



ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

нашему журналу 60 лет

www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры по всем вопросам теплофизических свойств веществ и теплообмена, низкотемпературной плазмы и плазменных технологий, физической газодинамики, по методам экспериментальных исследований и измерений в теплофизике, высокотемпературным аппаратам и конструкциям



СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 6, 2023

Тепломассообмен и физическая газодинамика на страницах журнала
“Теплофизика высоких температур”. К 60-летию журнала

А. Ю. Вараксин 803

Кипение в публикациях ТВТ: от базовых механизмов к разработке методов
управления потоками для интенсификации теплообмена

А. Н. Павленко 807

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

Самоорганизация кластеров активных броуновских частиц в коллоидной плазме
при воздействии лазерного излучения

М. М. Васильев, А. А. Алексеевская, К. Г. Косс, Е. В. Васильева, О. Ф. Петров 825

Возбуждение стационарных мод неустойчивости поперечного течения с помощью
плазменного актуатора на основе диэлектрического барьерного разряда

А. Я. Котвицкий, И. А. Моралёв, М. В. Устинов, А. А. Абдуллаев 830

Давление и изотермическая сжимаемость асимметричной комплексной плазмы
с учетом нелинейного экранирования в модели средней ячейки Вигнера–Зейтца

И. А. Мартынова, И. Л. Иосилевский 836

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Новая корреляционная модель теплопроводности жидких гидрофторхлорпроизводных
олефинов, гидрофторуглеродов и гидрохлорфторуглеродов

С. В. Рыков, И. В. Кудрявцева, В. А. Рыков 842

Определение плотности ядра Земли на основе уравнений состояния железа и титана
при высоких давлениях и температурах

А. Б. Медведев 853

Масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$

*В. Л. Столярова, С. И. Лопатин, В. А. Ворожцов, А. В. Федорова,
А. А. Селютин, А. Л. Шилов* 859

Ударно-волновые превращения мелкозернистого кварца, диспергированного
в серебряной матрице

А. Н. Жуков, В. В. Якушев, А. И. Розачева 871

Теоретическое исследование теплофизических, механических и ультразвуковых свойств
слоев NbN на подложках из MgO (001) при высоких температурах

А. К. Prajapati, V. Chaurasiya, P. K. Yadawa 877

Высокотемпературное деформирование гранулированного никелевого сплава

Д. Р. Абашев, В. С. Бондарь, П. О. Диковицкий, С. В. Морозов, О. Е. Ларионова 886

ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

О встречном воздействии на детонационную волну в пузырьковой жидкости волнами
малой амплитуды

И. К. Гималудинов, С. А. Лепихин 891

Численное исследование термического разрушения ТВЭЛов с нитридным топливом
с использованием тяжелоаварийного модуля интегрального кода ЕВКЛИД/V2

Э. В. Усов, В. И. Чухно, И. А. Климонов, Д. П. Вепрев, Н. А. Мосунова, В. Ф. Стрижов 897

Влияние пучка ускоренных электронов и внешнего электрического поля на горение пропан-воздушной смеси в дозвуковом потоке воздуха	904
<i>П. В. Булат, К. Н. Волков, Л. П. Грачев, И. И. Есаков, В. Л. Бычков</i>	
Проблема нагнетания сухого пара в пласт без конденсации в скважине	914
<i>М. Г. Алишаев, А. А. Аливердиев, В. Д. Бейбалаев</i>	

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Генерация второй оптической гармоники под действием узкополосных терагерцевых импульсов в антиферромагнетике NiO	920
<i>О. В. Чефонов, А. В. Овчинников, М. Б. Агранат</i>	

ОБЗОР

Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков с твердыми частицами, каплями и пузырями	926
<i>А. Ю. Вараксин</i>	

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Прямое измерение кривой плавления циркония до 4 кбар методом изобарического импульсного нагрева	949
<i>А. В. Дороватовский, М. А. Шейндлин, Д. В. Минаков</i>	
Осаждение полидисперсного аэрозоля в узкой закрытой трубе при резонансном режиме колебаний	953
<i>Д. А. Губайдуллин, Р. Г. Зарипов, Л. А. Ткаченко, Л. Р. Шайдуллин, С. А. Фадеев</i>	
Численный метод решения обратной задачи неизотермической фильтрации в средах с двойной пористостью	957
<i>М. Н. Шамсиев, М. Х. Хайруллин, П. Е. Морозов, В. Р. Гадильшина, А. И. Абдуллин, А. В. Насыбуллин</i>	

ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА “ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР”. К 60-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

© 2023 г. А. Ю. Вараксин^{1, 2, *}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: varaksin_a@mail.ru

DOI: 10.31857/S004036442306011X

В этом году исполнилось 60 лет с выхода первого номера журнала “Теплофизика высоких температур”. На протяжении этого времени одним из основных разделов журнала является раздел, посвященный исследованиям в области тепломассообмена и физической газодинамики.

В 2020 г., например, в этом разделе были опубликованы 44 статьи; в 2021 г. — 53 статьи, а в 2022 г. — 58 статей, включая обзоры и краткие сообщения, что немного не дотягивает до 50% всего портфеля журнала.

Опубликованные статьи достаточно полно представляют все основные направления исследований теплообмена (вынужденная конвекция однофазной жидкости; свободная конвекция; тепломассообмен при химических превращениях; теплообмен при кипении, испарении и конденсации; теплообмен в двухфазных потоках и пористых средах; интенсификация теплообмена; теплопроводность и теплоизоляция; радиационный и сложный теплообмен; прикладные задачи) и сопряженных с ними задач физической газодинамики.

Теплообмен при вынужденной конвекции является, пожалуй, самым распространенным способом передачи тепла. Теплоотдача возрастает с увеличением скорости теплоносителя, а сам процесс осложняется. А.И. Леонтьевым и др. [1] предложен эффективный метод определения коэффициента восстановления температуры в пограничном слое на проницаемой пластине. Этим же коллективом авторов представлен обзор [2] имеющихся исследований по изучению характеристик сжимаемого турбулентного пограничного слоя, в том числе и коэффициента восстановления температуры.

А.Ф. Поляковым выполнен большой цикл работ по гидродинамике и теплообмену в условиях смешанной конвекции. Так, в [3] изучен процесс развития вторичной турбулентной циркуляции в горизонтальных трубах при локальной устойчивой стратификации плотности. Сложный случай трехмерной турбулентной конвекции внутри па-

раллелепипеда с нагревом двух противоположных вертикальных стенок рассмотрен в работе В.И. Терехова и А.Л. Экайда [4]. Ограничения модели Буссинеска на примере ламинарной естественной конвекции газа между вертикальными изотермическими стенками описаны и проанализированы в работе С.Г. Черкасова и др. [5].

Наличие химических реакций (и главной из них — реакции горения) сильно осложняет процессы тепломассообмена. Большой цикл работ, посвященных формированию и развитию детонационных волн, выполнен В.В. Голубом с коллегами. Так, в [6] изучен процесс формирования пересжатой волны детонации в потоке метано-кислородных смесей в канале переменного сечения. А.В. Ереминым и сотрудниками выполнен цикл исследований термического разложения (пиролиза) углеводородов за ударными волнами. В частности, в [7] рассмотрен важный вопрос о влиянии малой примеси ацетона на процесс термического саморазложения ацетилен. Моделирование воспламенения и детонации метано-воздушных смесей за отраженной ударной волной выполнено В.Ю. Гидасповым и др. [8]. Развитие нестационарных процессов горения во вспененных эмульсиях изучено в работе И.С. Яковенко и А.Д. Киверина [9]. В работе В.В. Азатяна и др. [10] исследованы зависимости характеристик распространения пламени от протекания гетерогенных реакций промежуточных частиц.

