

对液体空化机理的进一步探讨

高秋生

(密西西比大学 美国 38677)

摘 要 针对当前液体空化机理的各种假设所存在的缺陷,应用热力学原理,对气泡核子作了进一步探讨,并得出在平面平衡的条件下,液体内部不可能稳定地存在纯蒸汽泡.在亲水性裂隙中气核是不可能稳定存在的,而在憎水性裂隙中气核是可以稳定存在的.还讨论了影响空化产生及发展的一些因素,在考虑固体表面糙度、水中杂质、含气量等因素后,用一个修正的空化数 σ_1' 来作为衡量空化能否发生的依据,更为确切.这些论述,对气核假说的理论作了充实和完善.

关键词 空化;气核;蒸汽泡;气泡;空化数

中图号 TV131.2

在液体中,发生空化的主要特征是出现空泡.空泡可以是蒸汽泡,也可以是含有气体与蒸汽的气泡.关于这些空泡的产生机理,由于液体结构还不十分清楚,目前尚无完整的理论加以说明.一些学者曾提出过空化机理的若干假设.

液体的性质介于固体和气体之间,一般液体的体积比固体大 10% 左右,而汽化时其体积为原来的 1 000 倍,因此,液体中分子的排列情况更接近于固体,分子间距离较近,彼此有较强的相互作用.液体的内部压强也可以定性地认为由分子无规则运动引起的压强和分子力引起的压强两部分构成.与气体不同的是,液体中由分子力引起的压强占主导地位.据理论分析^[1],液体内部单位面积截面两边分子间的引力之和以及斥力之和的数量级为 10^9 Pa ,实际表现出的压强是二者的代数和.因此液体可测出的压强一般为 10^5 Pa 或稍大一些.这样,就纯液体而言,要在液体中产生空化,需要很大的拉力将液体拉开.就水而言,如果普通的水是非常纯净的话,那么就不会出现空化现象.

实际的水中含有很多的杂质并较多的气体.这些气体分为溶解于水和不溶解于水的两种.许多试验证实,不溶解的气体和固体杂质能对水的抗拉强度产生较大的影响.

但是,在水中气体和气泡保持稳定需要特殊的条件.如果气泡太大会由于浮力作用而浮上水面,气泡太小又会由于表面张力的升高而使气体完全溶解,蒸汽完全凝结为水.因此,未溶解的气体或未凝结的蒸汽在液体中稳定地出现,需要有一定的“寄生基质”.对此,F. E. Fox 和 K. F. Herzfeld 认为微小核子不会溶解^[1],是因为气泡被有机薄膜所包围.但关于这一假设的实验论证尚少.

另一个目前较为满意地为人们接受的假设即哈维提出的稳定的气泡核子机理假说^[2].哈维认为:未溶解的气核可存在于憎水性的固体缝隙中,因为在这样的情况下,表面张力将起着减小而不是增加压力的作用,因而气体并不是被强迫溶解,而仍可能保持气相.

图 1 为憎水性裂缝内气核示意图.气核裂隙顶角为 2α ,上部为液体,气液两相间形成一个具有半径为 r 的凹面,接触角 $\theta_c > \pi/2 + \alpha$,如图 1(a)所示.在这种条件下,表面张力的作用是阻止界面进入裂缝的.这样,力的平衡条件可表达为

$$p_0 = p_g + p_v + \frac{2\sigma}{r} \text{ 或 } \Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

