняется на 3 участках зависимости  $\Delta p(t)$ , увеличиваясь в ~  $2^{1/2}$  раза на каждом изломе её кривой в полулогарифмических координатах, т.е.  $2k_1 \cong 2^{1/2}k_2 \cong k_3$ . Предположительно, это происходит из-за локальных сопротивлений на газопроводе (клапана 25 и вентиля 26, см. Рисунок 9) и, как следствие, двух критических параметров газового потока. Эти параметры возникают из-за того, что скорость истечения газа через сужающиеся

отверстия не может превышать скорость звука [280]. Если считать, что в начале сброса локальные давления на двух участках газопровода ( $p_{g1}$  до клапана 25 и  $p_{g2}$  от клапана 25 до вентиля 26) отличаются, а затем выравниваются, т.е.

$$p_{cr1} = p = p_{g1}, \ p_{g1} = p_{g2} \varepsilon(w)^{-1}, \ p_{g2} = p_{at} \varepsilon(w)^{-1},$$
 (4.2)

$$p_{cr2} = p = p_{g1}, \ p_{g1} = p_{g2}, \ p_{g2} = p_{at} \varepsilon(w)^{-1},$$
 (4.3)

то получим следующие критические соотношения, определяющие точки изломов зависимости  $\ln \Delta p(t)$ :

$$p_{cr1} = p_{at} \varepsilon(w)^{-2}, \ p_{cr2} = p_{at} \varepsilon(w)^{-1}, \ \varepsilon(w) = \left(\frac{2}{w+1}\right)^{\frac{w}{w-1}},$$
 (4.4)

где *w* – показатель политропы [280].

Для изотермического истечения газа w = 1,  $\varepsilon(1) = e^{-1/2} = 0,6065$ . На коротком участке газопровода (от клапана 25 до вентиля 26) при  $p_{g1} > p_{g2}$  истечение газа также может происходить по адиабатическому закону. В этом случае w = 1,30 – показатель адиабаты двуокиси углерода,  $\varepsilon(w) = 0,5457$ . Разница между возможными вариантами несущественна для расчета параметров k, поэтому истечение газа можно считать полностью изотермическим. Параметры (4.4) разделяют дозвуковой и критический (звуковой) режимы истечения газа.

<u>Опыты 6 (см. Таблицу 1)</u>. Опыты (около 3400) проведены как методом измерения времен жизни перегретой жидкости (от 2 до 113 измерений в диапазоне температур 70,2-116,2 °C), так и методом непрерывного понижения давления (от 4 до 240 измерений в диапазоне температур 105,2-135,1 °C). Обнаружено, что плотность распределения вероятности величины p' при условии  $p' > p_{at}$  имеет как одномодальный, так и полимодальный вид. Наиболее вероятные (модальные) значения величины p' определены путем аппроксимации смесью нормальных распределений [214], встроенной в статистический пакет PAST [266]. Полученные данные, включая времена  $\tau$ , сгруппированы методом кластеризации k-means, встроенного в программный пакет OriginPro, в зависимости от параметра  $k_1$  со среднегрупповыми
значениями от 0,13 до 0,65 с<sup>-1</sup> при разных температурах.

На Рисунке 35*а* представлены экспериментальные зависимости среднего времени жизни перегретого *н*-пентана от температуры при атмосферном давлении и разных скоростях понижения давления  $k_1$ . Из него следует, что в большинстве случаев вероятность вскипания не зависит от скорости сброса давления, что согласуется с пуассоновским характером данного процесса (см. п. 3.2). При самой низкой скорости понижения давления (см. данные *1* на Рисунке 35*а*) наблюдается скачкообразное повышение температуры достижимого перегрева на 10 °C.

На Рисунке 35*b* приведена зависимость модальных значений глубины захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) от температуры. Из него следует, что величина ( $p_s - p'$ ) лежит в диапазоне от 0,35 до 0,75 МПа. Точки расположены вдоль четырех линий: вблизи постоянных значений  $p' \sim p_{cr1}$  и  $p_{cr2}$ , при которых меняется режим сброса давления, и вблизи постоянных значений ( $p_s - p'$ ) ~ 0,43 и 0,57 МПа. Вероятность вскипания слабо зависит от скорости понижения давления. При T > 116,2 °C и самом низком значении  $k_1$  вскипание вблизи нижней границы ( $p_s - p'$ ) ~ 0,43 МПа маловероятно. Этот эффект аналогичен скачкообразному повышению температуры перегрева на 10 °C при  $p' = p_{at}$  (см. Рисунок 35*a*).



Рисунок 35 – Зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана от температуры при  $p' = p_{at}(a)$  и модальная глубина захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) в зависимости от температуры при  $p' > p_{at}(b)$ : *1-5* – опыты 6 (см. Таблицу 1) при разных скоростях понижения давления;  $1 - k_1 = 0,13$  с<sup>-1</sup>; 2 - 0,22 с<sup>-1</sup>; 3 - 0,37 с<sup>-1</sup>; 4 - 0,48 с<sup>-1</sup>; 5 - 0,65 с<sup>-1</sup>. Объем перегреваемой жидкости  $V_0 = 2,80 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>.

Как следует из данных видеосъемки (см. п. 4.4.1, Рисунок 33), внутренняя стенка трубки имеет два дефекта, являющихся наиболее активными центрами парообразования. При  $k_1 = 0,22$  с<sup>-1</sup> и T = 118,2-120,2 °C подавляющее число событий происходило на одном из таких дефектов, что в итоге привело к его деактивации. Данные *1-2*, за вышеупомянутым исключением, получены после такой «приработки». Этим, в частности, может объясняться скачок температуры перегрева на 10 °C, наблюдаемый на Рисунке 35*a*. Граница достижимого перегрева во всех случаях определяется одним из двух дефектов стекла. С уменьшением скорости понижения давления число активных центров уменьшается.

### 4.4.3. Изучение влияния наиболее вероятных центров кипения

<u>Опыты 7 (см. Таблицу 1).</u> В опытах 7 исследовано влияние малых добавок легкокипящей примеси (двуокиси углерода <1,5 % моль) на вскипание перегретого *н*-пентана. Методика эксперимента подробно описана в п. 2.4. Такие добавки не меняют теплофизических свойств *н*-пентана, но могут влиять на его адсорбцию на стекле. Опыты проведены методом непрерывного понижения давления до 0,10 МПа (в диапазоне температур 100,2-145,1 °C) и методом измерения времен жизни перегретой жидкости при 0,10 МПа (90,2-134,1 °C).

На Рисунке 36*а* показаны температурные зависимости среднего времени жизни перегретого *н*-пентана при p' = 0,10 МПа (см. опыты 6-8, Таблицу 1), а также граница достижимого перегрева, рассчитанная по теории гомогенной нуклеации для чистого *н*-пентана. Из рисунка следует, что температура экспериментально достижимого перегрева в серии 2 (*н*-пентан с газом) увеличивается на 20 °C по сравнению с серией *1* (*н*-пентан без газа). После дегазирования и перезаполнения измерительной ячейки чистым *н*-пентаном данные серии *1* воспроизводятся (см. серию *3*), но температура достижимого перегрева увеличивается на 10 °C.

На Рисунке 36b представлена температура перегрева в зависимости от среднего давления вскипания при  $p' > p_{at}$ . Теоретическая граница достижимого перегрева рассчитана для чистого *н*-пентана по формуле  $J(p', T) = 10^6 \text{ м}^{-3} \times \text{c}^{-1}$ . Из рисунка следует, что активные центры парообразования ограничивают глубину захода



Рисунок 36 – Зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана от температуры при  $p' = p_{at}(a)$  и фазовая диаграмма *н*-пентана при  $p' > p_{at}(b)$ : точки – эксперимент: 1, 3 – *н*-пентан (опыты 6, 8, соответственно, см. Таблицу 1); 2 – *н*-пентан + CO<sub>2</sub> (опыты 7); 4 – граница достижимого перегрева по теории гомогенной нуклеации; 5 – спинодаль; 6 – бинодаль. Объем перегреваемой жидкости  $V_0 = 2,80 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>.

в метастабильную область (*p<sub>s</sub>*-*p'*) примерно одной величиной при разных температурах, причем для серии 2 (*н*-пентана с газом) глубина захода больше, чем для серий *1* и 3 (*н*-пентана).

Система *н*-пентан + CO<sub>2</sub> при температурах 100,2-120,2 °С имеет особенность – «плато» ~20 с на графике зависимости  $\overline{\tau}(T)_{p'}$  при  $p' = p_{at}$ . Для тех же температур при  $p' > p_{at}$  среднее давление вскипания газонасыщенной жидкости практически одинаково и составляет ~ 0,27 МПа, т.е. близко к  $p_{cr1}$  (см. ур. (4.4)). При температурах 130,1 °С и выше вскипания при  $p' = p_{at}$  редки или полностью отсутствуют, т.е. происходят, по большей части, в процессе понижения давления. При температуре 125,1 °С вскипания в процессе понижения давления и при установившемся атмосферном значении равновероятны.

На Рисунке 37 представлена плотность вероятности распределения мест вскипания по площади изображения стеклянной трубки для каждой серии опытов 6-8. Вскипания при установившемся давлении ( $p' = p_{at}$ ) и в процессе понижения давления ( $p' > p_{at}$ ) обрабатывались отдельно. Как и ранее, координаты x и h приве-



Рисунок 37 – Плотность распределения мест вскипания перегретого *н*-пентана по площади изображения наблюдаемой (термостатируемой) области во всем диапазоне температур *T*: (*a*)-(*c*)  $p' = p_{at}$ , (*d*), (*e*)  $p' > p_{at}$ ; (*a*), (*d*) *н*-пентан, серия *1*; (*b*), (*f*) *н*-пентан +CO<sub>2</sub>, серия *2*; (*c*), (*e*) *н*-пентан, серия *3*. Серии те же, что и на Рисунке 36.

дены к безразмерному виду. Визуальный анализ Рисунка 37 показывает, что изначально общее количество активных центров парообразования ограничено, и они распределены неоднородно. Стеклянная трубка имеет два явных дефекта на внутренней поверхности, один из которых определяет границу достижимого перегрева. Вскипание на этих центрах показано на Рисунке 33 (см. раскадровки 7 и 8-10). С добавлением СО<sub>2</sub> распределение вероятности вскипания перегретой жидкости по площади трубки вне этих двух дефектов становится равномерной. В результате они деактивируются, и, после перезаполнения исследуемой системы «чистым» нперестают определяющую пентаном, играть роль. Активные центры перераспределяются. При этом граница достижимого перегрева, как и прежде, обусловливается одним наиболее активным (новым) центром (см. Рисунок 33, раскадровку 15).

В работе [135] показано, что малые добавки растворенных примесей (CO<sub>2</sub>, HCl, муравьиная кислота до 1,5% моль) в воде, растянутой в волне отрицательного давления (до -6,0 МПа), приводят к подавлению центров кавитации, хотя такие добавки с точки зрения теории нуклеации не должны понижать теоретическую плотность воды. В статье выдвинуто предположение, что причиной может быть связывание свободных ионов в воде или заполнение молекулами примеси пустот в ажурной структуре воды. Выводы сделаны исходя из фотосъемки пузырьков видимого размера, выросших за время прохождения волны (~ 3мкс).

<u>Опыты 5, 6, 8 (см. Таблицу 1).</u> В представленных опытах впервые использована параметрическая модель смеси распределений для статистического анализа данных по вскипанию перегретой жидкости.

На Рисунке 38 представлены типичные гистограммы распределения времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке, полученные при  $p' = p_{at}$  и разных температурах, а также экспоненциальное распределение случайной величины  $\tau$ . Серии опытов 1-6 те же, что и на Рисунке 31 (см. п. 4.4.1). Из статистического анализа следует, что вероятностное распределение величины  $\tau$  является экспоненциальным в тех опытах, в которых влияние отдельных дефектов стекла менее выражено (см. Рисунок 38, гистограммы 4, 5, 11-13). В тех опытах, в которых вклад отдельных дефектов значителен, экспериментальное распределение отличается от экспоненциального. На Рисунке 39 приведены некоторые такие случаи. Рисунок содержит непараметрическую оценку функции выживаемости Каплана-Мейера [267], 95% доверительные интервалы, а также аппроксимацию плотности распределения смесью нормальных и экспоненциальных распределений величины  $\tau$ ,

$$F(\tau) = 1 - S(\tau) = \sum_{i=1}^{n_{\alpha}} \alpha_i F_1(\tau, \mu_i, \sigma_i) + \sum_{j=1}^{n_{\beta}} \beta_j F_2(\tau, \theta_j), \qquad (4.5)$$

где  $S(\tau)$  – функция выживаемости, т.е. вероятность того, что к моменту времени  $\tau$ в исследуемой системе не возникнет ни один жизнеспособный пузырек пара;  $F(\tau)$ – вероятность противоположного события;  $n_{\alpha}$ ,  $n_{\beta}$  – число соответствующей компоненты в смеси, определяемое по информационному критерию Акаике [238],



Рисунок 38 – Гистограммы распределения времени жизни перегретого *н*-пентана при разных температурах и  $p' = p_{at}$ : (1-2) серия 1; (3-5) серия 2; (6) серия 3; (7-9) серия 4; (10) серия 5; (11-15) серия 6; сплошная линия — экспоненциальное распределение. Серии те же, что и на Рисунке 31.



Рисунок 39 – Распределение времен жизни перегретого *н*-пентана при различных температурах и  $p' = p_{at}$ : (*a*) серия 1; (*b*), (*c*) серия 2; (*d*) серия 4; (*e*) серия 5; (*f*) серия 6; 1 – непараметрическая оценка Каплана–Мейера [267]; 2 – 95% доверительные интервалы; 3 – смесь вероятностных распределений (см. уравнения (4.5)-(4.7) и Таблицу 4). Серии те же, что и на Рисунке 31.

$$F_{1}(\tau,\mu_{i},\sigma_{i}) = \frac{1}{\sigma_{i}(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\tau} e^{-\frac{(t-\mu_{i})^{2}}{2\sigma_{i}^{2}}} dt, \quad F_{2}(\tau,\theta_{j}) = 1 - e^{-\frac{\tau}{\theta_{j}}}, \quad (4.6)$$

$$\sum_{i=1}^{n_{\alpha}} \alpha_i + \sum_{j=1}^{n_{\beta}} \beta_j = 1.$$
(4.7)

В работе [220] для серии 6 (см. опыты 8, Таблицу 1) показано, что распределение времен жизни перегретого *н*-пентана на границе достижимого перегрева

может быть описано смесью нормальных распределений (для дефекта внутренней поверхности трубки) и экспоненциального распределения (для случайных центров). Разделение событий на две составляющие сделано при помощи ядерной оценки плотности f(x,h) (см. п. 3.4). Наиболее вероятными центрами парообразования (дефектами) считались те из них, на которых вероятность ожидаемого события (вскипания) составляет не менее 10%. Т.е., это такие слабые места в исследуемой системе, вклад которых существенен по сравнению с остальными (случайными) центрами парообразования. В общем случае такой способ разделения смеси является трудоёмким и не всегда выполнимым. Программный пакет PAST [266] включает в себя модели смеси только экспоненциальных или только нормальных распределений. Тем не менее его можно использовать, чтобы отделить нормальную составляющую от экспоненциальной, а затем воспользоваться приемом, представленным в работе [220], для составления итоговой смеси распределений. Из Рисунка 39 следует, что параметрическая модель (4.5)-(4.7), полученная при помощи пакета PAST, хорошо описывает эксперимент. Подгоночные параметры приведены в Таблице 4. Графики построены при помощи программного пакета OriginPro.

Рисунок 39	<i>T</i> , °C	Ν	$\overline{\tau}, c$	i	$\alpha_{i}$	$\mu_i, c$	$\sigma_i, c$	j	$\beta_j$	$\theta_j, c$
a	86,2	26	510,1	1	0,192	209,5	7,306	1	0,616	242,1
u				2	0,192	1506	188,0	-	-	-
Ь	100.2	50	115 1	1	0,098	544,1	22,89	1	0,164	10,77
U	100,2	50	113,1	-	-	-	-	2	0,738	94,67
C	11/1 2	102	41.2	-	-	-	-	1	0,420	1,975
c	117,2	102	ч1,5	-	-	-	-	2	0,580	69,89
d	111.2	72	0.15	1	0,839	7,695	4,167	-	-	-
u	111,2	12	,15	2	0,161	16,72	6,029	-	-	-
				1	0,130	59,14	6,754	-	-	-
е	114,2	76	22,7	2	0,321	5,243	3,089	-	-	-
				3	0,549	24,18	10,98	-	-	-
f	125,3	43	0,793	1	0,698	0,449	0,122	1	0,302	1,601

Таблица 4 – Параметры смеси распределений [220, 223].

#### 4.4.4. Изучение распространения фронта испарения перегретой жидкости

С целью изучения динамики вскипания перегретого *н*-пентана из всего массива видеоданных, полученных в опытах 8 (см. Таблицу 1), отобраны файлы, в которых ожидаемое событие возникает на одном центре парообразования. По видеокадрам определены положения верхней  $h_1$  и нижней  $h_2$  границ раздела фаз в момент времени *t* (см. Рисунок 40). По разности этих величин  $\Delta h = h_2 - h_1$  методом наименьших квадратов рассчитана линейная скорость распространения парового фронта  $V_f = d\Delta h / dt$ . Привязка значений  $\Delta h$ , определяемых по видеокадрам, к реальным значениям осуществлена при помощи катетометра КМ-6.



Рисунок 40 – Раскадровка начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке  $(D_0 = 5,6 \text{ мм}, \text{TBF} = 0,49 \text{ мс})$  и временная зависимость разности высот  $\Delta h$  при  $p' = p_{at}$  и T = 120,3 °C: 1 - 3ксперимент; 2 - 3временная зависимость  $(H - h_1)$ ; 3 - 3линейная аппроксимация  $\Delta h(t)$  до появления вторичных пузырьков; 4 - 3после их появления. Параметры аппроксимации приведены в Таблице 5 [219, 221].

Рисунок 40 наглядно демонстрирует изменение скорости роста пузыря. На нем показаны: координата H центра вскипания перегретого h-пентана, раскадровка этого процесса и временные зависимости  $\Delta h$  и  $(H - h_1)$  для выборочного измерения  $\tau$  при атмосферном давлении и температуре 120,3 °C. Координата H отсчитывается от запаянного конца трубки. Как видно из рисунка, изменение скорости  $V_f$  связано с образованием вторичных пузырьков на поверхности первичного пузыря u/ или сухих пятен в пристеночном слое жидкости. В этот момент наблюдается депиннинг



Рисунок 41 – Раскадровки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм, TBF = 3,9 мс), синхронизированные с временными зависимостями разности высот  $\Delta h$  при  $p' = p_{at}$  и разных заходах в глубину метастабильной области ( $p_s - p'$ ): (*a*) 0,57-0,72 МПа; (*b*) 0,85-0,91 МПа; *1*, *2* – *T* = 105,3 °C; *3*, *4* – 115,3 °C; *5* – 122,3 °C; *6*, *7* – 125,3 °C. Параметры линейной аппроксимации некоторых участков зависимости  $\Delta h(t)$  приведены в Таблице 5 [221].

верхней линии трехфазного контакта (ЛТК). В коллоидной науке пиннингом ЛТК, т.е. закреплением краевой линии, называют установление взаимного отношения между атомами двух поверхностей, когда эти поверхности движутся друг относительно друга [281, 282].

На Рисунке 41 показаны характерные случаи вскипания на двух центрах парообразования при  $p' = p_{at}$  и разных температурах. Центры расположены на одной высоте *H*, что позволяет проследить развитие фронта испарения в одних и тех же условиях, но в разных ракурсах. При температурах ниже 120,3 °C с приближением



Рисунок 42 – Раскадровки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке  $(D_0 = 5,6 \text{ мм})$ , синхронизированные с временными зависимостями разности высот  $\Delta h$  при  $p' > p_{at}$  и разных заходах в глубину метастабильной области  $(p_s - p')$ : (*a*) 0,25-0,32 МПа; (*b*) 0,35-0,36 МПа; (*c*) 0,41-0,58 МПа; (*d*) 0,73-0,90 МПа; *1*, 8 – *T* = 105,3 °C; 2 – 110,3 °C; 3 – 125,3 °C; 4 – 126,3 °C; 5, 7 – 115,3 °C; 6, 10, 12 – 129,3 °C; 9 – 135,3 °C; 11 – 120,3 °C; 13 – 132,3 °C; (*a*, *b*) TBF = 15,6 мс; (*c*) 7,8 мс; (*d*) 3,9 мс. Параметры линейной аппроксимации некоторых участков зависимости  $\Delta h(t)$  приведены в Таблицах 5 и 6.



Рисунок 42 – Продолжение.

парового фронта к холодной части жидкости и/ или перед отрывом парового пузыря (снаряда) процесс парообразования замедляется. В интервале температур 120,3-125,3 °C вблизи ЛТК возникает неоднородность наподобие «вязких пальцев», характерных для морфологической неустойчивости Саффмана-Тейлора [283] или быстрого вытеснения газом жидкости из пористой среды [284]. Это явление напрямую связано с нарушением пиннинга и может объясняться сильной зависимостью краевого угла от давления при пиннинге [285].

На Рисунке 42 показаны характерные случаи вскипания при повышенных давлениях  $p' > p_{at}$ . Данные представлены в зависимости от глубины захода в область метастабильных состояний ( $p_s - p'$ ). Чем выше давление p', при котором жид-кость вскипает, тем медленнее растет начальный пузырь. Возникает высокая вероятность отрыва небольших пузырей, сформированных на одном центре кипения, с

последующим запариванием канала. При малых заходах в метастабильную область (см. Рисунок 42*a*, *b*, раскадровки *1-6*) величина  $\Delta h$  определена как максимальное расстояние, на которое разлетаются пузыри, оторвавшиеся от одного центра. Это

Рису-	Mo	$p_s - p'$ ,	T °C	p',		Н,	$k_1  c^{-1}$	Co	$\Delta h \sim t$			
нок	JN⊵	МПа	<i>I</i> , C	МПа	1,0	ММ	$\kappa_1, c$	CO	<i>U</i> , м/с	V <sub>f</sub> ,	м/с	
40	-	0,81	120,3	0,10	5,23	43,4	0,341	0,196	-	0,928	1,555	
41 <i>a</i>	1	0,57	105,3	0,10	11,0	78,7	0,666	0,213	-	0,935	1,097	
41 <i>a</i>	2	0,57	105,3	0,10	88,6	61,9	0,668	0,213	-	0,739	1,056	
41 <i>a</i>	3	0,72	115,3	0,10	12,0	61,3	0,454	0,202	-	1,359	1,230	
41 <i>a</i>	4	0,72	115,3	0,10	4,96	79,2	0,452	0,202	-	1,231	1,162	
41 <i>b</i>	5	0,85	122,3	0,10	4,10	77,8	0,448	0,194	-	1,874	-	
41 <i>b</i>	6	0,91	125,3	0,10	4,29	58,4	0,540	0,190	-	1,923	1,698	
41 <i>b</i>	7	0,91	125,3	0,10	0,64	80,1	0,538	0,190	-	2,098	-	
42 <i>a</i>	1	0,25	105,3	0,42	-	76,7	0,647	0,213	0,120	0,304	0,396	
42 <i>a</i>	2	0,31	110,3	0,43	-	45,2	0,295	0,207	0,129	*	0,514	
42 <i>a</i>	3	0,32	125,3	0,69	-	70,3	0,469	0,190	0,131 (0,095)	0,406	0,521	
42 <i>b</i>	4	0,35	126,3	0,68	-	85,7	0,345	0,189	0,126	*	0,525	
42 <i>b</i>	5	0,36	115,3	0,46	-	60,8	0,423	0,202	0,102	*	0,605	
42 <i>b</i>	6	0,36	129,3	0,73	-	70,3	0,308	0,185	0,130	*	0,522	
42 <i>c</i>	7	0,41	115,3	0,41	-	73,2	0,439	0,202	*	0,503	0,810	
42 <i>c</i>	8	0,45	105,3	0,22	-	78,4	0,658	0,213	**	*	0,756	
42 <i>c</i>	9	0,45	135,3	0,77	-	46,0	0,282	0,177	0,130	*	0,503	
42 <i>c</i>	10	0,58	129,3	0,51	-	68,9	0,325	0,185	*	0,596	0,889	
42 <i>d</i>	11	0,73	120,3	0,18	-	70,0	0,343	0,196	-	1,189	-	
42 <i>d</i>	12	0,75	129,3	0,34	-	60,3	0,341	0,185	-	0,996	1,168	
42 <i>d</i>	13	0,90	132,3	0,25	-	50,0	0,321	0,181	-	1,393	-	

Таблица 5 – Параметры опытов и аппроксимации методом наименьших квадратов некоторых линейных участков зависимости  $\Delta h(t)$  [221].

