

Hydrophile Kavitationskeime

Wolfgang Eisenmenger¹, Rainer Pecha², Wolf Wölfel³

¹ 1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, 70550 Stuttgart

² RP acoustics e.K., 71397 Leutenbach

³ 4. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, 70550 Stuttgart

Grundlagen

Die theoretische Zerreispannung von reinem Wasser liegt bei Werten ber 100 MPa [1], [2]. Bisher konnte diese Zerreispannung experimentell nicht erreicht werden. Stattdessen liegen die beobachteten Zerreispannungen bei Werten von weniger als 500 bar [2]. Als Ursache hierfür kommen nanoskopische bis mikroskopische Schwebeteilchen als Kavitationskeime in Betracht. Bisher wird als Mechanismus für diese heterogene Kavitation die Stabilisierung von Gasblasen an Oberflächen-Rauhigkeiten bzw. Spalten durch hydrophobe Eigenschaften der Partikel diskutiert. Andere Mechanismen der Gasblasenstabilisierung sind Ultraschallkontrastmittel in Form stabilisierter Mikrobblasen oder ambiphile Mizellen. Eine weitere grundsätzliche Möglichkeit für die Auslösung heterogener Kavitation ist die punktuelle Zuführung von ausreichender Schwellenergie z. B. durch Einwirkung radioaktiver Strahlung in Analogie zur Blasenammer [3]. Durch Untersuchung der statischen Unterdruckstabilität von verschiedenen wässrigen und nicht wässrigen Flüssigkeiten vermutete Hayward [4] 1970, dass ein weiterer, noch unbekannter Mechanismus der heterogenen Kavitationsauslösung durch Energiekonzentration existieren müsse. Weiterhin sind Ultraschall- und Strömungskavitation auch in nichtwässrigen Lösungen bekannt, in denen Gasblasenstabilisierung durch hydrophile Keime entfällt [5]. Schließlich wurde die Frage nach einem besseren Verständnis der Ursache der heterogenen Kavitation durch Caupin und Herbert [2] im Jahr 2006 erneut gestellt.

Nun wird bei Ultraschall- und Stowellenexperimenten in reinem Wasser intensive Kavitation beobachtet, ohne dass Hinweise auf hydrophobe Kavitationskeime für eine Gasblasenstabilisierung vorhanden sind. Stattdessen sind eher hydrophile Calcitpartikel durch Gletscherabrieb [6] (Bodenseewasser in Stuttgart) zu vermuten. Als neuer Mechanismus [7] wurde daher vorgeschlagen, dass sich unter dem Einfluss der Zugspannung in der Unterdruckphase starke atomare Störungen (Mikrorisse), sogenannte Griffith-Risse, durch Hebelwirkung öffnen und zu Spalten aufgeweitet werden (durch die atomare Störung im Mikroriss wird die Bruchspannung des Materials stark herabgesetzt). Der im Riss entstandene Dampfraum kann im äußeren Unterdruck weiter wachsen, so dass schließlich die kritische Blasenbedingung (Blakeradius) für das Wachstum einer Kavitationsblase erfüllt ist [8]. Dieser Mechanismus der Kavitationsauslösung ist unabhängig von der Flüssigkeitsart.

Im Folgenden wird über frühere [8] und neue Kavitationsexperimente im Zusammenhang mit diesem Modell berichtet.

Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse

Zur Prüfung der Hypothese, dass Kavitation in Trinkwasser durch Risswachstum in mineralischen Schwebeteilchen wie z. B. Calciten ausgelöst werden kann, untersuchten wir die Veränderung der Kavitation unter verschiedenen Einflüssen (wie Essigzugabe, etc.) aber gleichen akustisch Bedingungen.