式中: p_0 ——液体内的压力; p_g, p_v ——裂隙内气体及蒸汽压力; σ ——表面张力; r ——液面半径.假设 p_v 和 σ

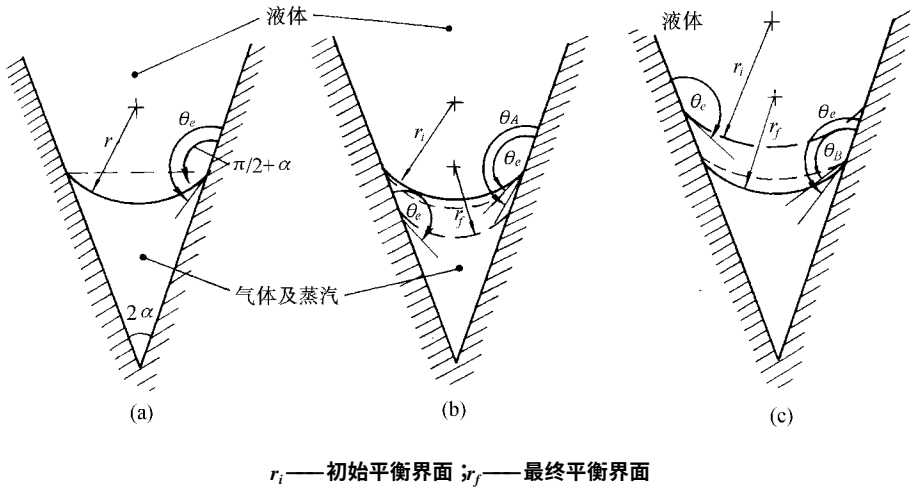


图 1 气核在憎水性裂隙中的稳定

Fig.1 Stabilization of a bleb nucleon in a hydrophobic cranny

都与 r 无关.

液体局部未被饱和(即 p_g 超过饱和值)时,如图 1(b)所示,气体将被溶解,液体向前推进,进入裂隙,接触角 $\theta_A > \theta_e$,半径 r 小于平衡值.与此同时,气体的溶解使 p_g 减小.当扩散达到平衡时,接触角仍回到 θ_e ,界面稳定在一个新的位置上.

裂隙中液体局部过饱和(p_g 小于饱和值)时,如图 1(c)所示,从液体扩散过来的气体将使空腔增大,首先接触角减小到 θ_B ,界面曲率增加,接着液面后退,同时 r 增大, p_g 也趋于平衡值.

因此,哈维肯定微小气核有被永久困在裂隙里的可能性.本文试图用热力学平衡稳定条件对气核机理作进一步讨论.

1 纯蒸汽泡在水中的平衡条件

如对一些盛水容器加热至一定温度,容器壁上就会出现直径为 0.2 ~ 1.2 mm 左右的小气泡,如果停止加热,则这些气泡会较长时间地停留在壁上,甚至等水冷却以后,这些气泡除了直径稍有变化以外,不会很快消失.由于气泡中含有多种气体,因此这些气泡与水的平衡属于多元系的复相平衡问题.我们假设这些气泡只含有蒸汽,且为球形,这样问题就可以简化为单元系的复相平衡问题.

根据热力学理论,一个在水中的蒸汽泡如果要和水达到平衡,应该满足三个平衡条件^[3](都是以平衡态的熵为最大这一判据出发得出的).一是热平衡条件,即气、液两相的温度应该相等,即 $T_{\text{水}} = T_V$.二是力学平衡条件,在蒸汽泡这种条件下,应该是蒸汽泡内的压强与液体内的压强及表面张力引起的附加压强平衡,即 $p_v = p_0 + \frac{2\sigma}{r}$.如果要求该蒸汽泡是稳定的,还应该满足力学平衡的稳定条件:液体压强 p_0 如果升高,蒸汽泡将被压缩, r 减小,由表面张力引起的附加压强 $2\sigma/r$ 也增高,同时 p_v 也由于 r 的减小而增高,在 r 较大的情况下,若 p_v 的增加快于 $2\sigma/r$,那么该力学平衡是稳定的,否则将是不稳定的.三是相变平衡条件,在两相平衡时要求它们的化学势相等,即 $\mu^0(p_0, T) = \mu^v(p_v, T)$.其中 μ^0 及 μ^v 分别为水、汽两部分的化学势; p_0 及 p_v 分别为水、汽两部分的压力; p 为饱和蒸汽压(平面上的); T 为平衡温度.下面对该条件分两种情况进行讨论^[3,4]

1.1 r 较大, p_v 与 p 相差较小

将 $\mu^0(p_0, T), \mu^v(p_v, T)$ 展开为关于 p, T 的函数(泰勒级数):

$$\mu^0(p_0, T) = \mu^0(p, T) + \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\right)_T (p_0 - p) \tag{2}$$

$$\mu^v(p_v, T) = \mu^v(p, T) + \left(\frac{\partial \mu^v}{\partial p}\right)_T (p_v - p) \tag{3}$$

因

$$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\right)_T = v^0, \left(\frac{\partial \mu^v}{\partial p}\right)_T = v^v \tag{4}$$