\*, \*\* – нелинейная часть кривой  $\Delta h(t)$  (см. Таблицу 6).

	** $\Delta h = \lambda$	$A_{p}t^{1/2}$								
Nº	2	4	5	6	7	8	9	10	N⁰	8
$A_{e} \times 10^{3}$ , м	1,62	2,72	1,90	2,97	1,44	4,37	2,67	1,25	$A_p$ , м/с $^{1/2}$	0,049
$\beta \times 10^5$ , c <sup>-1</sup>	2,28	1,52	2,19	1,58	4,05	2,48	2,11	5,57	-	-
<i>t</i> <sub>1</sub> , мс	85,5	47,3	48,3	58,0	1,5	19,0	48,3	18,0	<i>t</i> <sub>1</sub> , мс	0,5
<i>t</i> <sub>2</sub> , мс	120,5	146,8	118,0	136,1	52,2	53,2	96,6	45,4	<i>t</i> <sub>2</sub> , мс	18,5
$\Delta h_1$ , мс	10,5	5,3	6,1	7,3	1,6	7,1	7,3	3,4	$\Delta h_1$ , мм	1,0
$\Delta h_2$ , мс	26,0	26,0	25,4	25,9	11,3	16,7	20,7	15,5	$\Delta h_2$ , мм	7,0

Таблица 6 – Параметры нелинейных аппроксимаций некоторых участков зависимости  $\Delta h(t)$ , представленных на Рисунке 41, и границы этих участков [221]

\*, \*\* – то же, что в Таблице 5.

позволяет нам рассчитать постоянную скорость всплытия пузырей U (см. Таблицу 5). Согласно обработанным данным, при  $(p_s - p') < 0,5$  МПа величина  $U \sim 0,10-0,16$ м/с, а в ряде случаев пенных (вытесняющих друг друга) пузырьков, при  $(p_s - p') \sim 0,44-0,57$  МПа и  $T \ge 120,3$  °C (ср. с Рисунком 35*b*),  $U \sim 0,18-0,26$  м/с. Уравнение, предложенное в работе [286],

$$U_{\infty} = 1,53 \left( \sigma g \left( \rho' - \rho'' \right) / {\rho'}^2 \right)^{1/4}, \qquad (4.8)$$

рекомендовано для оценки скорости всплытия одиночных пузырьков в эмульсионном режиме двухфазного потока. Расчет по формуле (4.8) в диапазоне температур 105,3-137,3 °C дает значения 0,14-0,16 м/с, близкие к экспериментальным.

В процессе запаривания канала, величина  $\Delta h$  растет нелинейно (см. Рисунок 42 *a-c*). Эти данные аппроксимированы экспоненциальной зависимостью (см. Таблицу 6). В Таблице 6 также представлен случай формирования пузыря Тейлора (см. Рисунок 42*c*, раскадровку 8). Его рост аппроксимирован зависимостью  $\Delta h = A_p t^{1/2}$ .

После нелинейной стадии вспененного режима двухфазного потока, наступает линейная с постоянной скоростью распространение фронта испарения перегретой жидкости  $V_f$ . При высоких значениях глубины захода в метастабильную область (см. Рисунок 42*d*, раскадровки 11-13) картина вскипания мало отличается от



Рисунок 43 – Линейная скорость распространения фронта испарения перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм) в зависимости от глубины захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ):  $1, 2 - p' > p_{at}$ ;  $3, 4 - p' = p_{at}$ . Основные режимы двухфазного потока: 1 – снарядно-пробковый (режим слитных пузырьков); 2 – дисперсно-кольцевой; 3 – снарядно-кольцевой без вторичных пузырьков в жидкой пленке; 4 – кольцевой с вторичными пузырьками. Температуры (°C) на рисунке соответствуют условию  $p' = p_{at}$ .

той, что наблюдается при установившемся атмосферном давлении.

На Рисунке 43 представлена равномерная скорость распространения парового фронта перегретого *н*-пентана  $V_f$  в зависимости от глубины захода в метастабильную область  $(p_s - p')$ . На графике приведены данные, полученные как при  $p' = p_{at}$ , так и  $p' > p_{at}$ . Некоторые реализации вскипания отмечены двумя-тремя точками, поскольку наклон кривой  $\Delta h(t)$  в процессе парообразования может меняться. В ряде случаев рост величины  $V_f$ явно коррелирует с появлением сухих пятен и вторичных пузырей на гладкой поверхности первичного пузыря; депиннингом верхней линии трехфазного контакта (см. Рисунок 40). Тщательный анализ зависимости  $\Delta h(t)$  показывает, что на некоторых участках её кривой скорость  $V_f$  не зависит от глубины захода в метастабильную область  $(p_s - p')$  и составляет ~ 1 или 1,4 м/с. В целом, величина  $V_f$  лежит в диапазоне 0,30-2,23 м/с, растет с глубиной захода в метастабильную область и зависит от конфигурации межфазной поверхности жидкость-пар.

На основе визуальной картины распространения фронта испарения

перегретой жидкости выделены следующие режимы двухфазного потока: снарядно-пробковый (режим слитных пузырьков); дисперсно-кольцевой; снаряднокольцевой без вторичных пузырьков в жидкой пленке; кольцевой с вторичными пузырьками. Из-за спонтанного образования пузырей на стенке трубки эти режимы имеют признаки раздельных режимов, специфичных для горизонтально ориентированных каналов. Случайный характер вскипания позволяет проследить развитие исследуемого процесса в разных ракурсах. Часть данных, представленных на Рисунке 43, лежит вблизи прямых  $V_f/(p_s - p') \sim 1,0-1,2$  м/(МПа·с). Разброс данных может быть связан с разной степенью паросодержания. Чем ближе режим распространения фронта испарения к кольцевому режиму, тем выше значение скорости  $V_f$ . С появлением мелкомасштабных возмущений на поверхности первичного пузыря, и, как следствие, с формированием вторичных пузырей и сухих пятен, величина  $V_f$ увеличивается. В таком режиме  $V_f/(p_s - p') \sim 1,5-2,0$  м/(МПа·с).

Паровой фронт при  $(p_s - p') = 0,25$ -0,40 МПа сформирован слиянием нескольких пузырьков, оторвавшихся от одного центра вскипания (см. Рисунок 42*a*, *b*). Его распространение напоминает дисперсно-кольцевой режим двухфазного потока. Торможение на верхней границе раздела фаз не наблюдается. Расслоение скоростей при  $(p_s - p') = 0,5$ -0,8 МПа с нижней границей  $V_f \sim 1,0$  м/с может быть связано с развитием неустойчивости Ландау (см. п. 1.5.2). Верхняя граница раздела фаз в этой области чаще всего оказывается малоподвижной. Расслоение скоростей при  $(p_s - p') = 0,8$ -0,9 МПа с нижней границей  $V_f \sim 1,4$  м/с коррелирует с депиннингом верхней трехфазной границы раздела по типу «вязких» пальцев (см. Рисунок 42*b*, раскадровки 6, 7), т.е. с развитием морфологической неустойчивости ЛТК.

Структуры с «вязкими пальцами» относят к фракталам, т.е. самоподобным объектам [287-290]. Их образование описывается в теории перколяции (просачивания) как геометрический фазовый переход. Он тесно связан с фазовым переходом 2-го рода. Теория перколяции привлекалась в работах [291, 292] для объяснения «аномального» вскипания перегретой воды в чистой пузырьковой камере, т.е. расхождения по температуре в несколько десятков градусов между теоретическим

(гомогенным) расчетом границы достижимого перегрева и экспериментом. В работе по испарению капель (диаметром 4 мм) установлена корреляция между максимальными значениями времени их испарения и предельными температурами, достигнутыми в чистой пузырьковой камере при атмосферном давлении:  $T_f = 144$  °C (*н*-пентан),  $T_f = 182$  °C (*н*-гексан),  $T_f \approx 250$  °C (вода) [47, 273]. Эта корреляция, с учетом воды, может свидетельствовать в пользу третьего кризиса кипения во всех этих случаях. В диапазоне температур 120-150 °C времена испарения капель *н*-пентана мало отличаются от своего максимального значения (ср. с Рисунком 43).

В завершение текущего раздела следует упомянуть данные работы [218], в которой использована та же трубка, что и в опытах 5-9, но с платиновым термометром сопротивления (ПТС), погруженным в исследуемую жидкость. Верх трубки запаян и термостатирован. Согласно этим данным, начало вскипания сопровождается уменьшением температуры ПТС (кипящей жидкости) до минимального значения  $T_{lq}$ , а затем её ростом до постоянной температуры теплоносителя T (стенки трубки). Зависимость величины ( $p_s - p'$ ) от максимального температурного напора кипящей жидкости  $(T - T_{lq})$  имеет сходство с кривой кипения Нукиямы [293], причем в областях "свободной конвекции" и "развитого пузырькового кипения" оказываются вскипания перегретого *н*-пентана при  $p' = p_{at}$  (преимущественно на стекле), а в "переходной" области и в области "пленочного кипения" – вскипания при  $p' > p_{at}$ (вблизи ПТС). Это сходство не случайно и может быть объяснено соответствующими режимами кипения. Средние времена жизни перегретого н-пентана в присутствие ПТС, фактически воспроизводят данные опытов без ПТС (T = 87,3-110,3 °С). Вскипание в процессе понижения давления наблюдалось в диапазоне значений (*p<sub>s</sub>* – *p*′) от 0,168 до 0,446 МПа (90,3-115,3 °С) с модами 0,19 и 0,25 МПа.

# 4.5. Опыты 9 в трубке с термостатированной серединой

В опытах 9 (см. Таблицу 1) видеосъемка процесса вскипания в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм,  $L_0 = 82,8$ ) проведена в двух взаимно перпендикулярных проекциях: С1 – скоростной видеокамерой FastVideo-250 (2185 к/с) и С2 – скоростной

видеокамерой Sony DSC-RX0M2 (1000 к/с) (слева относительно изображения C1). Кинетика вскипания исследована методами непрерывного понижения давления (в диапазоне температур 90,3-137,3 °C) и измерения времен жизни перегретой жидкости (85,0-137,3 °C).

Особенностью текущей модификации установки, помимо способа термостатирования, призванного исключить дефекты внутренней поверхности стекла вблизи запаянного конца трубки, является мониторинг давления жидкости при помощи быстродействующего датчика давления Keller PAA-M5 с частотой измерения 1кГц. Как следует из п. 4.4.2, понижение избыточного давления на жидкость  $\Delta p = p - p_{at}$  в интересующем нас диапазоне  $0,115 \le p \le 1,10$  МПа можно аппроксимировать следующим образом:

$$\frac{\Delta p(t)}{p_{at}} = \begin{cases} (p_0/p_{at}-1)\exp(-k_1t), \text{ если } 0 \le t < t_1 \\ (e-1)\exp(-\sqrt{2}k_1(t-t_1)), \text{ если } t_1 \le t \le t_2, \\ (\sqrt{e}-1)\exp(-2k_1(t-t_2)), \text{ если } t > t_2 \end{cases}, \quad t_1 = \frac{1}{k_1}\ln\left(\frac{p_0/p_{at}-1}{e-1}\right), \quad (4.9)$$

где  $p_{at} = 0,983$  МПа,  $p_0$  – давление при t = 0, например  $p_0 = p_s$ . Точность такой аппроксимации по данным свыше 200 опытов с единственным подгоночным параметром  $k_1$  составляет от ±0,01 до ±0,04 МПа для разных температур. Чем хуже формулы (4.9) описывают точки изломов кривой зависимости  $\Delta p(t)$  в полулогарифмических координатах

$$p_{cr1} = ep_{at}, \ p_{cr2} = \sqrt{ep_{at}},$$
 (4.10)

тем больше расхождение расчета и эксперимента.

Из-за особенностей работы управляющей программы временной диапазон сохраненных данных, относящихся к кипению, обычно составляет от 0,5 до нескольких секунд. На Рисунке 44 представлены редкие случаи с увеличенным диапазоном, а именно данные датчика давления, полученные на двух участках зависимости p(t): в процессе понижения давления (кривые 1, 3) и с момента вскипания перегретого *н*-пентана (кривые 2, 4). В частности, показаны: отклонение экспериментального давления от расчета по формулам (4.9)  $\delta p = p(t) - p_{at} - \Delta p(t)$  и разница



Рисунок 44 – Данные датчика давления Keller PAA-M5, представленные с разным началом отсчета времени  $t_0$ : 1 – разница между зависимостью p(t) и её аппроксимацией по формулам (4.9); 2 – разница между p(t) и  $\overline{p}_{1-6}$ ; 3, 4 – зависимость  $p(t); 1, 3 - t_0 = t(p_0) = 0;$  $2, 4 - t_0 = t_b = 0, t_b$  – момент вскипания. Параметры опытов представлены в Таблице 7.



Рисунок 44 – Продолжение.

No	Рисунок	$p_s-p'$ ,		<i>p'</i> ,	-	k. o <sup>-1</sup>	$p_s$ ,	$\overline{p}_{1-6}$ ,	$p_s - \overline{p}_{1-6}$ ,
JN≌	44	МПа	<i>I</i> , C	МПа	1,0	<i>K</i> 1, C	МПа	МПа	МΠа
1	а	0,43	95,0	0,10	131,9	1,173	0,53	0,21	0,32
2	b	0,58	106,0	0,10	104,0	0,987	0,68	0,38	0,30
3	С	0,78	126,0	0,24	-	0,459	1,02	0,63	0,39
4	d	0,80	123,3	0,17	-	0,869	0,97	0,48	0,49
5	е	0,81	120,3	0,10	1,22	0,954	0,91	0,43	0,48
6	f	0,84	130,0	0,26	-	0,55	1,10	0,60	0,50
7	g	0,97	136,0	0,27	-	0,709	1,24	0,86	0,38
8	h	1,03	135,3	0,19	-	0,410	1,22	0,67	0,55

Таблица 7 – Параметры опытов, представленных на Рисунке 44.

Из графиков следует, что резкий рост давления с момента вскипания происходит за 0,2-0,3 с, стабилизируется за 1-1,5 с, а затем меняется слабо. В результате в кипящей системе устанавливается метастабильное состояние с глубиной захода от 0,30 до 0,55 МПа. Для таких перегревов характерны пузырьковый и вспененный режимы вскипания (см. Рисунок  $42 \ a$ -c). Пульсации давления имеют разный вид, что может стать темой отдельного исследования. На их частотное распределение могут влиять такие условия, как вязкость, плавучесть стратифицированных слоев горячей и холодной жидкости, каскадный перенос энергии, разрушение пузырей в недогретой среде и т.п. [294]. Пульсации давления обычно связаны с пульсациями скорости конвективных течений.

На Рисунке 45 показаны имеющиеся раскадровки начала вскипания перегретого *н*-пентана для опытов, представленных на Рисунке 44. Размер видеофайлов ограничен буфером с длительностью записи не более 1-1,5 секунды. Из Рисунка 45 следует, что кипение жидкости приводит к формированию, отрыву и всплытию длинного парового пузыря в холодную часть жидкости с формированием парового шлейфа



Рисунок 45 – Раскадровки начала вскипания перегретого *н*-пентана (TBF = 0,03 с) для двух опытов, представленных на Рисунке 44 (см. также Таблицу 7).

из малых пузырьков в горячей части. Сильное влияние на характер изменения давления в первые 0,3-1,5 с после вскипания оказывает отрыв турбулентного следа от паровой полости и всплытие последней в холодную часть жидкости. Вторичные пузыри образуют когерентную структуру, напоминающую две вращающиеся спирали, закрученные в противоположные стороны. Со временем эта структура обретает «хвост», создаваемый мелкомасштабным пузырьковым кипением от нескольких центров парообразования, расположенных в нижней пристеночной части трубки, и проявляет себя как активный центр кипения (см. Рисунок 45*f*). Перенос энергии в холодную часть жидкости осуществляется крупномасштабными пузырями, возникающими благодаря накачке энергии, растягиванию и разрушению вихрей в верхней части структуры.

На Рисунке 46*а* показана температурная зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке с разной областью термостатирования при атмосферном давлении. Представлены серии измерений, проведенные в рамках опытов 6-9 (см. Таблицу 1), литературные данные, полученные в схожих условиях [171], а также граница достижимого перегрева, рассчитанная по теории



Рисунок 46 – Температурная зависимость среднего времени жизни перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм) при  $p' = p_{at}(a)$  и средней глубины захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) при  $p' > p_{at}(b)$ : 1-8 – эксперимент; 1 – опыты 6 (см. Таблицу 1); 2 – опыты 7 (*н*-пентан + пар CO<sub>2</sub> < 1.5% моль); 3 – опыты 8; 4-7 – опыты 9; 8 –  $V_0 = 270 \times 10^{-8}$  м<sup>3</sup>,  $D_0 = 7,0$  мм [171]; 9 – расчет границы достижимого перегрева по теории гомогенной нуклеации.  $\Delta p'_{Mo}$  – модальные значения величины ( $p_s - p'$ ).

гомогенной нуклеации. Опыты 6-8 приведены без разбивки на отдельные серии измерений  $\tau$  (подробнее см. п. 4.4). Из Рисунка 46*a* следует, что исключение дефектов стекла, расположенных вблизи запаянного конца трубки, позволило повысить температуру достижимого перегрева на 12 °C) и, фактически, воспроизвести данные работы [171] (ср. точки 4-7 и 8 на Рисунке 46*a*). Данные наших опытов 6-9 совместно образуют несколько «плато» и три выраженные границы достижимого перегрева при температурах 100-115, 120-125 и 130-140°C. На Рисунке 46*a* показаны типичные уровни порядка 500, 200, 20 и 5 с.

Пороговые значения температур могут быть связаны со сменой механизмов нуклеации (кризисами вскипания). В сочетании с воздействием фонового излучения эти кризисы определяют сложный характер зависимости  $\overline{\tau}(T)$ . Диапазон температур 100-115 °C имеет следующие особенности. Фазовая граница растущего пузыря со стороны запаянного конца трубки является малоподвижной. Появляются вторичные пузыри на поверхности первичного пузыря и сухие пятна в пристеночном слое жидкости. С их появлением линейная скорость фронта испарения

перегретой жидкости может превышать пороговое значение 1,0 м/с (см. Рисунок 43). В диапазоне температур 120-125 °С возникают структуры наподобие «вязких» пальцев. Значение скорости  $V_f$  может превышать пороговое значение 1,4 м/с и, в конце диапазона, 1,9 м/с. Эта граница может быть связана с перколяционным порогом исследуемой системы (в опытах 8). В диапазоне температур 130,0 – 137,3 °С возникает третий кризис кипения [59], который тоже носит пороговый характер (в опытах 9). Диапазон температур 120-130 °С имеет свои особенности. В опытах 8 картина вскипания, представленная на Рисунке 40, является единичной, в то время как в опытах 9 наблюдается довольно часто. Начальные скорости  $V_f$  для «гладкого» пузыря лежат в диапазоне 1,0-1,4 м/с, а при взрывном росте превышают его. Отличительной особенностью опытов 9 является наличие холодного слоя жидкости над термостатированной областью. Можно предположить, что наблюдаемая картина связана с механизмом, приводящим к кризису теплообмена 2-го рода, а именно с высыханием жидкой пленки между растущим пузырем и стенкой.

На Рисунке 46b показана зависимость средней глубины захода в метастабильную область от температуры при  $p' > p_{at}$ , полученная в опытах 6-10. Максимальные значения глубины захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) ограничены либо постоянными значениями давления p', при которых сброс давления ускоряется (см. ур. (4.4)), либо постоянными (модальными) значениями ( $p_s - p'$ ) ~ 0,43, 0,57 и 0,79 МПа. Для данных 3 (n-пентан+СО<sub>2</sub>) верхняя граница ( $p_s - p'$ ) составляет ~ 1 МПа, что соответствует температуре 130 °C при  $p' = p_{at}$ .

На Рисунке 47 представлены выборочные гистограммы распределения величины т в опытах 9. Они напоминают распределения, полученные ранее (см. Рисунок 38). За редким исключением (см. гистограмму 2, 4), распределение времен жизни перегретого *н*-пентана хорошо описывается экспоненциальным законом. Это говорит о том, что вклад отдельных дефектов стекла (явных слабых мест) в этих опытах незначителен.

На Рисунке 48 результаты видеосъемки (1, 2) в опытах 9 синхронизированы с зависимостями давления в жидкости (3, 4) и величины  $\Delta h$  (5, 6) от времени, где  $\Delta h$  – разница высот между верхней и нижней границей раздела фаз. Там же показаны



Рисунок 47 – Выборочные гистограммы распределения времени жизни перегретого *н*пентана в стеклянной трубке ( $D_0 = 5,6$  мм,  $V_0 = 2,04 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>) при различных температурах и  $p' = p_{at}$  [223]: сплошная линия – экспоненциальное распределение.

аппроксимации некоторых участков кривых (5, 6), параметры которых даны в Таблице 8. Из рисунка видно, что в начале вскипания практически всегда возникает небольшой скачок давления. Линейные участки распространения фронта испарения до 120 °C сопровождаются линейным изменением давления. С повышением температуры возникают значительные колебания давления, затухающие с приближением к давлению насыщенных паров  $p_s$ . Как правило, они начинаются с замедления фронта вскипания вплоть до пиннинга ЛТК. Картина последующего кипения напоминает Рисунок 45*h*. В некоторых случаях система может вернуться к исходному состоянию, т.е. после всплытия длинного пузыря когерентная структура может разрушиться, вторичные центры кипения деактивироваться, пузырьковый шлейф всплыть и конденсироваться в холодной части жидкости.

Начиная с Рисунка 48*a* можно проследить за развитием неустойчивости фронта испарения на нижней границе раздела фаз. Эта неустойчивость может приводить к разрушению межфазной границы, формированию пузырькового шлейфа, быть одной из причин появления фронта вскипания ( $\Delta h \sim t$ ). Качественная разница между реализа-



Рисунок 48 – Раскадровки начала вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянной трубке (*1*, *2*), синхронизированные с данными датчика давления Keller PAA-M5 (1 кГц) (*3*, *4*) и зависимостями  $\Delta h(t)$  (*5*, *6*) при p' = 0,10 МПа и разных температурах. Время между кадрами для проекций: C1 (*a*, *b*) 7,32 мс; (*c*, *d*) 3,66 мс; C2 (*a*) 8 мс. Параметры аппроксимаций некоторых участков зависимости  $\Delta h(t)$  приведены в Таблице 8.

циями вскипания (1, 3, 5) и (2, 4, 6) на Рисунке 48*a* для двух близких температур может объясняться спецификой парообразования на стенке трубки. В первом случае рост пузыря, судя по видеокадрам, приводит к раздельному режиму течения, типичному для горизонтальных труб. Во втором случае структура двухфазного течения напоминает обращенный кольцевой, а затем и пробковый режим.

На Рисунке 48*b*, *с* представлено образование вторичных пузырей на поверхности первичного пузыря вследствие волновой неустойчивости раздела фаз между растущим пузырем и пристенной жидкой пленкой. Их появление всегда означает формирование фронта вскипания ( $\Delta h \sim t$ ). На Рисунке 48*c*, *d* наблюдается взрывной рост парового изначально гладкого пузыря, возникновение паровой пленки. Структура двухфазной пленки до её превращения в турбулентный паровой слой может говорить о формировании конвективных ячеек в тонком слое жидкости [295-297]. Такие структуры являются признаком самоорганизации в системе и согласуются с механизмом формирования паровой пленки за счет действия реактивной силы пара на межфазную поверхность жидкость-пар [58]. Отметим, что формирование упорядоченных структур при взаимодействии пузырьков наблюдалось при исследовании динамики кипения капли биди-

Рисунок 48	Пара	аметры с	пыта	Параметр	эы аппроксимаций $\Delta h(t)$					
	<i>Т</i> , °С	τ, c	<i>р</i> <sub>s</sub> , МПа	$A_{f}, \mathbf{M/c}^{2/3}$ $(\Delta h = A_f \cdot t^{2/3})$	$B_{f}, \mathbf{M/c}^{1/2}$ $(\Delta h = B_f \cdot t^{1/2})$	$V_{f}, \mathbf{M/c}$ $(\Delta h \sim V_f \cdot t)$				
a (1, 3, 5)	85,0	33,5	0,42	0,189	0,0987	0,32				
a (2, 4, 6)	90,0	49,1	0,47	-	0,0810	0,31				
b (1, 3, 5)	106,0	334,7	0,68	-	-	1,29 (0,81)				
b (2, 4, 6)	107,0	1194,8	0,69	-	0,0832	1,19 (0,81)				
c (1, 3, 5)	124,0	69,8	0,98	-	-	1,01 (1,30)				
c (2, 4, 6)	125,0	27,1	1,00	-	-	1,19 (1,78)				
d (1, 3, 5)	128,0	17,0	1,06	-	-	2,39				
d (2, 4, 6)	137,0	1,79	1,26	-	-	3,07				

Таблица 8 — Параметры опытов и степенных аппроксимаций некоторых участков зависимости  $\Delta h(t)$ , представленных на Рисунке 48.