Тепломассообмен при кипении, испарении и конденсации — отдельная большая область теории тепломассообмена. Ю.А. Зейгарником с сотрудниками выполнен большой цикл исследований, посвященных изучению процессов тепломассообмена при кипении. Так, в [11] ими изучены характеристики процесса кипения воды, недогретой до температуры насыщения, на структурированных поверхностях. Современное состояние исследований интенсификации теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях проанализировано в об-

зорной работе А.Н. Павленко с сотрудниками [12]. В.В. Яговым с коллегами опубликован цикл исследований по теплообмену при пленочном кипении. В [13, 14] изучено влияние углеродистого покрытия на теплообмен и механизм дестабилизации паровой пленки при нестационарном пленочном кипении. Вопрос об устойчивости скачков вскипания рассмотрен в статье А.А. Авдеева [15]. Работа Ю.В. Майданика и С.В. Вершинина [16] посвящена основам разработки и исследованию контурных тепловых труб с плоскими испарителями.

Интерес многочисленных групп исследователей к изучению гидрогазодинамики и тепломассообмена в двухфазных потоках различных типов (газ—частицы, газ—капли, жидкость—частицы, жидкость—пузыри) не ослабевает уже на протяжении нескольких десятилетий. В последние годы в журнале опубликован большой цикл работ Д.А. Губайдуллина с соавторами ([17, 18] и др.), посвященный широкому спектру задач поведения двухфазных сред с твердыми частицами, каплями и пузырями при акустическом воздействии. Результаты большинства этих работ обобщены в обзоре [19]. А.Л. Стасенко с коллегами [20] выполнено исследование теплообмена капли, ускоряемой потоком воздуха вдоль поверхности твердого тела, при обледенении летательного аппарата. М.А. Пахомовым и В.И. Тереховым [21] изучены особенности распределения концентрации частиц в газокапельном ограниченном закрученном потоке на основе эйлерова и лагранжевого подходов. Б.Г. Покусаевым с коллегами [22] рассмотрены вопросы критического истечения парожидкостного потока через зернистый слой. Систематизация результатов работ, опубликованных в журнале по многофазным потокам, содержится также в обзорах [23–25].

Интенсификация процессов переноса теплоты и массы — классическое направление исследований в области тепломассообмена. К настоящему времени используется широкий спектр возможных методов и способов. Детальные исследования возможностей интенсификации теплоотдачи и реализующихся критических тепловых потоков при кипении на поверхностях с микрооребрением выполнены И.А. Поповым и др. [26]. С.Э. Тарасевичем и др. [27] изучены возможности увеличения теплоотдачи в канале с оребрёнными скрученными лентами. С.А. Исаевым и др. [28] исследованы возможности интенсификации теплообмена при ламинарном и турбулентном течении в узком канале с однорядными овальными лунками. Особенности интенсификации теплопереноса в пленке жидкости, стекающей по стенке, в различных условиях рассмотрены в работах А.Н. Павленко и др. [29], С.П. Актершева и др. [30], Е.А. Чиннова [31].

Большое внимание уделяется решению важных для целого ряда практических приложений

обратных задач теплопроводности. А.Н. Дилигенской [32] развит метод минимаксной оптимизации в двумерной граничной обратной задаче теплопроводности. Уточненное решение вариационной задачи идентификации математических моделей теплообмена с сосредоточенными параметрами получено А.Г. Викуловым и А.В. Ненароковым [33]. В.Ф. Формалевым и др. [34, 35] рассмотрены обратные граничные задачи теплопроводности по восстановлению тепловых потоков к анизотропным телам с нелинейными характеристиками теплопереноса.

Аналитические методы на протяжении многих десятилетий играют одну из главенствующих ролей в изучении теплопроводности. Вариационная форма модели теплового взрыва в твердом теле с зависящей от температуры теплопроводностью построена В.С. Зарубиным и др. [36]. Э.М. Карташовым развиты аналитические подходы к исследованиям нестационарной теплопроводности для частично ограниченных областей [37] и решены краевые задачи для уравнений параболического типа в нецилиндрических областях [38]. Аналитический метод расчета собственных чисел в задаче нестационарной теплопроводности сферического тела предложен Ю.В. Видиным и В.С. Злобиным [39].

Учет радиационной составляющей теплового потока необходим при высоких скоростях и, соответственно, температурах, реализуемых в авиационной и ракетно-космической технике. С.Т. Суржиковым и М.П. Шуваловым [40] выполнен обзор работ, касающихся вопросов тестирования расчетных данных по радиационному и конвективному нагреву спускаемых космических аппаратов нового поколения. Сравнительный анализ роли спектральных линий атомов и ионов в радиационном нагреве поверхностей четырех типов спускаемых космических аппаратов проведен С.Т. Суржиковым [41]. К.Н. Ефимовым и др. [42] выполнен численный анализ характеристик теплообмена при радиационно-конвективном нагреве конуса, затупленного по сфере. Вопросы о величинах критической и оптимальной толщин теплоизоляции при радиационно-конвективном теплообмене рассмотрены В.С. Зарубиным и др. [43].

Историческими направлениями исследований тепломассообмена и физической газодинамики, широко представленными в журнале, являются направления, связанные с созданием научного задела в области проектирования перспективных объектов ракетно-космической техники. В частности, сюда относится изучение возможностей совершенствования методов тепловой защиты и процессов в жидкостных и твердотопливных ракетных двигателях и т.п. Среди последних работ можно выделить статьи В.В. Миронова [44], В.В. Горского [45] и Д.А. Ягодникова [46] с коллегами.

Значительное число статей посвящено решению различных задач тепломассообмена, связанных с развитием ядерных энергетических установок. Современное состояние и тенденции развития системных теплогидравлических кодов рассмотрены в работе В.Г. Асмолова и др. [47]. Результаты экспериментального исследования высокотемпературного взаимодействия стали со свинцовым теплоносителем приведены в работе В.И. Альмяшева и др. [48]. В.И. Мелиховым и др. выполнен обзор особенностей взаимодействия высокотемпературных расплавов с жидкостями [49]. Исследования гидродинамики теплоносителя за перемешивающимися решетками-интенсификаторами тепловыделяющих сборок реактора PWR проведены С.М. Дмитриевым и др. [50]. В.Д. Озриным и А.С. Филипповым [51] построена новая модель разложения бетона и плавления его остаточных компонентов при взаимодействии с расплавом в шахте водо-водяного реактора при тяжелой аварии.

Другим важным направлением прикладных исследований является изучение тепломассообменных процессов при совершенствовании систем нефтегазодобычи. Л.А. Ковалевой и др. [52] выполнены экспериментальные исследования нагрева нефтенасыщенных горных пород электромагнитным полем. Особенности разработки гидратного пласта тепловым воздействием рассмотрены В.Ш. Шагаповым и М.Р. Давлетшиной [53]. Ф.Ф. Давлетшиным и Р.Ф. Шарафудиновым [54] выполнены численные исследования теплообменных процессов в системе пласт–трещина гидроразрыва в режиме постоянного отбора. Физическое и математическое моделирование распределений температуры по длине нефтематеринской породы при микроволновом излучении проведены Р.Р. Зиннатуллиным с соавторами [55].

В связи с 60-летним юбилеем журнала следует отметить, что все эти годы он занимал одну из лидирующих позиций в освещении достижений в области тепломассообмена и физической газодинамики, и пожелать сохранения высокого авторитета журнала в обозримом будущем.