Als Pulsquelle wurde ein selbstfokussierender elektromagnetischer Stowellengenerator (wie z. B. in [7] beschrieben) eingesetzt. Als Mess- und Beobachtungsküvette diente ein 40 cm x 40 cm x 40 cm großer Messtank mit zwei gegenüberliegenden Glaswänden zur Beobachtung und dem seitlich angeflanschten Stowellengenerator. Das mit einem faseroptischen Hydrophon (FOPH 300) gemessene Stowellensignal des Generators im Fokus zeigt nach dem Überdruckpuls von $P_{\max} = 32$ MPa mit 0.8 μ s Dauer einen Unterdruckpuls von -6.2 MPa und 2.2 μ s Pulsdauer (-6 dB). Bei -6.2 MPa beträgt der Blakeradius etwa 50 nm. Ab dieser Rissöffnung können Schwebeteilchen bis zu ca. 10 μ m nach dem beschriebenen Mechanismus zur Kavitation beitragen. Größere Schwebeteilchen sinken ab, da die Brownsche Bewegung nicht mehr zur Stabilisierung ausreicht. Das Messbecken war mit entgastem (4.3 mg O₂/l) Leitungswasser gefüllt, die Wassertemperatur betrug 18° C. Die zu untersuchenden Proben befanden sich in handelsüblichen Getränkeflaschen aus dünnwandigem (0.2 mm), klar durchsichtigem Kunststoff (Polyethylenterephthalat (PET)). Nach jedem einzelnen Druckpuls erfolgte der Beleuchtungs-Fotoblitzz mit einer Verzögerung von 300 μ s. Zur Bildregistrierung wurden ein digitaler Videocamcorder und eine Digitalkamera eingesetzt.

Frühere Experimente ergaben [8]:

Entgastes Leitungswasser zeigte im Probevolumen (Kunststoffflasche) und im Messtank starke Kavitation (> 100 Blasen/cm³).

Nach Zugabe von Essig (Endkonzentration: 2% vol.) war die Kavitation im Probevolumen deutlich reduziert (< 5 Blasen/cm³).

Nach Zugabe von ca. 1 mm³ Gipspulver auf das Probevolumen von 1.5 Liter trat wieder heftige Kavitation im Probevolumen auf (> 100 Blasen/cm³).

Stark kohlenstoffhaltiges Mineralwasser zeigte nach 24 h Entspannung keine Kavitation.

Zugabe von ca. 1 mm³ Gipspulver und anschließendem Schütteln der Kunststoffflasche führte kurzzeitig zu heftiger CO₂-Abgabe, nach einer Wartezeit von ca. 30 sek. und Abklingen der CO₂-Abscheidung wieder zu starker Kavitation.

Hieraus wurde gefolgert:

Die Herabsetzung der Kavitation durch Essigzugabe zum entgasten Leitungswasser steht im Einklang mit dem Mechanismus des Aufreißen von Griffith-Rissen in Calciten als Kavitationskeim. Calcitpartikel sind hydrophil und in Essig leicht löslich. Ebenso steht die Auslösung von Kavitation durch Gipspartikel im Einklang mit dem Aufreißen von Griffith-Rissen.

Die Kavitationsunterdrückung in entgastem Leitungswasser durch Essigzugabe wurde inzwischen auch von anderer Seite [9], [10] bestätigt. Hierdurch wird die Reproduzierbarkeit des Unterdruckanteils bei der Messung von Stoßwellen mit Hydrophonen wesentlich erhöht. Ebenso kann durch geringe Zugabe von Salzsäure (ca. 0.1% Volumenkonzentration) eine Kavitationsreduktion erreicht werden [11].

Neue experimentelle Ergebnisse

Kavitationsexperimente mit einzelnen Stoßwellen-Unterdruckpulsen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Nach unseren Kenntnissen lagen dabei lediglich hydrophile Kavitationskeime in unterschiedlicher Dichte vor. Mineralwasser mit hohem CO₂-Gehalt zeigte in einigen Fällen (d. h. Abfüllungen) keine oder wenig Kavitation. Dabei lagen Hydrogenkarbonatkonzentrationen von 1.8 mg/l und 0.4 mg/l vor. Demgegenüber tritt bei einer anderen Mineralwasserprobe mit hohem CO₂-Gehalt starke Kavitation auf. Die selbe Probe zeigte nach 2 min. eine große Zahl sehr kleiner Kavitationsblasen. Demgegenüber ergab sich bei geringem CO₂-Gehalt nur beim ersten Unterdruckpuls viel Kavitation mit kleinen Blasen und bei den darauffolgenden Pulsen erheblich weniger Kavitation bei gesteigerter Blasengröße. Dies deutet auf die Möglichkeit verschiedener Kavitationsschwellen und auch auf nachfolgende Keimzerstörung.