стиллята на полированной поверхности с плазменным напылением золотой пленки [298].

Из вышесказанного следует, что сочетание таких факторов, как самоорганизация в пристеночном слое жидкости, спонтанное появление начального пузыря и инициированное им цепное зародышеобразование (кавитация), могут быть тем механизмом, который определяет термогидродинамический (третий) кризис кипения при квазистационарном заходе в область метастабильных состояний вплоть до экспериментальных температур достижимого перегрева. Мультипороговый характер вскипания перегретой жидкости наводит на мысль о фрактальной природе исследуемого процесса, а именно о его подобии росту фрактального кластера [287]. В качестве примера можно привести такие модели, как DLA (Diffusion Limited Aggregation), CCA (Cluster-Cluster Aggregation), RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation).

## 4.6. Заключение к Главе 4

1. Измерены времена жизни перегретого *н*-пентана в стеклянных трубках с внутренним диаметром 1,4; 2,45; 5,6 мм при давлении 0,10; 0,29; 0,78; и 1,28 МПа в диапазоне температур 70,2-162,8 °C. Одновременно проведена скоростная видеосъемка процесса вскипания. Термостатированы разные области трубки – запаянный низ, запаянный верх, её середина. В последнем случае достигнуты максимальные перегревы жидкости, близкие к данным других авторов, полученным в схожих условиях, а для наименьшего диаметра – к значениям, рассчитанным по теории го-могенной нуклеации.

2. Установлено, что характер спонтанного вскипания имеет статистическую природу. Общее количество активных центров парообразования ограничено, и они распределены неоднородно. Для каждого давления можно выделить наиболее часто встречающиеся центры. С ростом давления происходит перераспределение активности между ними. С увеличением температуры перегрева наблюдается последовательная смена режимов кипения: от пузырькового к переходному, а затем и пленочному кипению. Условия, при которых возникает тот или иной режим, коррелируют с характерными участками зависимости среднего времени жизни перегретого *н*-

пентана от температуры.

3. Исследована приработанная поверхность стеклянного капилляра (1,4 мм) на оптическом микроскопе, оптическом профилометре, сканирующем электронном микроскопе). Сделан вывод, что число дефектов поверхности сравнительно мало, сама поверхность достаточно однородная с неровностями порядка нескольких нанометров. Природа флуктуационных центров кипения может быть связана с метастабильной ликвацией молибденового стекла.

4. Измерены давления, при которых перегретый *н*-пентан, находящийся в стеклянной трубке с внутренним диаметром 5,6 мм, вскипает в процессе изотермического понижения давления до заданного (атмосферного) значения  $p_{at}$  в диапазоне температур 105,2-137,3 °C. Определен закон понижения давления жидкости (экспоненциальный), а также критические значения давления, при которых показатель степени при экспоненте увеличивается в  $2^{1/2}$  раза. Показано, что средние значения глубины захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) ограничены либо постоянными значениями давления p', при которых сброс давления ускоряется, либо постоянными (модальными) значениями ( $p_s - p'$ ) ~ 0,43, 0,57 и 0,79 МПа. Средние времена жизни при  $p' = p_{at}$  демонстрируют мультипороговой характер в диапазонах температур 100-115, 120-125 и 130-140 °C.

5. Изучено влияние малых добавок двуокиси углерода (< 1,5% моль) на кинетику вскипания перегретого *н*-пентана, находящегося в стеклянной трубке с внутренним диаметром 5,6 мм, в диапазоне температур 90,2-145,1 °C. Установлено, что температура достижимого перегрева в системе *н*-пентан+CO<sub>2</sub> повышается на 20 °C по сравнению с чистым *н*-пентаном за счет приработки видимых дефектов внутренней поверхности трубки. Средняя глубина захода в метастабильную область  $(p_s - p')$  при  $p' > p_{at}$  не превышает 1 МПа, что примерно соответствует температуре 130 °C при  $p' = p_{at}$ . После дегазирования и перезаполнения *н*-пентаном стеклянной трубки данные без газа частично воспроизводятся, а температура достижимого перегрева увеличивается на 10 °C (до 125,3 °C). Полученный результат может быть связан с физической (обратимой) адсорбцией *н*-пентана на стекле.

6. Выполнены параметрические и непараметрические оценки ряда статистических характеристик процесса вскипания перегретого *н*-пентана. Показано, что в широком диапазоне изученных состояний перегретой жидкости поток ожидаемых событий (вскипаний) является стационарным пуассоновским потоком. Влияние дефектов внутренней поверхности стеклянной трубки приводит к тому, что поток оказывается неоднородным. Эти данные хорошо описываются смесью нормальных и / или экспоненциальных распределений.

7. Измерена линейная скорость распространения фронта вскипания  $V_f \sim 0,30-2,23$  м/с в диапазоне метастабильных состояний  $(p_s - p') \sim 0,24-0,93$  МПа в стеклянной трубке с внутренним диаметром 5,6 мм и термостатированным верхом. Установлено, что эта величина зависит от конфигурации жидкость-пар и растет с глубиной захода в метастабильную область с пороговыми значениями 1 и 1,4 м/с.

8. В диапазоне температур 105,0-125,0 °С измерен динамический краевой угол на движущейся межфазной границе. Показано, что эта величина колеблется в процессе испарения перегретого *н*-пентана в пределах 20-60° и в среднем составляет ~ 40° при числе капиллярности Ca ~  $10^{-2}$ , что согласуется с литературными данными по капиллярному поднятию жидкостей в условиях хорошего смачивания.

9. Выполнен предварительный анализ динамики вскипания в стеклянной трубке с внутренним диаметром 5,6 мм и термостатированной серединой путем сопоставления данных быстродействующего датчика давления (1кГц) и скоростной видеосъемки в двух проекциях (2185 и 1000 к/с). Из него следует, что в начале роста пузыря давление *н*-пентана, за исключением кратковременного скачка, меняется слабо. После формирования устойчивого фронта испарения эта величина линейно растет со временем. Колебания давления возникают в дисперсно-снарядном режиме двухфазного потока. С приближением к давлению насыщенных паров *н*-пентана они затухают. В диапазоне температур 120,0-130,0 °С наблюдается взрывной рост парового пузыря, а при более высоких температурах – пленочный режим вскипания без стадии развитого пузырькового кипения (третий кризис кипения). Линейная скорость распространения фронта вскипания составляет 0,31-3,07 м/с в диапазоне метастабильных состояний (*p<sub>s</sub>* – *p'*) 0,32-1,16 МПа. С повышением давления в термостатированной части трубки может сформироваться когерентная вихревая структура, которая проявляет себя как активный центр кипения.

10. Измерена капиллярная постоянная перегретого *н*-пентана непосредственно в экспериментальной установке до и после опытов по перегреву в диапазоне температур 60,9-169,4 °C, рассчитан коэффициент поверхностного натяжения жидкость-пар. Показано, что эта величина не зависит от числа вскипаний перегретой жидкости и находится в хорошем согласии со справочными данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные результаты работы:

1. Проведено совместное исследование кинетики и динамики спонтанного вскипания умеренно и высоко перегретой жидкости в стеклянных трубках разного внутреннего диаметра. Показана воспроизводимость данных по кинетике гетерогенного вскипания перегретой жидкости при устранении наиболее активных центров парообразования.

2. Предложена методика проведения измерений времен жизни метастабильных жидкостей с ограничением максимальной длительности опыта. Выполнены параметрические и непараметрические оценки статистических характеристик вскипания перегретого *н*-пентана. Установлено, что наиболее вероятными распределениями времен жизни перегретой жидкости являются: экспоненциальное, Вейбулла, гамма-распределение, смесь экспоненциальных и/ или нормальных распределений.

3. Обнаружено, что при атмосферном давлении в диапазоне температур 120,0-130,0 °С наблюдается взрывной рост парового пузыря, который является предвестником третьего кризиса кипения, возникающего при температурах, близких к 130,0 °С. Фронт вскипания – с постоянной скоростью распространения – образуется преимущественно на единственном случайном центре парообразования.

4. Установлен закон понижения давления в проводимых опытах, его связь с разными режимами истечения газа (CO<sub>2</sub>), при помощи которого создается давление в системе. Показано, что наиболее вероятные значения глубины захода в метастабильную область ( $p_s - p'$ ) ограничены либо постоянными значениями давления p', при которых закон сброса меняется (1,65 и 0,27-0,30 МПа), либо постоянными значениями величины ( $p_s - p'$ ): 0,43; 0,57 и 0,79 МПа.

5. Обнаружено, что малые добавки легкокипящей примеси (пара CO<sub>2</sub> <1,5% моль) позволяют достичь более высоких перегревов в трубке с дефектами внутренней поверхности стекла. После дегазации температура 125,3 °C является

предельной для чистого *н*-пентана, причем распределение времен жизни перегретой жидкости можно описать смесью экспоненциального распределения для случайных центров кипения и нормального распределения для дефекта стекла. Полученный результат свидетельствует о достижении порога перколяции (просачивания) для такой системы.

6. Определен динамический краевой угол смачивания в диапазоне температур 105,3-125,3 °C. Установлено, что эта величина колеблется в пределах 20-60° и в среднем составляет ~ 40° при числе капиллярности Са ~ 10<sup>2</sup>, что согласуется с данными по капиллярному поднятию жидкостей в условиях хорошего смачивания.

7. Обнаружено, что линейная скорость распространения фронта вскипания перегретого *н*-пентана составляет 0,30-3,07 м/с в диапазоне значений величины  $(p_s - p')$  0,24-1,16 МПа, зависит от конфигурации межфазной поверхности жид-кость-пар и растет с глубиной захода в метастабильную область.

8. Измерена капиллярная постоянная *н*-пентана непосредственно в экспериментальной установке в диапазоне температур 60,9-169,4 °C до и после опытов по перегреву, рассчитан коэффициент поверхностного натяжения жидкость-пар. Выявлено, что эта величина не зависит от числа вскипаний перегретой жидкости и находится в хорошем согласии со справочными данными.

### Перспективы дальнейшей разработки темы

Разработанный метод экспериментального исследования кинетики и динамики вскипания перегретых жидкостей будет направлен на выявление механизма образования третьего кризиса кипения, возникающего при переходе от конвективного теплообмена к пленочному кипению, минуя стадию развитого пузырькового кипения. Опыты будут проведены при непрерывном понижении давления жидкости до значений выше и ниже атмосферного. Новые данные позволят разработать приближенную модель третьего кризиса кипения, на основе которой будут получены расчетные соотношения для предсказания критической плотности теплового потока.

# ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- а радиус основания пузырька, м;
- *А* площадь контакта пузырька с окружающей жидкостью, м<sup>2</sup>;
- $A_w$  площадь контакта пузырька с твердой поверхностью, м<sup>2</sup>;
- B кинетический множитель, с<sup>-1</sup>;
- $c_p$  удельная изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К);
- *D*<sub>0</sub> внутренний диаметр капилляра, м;
- Е кинетическая энергия жидкости на границе раздела жидкость-пар, Дж;
- $F(\tau)$  распределение вероятности времен ожидания вскипания  $\tau$ ;

$$f(n)$$
 – распределение зародышей по размерам, или число зародышей, содержащих *n* молекул.

- J частота зародышеобразования (на единицу объема), м<sup>-3</sup> · c<sup>-1</sup>;
- $J_w$  частота зародышеобразования (на единицу поверхности), м<sup>-2</sup> · c<sup>-1</sup>;

$$H - H = W + E$$
, Дж;

- $k_B$  постоянная Больцмана,  $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
- *L* удельная теплота, Дж/кг;
- m масса, кг;
- *m*<sub>1</sub> масса одной молекулы, кг;
- *N* число измерений;
- *n* число молекул в зародыше;
- $n_0$  числовая плотность центров зародышеобразования, м<sup>-3</sup>;
- р давление, Па;
- *Q* коэффициент диффузии (в уравнении Фоккера-Планка);
- *R* универсальная газовая постоянная, *R* = 8,31441<sup>.103</sup> Дж/(кмоль К);
   радиус поры, м; радиальная координата, м;
- *г* радиус пузырька, м;
- *s* удельная энтропия, Дж/(кг·К);

S(t) - функция выживаемости в момент времени*t*;

- T температура, K;
- *t* время, с;
- *и* скорость изменения радиуса пузырька, м/с;
- V объём, м<sup>3</sup>;

$$\upsilon$$
 – удельный объем, м<sup>3</sup>/кг;

- *U*<sub>t</sub> средняя тепловая скорость молекул, м/с;
- *W* работа образования зародыша новой фазы, Дж;
- α угол полураствора поры, град; доверительная вероятность;
- α" коэффициент конденсации;
- *β<sub>T</sub>* изотермическая сжимаемость, 1/Па;

- $\Gamma(x)$  гамма функция переменной *x*;
  - φ угол, характеризующий положение зародыша на твердой поверхности сосуда, град;
- $\Lambda(t)$  функция интегрального риска в момент времени t;

- λ(t) функция интенсивности вскипания, или функция риска в момент времени t;
  - μ химический потенциал, Дж/кг;
  - η коэффициент динамической вязкости, H<sup>·</sup>c /м<sup>2</sup>;
  - θ краевой угол смачивания, град;
  - $\rho$  плотность, кг/м<sup>3</sup>;
  - σ коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;
  - τ время ожидания первого жизнеспособного зародыша, с;
  - Ψ отношение параметров гетерогенной и гомогенной нуклеации:

$$\Psi_{V} \equiv V / \tilde{V} , \ \Psi_{A} \equiv A / \tilde{A} , \ \Psi_{W} \equiv A_{W} / \tilde{A} , \ \Psi_{W*} \equiv W_{*} / \tilde{W}_{*} .$$

Индексы:

- ′ величина относится к жидкой фазе;
- <sup>"</sup> к паровой фазе;
- \* к критическому зародышу;
- 0 ко всей системе или начальному состоянию;
- е к квазиравновесному распределению;
- *at* к атмосферному давлению;
- K к критической точке жидкость-пар;
- *s* к линии насыщения;
- *w* к контакту с твердой поверхностью.

Другие обозначения:

- *x* производная величины *x* по времени;
- $\overline{x}$  среднее значение величины *x*;
- $\hat{x}$  статистическая оценка величины *x*;
- $\tilde{x}$  величина x относится к гомогенному зародышеобразованию;
- $\sigma_x$  среднеквадратичное (стандартное) отклонение величины *x*.

Сокращения:

- FPS количество кадров в секунду (frames per second);
- TBF время между кадрами (time between frames);
- БК блок из двух измерительных стеклянных капилляров разного диаметра;
- ЛТК линия трёхфазного контакта.
# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. М: Наука, 1972. 312 с.
- 2. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей/ Я.И. Френкель. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 3. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии / В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын, П.А. Павлов [и др.]. М: Атомиздат, 1980. 208 с.
- 4. Байдаков, В.Г. Перегрев криогенных жидкостей / В.Г. Байдаков. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. – 264 с.
- 5. Debenedetti, P.G. Metastable Liquids: Concept and Principles / P.G. Debenedetti. New Jersey: Princeton University Press, 1996. 412 p.
- 6. Ермаков, Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей / Г.В. Ермаков. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.
- 7. Baidakov, V.G. Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids / V.G. Baidakov. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 352 p.
- 8. Хвольсон, О.Д. Курс физики. В 5-ти томах. Т. 3. Учение о теплоте / О.Д. Хвольсон. 5-е изд. Берлин: Гос. изд-во РСФСР, 1923. 752 с.
- 9. Experimental superheating of water and aqueous solutions / Kirill I. Shmulovich, Lionel Mercury, Régis Thiéry [et al.]. // Geochimica and Cosmochimica Acta. 2009. V. 73. P. 2457-2470.
- Davydov, M.N. Nucleation and growth of a gas bubble in magma / M.N. Davydov.
   // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2012. V.53, No. 3. P. 324-332.
- Давыдов, М.Н. Начальная стадия моделирования состояния магмы в щелевом вулкане при конечной скорости раскрытия диафрагмы / М. Н. Давыдов, В. К. Кедринский. // Прикладная механика и техническая физика. – 2017. – Т. 58, № 6. – С. 126-132.
- A critical review of physiological bubble formation in hyperbaric decompression / V. Papadopoulou, R.J. Eckersley, C. Balestra [et al.]. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 191-192. – P. 22-30.
- Виолетт, Ф. Взрывная декомпрессия и ее воздействие на организм человека / Ф. Виолетт – М.: Воениздат, 1961. – 128 с.
- 14. Ивашнев, О.Е. Возникновение ударных волн нуклеации во вскипающей жидкости / О.Е. Ивашнев, Н.Н. Смирнов. // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2005. № 3. С.103-117.
- Abbasi, T. The boiling liquid expanding vapour explosion (BLEVE): Mechanism, consequence assessment, management / T. Abbasi, S.A. Abbasi. // J. Hazardous Materials – 2007. – V. 141, No. 3. – P. 489-519.

- 16. Бусов, К.А. Вскипание струи перегретой воды при истечении через канал квадратного сечения / К.А. Бусов, Н.А. Мажейко. // Теплофизика высоких температур. 2021. Т.59, № 2. С. 316-320.
- 17. Взрывное вскипание перегретой жидкости как способ ее тонкой фрагментации / А.Ю. Вараксин, В.Б. Алексеев, В.И. Залкинд [и др.]. // ДАН. 2013. Т. 448, № 6. С. 654-656.
- Просвирников, Д.Б. Технология и оборудование переработки активированных сельскохозяйственных растительных отходов в биоэтанол / Д.Б. Просвирников, Д.В. Тунцев, Б.Г. Зиганшин. // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2021. – Вып. 4. – С.59-67.
- 19. On n-pentane bubble chambers / P. Bassi, A. Loria, J.A. Meyer [et al.]. // Nuovo Cimento. 1956. V. 39, Is. 4. P. 491-500.
- Синицын, Е.Н. Методика измерения среднего времени жизни перегретой жидкости / Е.Н. Синицын, В.П. Скрипов. // Приборы и техника эксперимента. 1966. № 4. С. 178-180.
- 21. Байдаков, В.Г. Кинетика гомогенного и гетерогенного зародышеобразования в перегретом жидком азоте / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин. // ТВТ. – 1990. – Т. 28, №. 1. – С. 90-96.
- 22. Синицын, Е.Н. Вскипание перегретого н-пентана на пористом никеле при непрерывном сбросе давления / Е.Н. Синицын. // Тепловые процессы и метастабильные состояния: сборник статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. С. 54-56.
- Skripov, V.P. Nucleation in superheated argon, krypton and xenon liquids / V.P. Skripov, V.G. Baidakov, A.M. Kaverin // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1979. – V. 95, Is. 1. – P. 169-180.
- 24. Скрипов, В.П. Экспериментальное исследование кинетики вскипания перегретых жидкостей / В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын. // Укр. физ. журнал. 1967. Т. 12, №1. С. 99-104.
- 25. Скрипов, В.П. Кинетика вскипания перегретого н-пентана / В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын. // ЖФХ. 1968. Т.42, № 4. С. 844.
- 26. Байдаков, В.Г. Достижимый перегрев жидкого аргона / В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, А.М. Каверин // ЖЭТФ. 1973. Т. 65, № 3. С. 1126-1132.
- 27. Чуканов, В.Н. Кинетика зародышеобразования в перегретой воде / В.Н. Чуканов, В.Н. Евсеев. // Атомная и молекулярная физика: сборник статей. Свердловск: УПИ, 1976. С. 99-103.
- 28. Данилов, Н.Н. Кинетика вскипания перегретых бинарных растворов / Н.Н. Данилов, Е.Н. Синицын, В.П. Скрипов. // Теплофизика метастабильных систем: сборник статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. С. 28-42.
- 29. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. М.: Химия, 1976. 232 с.
- 30. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон. М.: Химия,

1974. – 416 c.

- Xingxun, Li. Effect of chemical structure of organics on pore wetting / Xingxun Li, Hui Fan, Xianfeng Fan // Chemical Engineering Science. – 2015. – V. 137. – P. 458-465.
- 32. Xingxun, Li. Difference in pore contact angle and the contact angle measured on a flat surface and in an open space / Xingxun Li, Xianfeng Fan, Stefano Brandani // Chemical Engineering Science. 2014. – V. 117. – P. 137-145.
- 33. Hoffman, R.L. A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems / R.L. Hoffman // J. Colloid Interf. Sci. 1975. V. 50. P. 228-241.
- 34. Siebold, A. Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena / Alain Siebold, Michel Nardin, Jacques Schultz, André Walliser, Max Oppliger // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – V. 161, No. 1. – P. 81-87.
- 35. Jasvanth, V.S. Experimental study on evaporation of pentane from a heated capillary slot / V.S. Jasvanth, Amrit Ambirajan, Jaywant H. Arakeri // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. V. 95. P. 466-476.
- 36. Ермаков, Г.В. Экспериментальная проверка теории гомогенного зародышеобразования в перегретых жидкостях / Г.В. Ермаков, В.П. Скрипов. // ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 9. – С. 2214-2217.
- 37. Blander, M. Bubble nucleation in liquids / M. Blander, J.L. Katz. // AIChE Journal. 1975. V. 21, No. 5. P. 833-848.
- 38. Avedisian, C.T. The Homogeneous Nucleation Limits of Liquids / C.T. Avedisian. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14, No. 3. P. 95-729.
- 39. Байдаков, В.Г. Достижимый перегрев ожиженных газов и их растворов / В.Г. Байдаков. // Физика низких температур. 2013. Т. 39, № 8. С. 835-862.
- 40. Синицын, Е.Н. О вскипании перегретых жидкостей в стеклянных капиллярах / Е.Н. Синицын. // ТВТ. 1984. Т.22, №2. С. 400-402.
- Синицын, Е.Н. Вскипание перегретой жидкости в присутствии металлической поверхности в изотермических условиях / Е.Н. Синицын, В.С. Усков. // ИФЖ. – 1983. – Т.19, №1. – С. 19-22.
- 42. Синицын, Е.Н. Вскипание перегретого н-гексана на твердой поверхности / Е.Н. Синицын, В.С. Усков. // Фазовые превращения в метастабильных системах: сборник научных трудов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 63-71.
- 43. Ермаков, Г.В. Гетерогенное вскипание жидкости вблизи границы достижимого перегрева / Г.В. Ермаков, Б.М. Смоляк. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 286, № 5. С. 1159-1162.
- 44. Каверин, А.М. Предельный перегрев жидкого кислорода в металлических ячейках / А.М. Каверин, В.Г. Байдаков, В.П. Скрипов, А.Н. Катьянов. // ЖТФ. 1985. Т. 55, №6. С.1220-1222.
- 45. Синицын, Е.Н. Вскипание перегретого н-пентана на пористом никеле в

изотермических условиях / Е.Н. Синицын, И.М. Падерин // Тепломассообмен: материалы Минского международного форума по тепло- и массообмену (Минск, 1988). – Минск: Изд-во ИТМО, 1988. – Т. 4. – С. 169-171.