ν^0, ν^v 分别为两相的比容. 将式(2)(3)相减, 可得

$$\nu^0(p_0 - p) = \nu^v(p_v - p)$$

由 $p_0 = p_v - \frac{2\sigma}{r}$ 代入上式得

$$\begin{aligned} (p_v - p)(\nu^0 - \nu^v) &= \nu^0 \frac{2\sigma}{r} \\ p_v - p &= \frac{2\sigma\nu^0}{r(\nu^0 - \nu^v)} \end{aligned} \tag{5}$$

1.2 r 较小, p_v 与 p 相差较大

因 μ 关于 p 的二级微商为 $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2})_T = (\frac{\partial \nu}{\partial p})_T$, 对液相来说, ν^0 随压强变化极微, 故泰勒级数展开的二阶小量仍可忽略, 即仍可按上式展开, 但对全相来说, $(\frac{\partial \nu}{\partial p})_T$ 不能忽略, 不能再按泰勒级数展开, 但可把蒸汽近似地作为理想气体. 即

$$\mu^v(p_v, T) = kT[\Phi(T) + \ln p_v] \tag{6}$$

$$\mu^v(p, T) = kT[\Phi(T) + \ln p] \tag{7}$$

$$\mu^v(p_v, T) = \mu^v(p, T) + kT \ln \frac{p_v}{p} \tag{8}$$

将式(8)与式(2)相减, 可得

$$kT \ln \frac{p_v}{p} = \nu^0(p_v - p - \frac{2\sigma}{r}) \approx -\frac{2\nu^0\sigma}{r} \tag{9}$$

这里, $p_v - p$ 与 $\frac{2\sigma}{r}$ 比较, 可以忽略.

从式(5), (9)可知, 为了保持蒸汽泡的相平衡, 蒸汽泡的压强 p_v 必须低于同温度的饱和蒸汽压; 但是, 为了保持力学平衡条件, 蒸汽泡的压强又必须大于液体的压强. 因此, 在相当于平面平衡的条件下, 即温度与压强的关系适合于饱和蒸汽压的情形下, 液体内部不可能稳定地存在蒸汽泡. 只有当温度高于沸点时, 则理论上的饱和蒸汽压 p 大于液体自身的压强 p_0 , 这时蒸汽泡才能同时满足力学平衡及相平衡条件而存在.

再由式(5), (9)得出

r 较大时
$$r_{c1} = \frac{2\sigma\nu^0}{(p - p_v)(\nu^v - \nu^0)} \tag{10}$$

r 较小时
$$r_{c2} = \frac{2\sigma\nu^0}{kT \ln \frac{p}{p_v}} \tag{11}$$

如果液体过热, 或压力很低, 蒸汽泡能够存在. 但当 $r < r_{c2}$ 时, $\mu^0 < \mu^v$, 蒸汽泡很快消失; 当 $r < r_{c1}$ 时, $\mu^0 > \mu^v$, 水向蒸汽泡蒸发, 蒸汽泡增大, 直到浮力较大时蒸汽泡上浮. 当 $r_{c2} < r < r_{c1}$ 时, 蒸汽泡可出现重复的膨胀收缩 (如果浮力较大则上浮). 在蒸汽泡收缩或膨胀时, 由于蒸汽泡壁的惯性, r 会越过临界半径而消失或增大.

如果将水加温沸腾一定时间后冷却, 然后再加温, 那么, 在水沸腾以前, 容器壁上不会附有蒸汽泡, 因为这时的蒸汽泡主要含蒸汽, 只有当水过热时才会出现沸腾, 同时也可以观察到蒸汽泡的消失、收缩膨胀及增大上浮现象. 这与上面分析结果是十分一致的.

2 含气气泡(核)的平衡条件

现在再讨论含有气体、蒸汽的气泡平衡条件. 上面提到水加温到一定温度, 容器壁上会出现直径 0.2 mm ~ 1.2 mm 的气泡, 并能停留很长时间而不消失. 显然这些气泡含有永久性气体如 N_2, O_2, CO_2 等, 这属于多元系复相平衡问题. 由热力学理论可知, 多元系复相平衡条件为: 热平衡条件同上, 力学平衡条件为 $p_0 = p_g + p_v - \frac{2\sigma}{r}$, 且力学平衡条件应该满足稳定性要求, 当 p_0 变化时, p_g, p_v 的变化应该快于 $2\sigma/r$ 的变化. 相平衡条件为: 各组元的化学势分别相等, 即 $\mu_i^v = \mu_i^0, \mu_i^v$ 和 μ_i^0 分别为第 i 种气体在气泡及溶解于水时的化学势.