In entgastem Leitungswasser wurde versucht durch Zusatz schwacher Säuren wie Zitronensäure und Ascorbinsäure die Kavitation herabzusetzen. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen bei Zitronensäure eine deutliche Kavitationsreduktion.

Zugabe von ca. 1 mm³ Gips zu kavitationsfreiem Mineralwasser bestätigte die früheren Resultate mit hydrophilen Gipspartikeln als Kavitationskeime.

Statischer Druck von 3 atü, für 1 min auf entgastes Wasser ausgeübt, hatte nach 3 sek. Entspannung keinen signifikanten Einfluss auf die ursprüngliche Kavitationsstärke (Blasenhäufigkeit bei Atmosphärendruck) Dies steht im Einklang mit dem Aufreißen von Griffith-Rissen.

Die Abhängigkeit der Kavitation von der Amplitude des Unterdruckpulses wurde in entgastem Leitungswasser untersucht. Hier lag die Kavitationsschwelle unter -4.4 MPa.

Bei Mineralwasser mit hoher CO₂-Konzentration und hohem Kalziumhydrogenkarbonatgehalt, das zunächst nur schwache Kavitation zeigte, wurde nach Entspannung und einer Wartezeit von 14 Tagen eine deutliche Zunahme der Kavitationsstärke beobachtet. Dies wird auf eine Ausscheidung von

hydrophilen Kalkpartikeln durch chemischen Zerfall des Kalziumhydrogenkarbonats zurückgeführt.

Diskussion/Zusammenfassung

Die experimentellen Ergebnisse unterstützen die Hypothese der mineralischen hydrophilen Kavitationsentstehung durch Öffnen von Griffith-Rissen in der Unterdruckphase. Insbesondere können Calcite als hydrophile Partikel durch ihre Löslichkeit in schwachen Säuren bestätigt werden. Entsprechend sind Kalkausscheidungen beim Zerfall von Kalziumhydrogenkarbonat hydrophile Kavitationskeime. Ebenso sind hydrophile Gipspartikel Kavitationskeime ohne Gasblasenstabilisierung. Eine hohe CO₂-Konzentration im Mineralwasser ist mit der Kavitationsfreiheit vereinbar.

Die Hypothese der Griffith-Rissöffnung durch Unterdruck ist auch für nicht wässrige Flüssigkeiten wie Öle etc. anwendbar. Schließlich kann die Griffith-Rissöffnung auch als eine erste Erklärung für den Mechanismus der Tribonukleation herangezogen werden.

Zu einer weiteren Prüfung der Hypothese der Griffith-Rissöffnung als Kavitationsauslöser sind weitere Untersuchungen an verschiedenen Flüssigkeiten und Keimen unter möglichst staubfreien und wohldefinierten Bedingungen wünschenswert.

Literatur

- [1] Leighton, T. G.: The acoustic bubble, Academic press limited, London (1994)
- [2] Caupin, F., Herbert, E.: Cavitation in water: a review, C. R. Physique 7 (2006) 1000 - 1017
- [3] Beyer, R. T.: Nonlinear acoustics, Acoustical society of America (1997)
- [4] Hayward, A. T. J.: The role of stabilized gas nuclei in hydrodynamic cavitation inception, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 3 (1970) 574 - 579
- [5] Kurtze, G.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. physik. Kl. Iia, 1 (1958)
- [6] Bundschuh, T. et. al.: Acta hydrochim. Hydrobiol. 29 (2001) 7 - 15
- [7] Eisenmenger, W.: The mechanisms of stone fragmentation in ESWL, Ultrasound in Med. & Biol. 27 (2001) 683 - 693
- [8] Eisenmenger, W., Pecha, R.: Eine neue Art von Kavitationskeimen, Fortschritte der Akustik, DAGA '03 (2003) 842 - 843
- [9] Liebler, M. et. al.: Nonlinear Modeling of Interactions between Ultrasound Propagation and Cavitation Bubbles, Acta Acustica 92 (2006) 165 - 167
- [10] Zijlstra, A., Ohl, C. D.: On fiber optic probe hydrophone measurements in a cavitating liquid, J. Acoust. Soc. Am. 123 (1) (2008) 29 - 32
- [11] Pecha, R., unveröffentlicht (2005)