- 46. Байдаков, В.Г. Кинетика гомогенного и гетерогенного зародышеобразования в перегретом жидком азоте / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин. // ТВТ. – 1990. – Т. 28, №. 1. – С. 90-96.
- 47. Падерин, И.М. Кинетика вскипания перегретой жидкости в присутствии пористой и гладкой поверхностей / И.М. Падерин, В.С. Усков, Г.В. Ермаков. // ТВТ. 1994. Т.34, №6. С. 863-866.
- 48. Падерин, И.М. Кинетика вскипания перегретой жидкости в процессе «приработки» инициирующей поверхности / И.М. Падерин, Г.В. Ермаков, И.Ф. Гулецкая. // ТВТ. – 1995. – Т. 33, №1. – С.77-80.
- 49. Падерин, И.М. Изучение кинетики вскипания н-гексана на поверхности адсорбента / И.М. Падерин, М.А. Паршакова, А.Л. Гурашкин, Г.В. Ермаков // Труды РНКТ-3 (Москва, 2002). – М.: Изд-во МЭИ, 2002. – Т.8. – С. 87-90.
- 50. Гурашкин, А.Л. Изучение кинетики вскипания н-гексана на мелкодисперсной поверхности стеклянного порошка / А.Л. Гурашкин, М.А. Паршакова, И.М. Падерин // Труды XIV школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках» (Рыбинск, 2003). – М: Издво МЭИ, 2003. – Т.1. – С. 375-376.
- 51. Гурашкин, А.Л. Изучение кинетики вскипания сильно перегретого н-гексана на поверхности силикагеля / А.Л. Гурашкин, М.А. Паршакова, Г.В. Ермаков. // Тезисы V Минского международного форума по тепло- и массообмену (Минск, 2004). Минск: Изд-во ИТМО, 2004. Т.2. С. 34-35.
- 52. Паршакова, М.А. Вскипание сильно перегретого н-гексана в жесткой структуре из целлюлозы / М.А. Паршакова, А.Л. Гурашкин, Г.В. Ермаков // Тезисы доклада XI Российской конференции по теплофизическим свойства веществ (Санкт-Петербург, 2005). С.-П.: Изд-во СПбГУНиПТ, 2005. Т.1. С. 87.
- Бурашкин, А.Л. Экспериментальное изучение кинетики вскипания и границы перегрева н-гексана в жестких порошковых структурах / А.Л. Гурашкин, С.А. Перминов, Г.В. Ермаков. // Теплофизика и аэромеханика. – 2006. – Т. 13, №4. – С. 641-650.
- 54. Heterogeneous Boiling-up of Superheated Liquid at Achievable Superheat Threshold / G.V. Ermakov, E.V. Lipnyagov, S.A. Perminov, A.L. Gurashkin. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131, No. 3. 031102.
- 55. Экспериментальная проверка гомогенности вскипания жидкостей вблизи границы достижимого перегрева / Е.В. Липнягов, С.А. Перминов, Г.В. Ермаков, Б.М. Смоляк. // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 3. С. 471-484.
- 56. Экспериментальное определение плотности распределения вероятностей

времен ожидания вскипания перегретых жидкостей / Е.В. Липнягов, С.А. Перминов, Г.В. Ермаков, Б.М. Смоляк. // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16, № 4. – С. 633-640.

- 57. Ермаков, Г.В. Классическая теория гомогенного зародышеобразования в перегретых жидкостях и ее экспериментальная проверка / Г.В. Ермаков, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов // Теплофизика и аэромеханика. – 2012. – Т. 19, № 6. – С. 769-780.
- 58. Авксентюк, Б.П. Неустойчивость режима теплообмена на поверхностях, обедненных центрами парообразования / Б.П. Авксентюк, С.С. Кутателадзе // ТВТ. 1977. Т. 15, № 1. Р. 115-120.
- 59. Кутателадзе, С.С. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах / С.С. Кутателадзе, В.Е. Накоряков. Новосибирск: Наука, 1984. 301 с.
- Павлов, П.А. О негидродинамических причинах кризисов теплоотдачи при кипении / П.А. Павлов, А.И. Липчак. // Метастабильные фазовые состояния и кинетика релаксации: сборник научных трудов. – Свердловск: УрО РАН, 1992. – С. 119-125.
- 61. Авксентюк, Б.П. Исследование процесса парообразования на вертикальной поверхности при высоких перегревах / Б.П. Авксентюк, В.В. Овчинников. // ТВТ. – 1994. – Т. 32. № 1. – С. 83-86.
- 62. Гиббс, Дж. Термодинамические работы / Дж. Гиббс М.-Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
- 63. Леонтович, М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика / М.А. Леонтович. М: Наука, 1983. 416 с.
- 64. Ляпунов, А.М. Избранные труды. Работы по теории устойчивости / А.М. Ляпунов. М.: Наука, 2007. 574 с.
- 65. Ostwald, W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. In 2 Bänden. / W. Ostwald. 2. Aufl. Leipzig: W. Engelmann, 1893. 1133 s.
- 66. Эльсгольц, Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление / Л.Э. Эльсгольц. М.: Наука, 1969. 279 с.
- 67. Скрипов, В.П. Спинодальный распад / В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. // УФН. 1979. Т. 128, Вып. 2. С. 193-231.
- 68. Tegeler, Ch. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa / Ch. Tegeler, R. Span, and W. Wagner. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1999. – V. 28. – P. 779-850.
- Ковариантная формулировка многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода / Ф.М. Куни, А.А. Мелихов, Т.Ю. Новожилов, И.А. Терентьев. // Теоретическая и математическая физика. – 1990. – Т.83, №2. – С.274-289.
- 70. Эпштейн, П.С. Курс термодинамики / П.С. Эпштейн. М.; Л.: Гостехиздат, 1948. 419 с.

- 71. Крылов, А.Б. Поверхностное натяжение и связанные с ним явления: учебнометодическое пособие / А.Б. Крылов. – Минск.: БГМУ, 2008. – 32 с.
- 72. Bankoff, S.G. Ebullition from solid surfaces in the absent of a pre-existing gaseous phase / S.G. Bankoff. // Trans. ASME. 1957. V. 79, No. 4. P. 755-380.
- 73. Bankoff, S.G. Entrapment of gas in the spreading of a liquid over a rough surface / S.G. Bankoff. // AIChE J. 1958. V. 4, No. 1. P. 24-27.
- 74. Лабунцов, Д.А. Теплообмен при пузырьковом кипении жидкости / Д.А. Лабунцов // Теплоэнергетика. 1959. № 12. С. 19-26.
- 75. Зуйков, В.Е. Механизм зародышеобразования при кипении на твердых поверхностях / В.Е. Зуйков, Б.М. Павлов // Тепломассообмен VI: Материалы к VI всесоюзной конференции по тепломассообмену: сборник трудов. – Минск: Изд-во ИТМО АН БССР, 1980. – Т.4, Ч.1. – С. 96-101.
- 76. Несис, Е.И. Кипение жидкостей / Е.И. Несис. М.: Наука, 1973. 280 с.
- 77. Ермаков, Г.В. Модели «островков» Френкеля и кинетика вскипания сильно перегретых жидкостей / Г.В. Ермаков, Д.Г. Ермаков, А.Е. Зиновьева, С.А. Перминов. // ТВТ. 1997. Т.35, №2. С. 755-759.
- Паршакова, М.А. Вскипание перегретых жидкостей и «островки» Френкеля / М.А. Паршакова, Г.В. Ермаков. // ТВТ. – 2001. – Т. 39, № 3. – С. 488-494.
- 79. Павлов, П.А. Проблема центров кипения / П.А. Павлов. // Лекция на V Всесоюзной школе молодых ученых и специалистов «Современные проблемы теплофизики», Новосибирск. Новосибирск: ИТ СО АН СССР 1988. 54 с.
- 80. Толубинский, В.И. Теплообмен при кипении / В.И. Толубинский. Киев: Наукова думка, 1980. 313 с.
- 81. Ландау, Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука, 1986. 739 с.
- 82. Rayleigh. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity / Rayleigh, Lord. // Philosophical magazine 1917. V. 34. P. 94-98.
- Plesset, M.S. The growth of vapor bubbles in superheated liquids / M.S. Plesset, S.A. Zwick. // Journal Applied Physics. –1954. – V. 25. – P. 493-500.
- 84. Паршакова, М.А. Многомерная кинетика зародышеобразования в системах жидкость-пар / М.А. Паршакова // ТВТ. 2004. Т. 42, № 4. С. 608-617.
- 85. Ермаков, Г.В. Динамика роста околокритического пузырька на стенке сосуда / Г.В. Ермаков, Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова // Труды РНКТ-5 (Москва, 2010). – М: Изд-во МЭИ, 2010. – Т.4. – С. 135-138.
- 86. Gardiner, C.W. Handbook of stochastic methods: for physics, chemistry and the natural sciences / C.W. Gardiner, second ed. – Berlin: Springer-Verlag, 1997. – 410 c.
- 87. Volmer, M. Keimbildung in übersättigten Gebilden / M. Volmer, A. Weber. // Z. Phys. Chem., Abt. A. 1926. Bd. 119, Heft 3/4. S. 277-301.
- 88. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер М.: Наука, 1986. 206 с.

- 89. Farcas, L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen / L. Farcas. // Z. Phys. Chem., Abt. A. 1927. Bd. 125, Heft 3/4. S. 236-242.
- 90. Kaischew, R. Zur kinetischen Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit / R. Kaischew, I.N. Stranski. // Z. Phys. Chem., Abt. B. 1934. Bd. 26, Heft 4/5. S. 317-326.
- 91. Becker, R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen / R. Becker, W. Döring. // Annalen der Physik. 1935. Bd. 416, Nr. 8. S. 719–752.
- 92. Döring, W. Die Überhitzungsgrenze und Zerreissfestigkeit von Flüssigkeiten / W. Döring. // Z. Phys. Chem., Abt. B. 1937. Bd. 36, Heft 5/6. S. 371-386.
- 93. Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11-12. С. 525-538.
- 94. Kramers, H.A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions / H.A. Kramers. // Physica. 1940. V. 7, No. 4. P. 284-304.
- 95. Каган, Ю.М. О кинетике кипения чистой жидкости / Ю.М. Каган // ЖФХ. 1960. – Т.34, №1. – С. 92-101.
- 96. Langer, J.S. Statistical theory of decay of metastable states / J.S. Langer. // Annals of Physics. 1969. V. 54, No. 2. P. 258-275.
- 97. Дерягин, Б.В. Общая теория нуклеации. Теория гомогенной конденсации при умеренном пересыщении / Б.В. Дерягин. // Доклады АН СССР. 1970. Т. 193, № 5. С. 1096-1099.
- 98. Дерягин, Б.В. Общая теория образования новой фазы. Статическая кавитация в нелетучей жидкости / Б.В. Дерягин. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65, Вып. 6. С. 2261-2271.
- 99. Дерягин, Б.В. Статистическая термодинамика образования новой фазы. П. Теория вскипания летучих жидкостей / Б.В. Дерягин, А.В. Прохоров, Н.Н. Туницкий // ЖЭТФ. – 1977. – Т. 73, Вып. 5 (11). – С. 1831-1848.
- 100. Базаров, И.П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. М.: Изд-во МГУ, 1989. 240 с.
- 101. Collins, F.C. // Z. Electrochem. 1955. Bd 59. S. 404-407.
- 102. Barlow, E.I. Diffusion of gas from a liquid into an expanding bubble / E.I. Barlow, W.E. Langlois. // IBM J. Res. and Developm. 1962. V. 6, No. 3. P.329.
- 103. Кнаке, О. Механизм испарения / О. Кнаке, И.Н. Странский. // УФН. 1959. Т. 68, Вып. 2. С. 261-305.
- 104. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 386 с.
- 105. Ермаков, Г.В. Граница устойчивости фазы в зависимость поверхностного натяжения зародыша от радиуса кривизны его поверхности / Г.В. Ермаков. // ТВТ. 1978. Т. 16, Вып. 2. С. 294-298.
- 106. Байдаков, В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей / А.И. Русанов. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 374 с.
- 107. Рехвиашвили, С.Ш. О размерной зависимости поверхностного натяжения /

С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Киштикова. // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, Вып. 1. – С. 148-152.

- 108. Байдаков, В.Г. К дырочной теории спинодали перегретой жидкости / В. Г. Байдаков. // ТВТ. 1978. Т. 16, Вып. 6. С. 1318-1321.
- 109. Скрипов, В.П. Взрывное вскипание жидкостей и флуктуационное зародышеобразование / П.А. Павлов, В.П. Скрипов. // Теплофизика высоких температур. 1970. Т. 8, № 4. С. 833–839.
- 110. Павлов, П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей / П.А. Павлов. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 244 с.
- 111. Никитин, Е.Д. Критические свойства и взрывное вскипание термонестабильных жидкостей: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени доктора физ. – мат. наук / Никитин Евгений Дмитриевич, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 1998. – 59 с.
- 112. Скрипов, П.В. Спонтанное вскипание высокомолекулярных систем при импульсном нагреве: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени доктора физ. – мат. наук / Скрипов Павел Владимирович, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 1999. – 268 с.
- 113. Рютин, С.Б. Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов импульсных и стационарных опытов / С. Б. Рютин, П. В. Скрипов. // ТВТ. 2021. Т. 59, № 3. С. 245-252.
- 114. Melkikh, A.V. Model of Non-stationary Heat Transfer in a Supercritical Fluid / A.V. Melkikh, S.B. Rutin, P.V. Skripov. // Int. J. Thermophys. 2023. V. 44. 89.
- 115. Wakeshima, H. On the Limit of Superheat / H. Wakeshima, K. Takata. // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13, No. 11. P. 1398-1403.
- 116. Синицын, Е.Н. Опыты с перегретой жидкостью / Е.Н. Синицын, В.П. Скрипов. // УФН. –1964. Т. 84, Вып. 4. С. 727-729.
- 117. Sinha, D.B. / D.B. Sinha, A.K. Jalaluddin. // Indian J. Phys. 1961. V. 35. P. 311.
- 118. Wismer, K.L. / K.L. Wismer. // J. Phys. Chem. 1922. V. 26. P. 301.
- 119. Kenrick, F.B. The Superheating of Liquids / F.B. Kenrick, C.S. Gilbert, K.L. Wismer. // J. Phys. Chem. 1924. V. 28, No. 12. P. 1297-1307.
- 120. Ермаков, Г.В. Изучение характера вскипания жидкости вблизи границы ее достижимого перегрева / Г.В. Ермаков, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов // ТВТ. – 2001. – Т. 39, № 6. – С. 954-961.
- 121. Липнягов, Е.В. Кинетика вскипания перегретого н-пентана в присутствии поверхностно – активных веществ / Е.В. Липнягов, В.В. Свиридов, Г.В. Ермаков. // Тезисы докладов XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Санкт-Петербург. – М.: Изд-во ООО «Интерконтакт Наука», Институт металлургии и материаловедения им. А.А.

Байкова РАН, 2008. – С. 236.

- 122. Lipnyagov, E.V. Going to Spontaneous Boiling-Up Onset / E.V. Lipnyagov, A.L. Gurashkin, A.A. Starostin, P.V. Skripov. // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27, No. 3. P. 307-318.
- 123. Gurashkin, A.L. High speed optical investigations of a character of boiling-up onset / A.L. Gurashkin, A.A. Starostin, G.V. Ermakov, and P.V. Skripov. // J. Chem. Phys. - 2012. - V. 136. - 021102.
- 124. Ермаков, Г.В. Экспериментальная установка для визуального наблюдения вскипания перегретой жидкости / Г.В. Ермаков, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов. // Труды международной научно-технической конференции «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ», Санкт-Петербург. – Спб.: СПбГУНиПТ, 2010. – С. 338.
- 125. Бойко, В.Г. Особенности метастабильных состояний при фазовых переходах жидкость-пар / В.Г. Бойко, Х.-Й. Могель, В.М. Сысоев, А.В. Чалый. // УФН. 1991. Т. 161, № 2. С. 77-111.
- 126. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент / М.П. Анисимов. // Успехи химии. 2003. Т. 72, №7. С. 664-705.
- 127. Kell, G.S. Early observations of negative pressures in liquids / G.S. Kell // Am. J. Phys. 1983. V. 51, Is. 11. P. 1038-1041.
- 128. Александров, Ю.А. Пузырьковые камеры / Ю.А. Александров, Г.С. Воронов, В.М. Горбунков, Н.Б. Делоне, Ю.И. Нечаев. М., Госатомиздат, 1963. 340 с.
- 129. Trefethen, L. Nucleation at liquid-liquid interface / L. Trefethen // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 923-924.
- 130. Apfel, R.E. Vapor Nucleation at Liquid-Liquid Interface/ R.E. Apfel // J. Appl. Phys. 1971. V. 54. P. 62-63.
- 131. Baidakov, V.G. Kinetics of boiling-up of a gassed liquid / V.G. Baidakov, A.M. Kaverin, G.Sh. Boltachev. // Heat Transfer Research. 2007. V. 38, No. 3. P. 211-221.
- 132. Виноградов, В.Е. Исследование вскипания перегретых и растянутых жидкостей: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени доктора физ. – мат. наук / Виноградов Владимир Егорович, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2006. – 243 с.
- 133. Павлов, П.А. Вскипание эмульсий при импульсном разогреве / П.А. Павлов, О.Н. Дерябин. // ТВТ. – 1985. – Т. 23, № 1. – С. 183-185.
- 134. Буланов, Н.В. Взрывное вскипание диспергированных жидкостей / Н.В. Буланов. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 2011. 232 с.
- 135. Vinogradov, V. E. Depression of the cavitation centers in water under pulsed tension conditions / V. E. Vinogradov. // Tech. Phys. Lett. – 2009. – V. 35, No. 2. – P. 54-56.
- 136. Синицын Е.Н. Исследование кинетики зародышеобразования в перегретых

жидкостях: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ. - мат. наук / Синицын Евгений Николаевич; УПИ. – Свердловск, 1967. – 231 с.

- поверхности 137. Падерин, И.М. Исследование влияния металлов И ионизирующего излучения на кинетику зародышеобразования в перегретых жилкостях: специальность 01.04.14 «Теплофизика И теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ. мат. наук / Падерин Ильяс Мусиевич, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 1999. – 142 c.
- 138. Липнягов, Е.В. Исследование характера вскипания перегретых жидкостей вблизи границы достижимого перегрева: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ. мат. наук / Липнягов Евгений Владимирович, УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2006. 171 с.
- 139. Гурашкин, А.Л. Кинетика вскипания перегретой жидкости в структурах из мелкодисперсных порошков: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физ. - мат. наук / Гурашкин Александр Леонидович, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2007. – 137 с.
- 140. Гасанов, Б.М. Экспериментальное исследование механизмов кипения эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой: специальность 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника»: диссертация на соискание ученой степени доктора физ. мат. наук / Гасанов Байрамали Мехрали оглы, УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2021. 224 с.
- 141. Reinke, P. Surface boiling of superheated liquid. D.Sc. Dissertation / P. Reinke. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology, 1997. – 180 p.
- 142. Reinke, P. Explosive vaporization of superheated liquids by boiling fronts / P. Reinke, and G. Yadigaroglu. // Int. J. Multiphase Flow. 2001. V. 27, Is. 9. P. 1487-1516.
- 143. Mitrovic, J. Propagation of boiling fronts along horizontally arranged heated tubes / J. Mitrovic, and J. Fauser. // Chem. Eng. Research and Design. 2001. V. 79, Is. 4. P. 363-370.
- 144. Актёршев, С.П. Модель вскипания сильно перегретой жидкости с формированием фронта испарения / С.П. Актёршев, В.В. Овчинников. // Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т. 18, № 4 С. 617-628.
- 145. Pavlenko, A.N. Investigation of Transient Processes at Liquid Boiling under Nonstationary Heat Generation Conditions / A.N. Pavlenko, E.A. Tairov, V.E. Zhukov, A.A. Levin, A.N. Tsoi. // J. Eng. Thermophys. – 2011. – V. 20, No. 4. – P. 380-406.
- 146. Plawsky J.L. Explosive nucleation in microgravity: The Constrained Vapor Bubble experiment / Joel L. Plawsky, Peter C. Wayner Jr. // Int. J. Heat Mass Transf. – 2012. – V. 55, Iss. 23-24. – P. 6473-6484.

- 147. Stutz, B. Onset of boiling and propagating mechanisms in a highly superheated liquid the role of evaporation waves, Benoit Stutz, José Roberto Simões-Moreira // Int. J. Heat Mass Transf. 2013. V. 56, No. 1-2. P. 683-693.
- 148. Jo, HangJin. Heterogeneous bubble nucleation on ideally-smooth horizontal heated surface / HangJin Jo, Massoud Kaviany, Seol Ha Kim, Moo Hwan Kim // Int. J. Heat Mass Transf. 2014. V. 71. P. 149-157.
- 149. Kuznetsov, D.V. Studying the development of evaporation front interface in Freon R21 at non-stationary heat release / D.V. Kuznetsov, M.I. Moiseev, V.E. Zhukov // MATEC Web Conf. – 2015. – V. 23. – 01022.
- 150. Raghupathi, A. Pruthvik. Contact line region heat transfer mechanisms for an evaporating interface / Pruthvik A. Raghupathi, Satish G. Kandlikar. // Int. J. Heat Mass Transf. 2016. V. 95. P. 296-306.
- 151. Жуков, В.Е. Динамика межфазной поверхности самоподдерживающегося фронта испарения в жидкости с добавками наноразмерных частиц / В.Е. Жуков, А.Н. Павленко, М.И. Моисеев, Д.В. Кузнецов. // ТВТ. – 2017. – Т. 55. – № 1. – С. 85–93.
- 152. Moiseev, M.I. Propagation of a Self-Sustaining Evaporation Front in Freon Mixtures / M.I. Moiseev, V.E. Zhukov, A.N. Pavlenko. // J. Eng. Thermophys. – 2018. – V. 27, No. 4. – P. 379-386.
- 153. Sharypov, O.V. Hydrodynamic Instability of Vaporization Front in Superheated Liquid // J. Eng. Therm. 2019. V. 28, No. 4. P. 484-488.
- 154. Chudnovskii, V.M. Study of methods for controlling direction and velocity of liquid jets formed during subcooled boiling / V.M. Chudnovskii, M.A. Guzev et al. // Int. J. Heat Mass Transf. – 2021. – V. 173. – 121250.
- 155. Chernov, A.A. Laser-induced boiling of subcooled liquid: influence of the radiation power on the vapor bubble nucleation and growth / A.A. Chernov, A.A. Pil'nik, A.A. Levin et al. // Int. J. Heat Mass Transf. – 2022. – V. 184. – 122298.
- 156. Гурашкин, А.Л. Импульсная активация вскипания перегретой жидкости лазерным излучением / А.Л. Гурашкин, А.А. Старостин, П.В. Скрипов. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, № 12. С. 47-50.
- 157. Kotov, A.N. Low-energy activation of superheated n-pentane boiling-up by laser pulse at the fiber-liquid interface / A.N. Kotov, A.L. Gurashkin, A.A. Starostin, P.V. Skripov // Interfacial Phenom. Heat Transf. – 2022. – V. 10, Is. 3. – P. 15-23.
- 158. Avedisian, C. T. Effect of pressure on bubble growth within liquid droplets at the superheat limit / C. T. Avedisian // J. Heat Trans. – 1982. – V. 104, No. 4. – P. 750-757.
- 159. Shepherd, J. E. Rapid evaporation at the superheat limit / J. E. Shepherd, B. Sturtevant // J. Fluid Mech. 1982. V. 121. P. 379-402.
- 160. Фрост, Д. Влияние давления окружающей среды на неустойчивость взрывного вскипания предельно перегретой жидкости / Д. Фрост, Б. Стуртевант. // Тр. Амер. о-ва инженеров-механиков. – 1986. – Теплопередача. – № 2. – С. 158.

