АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXVI 1980 Вып. 4

УДК 534.8

СТРУКТУРНАЯ АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ВЗВЕСЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

И. С. Кольцова, И. Г. Михайлов, Г. С. Трофимов

Рассмотрено распространение ультразвука во взвесях, образованных в жидкости стеклянными шариками радиусом 8 нм с большой поверхностной активностью; в таких взвесях возникают ансамбли частиц, обладающие некоторой структурой. Показано, что добавочное поглощение акустической энергии в этих взвесях, названное структурным поглощением, вносит существенный вклад в ослабление ультразвуковых волн и определяет релаксационный характер частотной зависимости коэффициента ослабления $\Delta\alpha$. Измерения частотной зависимости $\Delta\alpha$ проводились в диапазоне 0,1–400 МГц. Концентрационная зависимость $\Delta\alpha$ измерялась на частотах 3–21 МГц при изменении концентрации от 0,01 до 15 вес.%.

В классической теории ослабления ультразвуковых волн, распространяющихся во взвесях твердых частиц в жидкости (суспензиях), рассматривается несколько механизмов потерь акустической энергии. Сюда относятся потери, вызванные силами трения, возникающими вследствие разности инерционных свойств дисперсионной и диспергированных сред, потери, обусловленные теплообменом между жидкостью и частицами взвеси, и, наконец, потери в прямом звуковом луче, связанные с рассеянием, зависящим от разности волновых сопротивлений частицы и жидкости.

При составлении и решении системы уравнений, описывающих распространение акустических волн во взвесях, в основу была положена некоторая идеализированная модель. Предполагалось, что частицы взвеси имеют сферическую форму, объем их незначителен по сравнению с объемом дисперсионной среды, а размеры частиц намного меньше длины звуковой волны в обеих средах. Далее предполагалось, что числа Рейнольдса малы для частиц, движущихся в окружающей жидкости, т. е. вязкие напряжения доминируют над течением, а массообмен между дисперсионной и диспергированными средами отсутствует [1–4].

В работе [1] на основе релаксационной теории Мандельштама, Леонтовича впервые рассмотрена возможность релаксации вязкостных потерь акустической волны во взвесях. В ней высказано предположение, что диссипация акустической энергии, обусловленная трением между частицами и окружающей средой, зависит от соотношения между периодом волны и временем релаксации. В работе [5] рассмотрена возможность возникновения релаксации не только вязкостных потерь, но и потерь, связанных с теплообменом; в [6] учтен еще один релаксационный процесс, связанный со сдвигом фаз между давлением в акустической волне и сжатием частицы.