СПИСОК ИЗБРАННЫХ СТАТЕЙ

1. Леонтьев А.И., Луцик В.Г., Макарова М.С. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 255.
2. Леонтьев А.И., Луцик В.Г., Макарова М.С., Попович С.С. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 455.
3. Поляков А.Ф. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 854.
4. Терехов В.И., Экаид А.Л. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 412.
5. Черкасов С.Г., Ананьев А.В., Моисеева Л.А. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 902.
6. Бивол Г.Ю., Головастов С.В., Голуб В.В. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 576.
7. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 897.
8. Гидаспов В.Ю., Кононов Д.С., Северина Н.С. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 909.
9. Яковенко И.С., Киверин А.Д. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 928.
10. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Сон Э.Е., Абрамов С.К. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 91.
11. Васильев В.В., Вараксин А.Ю., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Эпельфельд А.В. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 712.
12. Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 280.
13. Дедов А.В., Забиров А.Р., Слива А.П., Федорович С.Д., Ягов В.В. // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 72.
14. Канин П.К., Ягов В.В., Забиров А.Р., Молотова И.А., Виноградов М.М., Рязанцев В.А. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 241.
15. Авдеев А.А. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 769.
16. Майданик Ю.Ф., Вершинин С.В. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 407.
17. Губайдуллин Д.А., Кабиров А.А., Шайдуллин Л.Р., Фадеев С.А. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 953.
18. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р., Фадеев С.А. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 145.
19. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Осипов П.П., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 443.
20. Жбанов В.А., Стасенко А.Л., Токарев О.Д. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 860.
21. Пахомов М.А., Терехов В.И. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 896.
22. Храмов Д.П., Покусев Б.Г., Некрасов Д.А., Вязьмин А.В. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 195.
23. Вараксин А.Ю. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 646.
24. Вараксин А.Ю. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 789.
25. Вараксин А.Ю. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 291.
26. Попов И.А., Щелчков А.В., Гортышов Ю.Ф., Зубков Н.Н. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 537.
27. Тарасевич С.Э., Шишкин А.В., Гиниятуллин А.А. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 107.
28. Исаев С.А., Леонтьев А.И., Корнев Н.В., Хассель Э., Чудновский Я.П. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 390.
29. Павленко А.Н., Суртаев А.С., Цой А.Н., Стародубцева И.П., Сердюков В.С. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 886.
30. Актершев С.П., Барташевич М.В., Чиннов Е.А. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 1. С. 115.
31. Чиннов Е.А. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 485.
32. Дилигенская А.Н. // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 226.
33. Викулов А.Г., Ненарокомов А.В. // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 234.
34. Формалев В.Ф., Колесник С.А. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 564.
35. Колесник С.А., Формалев В.Ф., Кузнецова Е.Л. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 72.
36. Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 235.
37. Карташов Э.М. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 402.
38. Карташов Э.М. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 725.
39. Видин Ю.В., Злобин В.С. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 315.

40. Суржиков С.Т., Шувалов М.П. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 456.
41. Суржиков С.Т. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 249.
42. Ефимов К.Н., Овчинников В.А., Якимов А.С., Галар С.А. // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 83.
43. Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 6. С. 883.
44. Миронов В.В., Толкач М.А., Тлевцежев И.Ю. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 4. С. 575.
45. Горский В.В. ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 249.
46. Ягодников Д.А., Ворожеева О.А., Новиков А.О. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 774.
47. Асмолов В.Г., Блинков В.Н., Мелихов В.И., Мелихов О.И., Парфенов Ю.В., Емельянов Д.А., Киселев А.Е., Долганов К.С. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 1. С. 105.
48. Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Котова С.Ю., Шевченко Е.В., Каляго Е.К., Сулацкий А.А., Стрижов В.Ф., Мосунова Н.А. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 762.
49. Мелихов В.И., Мелихов О.И., Якуш С.Е. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 280.
50. Дмитриев С.М., Добров А.А., Доронков Д.В., Доронкова Д.С., Легчанов М.А., Пронин А.Н., Рязанов А.В., Хробостов А.Е. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 399.
51. Озрин В.Д., Филиппов А.С. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 906.
52. Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Султангузин Р.Ф., Шрубковский И.И., Мясников А.В. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 858.
53. Шагапов В.Ш., Давлетишина М.Р. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 131.
54. Давлетишин Ф.Ф., Шарафутдинов Р.Ф. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 260.
55. Зиннатуллин Р.Р., Мусин А.А., Гайсин И.В., Усманов Б.А. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 149.

КИПЕНИЕ В ПУБЛИКАЦИЯХ ТВТ: ОТ БАЗОВЫХ МЕХАНИЗМОВ К РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ ПОТОКАМИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛООБМЕНА

© 2023 г. А. Н. Павленко*

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

**E-mail: pavl@itp.nsc.ru*

DOI: 10.31857/S0040364423060133

В рамках данного номера, посвященного 60-летию юбилею журнала “Теплофизика высоких температур” (ТВТ), по направлению “Тепломассообмен и физическая газодинамика” хотелось бы провести краткое обсуждение работ по исследованиям теплообмена и кризисных явлений при кипении, опубликованных в журнале ТВТ за этот довольно протяженный период. Целью данной работы не является детальный анализ результатов представленных в журнале работ в сопоставлении с многочисленными работами отечественных и зарубежных специалистов, работающих в данной весьма обширной области, что представляет существенно более масштабную задачу. Здесь автор стремится на основе рассмотренных статей, опубликованных в ТВТ, показать основные этапы и тенденции в развитии исследований в течение 60 лет по изучению процессов теплообмена и развития кризисных явлений при кипении в различных гидродинамических условиях. Можно смело сказать, что спектр публикаций в ТВТ по данной тематике достаточно в полной мере ее отражает, учитывая общепризнанный высокий уровень и широту исследований в СССР и России на протяжении этих лет.

В июле 1963 г. вышел в свет первый номер журнала “Теплофизика высоких температур”. В предисловии к номеру [1] академик В.А. Кириллин писал: “Теплофизика, являясь одним из старейших направлений физики, совершенно очевидно переживает в настоящее время свое второе рождение. Современная теплофизика представляет собой тесное переплетение термодинамики и науки о теплообмене с газодинамикой, магнитной гидродинамикой, физикой плазмы, рядом положений физики твердого тела, физической оптикой, многими вопросами физической химии и рядом других наук. Особенностью современной теплофизики является широкое применение экспериментальных методов исследования. ... Важной особенностью подавляющего большинства направлений новой техники является чрезвычайно большая интенсификация рабочих процессов в соответствующих установках и аппаратах”. Се-

годня, спустя 60 лет, мы в полной мере имеем все основания повторить эти слова. Ярким примером, наглядно демонстрирующим приведенное заключение академика В.А. Кириллина, является история развития исследований в области теплообмена при кипении и тех приложений, где используется данный высокоэффективный режим теплообмена.

Сегодня можно наблюдать своеобразный “ренессанс” в исследованиях теплообмена, переходных процессов и кризисных явлений при кипении и испарении в различных гидродинамических условиях, включающих кипение в большом объеме, при вынужденном течении в каналах и мини- и микроканалах, при пленочных течениях жидкости, при спрейном и струйном орошении тепловыделяющей поверхности, в тонких слоях жидкости, в условиях микрогравитации и в поле значительных массовых сил. Заметное увеличение с каждым годом числа исследований, посвященных проблемам теплообмена при кипении и испарении, объясняется появлением и развитием новых высокоэффективных и комплексных методов экспериментального и теоретического исследования, серьезными успехами в материаловедении, а также связано с решением новых крупных прикладных задач. Развитие новых современных экспериментальных методов дает возможность получать более глубокую и полную информацию об особенностях механизма теплообмена при кипении и испарении, исследовать динамику испарения микрослоя жидкости, нестационарного теплообмена в окрестности отдельных центров парообразования, получать данные для численного моделирования роста отдельных пузырей, изучать взаимосвязь параметров структурообразования с локальным и интегральным теплообменом, развитием кризисных явлений. Анализ докладов, представленных на последних 16-й и 17-й международных конференциях по теплообмену (ИНТС-16: г. Пекин, август 2018 г.; ИНТС-17: г. Кейптаун, август 2023 г.), убедительно подтверждает, в частности, что исследования интенсификации теплообмена при кипении и испарении за счет модификации/структурирования поверхности кипения являются одними

из самых актуальных исследовательских задач в теплофизике. На каждой из данных наиболее крупных международных конференций по теплообмену представлялось около 200–250 докладов (из общего количества докладов — более 1000), так или иначе связанных с изучением теплообмена при кипении и испарении, из которых больше половины было связано именно с вопросами интенсификации теплообмена при модификации/структурировании теплообменной поверхности.