我们知道, 液体分子如要变成气态分子, 必须对它作一定量的功 W , 即一个处在液体状态或溶解于液体

的分子和一个处在气态的分子存在一个能量差 W , 利用量子力学的一般原理可以推出, 当液、气达到平衡时, 气态分子的浓度为 $n = n_a e^{-W/kT}$, (n 为气体中单位体积的分子数, n_a 为液体中单位体积的分子数). 从该式可以看出, 当液体中单位体积的分子数 n_a 一定时, 气态的分子数主要取决于液气能量差 W 与温度 T , 如果温度一定, 那么 W 是决定因素. 对于液体中的气泡而言, W 将取决于气体成分、气泡半径 r 及液体表面张力. 因此, 对于一定温度、直径的气泡来讲, 液、气达到平衡时, 气体各种成分比例有一确定的值. 这样, 对于水与水蒸汽的相平衡条件来说, 式(5), (9) 决定的蒸汽平衡式仍旧适用于含气时气泡内的蒸汽.

再看永久性气体的相平衡情况. 若普通水中的溶解性气体在大气压力下饱和, 那么, 由于气泡液面的凹面, 使液气间分子的能量差减小, 因此在凹液面时平衡状态的 p_g 略大于平液面时的 p_0 . 从力学平衡式来看, $p_g = p_0 - (p_v - \frac{2\sigma}{r})$. 这样, 同时满足两个平衡条件要求 $(p_v - \frac{2\sigma}{r}) < 0$ 即 $r < 2\sigma/p_v$. 这里计算一下 r 的值. 设在室温时 $T = 293 \text{ K}$, $\sigma = 0.0723 \text{ N/m}$, 由式(5)或式(9), $p_v \approx p = 2.34 \text{ kPa}$, 得出

$$r_{\min} = 2 \times 0.0728 / (2.34 \times 10^3) = 0.0622 (\text{mm})$$

当气泡半径 r 大于 $r_{\max}$ 时, 即使满足力学平衡条件, 由于液体中气体向气泡扩散, 气泡将增大直至上浮, 所以液体中不可能稳定地存在半径大于 $r_{\min} \approx 0.0622 \text{ mm}$ 的气泡.

气泡半径小于 $r_{\min}$ 时, 如果要气泡稳定地存在于水中, 必须同时满足力学平衡、蒸汽相平衡及永久性气体的浓度平衡. 实际上, 液体的温度、气体溶解量一定时, 只有一个 r 值能满足这三个条件, 且这种平衡也是不稳定的. 因此我们可以得出结论: 亲水性裂隙中是不可能稳定地存有气核的. 当然, 要将开始存于裂隙中的气体全部溶解于水, 需要较长的时间.

3 憎水性裂隙中气核能够存在

对于憎水性裂隙中的气核, 平衡条件同含气气泡一致, 只是这里液、气交界面为凸面, 永久性气体扩散平衡条件要求 $p_g < p_0$, 力学平衡表达式为 $p_0 = p_g + p_v + \frac{2\sigma}{r}$. 关于水蒸汽与水二相平衡的要求, 在一定水温下气泡为某一半径时, 只有一个 p_v 值, 在该半径时永久性气体扩散平衡时也只有有一个 p_g 值, 这两个 p_v, p_g 要恰好满足力学平衡等式气泡才能平衡, 这样的 r 值只有一个. 如果气泡达不到这个值, 气泡将缓慢地变化. 但有一点可以肯定, 裂缝永远不会被水所侵占. 因为根据力学平衡式, 即使缝隙中没有气体与水蒸汽, 即 $p_g = p_v = 0$, 由 $p_0 = \frac{2\sigma}{r}$, $r_{\min} = 2\sigma/p_0$. 设在室温下 $T = 293 \text{ K}$, $\sigma = 0.0728 \text{ N/m}$, $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$, 则可得

$$r_{\min} = 2 \times 0.0728 / (1.01325 \times 10^5) = 1.437 \times 10^{-6} (\text{m})$$

对于尖锐裂隙, 顶部曲率半径小于 $r_{\min}$, 水永远不会侵占, 气核恒存在, 同时, 我们可以看出, 在水沸腾时, 气泡从气核发展上浮后, 该处仍将成为新的气泡发展点. 这与我们观察到水沸腾时气泡连续不断地从一点浮上来这一情况十分一致.