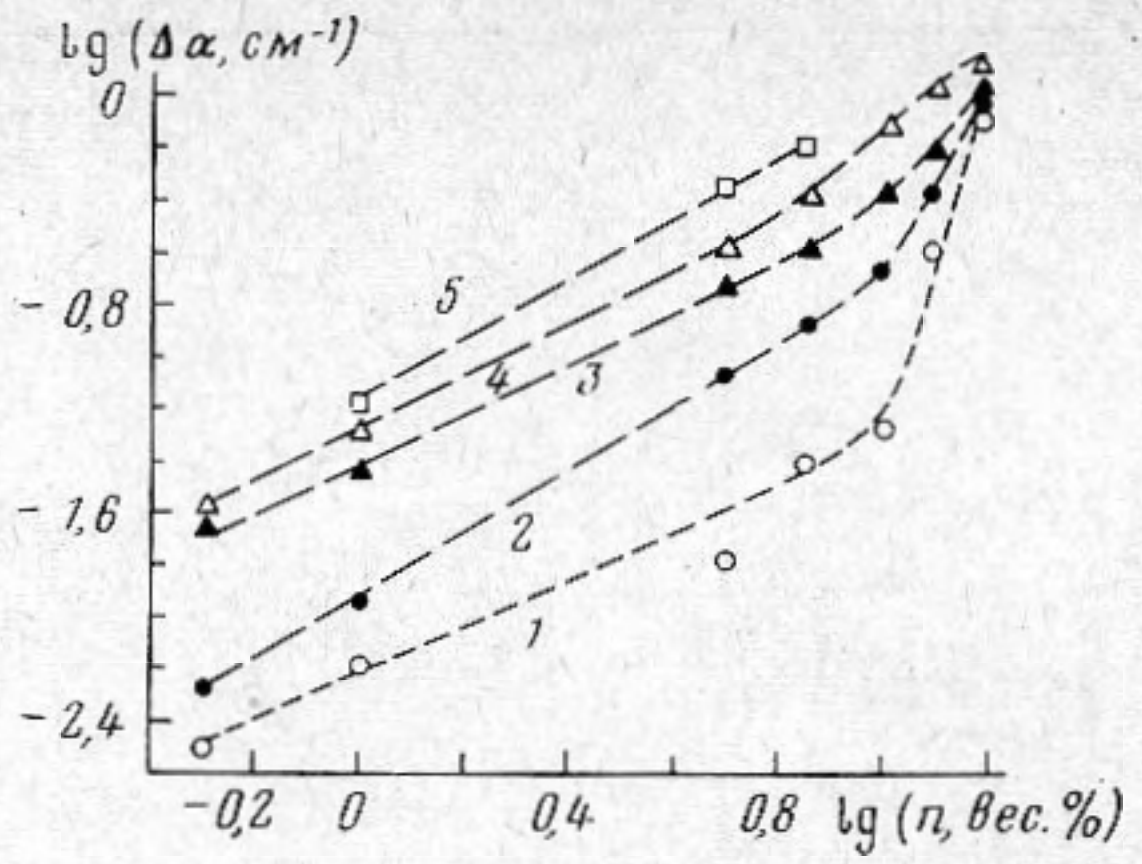
При изучении частотной зависимости коэффициента ослабления ультразвуковых волн, распространяющихся во взвесях нитроцеллюлозы, мы предположили, что наряду с уже известными механизмами ослабления ультразвуковых волн возможны потери акустической энергии, обусловленные структурированием суспензий [7]. Нитеобразное строение частиц

Фиг. 1. Микрофотография 1%-ной взвеси аэросила

нитроцеллюлозы, их переплетение в клубках при сравнительно низких концентрациях частиц, обнаруженное при фотографировании взвеси под микроскопом, качественно подтвердили такое предположение. Однако оценить вклад структурного ослабления в общие потери акустической энергии не представлялось возможным, так как для вычисления классических коэффициентов потерь в случае нитеобразных частиц нитроцеллюлозы нельзя применять упомянутую выше модель гетерогенной системы.

Тогда было высказано предположение, что структурное поглощение может иметь место и в случае взвесей, образованных мельчайшими сферическими частицами, обладающими большой поверхностной активностью. Для его проверки были исследованы суспензии аэросила, представляющего собой мельчайшие частицы шарообразной формы со средним размером ~16 нм. Исследование взвесей под микроскопом показало, что частицы аэросила в воде образуют ансамбли, размеры которых могут достигать 200 мкм. Одна из микрофотографий таких ансамблей представлена на фиг. 1. Образование ансамблей можно объяснить тем, что структурные элементы аэросила — кремнекислородные тетраэдры [$SiO_{4/2}$], выходящие на поверхность частицы, связаны с поверхностными гидроксильными группами, способными образовывать водородные связи с молекулами воды [8], и, таким образом, оказывается возможным объединение частиц в ансамбли, в которых вода играет роль связующей прослойки. Структура этих ансамблей достаточна подвижна, и под действием акустической волны их эффективный объем может изменяться.

Сдвиг фазы между давлением в акустической волне и сжатием ансамбля может привести к значительному дополнительному поглощению ультразвуковых волн, которое определяется как структурное поглощение. Сжатие и растяжение ансамбля частиц под действием акустической волны сопровождается перестройкой его структуры, при которой частицы переходят из одного равновесного состояния в другое. Такие процессы характеризуются временем релаксации τ — временем установления равновесного состояния. При этом, если структурное поглощение превышает классические потери для ультразвуковых волн, распространяющихся во взвеси, частотная зависимость дополнительного коэффициента ослабления должна иметь релаксационный характер. Для проверки этого предположения были проведены измерения в диапазоне частот от 0,1 до 400 МГц дополнительного ослабления ультразвуковых волн, распространяющихся во взвесях аэросила. В диапазоне частот 0,1—3 МГц измерения проводились методом статистической реверберации, а в диапазоне 3—400 МГц — обычным импульсным методом. Описание установок можно найти в работах [7, 9].