Совершенно закономерно, что в первые десятилетия большинство публикуемых в ТВТ работ в рассматриваемой области были направлены на детальное изучение основных механизмов, определяющих интенсивность теплообмена, возникновение и развитие кризисных явлений при кипении. Следует отметить, что в предшествующий созданию журнала ТВТ период большинство статей отечественными учеными по данной тематике публиковались в таких журналах, как “Теплоэнергетика”, “ИФЖ”, “Известия вузов. Энергетика”, “Известия АН СССР. Энергетика и транспорт”, “Промышленная теплотехника”, “Труды МЭИ”, “Труды ЦКТИ”. Многочисленные работы авторов [2–15], опубликованные в ТВТ в этот период, посвящены анализу микрохарактеристик кипения, динамике процессов парообразования при варьировании определяющих режимных параметров (приведенное давление, недогрев жидкости, ориентация и ускорение системы, шероховатость поверхности нагрева, размеры и форма нагревателя и т.д.) в широких диапазонах при кипении различных жидкостей. Результаты вышеуказанных исследований впоследствии были обобщены в монографиях авторов [16–22], статьи которых ранее были широко представлены на страницах ТВТ.

Нельзя не упомянуть известные статьи [23–25], направленные на теоретическое изучение кинетики процессов испарения, чьи особенности важны при описании высокоинтенсивных фазовых переходов, ярким примером которых является кипение при определенных режимных параметрах. В работе [23] автором при изучении испарения — конденсации в системе из двух межфазных поверхностей при произвольных коэффициентах конденсации — рассмотрен метод “двухпоточной” функции распределения. Показано, что для однозначного решения задачи необходимо располагать сведениями о характере отражения молекул. В работе дано решение при малых температурных напорах для симметричных краевых условий при диффузном и зеркальном отражениях и различных числах Кнудсена системы. Установлено, что при неодинаковых значениях коэффициентов конденсации (несимметричные краевые условия) пар в объеме не является насыщенным. В конечном итоге отмечено, что рассмотренная в данной работе схема испарения—конденсации в ряде случаев может служить моделью реальных систем, в которых протекают процессы парообразования и

конденсации, а результаты этого важного исследования должны учитываться при анализе процессов в таких системах. В последующей работе авторов [24], также опубликованной в ТВТ, теоретически рассмотрено стационарное испарение (рост) сферической частицы, находящейся в собственном паре, при произвольных значениях числа Кнудсена и коэффициента испарения. Анализ проводился на основе кинетических уравнений БГК-модели и S-модели, учитывалось изменение температуры частицы в процессе испарения. В более поздней работе авторов [25] проведен кинетический анализ интенсивного испарения, основанный на “методе балансов обратных молекулярных потоков”. Предложен способ “коррекции сдвига скорости” при моделировании функции распределения падающих на границу молекул. Авторы получили аналитические решения системы уравнений баланса массы, импульса и энергии, определяющие макроскопические параметры процесса испарения. Показано, что результаты решений хорошо согласуются с результатами численного моделирования интенсивного испарения методом Монте-Карло.

В работе [26] рассмотрены две модели процесса, соответствующие кипению различных жидкостей, в том числе металлов при разных поверхностных условиях. Авторы показали, что, когда общие условия активации центров парообразования для металлов и обычных жидкостей идентичны (модель авторов № 1), теплообмен кипящего металла имеет высокую интенсивность. По мере уменьшения приведенного давления процессы парообразования на поверхности нагрева затрудняются. Анализ кипения металла для предельно затрудненных условий парообразования (модель авторов № 2) позволил оценить минимальные уровни теплоотдачи. С этих позиций авторами [26] выполнен детальный обзор существующих на то время экспериментальных данных. В [27] отмечено, что традиционно кривая кипения насыщенной жидкости изображается в виде кривой, включающей в себя следующие режимы теплосъема: теплосъем конвекцией при небольших перегревах жидкости на теплоотдающей поверхности и теплосъем при пузырьковом, переходном и пленочном кипении. Однако, как следует из анализа авторов [27], в этих условиях возможны еще два режима теплосъема: теплосъем конвекцией при значительных перегревах жидкости на теплоотдающей поверхности и теплосъем при неустойчивом кипении. Рассмотрена возможность перехода от одного режима теплосъема к другому при условии $q = \text{const}$ и $\Delta T = \text{const}$. В частности, переход к пленочному кипению при условии $q = \text{const}$ возможен из режима неустойчивого кипения и конвекции, а не только из режима пузырькового кипения. Впоследствии данное направление исследований по прямому переходу режима свободной конвекции к пленочному режиму кипения было всесторонне изучено в рабо-

тах сибирских ученых в ИТ СО РАН и УрО РАН, включая как режимы вскипания жидкости на обедненных центрами парообразования поверхностях при низких приведенных давлениях, так и кризисные режимы вскипания жидкости с распространением самоподдерживающихся фронтов испарения в нестационарных по тепловыделению условиях (работы Б.П. Авксентюка с соавторами, Павленко А.Н. с соавторами, Павлова П.А. с соавторами).

Далее безусловно следует рассмотреть значительный цикл работ, представленных в ТВТ, по разработке модельных подходов к описанию коэффициента теплоотдачи и величины критического теплового потока при пузырьковом кипении и разработке соответствующих расчетных зависимостей. Большой объем взаимосвязанных экспериментальных исследований выполнен по изучению влияния толщины и температуропроводности теплоотдающей стенки на эффективность теплообмена при пузырьковом кипении и критическую плотность теплового потока [28–34]. Изучены эффекты микрогравитации и влияние значительных массовых сил во вращающихся системах и при ускорении [35, 36]. Кстати, работа авторов [36] опубликована в первом вышедшем в печать номере ТВТ. Специалистам по кипению хорошо известны монография С.С. Кутателадзе [37] и работа [38], в которых были представлены ставшие уже классическими и признанными в мире подходы к описанию величины критического теплового потока и коэффициентов теплоотдачи при пузырьковом кипении жидкости в условиях свободной конвекции. Результаты дальнейшего развития исследований по моделированию процессов теплообмена и описания величины критического теплового потока для различных диапазонов изменения приведенного давления в данных условиях и их детального анализа представлены в обобщающих работах [39–41]. Здесь уместно упомянуть недавно развернувшуюся дискуссию на страницах журнала “Теплоэнергетика” в работах [42–46] по описанию механизмов наступления и развития кризиса пузырькового кипения, которая несомненно вызовет большой интерес и у читателей журнала ТВТ. С учетом динамичного развития исследований в данной области такие тематические дискуссии и обзоры по актуальным вопросам физики кипения и разработки методов интенсификации теплообмена при кипении без сомнения целесообразны и полезны для ученых – читателей, в том числе журнала “Теплофизика высоких температур”.