- 161. Frost, D.L. Dynamics of explosive boiling of a droplet / D. L. Frost. // Phys. Fluids. - 1988. - V. 31, No. 9. - P. 2554-2561.
- 162. Haustein, H.D. The dynamics of bubble growth cat medium-high superheat: boiling in an infinite medium and on a wall / H.D. Haustein, A. Gany, G.F. Dietze, E. Elias, and R. Kneer // J. Heat Transfer. – 2013. – V. 135, No. 7. – 071501.
- 163. Накоряков, В.Е. Экспериментальные исследования процесса инжекции жидкого азота в воду / В.Е. Накоряков, А.Н. Цой, И.В. Мезенцев, А.В. Мелешкин // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21, № 3. С. 293–298.
- 164. Rebelo, N. Explosion of metastable droplets in immiscible liquids / N. Rebelo, F. Nadal, C.P. Garner, H. Zhao. // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 181. 121877.
- 165. Gao, Wenzhong. An experimental study on explosive boiling of superheated droplets in vacuum spray flash evaporation / Wenzhong Gao, Jiaye Qi, Jiahao Zhang, Guangming Chen, Dawei Wu. // Int. J. Heat Mass Trans. – 2019. – V. 144. – 118552.
- 166. Dergarabedian, P. The rate of growth of vapor bubbles in superheated water / P. Dergarabedian // J. Appl. Mech. 1953. V. 20, No. 4. P. 537-545.
- 167. Staniszewski, B.E. Bubble growth and departure in nucleate boiling: Tech. Rept. No. 16, MIT / B.E. Staniszewski Cambridge: Mass, 1959.
- 168. Strenge, P. H. Microscopic study of bubble growth during nucleate boiling / P. H. Strenge, Aluf Orell, J. W. Westwater // AIChE J. 1961 V. 7, No. 4. P. 578-583.
- 169. Glaser, D.A. Bubble chamber tracks of penetrating cosmic ray particles / D.A. Glaser. // Phys. Rev. 1953. V. 91, No. 3. P. 762-763.
- 170. Данилов, Н.Н. К вопросу о механизме инициированного зародышеобразования в перегретой жидкости / Н.Н. Данилов, В.П. Скрипов, Е.Н. Синицын // В сб.: Теплофизика и термодинамика. - Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1974. – С. 11-22.
- 171. Синицын, Е.Н. Вскипание перегретого н-пентана и н-гексана под действием αчастиц / Е.Н. Синицын, В.С. Усков. // В сб.: Термодинамические исследования метастабильных жидкостей. - Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1986. – С. 59-62.
- 172. Иванов, В.И. Дозиметрия нейтронов при помощи детекторов на основе перегретой жидкости / В.И. Иванов, Н.Н. Семашко, Н.С. Смирнова, А.К. Саломатов. // Атомная энергетика. 1987. Т. 63, № 1. С. 57-60.
- 173. Parmar, D.S. Nucleation in superheated liquids due to electric fields / D.S. Parmar, A.K. Jalauddin. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1973. V.6, No. 10. P. 1287-1294.
- 174. Акуличев, В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях / В.А. Акуличев М.: Наука, 1978. 280 с.
- 175. Ермаков, Г.В. Вскипание перегретой жидкости ультразвуком / Г.В. Ермаков, А.П. Федоров. // ТВТ. 1985. Т. 23, № 6. С. 1092-1095.
- 176. Байдаков, В.Г. Вскипание жидкого аргона при больших перегревах в слабых ультразвуковых полях / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.Н. Андбаева. // Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т. 18, № 1. С. 35-40.

- 177. Скрипов, В.П. В.П. Кинетический аспект долговечности растянутых образцов: сопоставление двух подходов / Скрипов, В.Е. Виноградов. // Прикладная механика и техническая физика. 2005. Т. 46, № 5. С. 100-105.
- 178. Липнягов, Е.В. Экспериментальное исследование вскипания сильно перегретой жидкости на искусственных флуктуационных центрах кипения / Е.В. Липнягов, Г.В. Ермаков, С.А. Перминов. // Труды РНКТ-3, Москва. – М: Изд-во МЭИ, 2002. – Т.1. – С. 80-83.
- 179. Perminov, S.A. Statistical properties of fluctuation boiling centers on the wall of a silylated glass cell for n-pentane near the boundary of attainable superheat / S.A. Perminov, E.V. Lipnyagov, G.V. Ermakov, M.A. Parshakova // Int. J. Heat Mass Transf. – 2013. – V. 57, No. 1. – P. 429-431.
- 180. Артеменко, А.И. Органическая химия: [учебник для строит. спец. вузов] / А. И. Артеменко. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1987. 430 с.
- 181. Li, J. Size effect on two-phase flow regime for condensation in micro/mini tubes / J. Li, B. Wand // Inc. Heat Trans. Asian Res. 2003. V. 32. P. 65-71.
- 182. Mehendale, S.S. Fluid flow and heat transfer at micro and meso-scales with application to heat exchanger design / S.S. Mehendale, A.M. Jacobi, R.K. Ahah // Appl. Mech. Rev. 2000. V. 53, No. 7. P. 175-193.
- 183. Kandlikar, S.G. Evolution of microchannel flow passages-thermohydraulic performance and fabrication technology / S.G. Kandlikar, W.J. Grande. // Heat Transfer Eng. 2003. V. 24, No. 1. P. 3-17.
- 184. Sardeshpande, M.V. Two-phase flow boiling in small channels: A brief review / M.V. Sardeshpande, V.V. Ranade. // Sadhana V. – 2013. – V. 38, No. 6. – P. 1083-1126.
- 185. Kew, P. Correlations for Prediction of Boiling Heat Transfer in Small Diameter Channels / P. Kew, K. Cornwell. // Applied Thermal Engineering. – 1997. – V. 17, No. 8-10. – P. 705-715.
- 186. Витовский, О.В. Исследование распространения волны испарения метастабильной однокомпонентной жидкости / О.В. Витовский, В.В. Кузнецов. // Труды РНКТ-4 (Москва, 2006). – М.: Изд-во МЭИ, 2006. – Т.5. – С. 70-72.
- 187. Жуков, В.Е. Динамика распространения самоподдерживающегося фронта испарения в условиях нормальной и микро-гравитации / В.Е. Жуков, Д.В. Кузнецов, М.И. Моисеев, М.А. Барташевич. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2013. № 1 (12). С. 329-335.
- 188. Кузнецов, В.В. Экспериментальное исследование динамики распада метастабильного состояния жидкости при сбросе давления / В.В. Кузнецов, И.А. Козулин. // Тепловые процессы в технике. 2014. V. 6, № 3. С. 115-121.
- 189. Kozulin, I.A. Experimental study of metastable liquids decay during depressurization in cylindrical channel / I.A. Kozulin, G.V. Bartkus, S.V. Dimov. // EPJ Web of Conferences. – 2017. – V. 159. – 00025.

- 190. Dewangan, K.K. Experimental analysis of flashing front propagation in superheated water - Effects of degree of superheat, tube inclination, and secondary nucleation / K.K. Dewangan, P.K. Das. // Physics of Fluids. – 2020. – V. 32, No.7. – 073311.
- 191. Ландау, Л.Д. К теории медленного горения / Л.Д. Ландау // ЖЭТФ. 1944. Т. 14, № 6. – С. 240-245.
- 192. Prosperetti, A. The stability of an evaporating liquid surface / A. Prosperetti, M.S. Plesset. // Phys. Fluids. 1984. V. 27, Is. 7. P. 1590-1602.
- 193. Дразин, Ф. Введение в теорию гидродинамической устойчивости / Ф. Дразин. М: Физматлит, 2005. 288 с.
- 194. Дорощук, В.Е. Кризисы теплообмена при кипении воды в трубах / В.Е. Дорощук. М.: Энергия, 1970. 168 с.
- 195. Кошкин, В.К. Нестационарный теплообмен / В.К. Кошкин, Э.К. Калинин, Г.А. Дрейцер, С.А. Ярхо. – М.: Машиностроение, 1973. – 328 с.
- 196. Кутателадзе, С.С. Гидродинамика газожидкостных систем / С.С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. М.: Энергия, 1976. 296 с.
- 197. Кириллов, П.Л. Тепломассообмен в ядерных энергетических установках / П.Л. Кириллов, Г.П. Богословская. М.: Энергоатомиздат, 2000. 456 с.
- 198. Липнягов, Е.В. Изучение центров парообразования н-пентана в стеклянном капилляре вблизи границы достижимого перегрева с помощью скоростной видеосъемки / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова, С.А. Перминов, Г.В. Ермаков. // Тепловые процессы в технике. – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 7-11.
- 199. Паршакова, М.А. Статистическая обработка экспериментальных данных по изучению вскипания перегретых жидкостей методом пузырьковой камеры / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов; [Труды [Электронный ресурс]. –Режим доступа: https://elibrary.ru/vdjadd]. // Тезисы РНКТ-6, Москва. – М.: Изд-во МЭИ, 2014 – Т. 2. – С. 76-77.
- 200. Липнягов, Е.В. Скоростная видеосъемка вскипания перегретой жидкости в стеклянных капиллярах / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова // Тезисы докладов XVIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в новых энергетических технологиях», Звенигород. М.: Издательство МЭИ, 2011. С. 193-194.
- 201. Липнягов, Е.В. Изучение вскипания перегретого н-пентана в стеклянном капилляре в зависимости от температуры по данным скоростной видеосъемки / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова, Г.В. Ермаков; [Труды [Электронный ресурс]. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). Секция 2. Доклад 48] // Тезисы докладов и сообщений XIV Минского межд. форума по тепло- и массообмену, Минск. Минск: Изд-во ИТМО, 2012. Т. 1, Ч. 2. С. 537-540.
- 202. Липнягов, Е.В. Скоростная видеосъемка вскипаний сильно перегретой жидкости на поверхностных центрах чистой стеклянной ячейки / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова, С.А. Перминов; [Тезисы. – С. 99]. // Труды VIII Всероссийского семинара вузов по теплофизике и энергетике, Екатеринбург.

- Екатеринбург: УрФУ, 2013. - С. 331-339.

- 203. Lipnyagov, E.V. The visualization of boiling-up onset of superheated n-pentane in a glass capillary at atmospheric pressure by high-speed video / E.V. Lipnyagov, M.A. Parshakova, S.A. Perminov, and G.V. Ermakov. // Int. J. Heat Mass Trans. – 2013. – V. 60, No. 1. – P. 612-615.
- 204. Липнягов, Е.В. Скоростная видеосъемка вскипания перегретого н-пентана при атмосферном давлении в двух взаимно перпендикулярных направлениях / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова, Г.В. Ермаков; [Труды [Электронный ресурс]. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Секция 2. – Доклад 47] // Тезисы докладов и сообщений XIV Минского межд. форума по тепло- и массообмену, Минск. – Минск: Изд-во ИТМО, 2012. – Т. 1, Ч. 2. – С. 540-542.
- 205. Липнягов, Е.В. Изучение центров вскипания н-пентана с помощью скоростной видеосъемки в двух взаимно перпендикулярных направлениях / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова, Г.В. Ермаков // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т.20, № 5. С. 605-614.
- 206. Липнягов, Е.В. Визуализация вскипания сильно перегретого н-пентана в стеклянном капилляре при давлениях выше атмосферного / Е.В. Липнягов, С.А. Перминов, М.А. Паршакова, М.С. Захаров; [Труды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elibrary.ru/vdjabf]. // Тезисы РНКТ-6, Москва. – М.: Изд-во МЭИ, 2014 – Т. 2. – С. 66-67. [Доклад награжден дипломом на секции "Кипение, кризисы кипения, закризисный теплообмен"].
- 207. Липнягов, Е.В. Визуализация вскипания сильно перегретого н-пентана в стеклянном капилляре при давлениях выше атмосферного / Е.В. Липнягов, С.А. Перминов, М.А. Паршакова, М.С. Захаров. // Тепловые процессы в технике 2015. Т.7, № 5. С. 199-203.
- 208. Паршакова, М.А. Статистическая обработка цензурированных данных по гетерогенному вскипанию перегретых жидкостей / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов. // Тезисы докладов XVI Всероссийской школысеминара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16), Екатеринбург – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2015. – С. 140.
- 209. Паршакова, М.А. Методика эксперимента по изучению кинетики спонтанного вскипания перегретой жидкости с использованием правостороннего цензурирования / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов, С.А. Перминов // Тепловые процессы в технике. 2016. Т. 8, № 8. С. 361-368.
- 210. Lipnyagov, E.V. The study of boiling-up onset of highly superheated n-pentane in a glass capillary at different pressures with the use of high-speed video. I. Visualization and nucleation sites / E.V. Lipnyagov, M.A. Parshakova, S.A. Perminov. // Int. J. Heat Mass Trans. 2017. V. 104. P. 1353-1361.
- 211. Lipnyagov, E.V. The study of boiling-up onset of highly superheated n-pentane in a glass capillary at different pressures with the use of high-speed video. II. Data processing / E.V. Lipnyagov, M.A. Parshakova, S.A. Perminov. // Int. J. Heat Mass Trans. – 2017. – V. 104. – P. 1362-1371.

- 212. Lipnyagov, E.V. Investigation of the kinetics of spontaneous boiling-up of superheated n-pentane in a glass tube with defects of the inner surface. I. Monitoring the liquid-vapor surface tension / E.V. Lipnyagov, M.A. Parshakova. // Int. J. Heat Mass Trans. – 2022. – V. 196. – 123254.
- 213. Паршакова, М.А. Изучение гетерогенной нуклеации в перегретом н-пентане при разных скоростях понижения давления / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов. // Сборник тезисов V Всероссийской научной конференции с элементами школы молодых ученых Теплофизика и физическая гидродинамика, Ялта. – Новосибирск: ИТФ СО РАН, 2020. – С. 105.
- 214. Липнягов, Е.В. Исследование кинетики вскипания перегретого н-пентана при разных скоростях понижения давления / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86, № 2. С. 221-227.
- 215. Перминов, С.А. Влияние микродобавки углекислого газа на кинетику вскипания перегретого н-пентана / С.А. Перминов, Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова. // Тезисы докладов XXIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева, Екатеринбург. Екатеринбург: ИТФ УрО РАН, 2021. С. 92.
- 216. Perminov, S.A. Influence of microadditive of carbon dioxide on the kinetics of boiling-up of superheated n-pentane / S.A. Perminov, E.V. Lipnyagov, M.A. Parshakova // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021. – V. 2039, No. 1. – 012027.
- 217. Паршакова М.А. Расчет скорости фронта испарения и динамического угла смачивания перегретого н-пентана в стеклянном капилляре / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов // Сборник тезисов VI Всероссийской научной конференции «Теплофизика и физическая гидродинамика с элементами школы молодых учёных», Севастополь. – Новосибирск: ИТФ СО РАН, 2021. – С. 132.
- 218. Паршакова, М.А. Изучение влияния наиболее вероятных центров парообразования на кинетику спонтанного вскипания перегретого н-пентана / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов. // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2021. – С. 230.
- 219. Липнягов, Е.В. Экспериментальное исследование фронта испарения перегретого н-пентана в стеклянном капилляре / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов // Тепловые процессы в технике. 2021. Т. 13, № 12. С. 561-570.
- 220. Паршакова, М.А. Изучение влияния наиболее вероятных центров парообразования на кинетику спонтанного вскипания перегретого н-пентана / Паршакова М.А., Липнягов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86, № 2. С. 215-220.
- 221. Липнягов, Е.В. Экспериментальное исследование фронта испарения перегретого н-пентана в стеклянном капилляре при вскипании в процессе непрерывного понижения давления / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова; [Материалы [Электронный ресурс]. Режим доступа:

https://elibrary.ru/item.asp?id=49826901]. // Материалы РНКТ-8, Москва. – М.: Изд-во МЭИ, 2022. – Т. 1. – С. 298-299.

- 222. Липнягов, Е.В. Изучение фронта испарения перегретого н-пентана в стеклянном капилляре при помощи скоростной видеосъемки в двух взаимно перпендикулярных направлениях и быстродействующего датчика давления / Е.В. Липнягов, М.А. Паршакова // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества памяти М.И. Куркина (СПФКС-22), Екатеринбург. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2022. С. 209.
- 223. Паршакова, М.А. Изучение кинетики вскипания перегретого н-пентана в стеклянной трубке при помощи скоростной видеосъемки в двух взаимно перпендикулярных направлениях / М.А. Паршакова, Е.В. Липнягов // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества памяти М.И. Куркина (СПФКС-22), Екатеринбург. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2022. С. 210.
- 224. Thermophysical Properties of Fluid Systems // NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid.
- 225. Span, R. Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids / R. Span, W. Wagner // Int. J. Thermophys. 2003. V. 24, No. 1. P. 41-109.
- 226. Перминов, С.А. Опыт автоматизации измерений времени жизни перегретой жидкости / С.А. Перминов. // Тезисы докладов XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Москва. М.: Изд-во ООО «Интерконтакт Наука», Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2008. С. 237-238.
- 227. Элементарный учебник физики. Т. 1. Механика. Теплота. Молекулярная физика / под. ред. Г.С. Ландсберга М.: Наука, 1985. 606 с.
- 228. Cheng, H. Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide+ n-pentane from 252 to 458 K at pressures to 10 MPa / H. Cheng, M.E. Pozo de Fernindez, J.A. Zollweg, W.B. Streett // J. Chem. Eng. Data. – 1989. – V. 34, Is. 3. – P. 319-323.
- 229. Peng, D.-Yu. A New Two Constant Equation of State. // Ding-Yu Peng, D.B. Robinson // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15, No. 1. 59-64.
- 230. Зимин, В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физикохимического эксперимента / В.С. Зимин. – М.: Химия, 1974. – 328 с.
- 231. Агранат, Б.А. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат. М.: Высшая школа, 1987. 352 с.
- 232. Маргулис, М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях / М.А. Маргулис. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
- 233. Adamson, A.W. Physical chemistry of surfaces / A.W. Adamson, A.P. Gast [6th edition]. New York: John Wiley & Sons, 1997. 804 p.

- 234. Rusanov, A.I. Interfacial Tensiometry / A.I. Rusanov, V.A. Prokhorov; in: D. Möbius and R. Miller (Eds.), V. 3. Studies in Interface Science. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. 406 p.
- 235. Lane, J.E. Correction Terms for Calculating Surface Tension from Capillary Rise / J. E. Lane // J. Colloid Interface Sci. –1973. V. 42, No. 1, P. 145-149.
- 236. Ramakrishnan, S. Determination of interfacial tension by differential capillary rise / S. Ramakrishnan, S. Hartland. // Prec. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 1981. V. 90, No. 3. P. 215-224.
- 237. Andbaeva, V.N. Capillary constant and surface tension of propane (R-290) with small additives of hydrogen / V.N. Andbaeva, V.G. Baidakov. // Fuel. – 2021. – V. 287. – 119546.
- 238. Sugiura, N. Further analysis of the data by Akaike's information criterion and the finite corrections / N. Sugiura. // Communications in Statistics. Theory and Methods. 1978. V. 7, No. 1. P. 13-26.
- 239. Вентцель, Е.С. Теория вероятностей / Е.С. Вентцель. М.: Наука, 1969. 576 с.
- 240. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А.И. Кобзарь. М.: Физматлит, 2006. 816 с.
- 241. Krishnamoorthy, K. Handbook of Statistical Distributions with Applications / Statistics: A Series of Textbooks and Monographs / K. Krishnamoorthy. Chapman and Hall / CRC Press, 2006. 346 c.
- 242. Гайдышев И.П. Моделирование стохастических и детерминированных систем: Руководство пользователя программы AtteStat [Электронный ресурс] / И.П. Гайдышев. Курган, 2015. 484 с. Режим доступа: http://биостатистика.pф/files/AtteStat\_Manual\_15.pdf.
- 243. Падерин, И.М. Статистический анализ процесса вскипания перегретой жидкости на поверхности твердых тел / И.М. Падерин, Г.В. Ермаков // В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. Екатеринбург: ИТФ УрО РАН, 1999. Вып.3. С. 24-32.
- 244. Хинчин, А.Я. О пуассоновских потоках случайных событий / А.Я. Хинчин // Теория вероятности и ее применение. – 1956. – Т. 1, № 3. – С. 320-327.
- 245. Григелионис, Б. О сходимости сумм ступенчатых случайных процессов к пуассоновскому / Б. Григелионис // Теория вероятности и ее применение. 1963. Т. 8, № 2. С. 189-194.
- 246. A. Renyi, A Poisson-Folyamat Egy Jellemzese (A characterization of the Poisson process) / A. Renyi // Proc. Math. Inst. Hungarian Acad. Sci. 1956. V. 1, No. 4. P. 519-527.
- 247. Кокс, Д. Статистический анализ последовательностей событий / Кокс Д., Льюис П. М.: Мир, 1969. 312 с.
- 248. Cooper, R. B. Handbooks in Operations Research and Management Science: in 15 Vols. / R. B. Cooper, P.W. Glynn, W.K. Grassmann; Ed. in chief D.P. Heyman, M.J. Sobel. – New York: North-Holland, 1990. – Vol. 2. Stochastic Models. – 725 p.

- 249. Miller, Jr. R.G. Survival Analysis / Jr. R.G. Miller New York: John Wiley and Sons, 1981. 238 p.
- 250. Кокс, Д.Р. Анализ данных типа времени жизни / Серия «Математикостатистические методы за рубежом» / Д.Р. Кокс, Д. Оукс. – М.: Финансы и статистика, 1988. – 191 с.
- 251. Lee, Elisa T. Statistical Methods for Survival Data Analysis / Elisa T. Lee, John Wenyu Wang [3nd edition]. New York: John Wiley and Sons, 2003. 535 p.
- 252. Encyclopedia of Biostatistics / Ed. in chief P. Armitage, T. Colton [8-Volume Set, 2nd edition]. Chichester: Wiley, 2005. 6100 p.
- 253. Hosmer, D.W. Applied survival analysis: regression modeling of time-to-event data / D.W. Hosmer, S. Lemeshow, S. May [2nd edition]. – New York: John Wiley and Sons, 2008. – 411 p.
- 254. Аронов, И.З. Надежность и эффективность в технике: справочник в 10 томах. Т.6. Экспериментальная отработка и испытания, Гл. 8; под ред. В.С. Авдуевского / И.З. Аронов, Б.В. Бодин, В.А. Лапица [и др.]. – М.: Машиностроение, 1989. – 376 с.
- 255. O'Connor, A.N. Probability Distributions Used in Reliability Engineering / A.N. O'Connor [4nd edition]. Maryland: RIAC University of Maryland College Park, 2011. 208 p.
- 256. ГОСТ Р 27.004-2009 Надежность в технике. Модели отказов, М.: Стандартинформ, 2010. 22 с.
- 257. ГОСТ Р 50779.26-2007 Статистические методы. Точечные оценки, доверительные, предикционные и толерантные интервалы для экспоненциального распределения. М.: Стандартинформ, 2008. 32 с.
- 258. ГОСТ Р МЭК 60605-6 2007 Надежность в технике. Критерии проверки постоянства интенсивности отказов и параметра потока отказов. М.: Стандартинформ, 2008. 36 с.
- 259. Джонсон, Н.Л. Одномерные непрерывные распределения / Н. Л. Джонсон, С. Коц, Н. Балакришнан [в 2 частях]. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014 (2015). –705 (600) с.
- 260. Murthy, D. N. P. Weibull Models / D. N. P. Murthy, M. Xie, R. Jiang. New York: John Wiley and Sons, 2003. 408 p.
- 261. Rinne, H. The Weibull Distribution: A Handbook, H. Rinne. Boca Raton: CRC Press, 2009. 784 p.
- 262. ГОСТ Р 50779.27-2007 Статистические методы. Критерий согласия и доверительные интервалы для распределения Вейбулла. М.: Стандартинформ, 2008. 23 с.
- 263. Everitt, B. S. Finite Mixture Distributions / B. S. Everitt, D. J. Hand. New York: Chapman and Hall, 1981. 149 p.
- 264. Titterington, D. M. Statistical analysis of finite mixture distributions / D. M. Titterington, A. F. M. Smith, U. E. Makov. New York: John Wiley and Sons, 1986.

-258 p.

- 265. McLachlan, G. Finite Mixture Models / G. McLachlan, D. Peel. New York: John Wiley and Sons, 2000. 439 p.
- 266. Hammer, Øyvind. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis / Øyvind Hammer, David A. T. Harper, Paul D. Ryan // Palaeontol Electron. 2001. V. 4, No. 1. P. 1-9.
- 267. Kaplan, E.L. Nonparametric estimation from incomplete observations / E.L. Kaplan, P. Meier. // J. Amer. Statist. Assn. 1958. V. 53, No. 282 P. 457-481.
- 268. Nelson, W. Theory and applications of hazard plotting for censored failure data / W. Nelson. // Technometrics. 1972. V. 14, No. 4. P. 945-965.
- 269. Silverman, B.W. Density Estimation for Statistics and Data Analysis / B. W. Silverman. New York: Chapman & Hall / CRC, 1986. 176 p.
- 270. Scott, D.W. Multivariate density estimation: theory, practice, and visualization / D.
   W. Scott New York: John Wiley and Sons, 1992. 336 p.
- 271. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. Л.: Химия., 1970. 351 с.
- 272. Kogan, V.E. Physical and Chemical Fundamentals of Obtaining Reusable Oil Sorbents Based on Low-Alkali Aluminoborosilicate Glasses and Regularities of Oil Absorption by them / V.E. Kogan, A.A. Gafiullina, P.V. Zgonnik, // Int. J. App. Eng. Res. – 2016. – V. 11, No. 9. – P. 6155-6159.
- 273. Скрипов, В.П. Капля на горячей плите: появление 1/f шума при переходе к сфероидальной форме / В.П. Скрипов, А.В. Виноградов, В.Н. Скоков [и др.]. // ЖТФ. 2003. Т. 73, № 6. С. 21-23.
- 274. Leidenfrost, J.G. On the Fixation of Water in Diverse Fire / J.G. Leidenfrost. // Int. J. Heat Mass Transf. 1966. V. 9, Is.11. P. 1153-1166.
- 275. Гасанов, Б.М. Ухудшение теплообмена при кипении эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой / Б.М. Гасанов. // ТВТ. 2018. Т. 56, № 4. С. 585-568.
- 276. Busov, K.A. Transient modes in a swirl jet of superheated water / K.A. Busov, N.A. Mazheiko, O.A. Kapitunov [et al]. // Int. J. Heat Mass Transf. 2020. V. 157. 119711.
- 277. Cowan, G. Statistical Data Analysis / G. Cowan. Oxford: Clarendon Press, 1998. 197 p.
- 278. Somayajulu, G.R. A generalized equation for surface tension from the triple point to the critical-point / G.R. Somayajulu. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9, No. 4. 559-566.
- 279. Лашков Ю.А., Об изотермическом и адиабатическом истечении совершенного газа из емкости / Ю.А. Лашков, Н.В. Самойлова // Ученые записки ЦАГИ. 1973. Т. 4, № 5. С. 471-484.
- 280. Шейпак, А.А. Гидравлика и гидропневмопривод: Учебное пособие. Ч.1. Основы механики жидкости и газа. 2-е изд. / А.А. Шейпак – М.: МГИУ, 2003. – 192 с.