Фиг. 2. Концентрационная зависимость коэффициента $\Delta\alpha$ дополнительного ослабления распространяющихся во взвеси аэросила ультразвуковых волн различной частоты: кривая *1* – 3 МГц; *2* – 9; *3* – 15; *4* – 21; *5* – 27 МГц

Измерения концентрационной зависимости коэффициента ослабления ультразвуковых волн, распространяющихся во взвесях аэросила – $\alpha_в$, – были проведены в средней области диапазона частот – 3–30 МГц. Весовая концентрация частиц изменялась от 0,01 до 15 вес.%. Экспериментальные значения дополнительного коэффициента ослабления ультразвуковых волн $\Delta\alpha=\alpha_в-\alpha_0$ (α_0 – коэффициент поглощения ультразвуковых волн в дисперсионной среде) в зависимости от концентрации n для различных частот представлены в логарифмическом масштабе на фиг. 2. Из графиков видно, что при частоте ультразвуковых волн 3 МГц область концентраций, в которой дополнительный коэффициент ослабления линейно зависел от концентрации, простиралась почти до 10%. С ростом частоты линейная зависимость $\Delta\alpha$ от концентрации сохранялась и при более высоких концентрациях, например на частоте 21 МГц вплоть до 15%.

В области концентраций, где было обнаружено отклонение от линейной зависимости $\Delta\alpha$ от n, коэффициент $\Delta\alpha$ можно было представить в виде $\Delta\alpha=Cn^t$, причем величина t зависела от частоты ультразвука ν. Так, при $\nu=3$ МГц $t\approx5$, при $\nu=9$ МГц $t\approx3$, при $\nu=21$ МГц $t=1{,}4$. Такое экспериментально полученное изменение показателя t с ростом частоты трудно объяснить с точки зрения существующих теорий.

Проведенные измерения концентрационной зависимости $\Delta\alpha$ показали, что 1%-ная концентрация взвеси аэросила наиболее удобна для исследования зависимости $\Delta\alpha=f(\nu)$ во всем использованном диапазоне частот. В области низких частот при $n\approx1\%$ коэффициент ослабления $\alpha_в$ заметно превышал коэффициент поглощения ультразвуковых волн в дисперсионной среде, что позволяло проводить измерения с точностью до 20–30%. В области высоких частот дальность распространения ультразвуковых волн в 1%-ной взвеси оказалась достаточной для надежных измерений $\Delta\alpha$.

В выбранной области концентраций наблюдалась линейная зависимость дополнительного коэффициента ослабления ультразвуковых волн во взвеси от концентрации частиц. Общепринято, что в области линейной зависимости $\Delta\alpha=f(n)$ взаимодействием частиц можно пренебречь и рассчитывать величину дополнительного коэффициента ослабления по упомянутым выше теориям [1–4]. В этом случае $\Delta\alpha=\alpha_\eta+\alpha_T+\alpha_S$, где α_η, α_T, α_S – соответственно коэффициенты, учитывающие вязкостные, тепловые потери и ослабление ультразвуковых волн из-за рассеяния. Мы вычисляли коэффициенты акустических потерь в 1%-ной взвеси аэросила, в которой, как уже упоминалось, наблюдается линейная концентрационная зависимость поглощения ультразвука по формулам, представленным в работах [1–3]:

$$\alpha_\eta=(2\pi/\lambda)a\{\xi(1+\sqrt{\xi})/[(1+\sqrt{\xi})^2+\xi(1+b\sqrt{\xi})^2]\},$$
$$\xi=\omega\rho_1 r^2/2\eta_1,\quad a=2n(\gamma-1)^2/9,\quad b=2(1+2\gamma)/9,\quad \gamma=\rho_2/\rho_1,$$
$$\alpha_T=n(1/6\varkappa_1)Tc\rho\rho_1{}^2C_{P_1}{}^2\left(1/5+\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\right)r^2\omega^2\left(\frac{\alpha_1}{\rho_1C_{P_1}}-\frac{\alpha_2}{\rho_2C_{P_2}}\right)^2,$$
$$\alpha_S=nk^4r^3\left[\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+2}\right)^2+\frac{1}{3}\left(1-\frac{3\beta_2}{3\lambda_2+2\mu_2}\right)^2\right],$$