Следующий цикл исследований, результаты которых широко представлены в журнале ТВТ, связан с описанием такого сложного явления, как кризис теплоотдачи при кипении в условиях вынужденного течения. Соотношения, полученные в [47] на основе модельных представлений, позволили с необходимой для практики точностью

проводить расчет критической плотности теплового потока как недогретых, так и насыщенных жидкостей в режиме пузырькового кипения в широком диапазоне изменения давления и массовой скорости потока. Успехи в изучении механизма кризиса теплоотдачи в дисперсно-кольцевом режиме течения, когда массовые паросодержания достаточно высоки, были на то время не столь очевидны. Это связано, прежде всего, со сложнейшими процессами влагообмена между дисперсным ядром потока и волнообразной, кипящей или гладкой (в зависимости от режимных параметров) пленкой жидкости на стенке, сопровождающими наступление кризиса. В работе [48] рассмотрены существующие модели кризиса теплоотдачи при кипении недогретой жидкости. На основе сопоставления этих моделей с экспериментальными данными автором данной работы сделано заключение “о бесперспективности попыток отыскания единой модели кризиса для всего исследованного диапазона недогревов. Это связано с принципиальными отличиями в режимах течения парожидкостной смеси при различных недогревах...”. Обобщение результатов исследований в данном направлении читатель может найти в учебном пособии для вузов “Механика двухфазных систем” [49]. В дальнейшем автором опубликованной в ТВТ работы [50] предложена упрощенная модель кризиса теплоотдачи при вынужденном течении воды в трубах. Проверка полученной зависимости для критического теплового потока показала, что эта формула с одним эмпирическим коэффициентом удовлетворительно обобщает 4745 экспериментальных значений критических тепловых потоков в широких диапазонах изменения режимных параметров. Систематические экспериментальные исследования [51–56], впоследствии представленные в ТВТ, были направлены на изучение влияния эффектов растворенного газа на процессы кипения и развитие кризисных явлений при вынужденном течении жидкости, в том числе недогретой, в каналах [51–55], на описание кризиса теплообмена при кипении в недогретом закрученном потоке в условиях одностороннего нагрева [56]. В недавно опубликованной в ТВТ работе [57] проведен обзор экспериментальных исследований характеристик теплообмена наножидкостей при кипении двухфазного потока в мини- и микроканалах. В настоящем обзоре основная причина противоречий, отраженных в литературе по экспериментальным измерениям коэффициента теплообмена при кипении, обусловлена различными закономерностями осаждения наночастиц разного размера на поверхности кипения и последующими изменениями морфологии и характера кипения. В работе определены ключевые параметры наножидкостей при кипении потока в мини- и микроканалах, и всесторонне рассмотрено влияние этих параметров на характеристики теплообмена при кипении. Авто-

ром [57] сделан ряд предложений для будущих экспериментальных исследований кипения наножидкостей с целью сведения к минимуму существующих противоречивых выводов в данной области.

Предметом цикла исследований [58–67] являются переходные процессы, возникающие при смене режимов кипения. В работах [58, 68], где исследовался переход от пленочного кипения к пузырьковому, впервые была сформулирована проблема устойчивости границы смены пузырькового и пленочного режимов кипения. В [68] экспериментально было установлено, что при так называемом равновесном тепловом потоке $q_{\text{рав}}$ граница между пузырьковым и пленочным режимами может быть неподвижной и режимы могут длительное время сосуществовать на поверхности стержня. В случае отклонения теплового потока от $q_{\text{рав}}$ в сторону больших значений начинается распространение пленочного режима. Пленочный режим занимает всю поверхность стержня. Отклонение q от $q_{\text{рав}}$ в сторону уменьшения приводит к распространению по всей поверхности стержня пузырькового режима. Таким образом, равновесный тепловой поток характеризует устойчивость зон пузырькового и пленочного режимов кипения. Зона тепловых потоков $(q_{\text{рав}} - q_{\text{кр.1}})$ является зоной метастабильного пузырькового режима, а зона $(q_{\text{кр.2}} - q_{\text{рав}})$ — зоной метастабильного пленочного кипения. Проведенные измерения показали, что, например, при кипении воды в интервале давлений 0.1–10 МПа имеет место отношение $q_{\text{кр.1}}/q_{\text{рав}} = 4\text{--}6$. В [58] величина $q_{\text{рав}}$ определена также теоретически. Понятие равновесного теплового потока имеет важное практическое значение для различных приложений, так как, выбрав расчетный тепловой поток, меньший $q_{\text{рав}}$, можно не опасаться перехода к пленочному кипению при любых отклонениях (в том числе нестационарных) режимных параметров от номинального значения. В настоящее время понятие равновесного теплового потока широко используется при описании тепловой устойчивости локальных очагов пленочного кипения на теплоотдающих поверхностях с неравномерными распределениями плотности теплового потока или коэффициента теплоотдачи, включая режимы нестационарного тепловыделения, при описании тепловых режимов сверхпроводников. Особенности динамики развития и тепловой устойчивости локальных очагов пленочного кипения при различных граничных условиях во фронте смены режимов кипения и в том числе с учетом нестационарного характера теплообмена в различных зонах фронта детально исследованы экспериментально, теоретически, а затем и в рамках численного моделирования в работах [60–67, 69] и ряде работ автора [70].

Важной частью исследований в области кипения, результаты которых также широко представлены в журнале ТВТ, являются статьи [71–82],

направленные на изучение процессов вскипания жидкостей на твердой поверхности нагрева в различных по тепловыделению условиях. Значимость этих исследований определяется широким использованием результатов по кинетике зародышеобразования при решении целого ряда задач, в частности, при описании переходных процессов и кризисных явлений при кипении в условиях нестационарного тепловыделения на поверхности нагрева, значительных пульсаций, падения давления в рабочих объемах и т.д. Результаты исследований в данной области на соответствующих этапах их развития были обобщены представителями уральской школы теплофизиков в хорошо известных специалистам монографиях [83, 84]. Авторами работ [79–81] экспериментально исследован процесс образования и роста паровых пузырьков до момента их слияния в паровую полость с учетом реальной шероховатости поверхности и зависимости времени активации соответствующих центров парообразования от температуры поверхности в условиях импульсного тепловыделения в стенке нагревателя. В рамках моделирования данных переходных процессов использована микрослойная модель с учетом образования “сухих” пятен под паровыми пузырями. Решена также взаимосвязанная задача о формировании волны давления в кольцевом канале вследствие взрывного вскипания перегретого микрослоя под пузырьками. Полученные авторами [79–81] результаты позволили описать ряд экспериментальных данных и провести исследование нестационарных волновых процессов при вскипании недогретых жидкостей в присутствии зернистого слоя. В [82] представлены результаты экспериментального исследования динамики распространения самоподдерживающегося фронта испарения в условиях большого объема после образования первого парового пузыря при нестационарном тепловыделении на поверхности нагревателя. Исследования проводились с использованием фреона-R21, а также фреона-R21 с добавлением наночастиц. Проведение экспериментов в данной постановке позволило авторам [82] впервые показать влияние наночастиц непосредственно на интенсивность процессов испарения при различных массовых потоках на межфазной поверхности жидкость–пар, исключив трудно контролируемые эффекты взаимодействия наночастиц и их конгломератов с твердой поверхностью в процессе кипения (известные факторы осаждения наночастиц на твердую поверхность и образование устойчивых капиллярно-пористых покрытий). Получены экспериментальные данные по скорости распространения и структуре фронтов испарения, проведен спектральный анализ колебаний межфазной границы фронта испарения, определены характерные частоты и амплитуды колебаний межфазной границы в зависимости от температурного напора. В исследовании [82] показано, что добавление наночастиц существенно влияет на

температуру инициации фронта испарения, скорость фронта и характер колебаний межфазной границы. В конечном итоге полученные результаты проанализированы с позиции развития гидродинамической неустойчивости на межфазной поверхности жидкость–пар в постановке Ландау.

Цикл исследований по акустике кипения представлен в публикациях ТВТ [85–91], результаты которых позднее обобщены в монографии [21]. Анализ вышеуказанных и других многочисленных экспериментальных исследований в этой области позволил обнаружить и изучить наличие корреляции между тепловыми параметрами и характеристиками звукового сопровождения при кипении, что является основой пассивной акустической диагностики теплообмена в кипящей жидкости. Такая диагностика применяется, например, и сегодня с целью обнаружения и контроля отклонений от нормального режима работы целого ряда устройств энергетического оборудования.