- 281. Bormashenko, E.Yu. Wetting of real surfaces / E.Yu. Bormashenko. Berlin: de Gruyter, 2013. –197 p.
- 282. Русанов, А. И. Температурный пиннинг сидячего пузырька / А. И. Русанов, Н. Е. Есипова, В. Д. Соболев. // ДАН. 2020. Т. 491, №1. С. 69-72.
- 283. Saffman, P.G. The penetration of a fluid into a porous medium or a Hele–Shaw cell containing a more viscous fluid / P.G. Saffman, G. Taylor. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1958. V. 245, Is. 1242. P. 312-329.
- 284. Ершов, А.П. Неустойчивость "невязкого пальца" в регулярных моделях пористой среды А.П. Ершов, А.Я. Даммер, А.Л. Куперштох // Прикладная механика и техническая физика. 2001. Т. 42, № 2. С. 129-140.
- 285. Русанов, А.И. Сильная зависимость краевого угла от давления / А.И. Русанов, Н.Е. Есипова, В.Д. Соболев // ДАН. 2019. Т. 487, № 2. С. 169-173.
- 286. Harmathy, T.Z. Velocity of large drops and bubbles in media of infinite or restricted extent / T.Z. Harmathy. // AIChE J. 1960. V. 6, No. 2. P. 281-288.
- 287. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. М.: Наука, 1991. 133 с.
- 288. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. М.: Мир, 1991. 254 с.
- 289. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
- 290. Шредер, М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая / М. Шредер. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 528 с.
- 291. Chukanov, V. N. Is percolation of relevance to the superheating of light and heavy water? / V. N. Chukanov. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83, No. 4. P. 1902-1908.
- 292. Chukanov, V.N. Specifics of Nucleation in Superheated Water and Supersaturated Vapor / V.N. Chukanov, B.A. Korobitsyn. // J. Eng. Thermophys. 2007. V. 16, No. 3. P. 192-199.
- 293. Ягов, В.В. Теплообмен в однофазных средах и при фазовых превращениях: учебное пособие для вузов / В.В. Ягов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2014. – 542 с.
- 294. Доронин, Ю.П. Физика океана: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению "Гидрометеорология" и специальности "Океанология" / Ю. П. Доронин. СПб.: РГГМУ, 2000. 339 с.
- 295. Шустер, Г. Детерминированный хаос. Введение / Г. Шустер. М.: Мир, 1988. 248 с.
- 296. Эйдельман, Е.Д. Конвективные ячейки: три приближения теории опытов Бенара / Е.Д. Эйдельман. // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 5. С. 94-100.
- 297. Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур / В. Эбелинг. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 248 с.

- 298. Misyura, S.Ya. Nucleate boiling in bidistillate droplets / S.Ya. Misyura. // Int. J. Heat Mass Transf. 2014. V. 71. P. 197-205.
- 299. Jiang, S. Maximum likelihood estimates from censored data for mixed-weibull distributions / S. Jiang, D. Kececioglu. // IEEE Transactions on Reliability. – 1992. – V. 41, No. 2. – P. 248-255.
- 300. Spurrier, J.D. An overview of tests for exponentiality / J. D. Spurrier. // Communications in Statistics. Theory and Methods. 1983. V. 13, No. 13. P. 1635-1654.
- 301. Тихов, М.С. О сокращении длительности испытаний при цензурировании выборки / М.С. Тихов. // ТВП. 1991. Т. 36, Вып. 3. С. 606-609.

# Приложение А

# СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНИВАНИЯ ДАННЫХ ТИПА ВРЕМЕН ЖИЗНИ

#### А.1. Непараметрические методы

Непараметрические методы оценивания свободны от каких-либо теоретических предположений и предназначены для получения экспериментальных функций распределения случайной величины т.

# А.1.1. Метод гистограмм

Сравнение теоретической и экспериментальной плотности распределения вероятности величины τ обычно осуществляется с помощью гистограмм. Экспериментальная зависимость представляется в виде столбцов равной ширины Δτ и определяется по формуле [239, 270]

$$\hat{f}(\tau) = \Delta n / (N \Delta \tau),$$
 (A1)

где  $\Delta n$  – число событий, попадающих во временной интервал ( $\tau$ ,  $\tau$  +  $\Delta \tau$ ).

Существует несколько способов выбора оптимальной ширины  $\Delta \tau$ . Один из них основан на выборе числа столбцов по правилу Стерджеса  $(\tau_{max} - \tau_{min})/\Delta \tau \approx 1 + \log_2 N$ , где  $(\tau_{max} - \tau_{min})$  – разница между максимальным и минимальным значением измеряемой величины  $\tau$  [270]. Его можно рекомендовать в качестве начального приближения для простых распределений.

# А.1.2. Оценки функции выживаемости и интегрального риска

Представленные здесь методы широко используются в анализе выживаемости [249-253]. Для того чтобы ими воспользоваться, по завершении серии измерений величины  $\tau$  (см. п. 3.3) полученную выборку объемом *N* следует отсортировать по возрастанию величины  $t_i$ , i = 1, ..., N.

Экспериментальную функцию выживаемости обычно находят с помощью непараметрической оценки Каплана-Мейера [249-253, 255, 267]:

$$\hat{S}(\tau) = \prod_{j=1}^{l} \left[ 1 - \frac{d_j}{r_j} \right] \quad (t_l \leq \tau < t_{l+1}),$$

где  $r_j$  – число измерений, при которых до момента времени т вскипания не произошло, за исключением цензурированных;  $d_j$  – число измерений, при которых в момент времени т ожидаемое событие произошло,  $d_j/r_j$  – вероятность ожидаемого события в момент времени т. Для практических расчетов рекомендовано следующее выражение:

$$\hat{S}(\tau) = \prod_{j=1}^{l} \left[ \frac{N-j}{N-j+1} \right]^{\delta_{j}} \quad (t_{l} \le \tau < t_{l+1}).$$
(A2)

Оценку точности приближения (среднеквадратичное отклонение) функции выживаемости можно рассчитать по формуле Гринвуда:

$$\hat{\sigma}_{S}(\tau) = \hat{S}(\tau) \sqrt{\sum_{j=1}^{l} \left[ \frac{d_{j}}{r_{j}(r_{j} - d_{j})} \right]} \quad (t_{l} \leq \tau < t_{l+1}),$$

ИЛИ

$$\hat{\sigma}_{S}(\tau) = \hat{S}(\tau) \sqrt{\sum_{j=1}^{l} \left[ \frac{\delta_{j}}{(N-j+1)(N-j)} \right]} \quad (t_{l} \le \tau < t_{l+1}).$$
(A3)

Для больших выборок 100%(1-а) доверительный интервал определяется по формуле

$$\hat{S}_{\pm}(\tau) = \hat{S}(\tau) \pm z_{\gamma} \hat{\sigma}_{S}(\tau), \qquad (A4)$$

где  $z_{\gamma} - \gamma$ -квантиль стандартного нормального распределения,  $\gamma = 1 - \alpha/2$ ,  $\hat{S}_{+}(\tau)$ ,  $\hat{S}_{-}(\tau)$  – верхняя и нижняя граница доверительного интервала, соответственно. Для малых выборок рекомендовано следующее выражение

$$\hat{S}_{\pm}(\tau) = \hat{S}(\tau)^{\exp\left(\pm \frac{z_{\gamma}\hat{\sigma}_{S}(\tau)}{\hat{S}(\tau)\ln\hat{S}(\tau)}\right)},\tag{A5}$$

В отличие от формулы (A5), выражение (A4) дает симметричную оценку, которая может выйти за граничные значения 0 и 1, т.е. нормальное приближение вносит сильные искажения в случаях, когда функция выживаемости принимает значения,

близкие к граничным. Простейший способ подправить такую оценку состоит в том, чтобы те значения, которые больше единицы, заменить на единицу, а меньше нуля — на ноль.

Экспериментальную функцию интегрального риска можно оценить с помощью непараметрической оценки Нельсона-Аалена [249-252, 268]:

$$\hat{\Lambda}_0(\tau) = \sum_{j=1}^l \frac{d_j}{r_j} \quad (t_l \leq \tau < t_{l+1}),$$

ИЛИ

$$\hat{\Lambda}(\tau) = \sum_{j=1}^{l} \left[ \frac{\delta_j}{N - j + 1} \right] \quad (t_l \le \tau < t_{l+1}).$$
(A6)

Для среднеквадратичного отклонения этой величины существует следующее выражение:

$$\hat{\sigma}_{\Lambda}(\tau) = \sqrt{\sum_{j=1}^{l} \left[ \frac{\left(r_{j} - d_{j}\right)d_{j}}{\left(r_{j} - 1\right)r_{j}^{2}} \right]} \quad \left(t_{l} \leq \tau < t_{l+1}\right)$$

ИЛИ

$$\hat{\sigma}_{\Lambda}(\tau) = \sqrt{\sum_{j=1}^{l} \frac{\delta_j}{\left(N - j + 1\right)^2}} \quad \left(t_l \le \tau < t_{l+1}\right). \tag{A7}$$

Оценка 100%(1– $\alpha$ ) доверительного интервала  $(\hat{\Lambda}_{-}(\tau) < \hat{\Lambda}(\tau) < \hat{\Lambda}_{+}(\tau))$  для больших выборок определяется по формуле

$$\hat{\Lambda}_{\pm}(\tau) = \hat{\Lambda}(\tau) \pm z_{\gamma} \hat{\sigma}_{\Lambda}(\tau), \qquad (A8)$$

для малых выборок –

$$\hat{\Lambda}_{\pm}(\tau) = \hat{\Lambda}(\tau)^{\exp\left(\pm \frac{z_{\gamma}\hat{\sigma}_{\Lambda}(\tau)}{\hat{\Lambda}(\tau)}\right)}.$$
(A9)

#### А.2. Параметрические методы

Параметры теоретического распределения времен жизни перегретого состояния жидкости можно определить различными способами, в том числе и графическими [255, 260, 261]. Наиболее распространенными являются метод

#### А.2.1. Метод моментов

При отсутствии цензурированных данных и достаточном количестве измерений (N > 30) можно воспользоваться методом моментов [239]. Он заключается в приравнивании выборочных моментов к соответствующим моментам распределения и нахождении оценок  $N_p$  неизвестных параметров  $\theta$  из соответствующей системы уравнений.

Параметры распределения Вейбулла (см. п. 3.2, ур. (1.13)) находят с помощью следующих выражений: [259-261]

$$\hat{\tau} = \hat{a}^{-1}\Gamma(1+\hat{b}^{-1}), \quad \hat{\sigma}_{\tau}^2 = \hat{a}^{-2}\left[\Gamma(1+2\hat{b}^{-1}) - \left[\Gamma(1+\hat{b}^{-1})\right]^2\right],$$
 (A10)

где  $\hat{\sigma}_{\tau}^2$  – выборочная дисперсия, или второй центральный момент времен ожидания вскипания,

$$\hat{\sigma}_{\tau}^{2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( t_{i} - \hat{\tau} \right)^{2}.$$
 (A11)

Параметры гамма-распределения (см. п. 3.2, ур. (3.14)) находят с помощью равенств [259]

$$\hat{\overline{\tau}} = \hat{a}^{-1}\hat{b}, \quad \hat{\sigma}_{\tau}^2 = \hat{a}^{-2}\hat{b}.$$
 (A12)

Оценки, полученные методом моментов, часто используют в качестве начального приближения для метода максимального правдоподобия.

#### А.2.2. Метод максимального правдоподобия

Метод максимального правдоподобия является наиболее популярным методом благодаря хорошей вычислительной устойчивости и возможности использования цензурированных данных. Метод рекомендуют применять при следующих условиях [254]:

Ν	$N_b/N$
6 < <i>N</i> < 10	$\geq$ 0,5
$10 \le N < 20$	$\geq 0,3$
$20 \le N < 50$	$\geq 0,2$
$50 \le N < 100$	$\geq 0,1$

Если они не выполняются, возможна оценка только нижней доверительной границы параметров распределения. Реализация метода начинается с составления функции максимального правдоподобия в виде [242, 251]

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^{N} f(t_i | \theta)^{\delta_i} S(t_i | \theta)^{1-\delta_i} .$$
(A13)

Точечные оценки параметров распределения θ находят из условия максимума функции максимального правдоподобия. Для упрощения ищут экстремум не самой функции максимального правдоподобия, а ее логарифма:

$$\ln L(\theta) = \sum_{i=1}^{N} \left[ \delta_{i} \ln f(t_{i} | \theta) + (1 - \delta_{i}) \ln S(t_{i} | \theta) \right].$$
(A14)

Параметры смеси распределений обычно находят с помощью ЕМ-алгоритма [263-265], в том числе если имеются цензурированные данные [299].

Для распределения Вейбулла метод максимального правдоподобия дает следующие уравнения для поиска параметров  $\theta = (a, b)$  [242, 251]:

$$\left[\sum_{i=1}^{N} \delta_{i} \left(\ln t_{i} + b^{-1}\right)\right] - \left[\sum_{i=1}^{N} \delta_{i}\right] \left[\sum_{i=1}^{N} t_{i}^{b}\right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^{N} t_{i}^{b} \ln t_{i}\right] = 0, \quad (A15)$$

$$a = \left[ \left( \sum_{i=1}^{N} \delta_i \right) \left( \sum_{i=1}^{N} t_i^b \right)^{-1} \right]^{1/b}.$$
 (A16)

Для гамма-распределения метод сводится к задаче максимизации функции по параметрам  $\theta = (a,b)$ :

$$\theta = \arg \max_{\theta} \left[ \sum_{i=1}^{N} \left[ -\ln \Gamma(b) + \delta_i \left( b \ln a + (b-1) \ln t_i - a t_i \right) + (1-\delta_i) \ln \Gamma(b, a t_i) \right] \right].$$
(A17)

Ее можно решить численным методом Ньютона-Рафсона.

171

#### А.З. Критерии согласия и выбора параметрической модели

#### А.3.1. Критерии стационарности пуассоновского потока

Как бы хорошо ни была подобрана теоретическая кривая, между нею и статистическим экспериментальным распределением величины т неизбежны некоторые расхождения. Возникает вопрос: объясняются ли эти расхождения только случайными обстоятельствами, связанными с ограниченным числом наблюдений, или же они являются существенными и говорят о том, что теоретическая модель изучаемого процесса подобрана плохо. Для ответа на такой вопрос служат так называемые «критерии согласия» [239, 240, 300].

Серьезным доводом в пользу того, что наблюдается стационарный пуассоновский процесс, согласно его свойству  $\overline{\tau} = \sigma_{\tau}$ , является близость величин, определяемых выражениями (3.4), при условии  $N \to \infty$  [239]. Резкое отличие этих характеристик, напротив, свидетельствует против этой гипотезы. Для оценки стационарности пуассоновского потока, т.е. справедливости экспоненциального распределения, можно воспользоваться статистическим критерием постоянства интенсивности отказов (вскипаний), задаваемый международным стандартом [258] (см. также [247]). Метод предполагает, что число вскипаний  $N_b$  не менее 6. Чтобы им воспользоваться, полученную выборку объемом N следует отсортировать по возрастанию величины  $t_i$ , i = 1, ..., N. Пусть

$$\tilde{T}_{j} = \sum_{i=1}^{j} t_{i} + (N - j)t_{j}, \qquad (A18)$$

тогда с учетом специфики нашей задачи критерий можно преобразовать к следующему виду:

$$U = \begin{cases} \frac{\sum_{j=1}^{N} \delta_{j} \tilde{T}_{j} - N_{b} \frac{1}{2} \tilde{T}_{N}}{\tilde{T}_{N} \sqrt{\frac{N_{b}}{12}}}, & \text{если } N > N_{b}, \\ \frac{\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{T}_{j} - (N-1) \frac{\tilde{T}_{N}}{2}}{\tilde{T}_{N} \sqrt{\frac{N-1}{12}}}, & \text{если } N = N_{b}. \end{cases}$$
(A19)

Критическое значение критерия  $U_{\alpha}$  при заданном уровне значимости  $\alpha$  определяется  $\gamma$ -квантилем стандартного нормального распределения,  $\gamma = 1 - \alpha/2$ . Например, если  $\alpha = 0,1$ , то  $U_{\alpha} = 1,64$ . Если абсолютное значение (A19) меньше критического значения, то гипотезу о постоянстве интенсивности потока принимают. Если оно больше критического значения, предположение о постоянстве интенсивности потока отклоняют. Большие положительные значения появляются при возрастании интенсивности отказов. Большие отрицательные значения появляются, когда интенсивность отказов уменьшается.

На Рисунке А1 представлен критерий постоянства интенсивности потока вскипаний перегретого *н*-пентана в зависимости от фиксируемых условий эксперимента в опытах 4 (см. Таблицу 1). Там же указан 100%(1-α) доверительный



Рисунок A1 – Критерий постоянства интенсивности потока событий (вскипаний перегретого *н*-пентана) в зависимости от температуры при разных давлениях: 1 – полные данные; 2 – цензурированные данные [211].

интервал, определяемый критическим значением критерия при выбранном уровне значимости  $\alpha = 0,1$ . Основная часть данных лежит внутри этого интервала. Это говорит о том, что экспоненциальное распределение является удовлетворительным приближением экспериментальных данных в широком диапазоне перегретых состояний жидкости. Отклонения от постоянства интенсивности потока вскипаний наблюдаются преимущественно при сильных перегревах *н*-пентана вблизи границы достижимого перегрева. На Рисунке А1 отдельно показаны состояния, при которых часть данных цензурирована справа.

# А.3.2. Информационный критерий выбора модели

Критерием выбора статистической модели может быть информационный критерий Акаике [238]:

AIC = 
$$-2\ln L(\theta) + 2N_p + \frac{2N_p(N_p+1)}{N-N_p+1}$$
, (A20)

где *N<sub>p</sub>* – число параметров модели, *N* – объем выборки. Последний член в уравнении (A20) призван корректировать значение критерия для малых выборок и некоторыми авторами не используется.

В качестве критерия также можно использовать средний квадрат ошибок функции выживаемости (MSE) в виде [247]:

$$MSE = \frac{1}{\left(N - N_p\right)} \sum_{i=1}^{N} \left(\hat{S}(t_i) - S(t_i | \hat{\theta})\right)^2, \qquad (A21)$$

где  $\hat{S}(t_i)$  – непараметрическая оценка функции выживаемости. Чем меньше MSE, тем лучше распределение походит к данным.

#### А.4. О сокращении длительности испытаний при цензурировании выборки

Для того чтобы показать эффективность ограничения длительности опыта и необходимость учета цензурированных данных, если таковые имеются, смоделируем ситуацию, при которой возникает однократное правостороннее цензурирование I типа. С этой целью воспользуемся результатами работы [209-211]. Выберем серию измерений времен жизни перегретого *н*-пентана с  $\overline{\tau} > 10$  и объемом выборки

N > 20 при фиксированных давлении и температуре. Отсортируем значения т по возрастанию и определим последнее (максимальное) значение как максимальную длительность опыта  $t_{\text{max}}^{(2)}$  в эксперименте без цензурирования. Время выдержки в стабильном состоянии учитывать не будем.

Далее предположим, что длительность опыта не превышала заданное значение  $t_{\max}^{(1)}$ . Временам со значением  $\tau_i \leq t_{\max}^{(1)}$  присвоим  $\delta_i = 1$ ,  $t_i = \tau_i$ , а временам со значением  $\tau_i > t_{\max}^{(1)} - \delta_i = 0$ ,  $t_i = t_{\max}^{(1)}$ . В реальном эксперименте с цензурированием значение  $t_{\max}^{(2)}$  неизвестно. Поэтому дополнительно оценим  $t_{\max}^{(2)}$  через  $t_{\max}^{(1)}$  с помощью следующей формулы:

$$\frac{t_{\max}^{(1)}}{t_{\max}^{(2)}} = \left(\sum_{j=1}^{N_b} \frac{1}{N-j+1}\right) \left(\sum_{j=1}^{N_b} \frac{1}{j}\right)^{-1}.$$
(A22)

Формула вида (A22) предложена в работе [301] для сравнения средних длительностей эксперимента с правосторонним цензурированием II типа и без него при заданной точности оценивания параметра экспоненциального распределения.



Рисунок А2 – Оценка приведенного среднего времени жизни перегретого *н*-пентана в зависимости от степени цензурирования [209]: (*a*) расчет по формулам (3.18), (3.19); (*b*) расчет первой из формул (3.4) без учета неполных данных; 1 - N = 69,  $\overline{\tau}^{(2)} = 111$  с; 2 - 102, 41,3 с; 3 - 39, 19,2 с; 4 - 23, 646 с; 5 - 36, 457 с; 6 - 137, 56,8 с. Верхние индексы говорят о том, что величина относится: (1) – к искусственно цензурированным данным; (2) – к исходным данным.

Примером цензурирования II типа является одновременное тестирование на отказ партии из N устройств, когда критерием остановки эксперимента является отказ  $N_b$  устройств.

На Рисунке А2 представлена оценка приведенного среднего времени жизни в зависимости от степени цензурирования (потери данных)  $N_b/N$ . Неполные (цензурированные справа) данные получены описанным выше способом. Интервальная оценка найдена по формулам (3.18), (3.19). Для сравнения также приведена точечная оценка по первой из формул (3.4) для отсортированных по возрастанию данных в том случае, если бы мы ограничились первыми  $N_b$  измерениями с известными значениями  $\tau$ , а оставшиеся измерения не учитывали вовсе. Из рисунка наглядно видно, что отбрасывание даже небольшого числа цензурированных данных заметно занижает среднее время жизни перегретой жидкости. Оценка по формулам (3.18), (3.19) является приемлемой.

На Рисунке АЗ представлен пример использования формулы (А22). Дополнительно рассмотрен вариант, при котором мы бы ограничились первыми (неотсортированными) *N<sub>b</sub>* измерениями и по ним определяли максимальную длительность



Рисунок А3 - Зависимость сокращения максимального времени ожидания вскипания *н*пентана от степени потери данных [209]: (*a*) – искусственное цензурирование реальных данных; (*b*) – варьирование числа измерений; (*c*) – расчет по формуле (A22); *1-6* и верхние индексы (1) и (2) – то же, что и на Рисунке A2.

опыта  $t_{\text{max}}^{(1)}$ . Из рисунка следует, что формула (A22) является удовлетворительным приближением для отношения средних максимальных длительностей опыта по вскипанию перегретого *н*-пентана. Также можно сделать вывод, что сокращение максимальной длительности опыта в среднем экспоненциально зависит от доли цензурированных данных и случайным образом от числа измерений.

На Рисунке А4 показана зависимость безразмерного максимального времени ожидания вскипания от среднего времени жизни перегретого *н*-пентана по имеющимся экспериментальным данным, полученным при разных температурах и давлениях [209-211]. Из рисунка видно, что максимальная длительность опыта (без учета времени выдержки) при  $\overline{\tau} > 10$  с может в 1,5-8 раз превышать  $\overline{\tau}$ . Там же приведены квантили безразмерного экспоненциального распределения, т.е. значения обратного экспоненциального распределения  $\Lambda = -\ln(\beta/100)$  в зависимости от вероятности вскипания перегретой жидкости  $\beta$ , выраженной в процентном соотношении. От величины  $\beta$  напрямую зависит доля цензурированных данных в серии измерений  $\tau$ . Это можно использовать при планировании опытов.