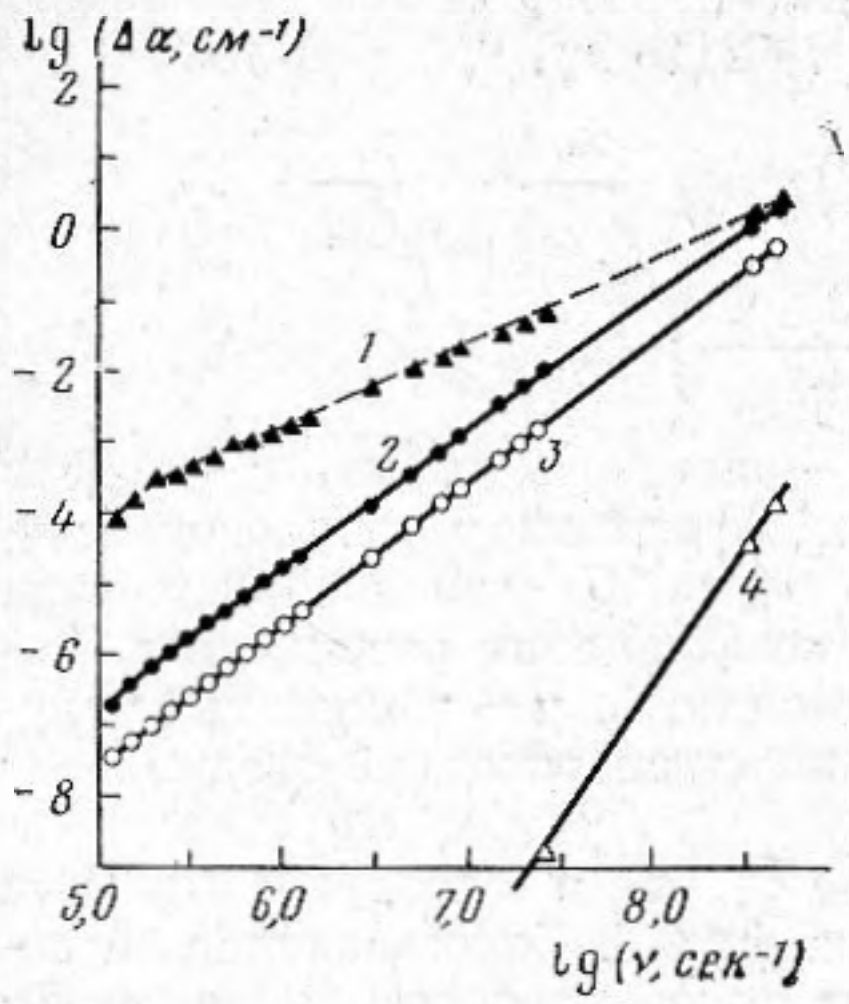
где n — объемная концентрация частиц, ρ — плотность среды, r — радиус частицы, η — коэффициент вязкости, $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности, T — абсолютная температура, c — скорость звука, C_P — теплоемкость при постоянном давлении, α — температурный коэффициент расширения, k — волновое число, β — коэффициент сжимаемости, λ, μ — константы упругости. Индекс 1 относится к характеристикам дисперсионной среды, 2 — к характеристикам частиц.

Результаты теоретических расчетов α_η, α_T, α_S и экспериментальная частотная зависимость $\Delta\alpha$ представлены на фиг. 3. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов показывает, что значения $\Delta\alpha$ в области килогерцевых частот превосходят сумму коэффициентов $\alpha_\eta+$ $+\alpha_T+\alpha_S$ почти на три порядка. С ростом частоты расхождение экспериментальных и теоретических значений уменьшается. Однако только на границе исследованного мегагерцевого диапазона все ослабление ультразвука, распространяющегося во взвеси аэросила, можно приписать классическим механизмам поглощения акустических волн.