Использование предельных и критических тепловых нагрузок в элементах энергетического оборудования требует диагностики процессов тепло-массо-переноса, опирающихся на объективные количественные показатели возникновения кризиса кипения. Теоретические и экспериментальные исследования представителей уральской школы в публикациях ТВТ [92–95] направлены именно на решение указанной выше научно-технической проблемы. В [94] с использованием принципа максимума энтропии исследована устойчивость случайных процессов с $1/f$ -спектром мощности в системе двух нелинейных стохастических дифференциальных уравнений, моделирующих пульсации в кризисных и переходных режимах теплообмена с интенсивными фазовыми превращениями. Проведен анализ устойчивости результирующего процесса, который возникает при взаимодействии случайного процесса с $1/f$ -спектром и внешнего детерминированного воздействия. При воздействии “гармонической силы” (по терминологии авторов) устойчивые результирующие процессы разделены на две ветви в зависимости от амплитуды гармонической силы. В [94] показано, что результаты проведенного экспериментального исследования влияния гармонического воздействия на устойчивость пульсаций с $1/f$ -спектром при кризисе кипения воды на нагретой протяженной поверхности качественно согласуются с теоретическими результатами. Здесь важно еще раз отметить, что установление общих закономерностей возникновения и устойчивости высокочастотных пульсаций с низкочастотной расходимостью спектров мощности необходимо для разработки способов их подавления в важных технологических процессах, в частности в переходных процессах теплообмена в элементах энергетического оборудования с участием жидкого теплоносителя при больших тепловых нагрузках.

Значительное место в публикациях ТВТ занимает рассмотрение вопросов вскипания объемно перегретой жидкости и истечения глубоко метастабильной жидкости из каналов и отверстий различной формы. Эти исследования представлены работами [96–108]. Уже в первых публикациях в ТВТ авторами [96] было введено понятие скачка вскипания, представляющего собой зону интенсивного объемного вскипания, отделяющую набегающий поток перегретой метастабильной жидкости от расположенной ниже по потоку области равновесного течения. В работе утверждается, что скачок вскипания является ударной волной разрежения. Исследован вид и найдены характеристики ударной адиабаты вскипания в координатах давление–удельный объем, а также проведен анализ устойчивости скачка вскипания. Дана сводка возможных ударных явлений в средах, допускающих фазовые переходы. В последующих статьях авторов [97, 98] на основании концепции скачка вскипания разработана модель истечения насыщенной или недогретой жидкости с термодинамическими параметрами, достигающими критической точки, из диафрагм и коротких сопел. Выявлены три характерных режима истечения: гидравлический, режим с образованием скачка вскипания и режим с радиальным расширением потока. Показано, что если начальные параметры жидкости низки, то реализуется гидравлический режим истечения. При достижении вблизи выходного среза спинодального перегрева на малом расстоянии, равном толщине зоны вскипания, происходит расширение проходного сечения струек тока на конечную величину, что приводит к интенсивному разлету струи в радиальном направлении. При перегревах, близких к термодинамической критической точке, внутри канала формируется скачок вскипания. Авторами проведен анализ механизма записи потока, а также даны рекомендации по расчету критического расхода вскипающей жидкости. Показано, что предлагаемый подход позволяет объяснить наблюдавшуюся в экспериментах картину падения давления и создает основу для построения теории процесса нестационарного истечения вскипающей жидкости. В более новой работе [106] исследована устойчивость скачков вскипания, формирующихся при достижении в потоке предельных (околоспинодальных) перегревов. Показано, что в этих условиях возникновение скачка вскипания всегда сопровождается появлением специфических для данного класса задач колебаний. Проведен физический анализ механизма возникновения подобных колебаний, а также получены оценки величины пульсаций реактивного усилия истекающей среды, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом. Сделан вывод о том, что наблюдаемый в рассматриваемых условиях механизм распада струи для целого ряда технических приложений может представлять собой эффек-

тивный способ распыливания струй жидкого топлива, сочетающий несколько одновременно действующих физических эффектов.

В [107] в рамках данного направления представлены результаты экспериментального исследования динамики вскипания струи перегретой воды, истекающей из камеры высокого давления через короткий канал квадратного сечения в атмосферу. Прослежено изменение формы струи при различных степенях перегрева. Установлен эффект полного развала струи — конус с развернутым углом раскрытия. При определенной температуре обнаружена потеря устойчивости полного раскрытия струи. Для различных режимов вскипания в безразмерных координатах получена зависимость изменения угла раскрытия струи от степени перегрева рабочей жидкости. В [108] выполнено опирающееся на ранее проведенные экспериментальные исследования численное моделирование процесса критического истечения парожидкостного потока в каналах цилиндрической формы, заполненных слоем шаровых частиц. Процесс характеризуется резким вскипанием жидкости и изменением теплогидравлических свойств потока. Изучено влияние материала и температуры заправки на интенсификацию парообразования и профили паросодержания по сечению канала. Получены данные по критическому расходу, скорости звука для различных конфигураций системы в зависимости от диаметра частиц, длины слоя шаровых частиц, их материала и уровня начального паросодержания. Выполнена оценка скорости звука при газодинамическом заклинивании парожидкостного потока, значения которой находятся в области между термодинамически равновесной и замороженной скоростями звука. Несомненный интерес здесь представляют и результаты работы [105], в которой изучено распространение малых возмущений в перегретой жидкости, содержащей газовые зародыши. На основе полученного дисперсионного уравнения исследовано влияние величин температуры, концентрации зародышей на скорость распространения и коэффициент затухания возмущения.

Исследования же, непосредственно связанные с описанием динамики роста отдельных паровых образований в объеме метастабильной жидкости, представлены в ТВТ работами [99–104]. В [99] впервые получено универсальное аналитическое решение задачи о контролируемом подводе тепла к росту парового пузыря в большом объеме равномерно перегретой жидкости. Выведенная итоговая формула обеспечивает необходимые предельные переходы и хорошо согласуется с численными результатами Скрайвена для всего возможного диапазона изменения определяющих параметров. Показано, что радиальный поток жидкости интенсифицирует теплоподвод к межфазной поверхности, что приводит к увеличению скорости роста пузыря. На основании проведенного ана-

лиза сделан вывод о том, что ни одно из ранее известных частных решений не может корректно описать зависимость модуля роста парового пузыря от числа Якоба и отношения плотностей фаз. В [100] разработана обобщенная инерционно-тепловая схема роста парового пузыря в неограниченном объеме перегретой жидкости. Получено приближенное аналитическое решение, обеспечивающее предельный переход в асимптотиках по всем определяющим параметрам задачи. Здесь важно также отметить, что авторами данного исследования впервые получено физически корректное описание имеющихся «парадоксальных» экспериментальных результатов по росту паровых пузырей в околоспинодальной области.

В [103] проведен детальный исторический обзор теоретических работ, посвященных динамике роста паровых пузырей в объеме метастабильной жидкости. Получены и систематически исследованы асимптотические решения. Приведены результаты полного аналитического решения задачи, а также формулы для расчета скорости роста пузырей во всей области возможных изменений режимных параметров. В [104] проведено расчетно-аналитическое исследование начального периода роста парового пузыря околоспинодального размера. Сделан вывод о том, что динамический инерционный закон роста пузыря по Рэлею представляет собой асимптотическую ветвь решения, применимую при достаточно больших временах роста. Показано, что как на начальном этапе роста пузыря, так и при больших временах роста влияние сил вязкости вырождается и может заметно влиять на динамику роста пузыря лишь на промежуточных стадиях роста. Автором отмечено, что максимально влияние вязкости проявляется в области околоспинодальных перегревов даже для относительно маловязких жидкостей.