裂隙曲率半径大于 $r_{\min}$, 有一气核处于平衡状态时, p_0 有一增高, 则气泡压缩, r 减小, p_g 增加, $p_v, \frac{2\sigma}{r}$ 都增加, 达到新的力学平衡. 但由前面式(5), (9)知, 蒸汽相平衡要求 p_v 随 r 减小而减小, 因此蒸汽凝结, p_v 减小, 导致气泡进一步压缩. 但气泡的缩小将使 $p_g, \frac{2\sigma}{r}$ 增长加快, 达到新的力学平衡. 当 p_v 趋于 0 时, 气核可以在水中达到平衡状态.

即使是曲率半径小于 $r_{\min}$ 的缝隙中的气核, 其稳定存在时, 也没有水蒸汽成分.

4 影响空化产生及发展的一些因素

上面我们讨论了气核存在的条件, 当温度升高或液体压力降低时, 这些气核便发展成为气泡. 压力下降时的情况即为空化. 因此除了压力条件以外, 气核的大小及数量是决定空化产生的重要因素.

固体表面是气核存在的地方之一, 而固体的缝隙又取决于表面糙率, 因此固体表面糙率是影响气核大小及数量的一个重要因素. 另外, 固体表面的凹凸不平将改变流体流线而影响压强值的变化. 一般说来, 表面糙率越高, 初生空化数越高, 空化提前发生.

影响气核大小及数量的另一个重要因素是水中杂质, 特别是泥沙含量. 水中普通的杂质直径远比泥沙

小,因而泥砂缝隙中的气核直径比杂质缝隙上的为大. 有关资料表明,在黄河运行中的水力机械气蚀现象特别严重,黄河水含沙量约 32.3 kg/m^3 ,含沙直径为 $20\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 或更小. 如果按直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 计算,则每立方厘米水中约含有 358 粒沙子,而普通水中测到直径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上的气核数量约每立方米不超过 30 个,因此黄河水中由于含沙而使大尺寸气核数量大为增加(由前面推导可知,气泡膨胀时必须半径大于临界半径才不会马上消失,尺寸大的气核明显影响初生空化数 σ_i),空化能在较高的压力下发生.

水中空气的溶解量无疑是影响空化的另一重要因素. 空气溶解量一方面影响气核平衡半径,另一方面又影响气核的早期发育. F. G. Hammitt 曾对许多资料作了比较研究,一般的结论是:初生空化数将随含气量增加而提高.

在一般的情况下,我们常用初生空化数 $\sigma_i = (p_0 - p_v) / (\frac{1}{2} \rho v_0^2)$ 来作为判断空化是否发生的依据. 从上面讨论知道,我们还应该分析固体表面糙度、水中杂质、含气量等,用一个修正的空化数 $\sigma'_i = K\sigma_i$ 来衡量空化能否发生.

参 考 文 献

1 张林夫,夏维洪. 空化与空蚀. 南京:河海大学出版社,1989. 24~27

2 Knapp R T, Daily J W, Hammitt F G. 空化与空蚀. 水利水电科学研究院译. 北京:水利出版社,1981. 40~44

3 王竹溪. 热力学. 北京:高等教育出版社,1984. 155,156,188~195

4 钟云霄. 热力学与统计物理. 北京:科学出版社,1988. 63~67

Further Exploration of Liquid Cavitation Mechanism

Gao Qiusheng

(University of Mississippi MS, USA 38677)

Abstract Aiming at the limitation in the various hypothesis of liquid cavitation mechanism and applying the principle of thermodynamics, this paper explores the characteristics of bleb nucleon. It is impossible that there should exist vapor nuclei stably in the liquid under the condition of plain balance. A bleb nucleon can exist stably in the hydrophobic cranny but not in the hydrophilic cranny. The paper also discusses some factors affecting the generation and development of cavitation. It is more definite to judge whether cavitation can occur by using a modified firstborn cavitation parameter σ'_1 . All the discussion enriches the bleb nucleon theory.

Key words cavitation ;bleb nucleon ;vapor nucleon ;gas nucleon ;cavitation parameter