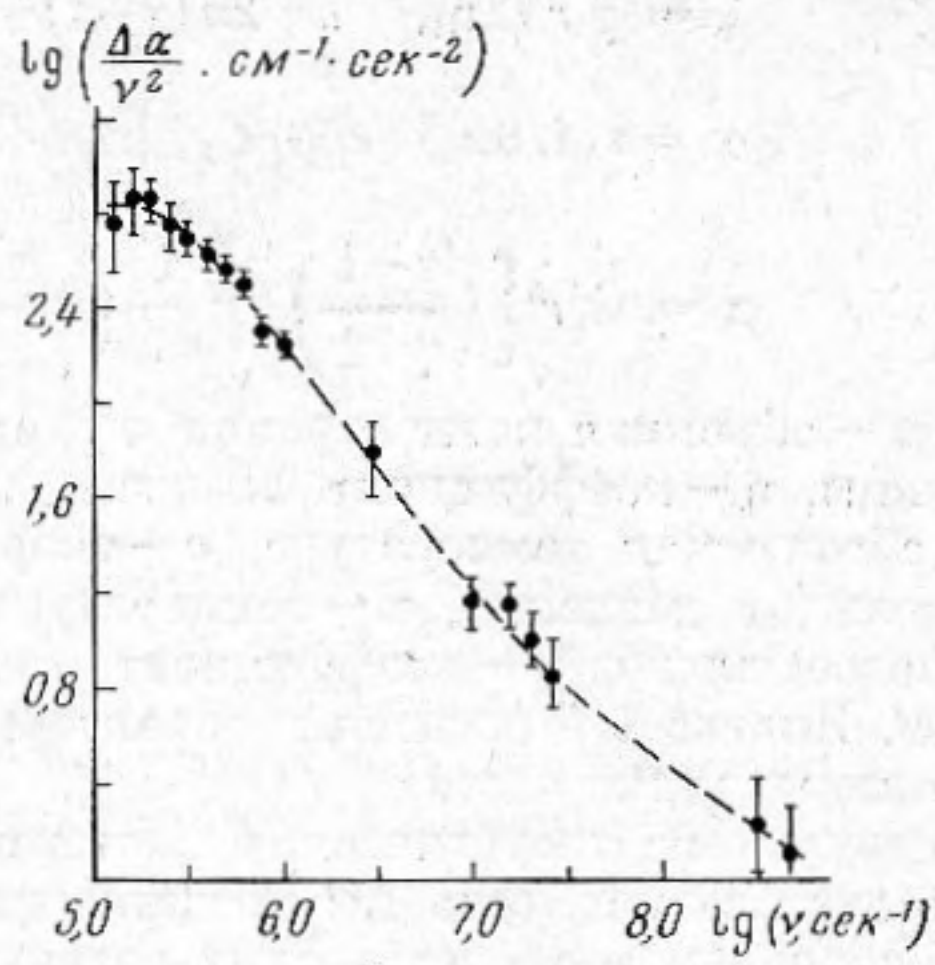
Из графика на фиг. 4 видно, что частотная зависимость дополнительного коэффициента ослабления имеет релаксационный характер. Такой ход частотной зависимости $\Delta\alpha$ объясняется как сказано выше, доминированием структурного поглощения над классическими видами потерь для ультразвуковых волн, распространяющихся во взвеси аэросила.

Предполагая, что добавочное по сравнению с классическим поглощение ультразвуковых волн связано со структурными эффектами в мелкодисперсных взвесях, можно определить коэффициент структурного поглощения α_c следующим образом: $\alpha_c=\Delta\alpha-\sum\limits_{\eta,T,S}\alpha$, где $\Delta\alpha$ — экспериментально измеренный дополнительный коэффициент ослабления ультразвуковых волн, распространяющихся во взвеси, $\sum\limits_{\eta,T,S}\alpha$ — сумма теоретически рассчитанных коэффициентов потерь, связанных с механизмами трения, теплообмена, рассеяния. В таблице представлены результаты оценки коэффициента структурного поглощения ультразвуковых волн в различных диапазонах частот, отношение коэффициента структурного поглощения к классическим коэффициентам потерь, связанные с вязкими и тепловыми потерями акустической энергии и рассеянием. Данные последнего столбца таблицы показывают, что в области низких частот потери акустической энергии, связанные с перестройкой частиц в ансамблях, могут намного превышать классические потери акустической энергии во взвесях.