Перейдем к краткому анализу публикаций в журнале ТВТ, посвященных разработке методов интенсификации теплообмена при кипении. Сегодня существует довольно широкий перечень активных (вынужденное течение насыщенной жидкости; вынужденное течение недогретой до температуры насыщения жидкости в каналах со вставками сложной геометрии; спрейное и струйное орошения; пленочные течения при высоких расходах; характеристики жидкости или спутного газа; перемешивание, вращение; внешние поля: магнитогидродинамические, электродинамические методы и др.) и пассивных методов, активных/пассивных методов увеличения коэффициента теплоотдачи и повышения критического теплового потока при кипении. Пассивные методы, связанные с модификацией теплоотдающей поверхности, включают механическую обработку поверхностей (оребрение и микрооребрение, поверхности типа Thermoxcel, Gewa и др.; метод микродеформирующего резания); создание капиллярно-пористых покрытий, в том числе микроструктури-

рованных (спекание порошков различных металлов, 3D-печать, плазменное напыление и др.); нанесение металловолоконистых структур; метод электроосаждения; сетчатые конструкции; нанесение покрытий методом литографии; микродуговое оксидирование теплоотдающей поверхности; методы газотермического напыления покрытий; обработка поверхности методом лазерной абляции совместно с химическими методами, в частности с созданием бифильных поверхностей, поверхностей с контрастной смачиваемостью; использование комплексных методов создания покрытий со сложной иерархической структурой и т.д. Такое многообразие различных способов микроstructuring теплоотдающей поверхности в значительной степени определяется в последнее время успехами в области материаловедения, современных нанотехнологий, развитием аддитивных технологий. Успехи в разработке высокоэффективных методов интенсификации теплообмена при кипении в различных гидродинамических условиях широко освещаются в последние годы в многочисленных обзорах отечественных и зарубежных ученых (обзоры за последние пять лет, например, представлены в [109–137]).

Инженерные поверхности можно классифицировать на основе: 1) интенсификации теплообмена (КТО); 2) повышения критического теплового потока (КТП); 3) одновременного повышения КТО и КТП.

Использование сложных (комбинированных) методов необходимо для изготовления поверхностей типа 3, хотя это является существенно более сложным процессом конструирования и изготовления. КТО при кипении может быть повышен за счет увеличения плотности мест зарождения, высокой пористости или изменения теплопроводности материала стенки/покрытия, увеличения объема захвата, легкости отрыва пузырьков и сокращения времени пребывания пара, лучшего контакта жидкость–стенка (удаление сухих пятен, вызванных растущими пузырями). КТП может быть увеличен путем разделения путей движения жидкости/пара, снижения сопротивления потоку, прерывания коалесценции пузырьков (подавление грибовидных пузырьков и образования регулярных паровых столбов), повышения смачиваемости (усиленное, быстрое повторное смачивание), повышения капиллярной способности покрытий (фитиля), устойчивого пополнения (подтока) жидкости (более быстрого и облегченного), модуляции длины волны неустойчивости, предотвращения ранней конденсации (деактивации) зародышей пара, учета фактора взаимодействия между зародышевыми полостями, повышенное перемещение пограничного слоя, улучшение условий закрепления контактных линий.

Очевидно, что инженерные поверхности (микро- и наноструктурирование теплоотдающей поверхности) для процесса пузырькового кипения

должны быть весьма тщательно спроектированы, чтобы избежать деградации теплообмена и снижения КТП при варьировании режимных параметров конкретной жидкости и параметров стенки. Например, должны быть обеспечены оптимальные размеры частиц и пористость композитных микроstructuringированных капиллярно-пористых покрытий, чтобы уменьшить сопротивление пузырьковому кипению, увеличить эффективную площадь поверхности, транспортные параметры подтока жидкости и отвода пара (КТО либо КТП).

В обзоре [135] представлен анализ современных исследований по интенсификации теплообмена (включая подробное рассмотрение российских исследований, зачастую не представленных в зарубежных обзорных работах) с использованием передовых пассивных и активно-пассивных методов интенсификации. Рассматриваются исследования по интенсификации кипения и испарения с использованием коммерческих поверхностей, а также перспективные разработки, полученные различными способами модификации: как механическими (деформирующее резание, применение сеточных покрытий и т.д.), так и более ресурсоемкими современными методами и их комбинациями, применяемыми при создании мультимасштабных, бифильных и прочих микро- и наноструктурированных поверхностей и покрытий. Показано, что известные механические способы обработки и новейшие методы структурирования поверхностей позволяют достигать значительных результатов по интенсификации теплообмена. В первую очередь уделяется внимание исследованиям с применением относительно простых и доступных в реализации методов модификации поверхностей, обладающих потенциалом для применения в современном теплообменном оборудовании уже сегодня. В настоящее время хорошо известно, что оребрение теплоотдающей поверхности является одним из эффективных способов увеличения коэффициента теплоотдачи и критического теплового потока при кипении. Первые исследования, опубликованные в ТВТ и связанные с разработкой данного метода, представлены работами [138–140]. В [138] предложен метод расчета и проведен расчет теплопередачи через одиночное ребро, омываемое кипящей жидкостью в условиях свободной конвекции. Отличительная особенность процесса кипения на оребренной поверхности заключается в том, что парообразование происходит на существенно неизотермической поверхности, в связи с чем в определенном диапазоне изменения тепловых потоков на поверхности ребра могут одновременно существовать все три режима: пленочный, переходный и пузырьковый. В [139] разработана конструкция, позволяющая моделировать условия процесса кипения на стенке с горизонтальными плоскими ребрами. Проведено исследование механизма снабжения жидкостью межреберных за-

зоров, измерены местные тепловые потоки. Исследован теплообмен при кипении воды на десяти различных оребрениях. Предложена методика расчета теплообмена при кипении воды и фреона-113 на стенках с горизонтальными плоскими ребрами. В развитие данных исследований в [140] получены экспериментальные данные по теплообмену и критическим тепловым потокам при кипении хладонов на гладкой и оребренной вертикальных поверхностях в условиях свободной конвекции. Рассмотрено влияние на эти процессы ширины межреберного зазора. Показано, что в зависимости от безразмерного расстояния между ребрами максимальный тепловой поток, отводимый поверхностью, увеличивается более чем в два раза по сравнению с гладкой поверхностью. Интенсивность теплообмена на оребренной поверхности также выше, чем на гладкой, особенно в области малых тепловых потоков. Выявлено, что максимальное количество тепла отводится от поверхности при изменении безразмерного расстояния между ребрами в пределах $1.0 < \delta < 1.5$. Оребрение поверхности позволяет повысить значение критического теплового потока, если эффективность ребра для околоскритического теплового потока $E > 0.9$, пропорционально коэффициенту оребрения. В развитие [138] также отмечено, что необходимо различать два значения критических тепловых потоков. Первый из них соответствует возникновению пленочного кипения в межреберной впадине, а второй — развитому пленочному кипению на всей поверхности ребра. При значении q_{*1} наблюдаются изменение характера теплоотдачи и плавное изменение температуры стенки, а при q_{*2} имеет место резкое увеличение температуры стенки.

Исследования по интенсификации теплообмена при кипении с использованием капиллярно-пористых покрытий представлены в публикациях [141–153].