Рисунок А4 – Зависимость приведенного максимального времени ожидания вскипания *н*-пентана от среднего времени жизни перегретого состояния [209]: *1* – данные без цензурирования; *2* – многократно цензурированные данные; *3* – оценка по формуле (A22). Уровни соответствуют квантилям безразмерного экспоненциального распределения с вероятностью вскипания, выраженной в процентах.

# Приложение В

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ПЕРЕГРЕТОГО н-ПЕНТАНА

# В.1. Опыты 1-3 в стеклянных трубках с запаянным и термостатированным

# низом

Таблица В1 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$ =1,4 мм;  $L_0$  = 66 мм;  $V_0$  = 10,2×10<sup>-8</sup> м<sup>3</sup> (α = 0,1).

N⁰			$p_s - p'$ ,	Ca	λŢ	<u>^</u>	â	$\sqrt{\pi}$	$\sqrt{\pi}$	1 ^	<del>â</del> /â
уч.	<i>I</i> , C	$\Delta I, \mathcal{C}$	МПа	Co	IN	τ, c	$O_{\tau}, C$	$\Delta t_{-}, t_{-}$	$\Delta l_{+}, c$	ln τ	$\tau / O_{\tau}$
<i>p′</i> = 0,10 МПа, опыты 1											
Ι	140,0	103,9	1,230	0,684	30	6,49	6,19	1,57	2,53	1,87	1,05
	141,0	104,9	1,255	0,678	30	5,04	3,51	1,22	1,96	1,62	1,44
	142,0	105,9	1,280	0,672	73	4,21	4,23	0,70	0,95	1,44	1,00
	143,0	106,9	1,305	0,667	102	4,67	4,03	0,67	0,87	1,54	1,16
	144,0	107,9	1,330	0,661	135	5,29	4,70	0,67	0,84	1,67	1,13
	144,2	108,1	1,336	0,660	134	4,90	4,28	0,63	0,78	1,59	1,14
II	144,4	108,3	1,341	0,659	133	4,67	3,47	0,60	0,75	1,54	1,35
	144,6	108,5	1,346	0,658	134	4,36	3,87	0,56	0,70	1,47	1,13
	144,8	108,7	1,351	0,656	134	4,61	4,05	0,59	0,74	1,53	1,14
	145,0	108,9	1,356	0,655	130	4,39	3,50	0,57	0,71	1,48	1,25
	145,2	109,1	1,362	0,654	99	4,07	3,79	0,59	0,77	1,40	1,07
	145,4	109,3	1,367	0,653	121	4,15	3,49	0,55	0,70	1,42	1,19
	145,6	109,5	1,372	0,652	205	2,72	1,87	0,29	0,34	1,00	1,45
	145,8	109,7	1,377	0,651	274	2,14	1,36	0,20	0,23	0,76	1,58
	146,0	109,9	1,382	0,649	110	1,03	0,70	0,14	0,18	0,03	1,47
III	146,2	110,1	1,388	0,648	236	0,39	0,20	0,04	0,05	-0,95	1,91
	146,4	110,3	1,393	0,647	201	0,19	0,12	0,02	0,02	-1,69	1,54
	146,6	110,5	1,398	0,646	125	0,09	0,05	0,01	0,01	-2,36	1,87
	146,8	110,7	1,404	0,645	91	0,08	0,04	0,01	0,02	-2,53	2,23

№ vч	<i>Т</i> , °С	$\Delta T$ , °C	$p_s - p',$	Co	N	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{\tau}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{_{\!+}}, c$	$ln  \hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}}/\hat{\sigma}_{\tau}$
p' = 0,10 МПа, опыты 2											
Ι	120.0	83.9	0.807	0.449	105	35.3	29.6	5.02	6.47	3.57	1.19
	125,0	88,9	0,902	0,435	252	7,36	10,5	0,70	0,83	2,00	0,70
	128,0	91,9	0,962	0,427	163	6,61	6,58	0,77	0,95	1,89	1,00
	130,0	93,9	1,003	0,421	120	7,11	7,33	0,95	1,21	1,96	0,97
	131,0	94,9	1,025	0,418	274	11,61	11,55	1,07	1,25	2,45	1,01
	132,0	95,9	1,046	0,415	210	8,86	10,50	0,92	1,10	2,18	0,84
	133,0	96,9	1,068	0,412	355	8,18	8,06	0,67	0,77	2,10	1,02
	134,0	97,9	1,090	0,409	394	8,33	9,17	0,65	0,74	2,12	0,91
	135,0	98,9	1,113	0,406	55	5,80	6,05	1,09	1,55	1,76	0,96
TT	136,0	99,9	1,136	0,403	498	3,31	2,98	0,23	0,26	1,20	1,11
11	137,0	100,9	1,159	0,400	309	4,21	4,17	0,37	0,43	1,44	1,01
	138,0	101,9	1,183	0,397	374	4,64	4,32	0,37	0,42	1,54	1,07
	139,0	102,9	1,206	0,394	266	4,35	4,14	0,41	0,48	1,47	1,05
	140,0	103,9	1,230	0,391	326	3,66	3,55	0,31	0,36	1,30	1,03
	141,0	104,9	1,255	0,387	131	3,47	3,04	0,45	0,56	1,25	1,15
	142,0	105,9	1,280	0,384	232	3,04	2,68	0,30	0,36	1,11	1,14
III	142,5	106,4	1,292	0,383	175	1,96	1,82	0,22	0,27	0,68	1,08
	143,0	106,9	1,305	0,381	432	1,62	0,82	0,12	0,14	0,49	1,97
	143,5	107,4	1,318	0,379	379	1,48	0,75	0,12	0,13	0,39	1,97
	144,0	107,9	1,330	0,378	132	1,01	1,05	0,13	0,16	0,01	0,96
	144,2	108,1	1,336	0,377	53	0,87	0,81	0,17	0,24	-0,14	1,08

Таблица В2 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  =2,45 мм;  $L_0$  = 30 мм;  $V_0$  = 13,5×10<sup>-8</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1).

№ уч.	<i>Т</i> , °С	Δ <i>T</i> , °C	<i>p<sub>s</sub>-р'</i> , МПа	Co	N	$\hat{\overline{\tau}},c$	$\hat{\sigma}_{_\tau}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{\!_{\scriptscriptstyle +}}, c$	$ln\hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}} / \hat{\sigma}_{_{\tau}}$	
<i>p</i> ′ = 0,10 МПа, опыты 3												
Ι	110	73,9	0,637	0,475	27	24,5	33,4	6,16	10,2	3,20	0,73	
	120	83,9	0,807	0,449	217	4,13	4,93	0,42	0,51	1,42	0,84	
II	125	88,9	0,902	0,435	78	2,44	2,78	0,40	0,53	0,89	0,88	
	130	93,9	1,003	0,421	114	4,47	7,36	0,61	0,78	1,50	0,61	
	135	98,9	1,113	0,406	23	1,08	1,54	0,29	0,50	0,08	0,70	
III	136	99,9	1,136	0,403	93	2,04	2,24	0,31	0,40	0,72	0,91	
	137	100,9	1,159	0,400	176	1,53	1,58	0,17	0,21	0,43	0,97	
	138	101,9	1,183	0,397	12	0,95	1,20	0,32	0,70	-0,05	0,79	

Таблица В3 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  =2,45 мм;  $L_0$  = 15 мм;  $V_0$  = 7×10<sup>-8</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1).
## В.2. Опыты 4 в стеклянной трубке с запаянным низом и термостатированной серединой

Таблица В4 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  =2,45 мм;  $L_0$  = 28 мм;  $V_0$  = 13,2×10<sup>-8</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1) без цензурирования.

№ уч.	<i>Т</i> , °С	Δ <i>T</i> , °C	<i>p<sub>s</sub> - p',</i> МПа	Co	Ν	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{_\tau}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{_{\!\scriptscriptstyle +}}, c$	$\ln \hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}}/\hat{\sigma}_{_{\tau}}$
	•	•		<i>p</i> ′=	0,101	МПа, ог	ыты 4			•	
	129,2	93,1	0,987	0,423	69	111,4	119,7	19,0	26,0	4,71	0,93
	134,2	98,1	1,095	0,408	102	41,35	49,9	5,96	7,71	3,72	0,83
	136,1	100,0	1,138	0,403	94	33,82	40,3	5,05	6,61	3,52	0,84
	138,1	102,0	1,185	0,397	39	19,22	15,7	4,17	6,34	2,96	1,23
Ι	139,1	103,0	1,209	0,393	129	13,71	15,3	1,78	2,24	2,62	0,90
	140,1	104,0	1,233	0,390	131	9,50	9,19	1,22	1,54	2,25	1,03
	140,6	104,5	1,245	0,389	58	9,33	7,16	1,72	2,42	2,23	1,30
	141,1	105,0	1,257	0,387	85	6,18	6,36	0,96	1,28	1,82	0,97
	142,1	106,0	1,282	0,384	110	5,35	5,09	0,75	0,96	1,68	1,05
	142,6	106,5	1,295	0,382	122	5,19	5,79	0,69	0,87	1,65	0,90
	143,0	106,9	1,305	0,381	121	4,55	4,03	0,61	0,77	1,52	1,13
	143,6	107,5	1,320	0,379	86	4,67	4,24	0,72	0,96	1,54	1,10
	144,2	108,1	1,336	0,377	64	4,45	3,83	0,78	1,09	1,49	1,16
	144,4	108,3	1,341	0,376	44	4,42	5,17	0,91	1,35	1,49	0,85
II	145,0	108,9	1,356	0,374	62	4,22	6,12	0,75	1,05	1,44	0,69
	145,4	109,3	1,367	0,373	77	4,72	4,16	0,77	1,03	1,55	1,14
	145,6	109,5	1,372	0,372	60	4,23	4,97	0,77	1,07	1,44	0,85
	146,0	109,9	1,382	0,371	80	4,55	4,32	0,73	0,98	1,52	1,05
	146,2	110,1	1,388	0,370	66	3,93	3,66	0,68	0,94	1,37	1,07
	146,4	110,3	1,393	0,370	45	4,35	5,04	0,89	1,31	1,47	0,86
	146,6	110,5	1,398	0,369	27	3,99	3,46	1,00	1,66	1,38	1,15
III	147,0	110,9	1,409	0,368	26	1,80	1,32	0,46	0,77	0,59	1,37
	147,4	111,3	1,420	0,366	33	0,83	0,52	0,19	0,30	-0,19	1,59

Таблица В4 – 1	Продолжение.
----------------	--------------

№ уч.	<i>Т</i> , °С	$\Delta T$ , °C	<i>p<sub>s</sub>-р',</i> МПа	Co	N	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{_{\tau}},c$	$\Delta \overline{\tau}_{}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{_{\scriptscriptstyle +}}, c$	$ln\hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}}/\hat{\sigma}_{\tau}$
	1	•		<i>p</i> ′=	0,29 N	ИПа, оп	ыты 4				
	139,1	67,7	1,019	0,393	84	101,1	119,9	15,85	21,07	4,62	0,84
т	141,1	69,7	1,067	0,387	166	37,5	36,0	4,34	5,32	3,63	1,04
1	144,0	72,6	1,140	0,378	149	15,9	16,5	1,93	2,39	2,76	0,96
	146,0	74,6	1,192	0,371	75	7,91	7,22	1,30	1,76	2,07	1,10
	147,0	75,6	1,219	0,368	30	5,63	4,72	1,36	2,19	1,73	1,19
п	147,6	76,2	1,235	0,366	13	5,15	4,42	1,71	3,56	1,64	1,17
	148,0	76,6	1,246	0,364	47	5,03	4,68	1,01	1,48	1,62	1,07
	148,4	77,0	1,257	0,363	31	4,97	5,21	1,18	1,89	1,60	0,95
	148,7	77,3	1,265	0,362	61	4,68	4,64	0,84	1,18	1,54	1,01
ш	148,8	77,4	1,268	0,362	55	3,63	4,36	0,68	0,97	1,29	0,83
	149,0	77,6	1,273	0,361	36	2,21	3,02	0,50	0,77	0,80	0,73
	149,2	77,8	1,279	0,360	15	0,51	1,29	0,16	0,32	-0,68	0,39
				<i>p</i> ′=	0,78 N	ИПа, оп	ыты 4				
	139,1	26,1	0,529	0,393	21	1090	1217	302,4	536,6	6,99	0,90
Ι	141,1	28,1	0,577	0,387	26	1115	937	284,7	476,2	7,02	1,19
	144,0	31,0	0,650	0,378	14	1379	1471	444,9	902	7,23	0,94
	146,0	33,0	0,702	0,371	36	457,0	494,4	102,5	158,5	6,13	0,92
	148,0	35,0	0,756	0,364	50	149,9	139,3	29,3	42,5	5,01	1,08
	150,0	37,0	0,811	0,357	117	63,8	56,9	8,65	11,0	4,16	1,12
II	151,0	38,0	0,839	0,354	146	34,9	29,6	4,28	5,31	3,55	1,18
	151,9	38,9	0,864	0,351	179	16,5	15,6	1,85	2,24	2,81	1,06
	152,9	39,9	0,893	0,347	178	11,6	10,7	1,30	1,58	2,45	1,09
	154,1	41,1	0,928	0,343	97	7,39	6,93	1,09	1,42	2,00	1,07
	154,5	41,5	0,940	0,341	47	7,01	6,67	1,41	2,06	1,95	1,05
	154,7	41,7	0,946	0,341	117	6,81	6,00	0,92	1,17	1,92	1,14
	154,9	41,9	0,952	0,340	76	7,84	6,93	1,28	1,73	2,06	1,13
III	155,1	42,1	0,957	0,339	113	5,44	4,89	0,75	0,96	1,69	1,11
	155,3	42,3	0,963	0,338	102	6,00	5,76	0,86	1,12	1,79	1,04
	155,5	42,5	0,969	0,338	118	5,20	5,38	0,70	0,89	1,65	0,97
	155,7	42,7	0,975	0,337	101	5,43	5,35	0,79	1,02	1,69	1,01
	155,9	42,9	0,981	0,336	53	5,07	6,14	0,97	1,39	1,62	0,83
IV	156,1	43,1	0,987	0,335	105	2,07	3,11	0,29	0,38	0,73	0,67
1 V	156,2	43,2	0,990	0,335	88	1,97	5,28	0,30	0,40	0,68	0,37
	156,3	43,3	0,993	0,335	129	0,51	1,86	0,07	0,08	-0,68	0,27

№ уч.	<i>Т</i> , °С	Δ <i>T</i> , °C	<i>p<sub>s</sub> - p',</i> МПа	Co	N	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{_{\tau}},c$	$\Delta \overline{\tau}_{}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{_{\scriptscriptstyle +}}, c$	$ln \hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\tau}/\hat{\sigma}_{\tau}$
				<i>p</i> ′=	1,28 N	МПа, ог	ыты 4				
Ι	144,0	6,3	0,150	0,378	6	2100	2439	859	2374	7,65	0,86
	158,9	21,2	0,573	0,325	91	113,3	100,8	17,2	22,5	4,73	1,13
п	159,9	22,2	0,605	0,321	137	56,8	48,0	7,17	8,96	4,04	1,19
11	160,2	22,5	0,614	0,319	106	46,0	44,5	6,51	8,39	3,83	1,03
	160,4	22,7	0,621	0,319	95	38,0	38,0	5,65	7,38	3,64	1,00
	160,6	22,9	0,627	0,318	124	30,2	30,1	3,99	5,04	3,41	1,00
	161,0	23,3	0,640	0,316	201	24,6	24,2	2,61	3,14	3,20	1,02
III	161,4	23,7	0,653	0,315	92	26,5	22,1	3,99	5,24	3,28	1,20
	161,6	23,9	0,659	0,314	57	28,6	32,7	5,30	7,49	3,35	0,87
	162,0	24,3	0,672	0,312	45	24,8	21,1	5,07	7,49	3,21	1,17
	162,2	24,5	0,679	0,311	209	14,8	16,3	1,54	1,85	2,69	0,91
W	162,4	24,7	0,685	0,310	91	11,9	12,2	1,80	2,37	2,47	0,97
1 V	162,6	24,9	0,692	0,310	72	6,22	12,3	1,04	1,42	1,83	0,51
	162,8	25,1	0,698	0,309	45	1,33	3,97	0,27	0,40	0,28	0,34

Таблица В4 – Продолжение.

*p*′,  $p_{s} - p'$ , *T*, °C  $\Delta T$ , °C  $\hat{\overline{\tau}}, c$ N $ln\,\hat{\overline{\tau}}$  $\Delta \overline{\tau}$ , c  $\Delta \overline{\tau}_{+}, c$ Co  $N_b$  $\tau_{max}, c$ МΠа МΠа опыты 4 790 89,7 53,6 0,367 0,524 1444 2000\* 26 18 424,7 7,28 94,6 0,512 1133 35 27 285,1 472,1 7,03 58,5 0,424 2000 99.6 0,501 1441 1500\* 32 20 7,27 63,5 0,487 407,3 733.3 0,10 104,5 68,4 0,555 0,489 1024 1653 34 26 261,5 437,4 6,93 1109 46 28 109,4 73,3 0,628 0,477 1000 275,0 451.4 7,01 114,4 78,3 0,709 771 1000 56 39 167,3 0,464 254,3 6,65 611 109,4 38,0 0,438 0,477 1737 2707 18 10 1360 7,46 1040 269,7 455,8 6,95 114,4 43,0 0,519 0,464 1500 33 25 119,3 47,9 0,604 0,451 1226 4394 75 53 234,2 335,2 7,11 0,29 124,3 52,9 0,698 0,437 686 3770\*\* 29 28 170,1 279,2 6,53 129,2 57,8 0,797 770 39 176,7 276,8 0,423 2500 34 6,65 62,8 0,905 0,408 649 2519\*\* 173.8 300.6 6,48 134,2 24 23 4861\*\* 129,2 16,2 0,423 2100 14 13 696 1450 7,65 0,307 277,6 132,2 1087 26 6,99 19,2 0,371 0,414 2000 34 464.3 0,78 3500\* 134,2 21,2 0,415 0,408 1480 19 17 444,7 843 7,30 1412 2000\* 25 20 7,25 136,1 23,1 0,458 0,403 399,1 719 149,0 11,3 0,283 0,361 2406 2500 22 15 757 1497 7,79 151,9 14,2 0,364 0,351 1377 2500 29 24 362,8 620 7,23 1,28 908 199,1 304,4 153,9 16,2 0,422 0,343 2620 46 38 6,81 52 45 155,9 18,2 0,481 0,336 665 1500 136,0 200,8 6,50

Таблица В5 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  =2,45 мм;  $L_0$  = 28 мм;  $V_0$  = 13,2×10<sup>-8</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1) с цензурированием.

\* однократное цензурирование;

\*\* одно случайно цензурированное значение.

#### В.З. Опыты 5-8 в стеклянной трубке с запаянным термостатированным верхом

№ ИЗМ.	<i>Т</i> , °С	<i>p<sub>s</sub> - p'</i> , МПа	Co	N	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{_\tau}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{}, c$	$\Delta \overline{\tau}_{_{\!\scriptscriptstyle +}}, c$	$\ln \hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}}/\hat{\sigma}_{\tau}$
			p'=(	),10 M	Па, сер	ия 1, оп	ыты 5*			
1	84,2	0,309	0,234	2	1573	1843	823	4198	7,36	0,85
2	86,2	0,329	0,233	26	510,1	559,4	130,3	217,9	6,23	0,91
3	89,2	0,361	0,230	44	158,4	135,8	32,7	48,5	5,07	1,17
4	91,2	0,384	0,228	25	175,7	129,4	45,6	77,0	5,17	1,36
6	95,2	0,431	0,224	19	102,6	114,8	29,6	54,1	4,63	0,89
5	93,2	0,407	0,226	22	107,6	136,4	29,3	51,3	4,68	0,79
7	100,2	0,495	0,218	9	70,9	50,5	25,8	59,8	4,26	1,40
8	105,2	0,565	0,213	8	43,9	29,5	16,5	40,2	3,78	1,49
9	110,2	0,640	0,208	5	20,6	12,0	8,84	26,7	3,02	1,72
10	112,2	0,672	0,205	12	15,3	11,4	5,22	11,2	2,72	1,34
11	115,2	0,722	0,202	11	8,43	4,84	2,96	6,60	2,13	1,74
13	118,2	0,774	0,198	7	2,52	2,45	0,99	2,54	0,92	1,03
12	120,2	0,810	0,196	13	2,04	2,01	0,68	1,41	0,72	1,02
			p'=(	),10 M	Па, сер	ия 2, оп	ыты 5*			
24	85,2	0,319	0,233	17	1112	886	334,2	633,4	7,01	1,26
20	90,2	0,373	0,229	11	336,7	371,1	118,3	263,7	5,82	0,91
23	95,2	0,431	0,224	34	119,1	138,7	27,3	42,8	4,78	0,86
21	100,2	0,495	0,218	50	115,1	146,3	22,5	32,6	4,75	0,79
22	110,2	0,640	0,208	29	55,7	62,1	13,6	22,1	4,02	0,90
25	114,2	0,705	0,203	102	41,3	61,1	5,95	7,71	3,72	0,68
26	116,2	0,739	0,201	166	35,7	65,2	4,14	5,06	3,58	0,55
14	117,2	0,757	0,200	61	22,5	44,5	4,05	5,65	3,11	0,51
15	118,7	0,783	0,198	97	14,4	22,9	2,12	2,76	2,67	0,63
16	119,7	0,801	0,197	9	19,7	22,5	7,16	16,6	2,98	0,88
17	121,2	0,829	0,195	8	12,1	12,9	4,56	11,1	2,50	0,94
18	122,2	0,848	0,194	5	10,5	13,5	4,51	13,6	2,35	0,78
19	122,7	0,857	0,193	9	4,44	5,92	1,61	3,74	1,49	0,75

Таблица В6 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 120 мм;  $V_0$  = 2,96×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1).

\*опыты с двумя капиллярами, соединенными двумя фторопластовыми держателями и расположенными на стеклянной подложке внутри трубки.

N⁰	<i>Т</i> , °С	<i>p<sub>s</sub>-р'</i> , МПа	Co	N	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{_{\tau}},c$	$\Delta \overline{\tau}_{}$ , c	$\Delta \overline{ au}_{\!\scriptscriptstyle +}^{}$ , c	$ln\hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}}/\hat{\sigma}_{\tau}$	$\hat{\overline{k_1}}, \mathrm{c}^{-1}$
изм.		IVIIIa		n'=0	 10 МПя	серия	1 опыты	6			I
1	70.2	0.185	0.248	2	/36.9	574 2	211.5	8/12	6.08	0.76	0.40
2	80.2	0,185	0,240	2	430,7 173 1	118 3	211,5	1263	6.16	4.00	0,40
3	90.2	0,270	0,230	2	1029	346.5	539	2746	6.94	2 97	0, 7
	100.2	0,375	0,229	$\frac{2}{4}$	117 5	110.8	53 3	180.7	4 77	1.06	0.21
5	100,2	0,495	0,210	47	171.3	166.0	34 4	50.4	5 14	1,00	0.33
6	100,2	0.495	0.218	22	117.0	113.2	31.9	55.8	4 76	1,03	0.34
7	105,2	0,195	0,210	22	29.4	19 10	7 29	12 0	3 38	1,05	0.35
8	110.2	0,505	0,213	20 54	10.2	9 15	1.93	2 76	2 32	1,54	0,35
9	115,2	0,722	0,200	4	0.96	0.38	0.44	1 48	-0.04	2 52	0,30
,	110,2	0,722	0,202	n'=0	10 МПя	серия	о, н 2 опыты	6	0,01	2,52	0,57
14	90.2	0.373	0 229	13	572.6	394 1	189 7	395.4	6 3 5	1 4 5	0.43
16	93.2	0,375	0,225	7	579.4	644 3	226.9	595,4 585	636	0.90	0.46
15	95.2	0.431	0,220	4	305.0	511.3	138.4	469 1	5 72	0,50	0.44
17	97.2	0.456	0.221	24	357.4	320.1	94.2	160.9	5.88	1.12	0.38
10	100.2	0.495	0.218	88	231.4	179.2	35.6	46.9	5.44	1.29	0.39
18	103.2	0.536	0.215	34	62.2	43.8	14.3	22.4	4.13	1.42	0.39
11	105,2	0.565	0.213	113	30.6	28.4	4.21	5.38	3.42	1.08	0.39
24	106.2	0.580	0.212	24	47.5	30.3	12.5	21.4	3.86	1.57	0.65
19	107.2	0.594	0.211	23	18.4	17.8	4.93	8.52	2.91	1.03	0.39
25	108,2	0,609	0,210	27	25,3	15,5	6,37	10,5	3,23	1,63	0,66
28	108,7	0,617	0,209	24	15,8	9,42	4,16	7,11	2,76	1,67	0,61
26	109,2	0,625	0,209	29	22,3	19,5	5,45	8,87	3,11	1,14	0,66
29	109,7	0,633	0,208	22	11,1	6,45	3,02	5,30	2,41	1,72	0,64
12	110,2	0,640	0,208	32	4,89	4,18	1,15	1,83	1,59	1,17	0,39
30	110,7	0,648	0,207	55	6,54	4,95	1,23	1,75	1,88	1,32	0,64
27	111,2	0,656	0,206	72	9,15	5,65	1,53	2,09	2,21	1,62	0,66
20	112,2	0,672	0,205	56	4,88	4,61	0,91	1,29	1,58	1,06	0,38
23	113,2	0,689	0,204	18	3,87	2,58	1,14	2,12	1,35	1,50	0,66
21	114,2	0,705	0,203	34	3,41	3,16	0,78	1,23	1,23	1,08	0,52
13	115,2	0,722	0,202	9	1,43	1,11	0,52	1,21	0,36	1,29	0,38
22	116,2	0,739	0,201	40	1,10	1,16	0,24	0,36	0,10	0,94	0,54
		1	ŀ	p' = 0,	10 МПа	, серия З	3*, опыть	16		<u>ı</u>	
31	110,2	0,640	0,208	4	96,3	55,0	43,7	148,1	4,57	1,75	0,12
32	113,2	0,689	0,204	48	60,5	50,8	12,1	17,6	4,10	1,19	0,12
33	114,2	0,705	0,203	76	22,7	18,8	3,72	5,02	3,12	1,21	0,12

Таблица В7 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 114 мм;  $V_0$  = 2,80×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1).