ν, МГц	$\langle k, r\rangle$, см$^{-1}$	$\langle\alpha_\eta\rangle$, см$^{-1}$	$\langle\alpha_T\rangle$, см$^{-1}$	$\langle\alpha_S\rangle$, см$^{-1}$	$\sum\limits_{\eta,T,S}\langle\alpha\rangle$, см$^{-1}$	α_c, см$^{-1}$	$\alpha_c\Big/\sum\limits_{\eta,T,S}\langle\alpha\rangle$
0,1–1	$1{,}7\cdot10^{-5}$	10^{-6}	10^{-7}	10^{-17}	10^{-6}	$5\cdot10^{-4}$	500
1–10	$1{,}7\cdot10^{-4}$	10^{-4}	10^{-5}	10^{-13}	10^{-4}	$5\cdot10^{-3}$	50
10–100	$1{,}7\cdot10^{-3}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-9}	10^{-2}	$11\cdot10^{-2}$	11
100–500	$6{,}8\cdot10^{-3}$	1	10^{-1}	10^{-5}	11	0	0



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Частотная зависимость экспериментально измеренного коэффициента $\Delta\alpha$ (кривая *1*) и теоретически рассчитанных коэффициентов α_η (*2*), α_T (*3*), α_S (*4*) для ультразвуковых волн в 1%-ной взвеси аэросила

Фиг. 4. Частотная зависимость $\Delta\alpha/\nu^2$ для 1%-ной взвеси от частоты

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предположение о существовании в суспензиях с сильно взаимодействующими частицами нового релаксационного структурного механизма поглощения ультразвуковых волн. В связи с полученными результатами представляет интерес работа по измерению поглощения ультразвуковых волн в суспензиях некоторых вирусов [10]. Применяя специальные методы, вирусы можно разрушить и получить суспензии их фрагментов. Поглощение ультразвуковых волн при этом падает. При объединении фрагментов в компактные группы вплоть до образования вируса поглощение растет и приобретает релаксационный характер. Авторы работы полагают, что релаксационное поглощение в этом случае вызывается структурными флуктуациями, существующими только в объединенных частицах. Это согласуется с нашим представлением о структурном механизме поглощения в суспензиях. Результаты исследований позволяют предположить, что во всех взвесях мельчайших частиц, обладающих большой поверхностной активностью, должен проявляться структурный механизм поглощения звука.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рытов С. М., Владимирский В. В., Галанин М. Д.* Распространение звука в дисперсных системах. ЖЭТФ, 1938, *8*, 6, 614–714.
2. *Исакович М. Н.* О распространении звука в эмульсиях. ЖЭТФ, 1948, *18*, 10, 907–912.
3. *Ратинская И. А.* О затухании звука в эмульсиях. Акуст. ж., 1962, *8*, 2, 210–215.
4. *Epstein P. S., Carhart R. R.* The Absorption of Sound in Suspension and Emulsion Water Fog in Air. J. Acoust. Soc. America, 1953, *25*, 3, 553–565.
5. *Temkin C., Dobbins R. A.* Attenuation and Dispersion of Sound by Particule-Relaxation Process. J. Acoust. Soc. America, 1966, *40*, 2, 317–325.
6. *Morfey C. L.* Sound Attenuation by Small Particles in a Fluid. J. Sound and Vibration, 1968, *10*, 8, 156–170.
7. *Кольцова И. С., Михайлов И. Г., Покровская И. Е., Бородин В. Н.* Поглощение ультразвуковых волн в структурированных взвесях. Вестн. ЛГУ, 1975, 4, 38–44.
8. *Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* Силикагель, его строение и химические свойства. Л., Госхимиздат, 1963, 10–35.
9. *Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г.* Измерение поглощения ультразвуковых волн на частотах 50 кГц – 4 МГц. Акуст. ж., 1974, *20*, 2, 288–292.
10. *Cerf R.* Ultrasonic absorption detection of structural fluctuations in viral capsides – a discussion of the presently awailable evidence. Взаимодействие ультразвука с биологической средой. Научный центр биологических исследований, Ин-т биологической физики АН СССР. Пущино, 1979, 85–88.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова, физический факультет,
Научно-исследовательский институт физики

Поступила
11 ноября 1979 г.