\*медленный сброс давления на жидкость.

N⁰		$p_s - p'$ ,	Co	N	÷ a	ĜΩ	$\sqrt{\tau}$ c	$\sqrt{\tau}$ c	$\ln \hat{\sigma}$	$\hat{\tau}/\hat{\sigma}$	$\frac{\hat{h}}{h}$ or $1$
ИЗМ.	<i>I</i> , C	МΠа	0	11	1,0	$O_{\tau}, C$	$\Delta \iota_{-}, \iota$	$\Delta \iota_{_+}, \iota$	шι	$t/O_{\tau}$	$k_1, c^{\perp}$
p' = 0,10 МПа, опыты 7*											
1	100,2	0,495	0,218	54	16,9	16,2	3,21	4,58	2,83	1,05	0,31
2	105,2	0,565	0,213	163	20,4	20,4	2,38	2,92	3,01	1,00	0,44
3	110,2	0,640	0,208	43	19,7	15,8	4,10	6,11	2,98	1,25	0,31
4	115,2	0,722	0,202	61	25,4	23,5	4,57	6,38	3,23	1,08	0,39
5	120,2	0,810	0,196	27	17,9	17,8	4,52	7,48	2,89	1,01	0,39
6	125,1	0,903	0,190	128	10,2	8,52	1,33	1,67	2,32	1,20	0,30
7	133,1	1,071	0,180	16	2,00	2,33	0,62	1,19	0,69	0,86	0,29
8	134,1	1,093	0,179	12	2,23	2,00	0,76	1,63	0,80	1,12	0,30
	-			р	'=0,10	МПа, ог	ыты 8				
1	100,3	0,497	0,218	19	172,4	126,1	49,7	90,9	5,15	1,37	0,22
7	105,3	0,566	0,213	96	18,5	21,8	2,74	3,58	2,92	0,85	0,66
2	110,3	0,642	0,207	51	22,5	24,2	4,36	6,29	3,11	0,93	0,30
8	115,3	0,724	0,202	36	4,21	4,22	0,94	1,46	1,44	1,00	0,45
3	120,3	0,812	0,196	10	2,96	2,59	1,04	2,32	1,09	1,15	0,33
5	122,3	0,849	0,194	5	4,14	2,13	1,78	5,37	1,42	1,95	0,44
6	124,3	0,888	0,191	13	1,57	2,39	0,52	1,09	0,45	0,66	0,62
4	125,3	0,907	0,190	43	0,79	0,99	0,17	0,25	-0,23	0,80	0,53

Таблица В8 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 114,6 мм;  $V_0$  = 2,82×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup> ( $\alpha$  = 0,1).

\*опыты с малыми добавками легкокипящей примеси (газа CO<sub>2</sub> < 1,5% моль).

# В.4. Опыты 9 в стеклянной трубке с запаянным верхом и термостатированной серединой

Таблица В9 – Результаты измерений времен жизни перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 82,8 мм;  $V_0$  = 2,04×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup> (α = 0,1).

№ изм.	<i>Т</i> , °С	<i>p<sub>s</sub> - p',</i> МПа	Co	N	$\hat{\overline{\tau}}, c$	$\hat{\sigma}_{_\tau}, c$	$\Delta \overline{ au}_{-},  ext{c}$	$\Delta \overline{\tau}_{\!_{\scriptscriptstyle +}}, c$	$\ln \hat{\overline{\tau}}$	$\hat{\overline{\tau}}/\hat{\sigma}_{\tau}$	$\hat{\overline{k}_1}$ , c <sup>-1</sup>
		1	j	p' = 0,	10 МПа	а, серия	1, опыты	9			
17	107,0	0,591	0,211	30	397,3	361,3	95,9	154,6	5,98	1,10	0,54
20	109,0	0,622	0,209	22	263,1	244,1	71,7	125,6	5,57	1,08	0,54
18	112,0	0,669	0,206	24	202,1	206,8	53,3	91,0	5,31	0,98	0,54
21	113,0	0,685	0,204	53	221,7	200,5	42,3	60,6	5,40	1,11	0,54
19	114,0	0,702	0,203	41	125,1	190,6	26,6	40,0	4,83	0,66	0,55
16	117,5	0,762	0,199	35	140,1	105,9	31,8	49,4	4,94	1,32	0,54
10	120,0	0,807	0,196	34	132,6	110,9	30,4	47,7	4,89	1,20	0,54
11	121,0	0,825	0,195	84	90,3	84,7	14,2	18,8	4,50	1,07	0,56
13	122,0	0,844	0,194	51	105,5	105,5	20,5	29,5	4,66	1,00	0,55
1	122,5	0,853	0,193	96	98,8	130,1	14,6	19,1	4,59	0,76	0,46
14	123,0	0,863	0,193	43	115,7	124,1	24,1	35,9	4,75	0,93	0,55
2	123,5	0,872	0,192	104	91,1	110,4	13,0	16,8	4,51	0,82	0,47
15	124,0	0,882	0,192	75	87,1	97,6	14,3	19,4	4,47	0,89	0,55
3	124,5	0,892	0,191	91	17,7	15,7	2,69	3,53	2,88	1,13	0,49
4	125,0	0,902	0,190	159	34,5	44,3	4,08	5,01	3,54	0,78	0,49
5	125,5	0,911	0,190	90	30,7	32,0	4,68	6,16	3,43	0,96	0,49
6	126,0	0,921	0,189	63	45,6	47,2	8,10	11,3	3,82	0,97	0,47
7	126,5	0,931	0,189	108	33,3	38,2	4,68	6,01	3,51	0,87	0,47
8	127,0	0,941	0,188	64	27,6	24,0	4,88	6,76	3,32	1,15	0,45
9	127,5	0,952	0,187	80	57,2	60,4	9,16	12,3	4,05	0,95	0,55
12	128,0	0,962	0,187	84	45,6	43,6	7,16	9,51	3,82	1,05	0,55

N⁰	T. ℃	$p_s - p'$ ,	Со	N	$\hat{\tau}$ c	<i>σ</i> _, c	$\Delta \overline{\tau}$ , c	$\Delta \overline{\tau}$ , c	$\ln \hat{\tau}$	$\hat{\tau}/\hat{\sigma}$	$\hat{\overline{k}}$ c <sup>-1</sup>
ИЗМ.	- , -	MIIa						+ 2		-γ - τ	$n_1, c$
	100.0	0.000	<i>I</i>	p' = 0,	10 MIIa	, серия 2	2, опыты	9		1.04	0.54
22	108,0	0,606	0,210	44	273,1	261,7	56,4	83,6	5,61	1,04	0,54
23	111,0	0,653	0,207	30	260,0	270,8	62,7	101,2	5,56	0,96	0,55
24	128,5	0,972	0,186	40	62,2	61,8	13,4	20,2	4,13	1,01	0,55
25	129,0	0,983	0,185	116	29,7	27,4	4,04	5,14	3,39	1,08	0,55
26	129,5	0,993	0,185	87	38,0	41,0	5,86	7,75	3,64	0,93	0,55
27	130,0	1,003	0,184	127	16,4	15,7	2,14	2,69	2,80	1,04	0,55
28	130,5	1,014	0,184	31	29,6	23,5	7,04	11,3	3,39	1,26	0,56
29	131,0	1,025	0,183	59	28,0	23,6	5,11	7,17	3,33	1,18	0,56
30	132,0	1,046	0,182	91	16,9	18,9	2,56	3,37	2,83	0,89	0,55
31	133,0	1,068	0,180	70	7,85	7,01	1,33	1,82	2,06	1,12	0,56
32	134,0	1,090	0,179	119	5,97	5,82	0,80	1,02	1,79	1,02	0,54
			l	p'=0,	10 МПа	, серия 3	3, опыты	9			
41	90,0	0,370	0,229	54	133,5	126,6	25,3	36,1	4,89	1,05	0,96
42	95,0	0,429	0,224	36	124,3	115,2	27,9	43,1	4,82	1,08	0,95
43	103,0	0,534	0,215	74	145,0	146,7	24,0	32,5	4,98	0,99	0,95
39	131,5	1,036	0,182	44	21,9	20,7	4,53	6,72	3,09	1,06	0,96
40	132,5	1,057	0,181	40	15,7	15,1	3,37	5,10	2,75	1,04	0,97
37	134,5	1,102	0,178	43	4,69	4,41	0,98	1,46	1,55	1,06	0,97
33	135,0	1,113	0,178	65	3,07	3,77	0,54	0,74	1,12	0,81	0,55
34	135,5	1,124	0,177	106	2,80	3,23	0,40	0,51	1,03	0,87	0,91
35	136,0	1,136	0,176	69	2,13	2,40	0,36	0,50	0,76	0,89	0,81
36	136,5	1,147	0,176	55	2,49	2,70	0,47	0,67	0,91	0,92	0,95
38	137,0	1,159	0,175	59	2,08	1,90	0,38	0,53	0,73	1,10	0,96
	•		ļ	p' = 0,	10 МПа	, серия 4	4, опыты	9		•	
44	85,0	0,317	0,234	11	468,8	608,4	164,8	367,1	6,15	0,77	0,96
45	106,0	0,577	0,212	59	195,1	193,2	35,6	50,0	5,27	1,01	0,95
46	118,3	0,776	0,198	31	18,8	13,8	4,48	7,16	2,93	1,36	0,97
47	120,3	0,812	0,196	40	44,4	69,1	9,54	14,4	3,79	0,64	0,97
52	122,3	0,849	0,194	17	59,3	47,5	17,8	33,8	4,08	1,25	1,37
48	122,7	0,857	0,193	9	69,3	50,8	25,2	58,5	4,24	1,37	0,94
49	123,3	0,869	0,192	56	77,1	75,3	14,4	20,4	4,35	1,02	0,90
53	130,3	1,010	0,184	117	21,2	19,7	2,88	3,66	3,06	1,08	0,56
54	135,3	1,120	0,177	37	3,31	2,21	0,73	1,13	1,20	1,50	1,24
50	135,8	1,131	0,177	36	1,58	1,69	0,36	0,55	0,46	0,94	0,92
51	136,3	1,143	0,176	23	1,11	1,19	0,30	0,51	0,10	0,93	0,92
5	137,3	1,166	0,175	49	2,09	1,93	0,41	0,60	0,74	1,08	1,40

Таблица В9 – Продолжение.

#### Приложение С

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ВСКИПАНИЯ ПЕРЕГРЕТОГО *н*-ПЕНТАНА В ПРОЦЕССЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПОНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

### С.1. Опыты 6-8 в стеклянной трубке с запаянным и термостатированным верхом

Таблица С1 – Результаты измерений давлений вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 114 мм;  $V_0$  = 2,80×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>.

№ изм.	<i>Т</i> , °С	<i>p<sub>s</sub> - p',</i> МПа	Co	$N_p$	$\hat{\overline{p}}'$ , МПа	$\hat{\sigma}_{_{p'}},$ МПа	$N_k$	$\hat{\overline{k}}_1$ , c <sup>-1</sup>	$\hat{\sigma}_{_{k_1}}, c^{-1}$
	I	I	<i>p</i> '>	0,10 N	МПа, серия 1	, опыты б			
1	105,2	0,525	0,213	2	0,140	0,013	30	0,346	0,003
2	110,2	0,563	0,208	12	0,177	0,068	63	0,382	0,011
3	115,2	0,560	0,202	91	0,262	0,091	95	0,366	0,011
4	120,2	0,427	0,196	11	0,483	0,099	11	0,341	0,031
			p'>	0,10 N	ИПа, серия 2	, опыты б			
5	105,2	0,501	0,213	11	0,164	0,067	123	0,386	0,003
14	106,2	0,496	0,212	2	0,183	0,014	26	0,652	0,007
8	107,2	0,502	0,211	3	0,192	0,065	25	0,391	0,002
15	108,2	0,521	0,210	3	0,188	0,052	30	0,659	0,008
18	108,7	0,501	0,209	9	0,216	0,053	33	0,611	0,106
16	109,2	0,512	0,209	6	0,212	0,074	34	0,661	0,007
19	109,7	0,452	0,208	5	0,280	0,119	26	0,639	0,008
6	110,2	0,543	0,208	20	0,197	0,088	49	0,392	0,003
20	110,7	0,518	0,207	23	0,230	0,074	76	0,640	0,006
17	111,2	0,503	0,206	33	0,253	0,097	104	0,664	0,008
9	112,2	0,556	0,205	62	0,216	0,081	116	0,384	0,003
12	113,2	0,559	0,204	8	0,229	0,077	26	0,656	0,008
10	114,2	0,555	0,203	34	0,250	0,098	67	0,519	0,055
7	115,2	0,550	0,202	51	0,272	0,107	59	0,380	0,005
11	116,2	0,619	0,201	107	0,220	0,100	140	0,542	0,007
13	117,2	0,505	0,200	42	0,351	0,104	42	0,228	0,029

N⁰	<i>Т</i> , °С	$p_s - p'$ ,	Со	N <sub>p</sub>	$\hat{\overline{p}}'$ , МПа	$\hat{\sigma}_{p'}, M\Pi a$	$N_k$	$\hat{\overline{k}}$ , c <sup>-1</sup>	$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{k}, \mathbf{c}^{-1}$
ИЗМ.	,	MIIa		P	1 /	P			n l
			p' > 0	0,10 N	Па, серия 3	*, опыты б			
30	113,2	0,612	0,204	6	0,176	0,061	54	0,121	0,001
31	114,2	0,612	0,203	17	0,193	0,069	91	0,122	0,002
25	115,2	0,417	0,202	201	0,405	0,069	201	0,090	0,001
23	118,2	0,546	0,198	156	0,328	0,097	156	0,165	0,002
24	119,2	0,612	0,197	181	0,279	0,098	181	0,199	0,004
21	120,2	0,518	0,196	99	0,392	0,141	99	0,238	0,011
28	120,2	0,609	0,196	240	0,301	0,089	240	0,139	0,006
22	125,1	0,547	0,190	158	0,457	0,113	160	0,178	0,004
29	125,1	0,699	0,190	236	0,305	0,109	237	0,131	0,001
27	130,1	0,566	0,184	215	0,540	0,090	215	0,203	0,010
32	130,1	0,699	0,184	229	0,407	0,141	229	0,124	0,010
26	135,1	0,545	0,178	190	0,671	0,083	190	0,235	0,009

Таблица С1 – Продолжение.

\*медленный сброс давления на жидкость

№ изм.	<i>Т</i> , °С	<i>p<sub>s</sub>-р',</i> МПа	Со	N <sub>p</sub>	$\hat{\overline{p}}', M\Pi a$	$\hat{\sigma}_{_{p'}},$ МПа	$N_k$	$\hat{\overline{k}}_1$ , c <sup>-1</sup>	$\hat{\sigma}_{k_1}, c^{-1}$
			<u> </u>	p' > 0,	10 МПа, опь	ты 7*			
1	100,2	0,318	0,218	35	0,277	0,081	87	0,312	0,027
2	105,2	0,427	0,213	33	0,238	0,099	195	0,441	0,036
3	110,2	0,462	0,208	15	0,278	0,133	57	0,310	0,004
4	115,2	0,500	0,202	33	0,322	0,152	92	0,390	0,019
5	120,2	0,639	0,196	9	0,271	0,183	35	0,391	0,004
6	<u>125,1</u>	<u>0,620</u>	<u>0,190</u>	<u>109</u>	<u>0,384</u>	0,204	<u>231</u>	<u>0,270</u>	<u>0,140</u>
7	130,1	0,786	0,184	66	0,320	0,153	63	0,364	0,012
10	133,1	0,708	0,180	77	0,463	0,245	92	0,294	0,012
11	<u>134,1</u>	<u>0,738</u>	<u>0,179</u>	<u>97</u>	<u>0,455</u>	<u>0,239</u>	<u>109</u>	<u>0,296</u>	<u>0,012</u>
8	135,1	0,727	0,178	39	0,489	0,211	40	0,403	0,032
9	135,1	0,842	0,178	115	0,374	0,200	116	0,169	0,009
12	136,1	0,792	0,176	51	0,447	0,262	52	0,300	0,023
13	137,1	0,967	0,175	23	0,295	0,166	23	0,290	0,008
14	138,1	0,727	0,174	46	0,559	0,190	46	0,296	0,032
15	138,1	0,930	0,174	221	0,356	0,165	221	0,192	0,011
16	140,1	0,929	0,171	150	0,404	0,172	150	0,362	0,015
17	141,1	0,902	0,169	80	0,456	0,179	80	0,376	0,024
18	142,1	0,876	0,168	148	0,507	0,172	148	0,390	0,026
19	143,1	0,815	0,167	62	0,593	0,214	62	0,283	0,038
24	143,6	0,950	0,166	101	0,471	0,173	101	0,428	0,061
20	144,1	0,851	0,165	46	0,582	0,220	46	0,279	0,240
21	144,1	0,972	0,165	19	0,461	0,170	19	0,629	0,033
25	144,3	0,947	0,165	87	0,492	0,160	87	0,390	0,018
26	144,6	0,885	0,164	19	0,561	0,150	19	0,386	0,009
22	145,1	0,943	0,164	8	0,516	0,161	8	0,598	0,044
23	145,1	0,723	0,164	8	0,736	0,198	8	0,248	0,023

Таблица С2 – Результаты измерений давлений вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 114,6 мм;  $V_0$  = 2,82×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>.

\*опыты с малыми добавками легкокипящей примеси (пара CO<sub>2</sub> < 1,5% моль).

№ изм.	<i>Т</i> , °С	<i>p<sub>s</sub>-р',</i> МПа	Co	Np	$\hat{\overline{p}}'$ , МПа	$\hat{\sigma}_{p'}, M\Pi a$	$N_k$	$\hat{\overline{k}}_1$ , c <sup>-1</sup>	$\hat{\sigma}_{k_1}, c^{-1}$		
p' > 0,10 МПа, опыты 8											
18	105,3	0,456	0,213	18	0,210	0,094	114	0,664	0,008		
1	110,3	0,512	0,207	24	0,230	0,124	75	0,297	0,034		
19	115,3	0,525	0,202	106	0,299	0,141	147	0,449	0,015		
2	120,3	0,540	0,196	68	0,372	0,168	79	0,334	0,020		
16	122,3	0,547	0,194	48	0,402	0,134	50	0,437	0,014		
17	124,3	0,638	0,191	88	0,350	0,150	98	0,622	0,024		
3	125,3	0,638	0,190	97	0,369	0,192	132	0,530	0,034		
13	126,3	0,525	0,189	154	0,502	0,173	153	0,358	0,016		
15	126,3	0,470	0,189	192	0,557	0,157	192	0,226	0,012		
7	127,3	0,465	0,188	62	0,583	0,138	62	0,266	0,011		
11	128,3	0,491	0,186	85	0,577	0,183	85	0,315	0,015		
12	129,3	0,451	0,185	162	0,638	0,137	162	0,310	0,017		
4	130,3	0,490	0,184	50	0,620	0,191	50	0,293	0,017		
8	131,3	0,462	0,182	42	0,669	0,160	42	0,295	0,023		
14	131,3	0,447	0,182	70	0,684	0,137	70	0,290	0,018		
9	131,3	0,382	0,182	102	0,749	0,127	102	0,180	0,013		
5	132,3	0,468	0,181	112	0,685	0,159	112	0,299	0,035		
10	133,3	0,429	0,180	24	0,746	0,137	24	0,354	0,023		
6	135,3	0,510	0,177	43	0,710	0,192	43	0,291	0,013		

Таблица С2 – Продолжение.

# С.2. Опыты 9 в стеклянной трубке с запаянным верхом и термостатированной серединой

Таблица С3 – Результаты измерений давлений вскипания перегретого *н*-пентана в стеклянном капилляре с  $D_0$  = 5,6 мм;  $L_0$  = 82,8 мм;  $V_0$  = 2,04×10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>.

No	<i>Т</i> , °С	$p_s - p'$ ,	Со	$N_p$	$\hat{\overline{p}}'$ , МПа	$\hat{\sigma}_{p'}, M\Pi a$	$N_k$	$\hat{\overline{k_1}}$ , c <sup>-1</sup>	$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{k_1}, \mathbf{c}^{-1}$	
ИЗМ.	. IVIIIa / / / / / / / / / / / / / / / / / /									
10	122.0	0.602	0 194	<u>4</u>	0.341	0.142	55	0.551	0.008	
11	122,0	0,602	0,193	4	0,341	0,142	47	0,551	0,000	
1	123,0	0,615	0,193	3	0,320	0.144	107	0,510	0,007	
2	123,5	0,678	0 191	5	0,270	0.162	98	0 490	0.006	
3	12.5.0	0.719	0.190	5	0.283	0.135	164	0.487	0.006	
4	125.5	0.784	0.190	7	0.227	0.097	97	0.488	0.005	
5	126.0	0.849	0.189	4	0.172	0.047	67	0.474	0.005	
6	126.5	0.670	0.189	6	0.362	0.188	114	0.475	0.015	
7	127.0	0.805	0.188	3	0.236	0.070	67	0.445	0.018	
8	127.5	0.713	0.187	9	0.338	0.137	89	0.551	0.008	
9	128.0	0,725	0.187	6	0,336	0,154	93	0.555	0,008	
p' > 0.10 МПа, серия 2. опыты 9										
12	129.0	0,856	0.185	6	0,226	0,083	122	0,553	0,004	
13	129,5	0,877	0,185	7	0,216	0,074	94	0,551	0,005	
14	130,0	0,782	0,184	13	0,321	0,116	140	0,554	0,005	
15	132,0	0,809	0,182	5	0,338	0,197	96	0,552	0,005	
16	133,0	0,922	0,180	11	0,247	0,149	81	0,558	0,008	
17	134,0	0,908	0,179	31	0,282	0,161	150	0,545	0,009	
18	135,0	0,924	0,178	27	0,289	0,186	92	0,545	0,028	
<i>p</i> ′ > 0,10 МПа, серия 3, опыты 9										
22	134,5	0,809	0,178	6	0,392	0,216	49	0,973	0,017	
19	135,5	0,891	0,177	66	0,334	0,172	172	0,908	0,055	
20	136,0	0,876	0,176	48	0,359	0,202	117	0,815	0,091	
21	136,5	1,015	0,176	18	0,232	0,143	73	0,947	0,026	
23	137,0	1,017	0,175	19	0,243	0,136	78	0,958	0,020	
<i>p</i> ′ > 0,10 МПа, серия 4, опыты 9										
26	130,3	0,852	0,184	7	0,258	0,124	124	0,559	0,184	
27	135,3	1,001	0,177	7	0,218	0,119	44	1,238	0,322	
24	135,8	0,888	0,177	11	0,343	0,180	47	0,924	0,029	
25	136,3	0,960	0,176	13	0,283	0,152	36	0,923	0,019	
28	137,3	1,021	0,175	12	0,245	0,056	61	1,401	0,041	