В работе [142] экспериментально исследован теплообмен при пузырьковом кипении жидкого азота и фреона-113 на поверхностях с пористыми медными и алюминиевыми покрытиями, полученными методами спекания и газотермического напыления. Изучено влияние геометрических параметров и вида покрытий на тепловые характеристики. Показано, что для спеченных поверхностей пористость носит “объемный” характер, в то время как для газотермических — “поверхностный”. Разная структура таких покрытий приводит к большим различиям в тепловых характеристиках. Процесс кипения значительно интенсифицируется за счет применения спеченных пористых покрытий; причем отмечено, что наиболее эффективно использование слоев толщиной ~ 0.2 мм из частиц размером 40–50 мкм. Целью последующей работы [143] являлось исследование теплообмена при кипении азота и фреона-113 при атмосферном

давлении на медных трубах с кольцевым оребрением, на поверхность которого нанесено металлопористое покрытие. Проведенное авторами сопоставление экспериментальных данных показало, что пористое покрытие значительно интенсифицирует теплообмен на оребренной трубе, особенно в области малых температурных напоров в основании ребер. В [143] сформулирован вывод о том, что применение оребренных поверхностей с пористым покрытием значительно уменьшает (по сравнению с поверхностью без покрытия) требуемые температурные напоры во всем диапазоне нагрузок, вплоть до критических. Отмечено, что такие поверхности с покрытием могут найти широкое применение в термосифонных системах охлаждения, силовых полупроводниковых приборах, конденсаторах-испарителях и других теплообменных аппаратах, где высокие тепловые нагрузки сочетаются с требованием малых температурных напоров. В одной из первых работ в данной области [141] изучались элементарные процессы, ответственные за обогащение нелетучими примесями жидкости в непосредственной близости к поверхности нагрева при кипении на поверхности, покрытой пористой структурой. В работе предложена простая теория, позволяющая рассчитать степень обогащения такими примесями жидкости на теплоотдающей поверхности. По представленным в данном исследовании результатам оказалось, что за счет изученных эффектов возможны обогащения в 10^2 – 10^3 раза, что может приводить к коррозии поверхности нагрева, если поверхностно-инактивные примеси являются коррозионноопасными. Как отметили авторы, возможно, что эти эффекты являлись причиной происшедших ранее аварий парогенераторов на ряде установок с реакторами PWR. С точки зрения анализа вопросов безопасности работы теплообменного оборудования, следует упомянуть и работы [154, 155], в которых представлены результаты экспериментального исследования критических тепловых потоков при кипении высококипящих органических теплоносителей (дифенил, моноизопропилдифенил, дифенилоксид, даутерм, бензол) на погруженных поверхностях различной геометрии и материалов и изучено влияние термического разложения органических теплоносителей на теплообмен при кипении в большом объеме.

Авторами [149] исследованы зависимости критических тепловых нагрузок и основных характеристик элементарных процессов при кипении в большом объеме на поверхностях с нетеплопроводными пористыми покрытиями от характеристик покрытий. Экспериментально установлена неадекватность гидродинамических моделей кризиса кипения, основанных на анализе устойчивости двухфазного пограничного слоя вблизи внешней границы покрытия, для поверхностей с низкотеплопроводными пористыми покрытиями. В [150] приводятся результаты исследова-

дований механизма возникновения и развития кризиса кипения на поверхности с пористыми покрытиями методом термограмм. Обосновывается перколяционная природа кризиса кипения в этих условиях. В данной работе приводятся результаты исследований механизма возникновения и развития кризиса кипения на поверхностях с нетеплопроводными пористыми покрытиями. Отмечено, что рассмотренные выше особенности термограмм развития кризиса полностью определяются гидродинамическими процессами в пористых покрытиях и роль процессов переноса тепла по подложке несущественна. В [156] исследовались термограммы развития кризиса кипения азота на гладких массивных медных подложках и обнаружен эффект замедления развития кризиса с ростом толщины подложки. В экспериментах [150] использовались нихромовые подложки толщиной, практически на порядок меньшей, чем в [156], а временные задержки в развитии кризиса оказались на 1–2 порядка больше, чем в [156], что подтверждает определяющую роль процессов протекания в пористых покрытиях в обнаруженных авторами эффектах. Понятно, что термограммы развития кризиса на массивных высокотеплопроводных поверхностях с пористыми покрытиями могут существенно отличаться от полученных выше в связи с возрастанием вклада процессов переноса тепла по подложкам. Опираясь на имеющиеся теоретические разработки, авторы [151] предприняли попытку разработать методику численного расчета коэффициента теплоотдачи. Получено удовлетворительное согласование расчетных значений с экспериментальными. Расчетно-теоретическое исследование позволило по мнению авторов “заглянуть” внутрь пористой структуры и проследить, как изменяются основные характеристики процесса парообразования по толщине пористого слоя при различных тепловых потоках.

Интересные результаты экспериментального исследования кризиса высыхания при подъёмном течении пароводяного дисперсно-кольцевого потока в трубах с пористыми покрытиями представлены в [152]. Здесь определена область режимных параметров, при которых наличие пористых покрытий приводит к затягиванию развития кризиса и обеспечивает возможность бескризисной работы парогенерирующих каналов вплоть до паросодержаний, близких к единице. Обсуждаются изменения механизмов влагообмена между ядром потока и пристенной пленкой жидкости, связанные с наличием пористых покрытий, из которых главную роль играют: изменение диапазона размеров капель в потоке, наличие заметной доли “прострельных” капель, расширение области влияния пузырькового влагуноса вплоть до граничных паросодержаний, капиллярные эффекты в теле покрытий и интенсификация повторного смачивания в области кризиса осушения. В обзорной работе [157] 1992 г. рассмотрены перспек-

тивные методы интенсификации теплообмена при пузырьковом кипении, проанализирован механизм парообразования на поверхностях с интенсификаторами теплообмена и даны обобщенные соотношения для расчета теплоотдачи. На основе сопоставления экспериментальных и расчетных данных для различных капиллярно-пористых покрытий (High Flux, Thermoexcel, испарительные структуры, работающие по принципу перевернутого мениска), ребристых поверхностей Gewa-T продемонстрированы возможности каждого из рассматриваемых методов интенсификации теплообмена при кипении.

Работы [158, 159] направлены на разработку методов интенсификации теплообмена при кипении и испарении при пленочных течениях жидкости, которые широко применяются в разнообразных технологических приложениях: пленочных теплообменниках, конденсаторах, испарителях различного назначения, выпарных аппаратах, в криогенном оборудовании, в том числе для охлаждения тепловыделяющих поверхностей в спиральных теплообменниках для ожигения природного газа и т.д. В исследовании [158] показано, что изменение структуры волновой поверхности на поперечно оребренной трубе, наблюдаемое при увеличении плотности орошения, приводит к росту коэффициента теплоотдачи в режиме испарения по сравнению с результатами для гладкой поверхности и поверхности с трехмерным микрооребрением. Проведено сравнение экспериментальных данных по критическому тепловому потоку на гладкой и текстурированных поверхностях. Выявлено, что критический тепловой поток для трехмерной текстуры в диапазоне пленочного числа Рейнольдса $Re = 100–400$ возрастает по сравнению с гладкой и поперечно оребренными поверхностями. Полученные данные по условиям образования устойчивых сухих пятен в режиме пузырькового кипения в исследованном диапазоне изменения числа Рейнольдса удовлетворительно описываются расчетом по модели испарения остаточного слоя, предложенным в [70]. В [159] представлены результаты трехмерного численного моделирования динамики стекания пленки жидкости по вертикальным поверхностям при варьировании контактного угла смачивания в широком диапазоне его изменения при различных числах Рейнольдса. Моделирование проводилось с применением метода объема жидкости (VOF) в пакете OpenFOAM. В данной работе показано, что в адиабатических условиях величина контактного угла смачивания главным образом определяет реализацию и динамику развития различных режимов течения ламинарной и ламинарно-волновой пленки жидкости: сплошная пленка, устойчивый струйный режим, каскадный струйный режим, режим “массивной” струи, струйно-капельный режим и режим осушения. Анализ результатов показывает, что контактный угол смачивания оказывает ключевое влия-

ание на относительную долю смоченной поверхности при заданных значениях плотности орошения в области малых плотностей тепловых потоков, что принципиально важно учитывать при проведении расчетов общей эффективности теплообмена в теплообменниках указанного выше типа.

Исследования авторов [160, 161] направлены на разработку методов интенсификации теплообмена при испарении и кипении в горизонтальных слоях жидкости. Отвод тепла от тепловыделяющих поверхностей в тонких горизонтальных слоях жидкости широко используется в термосифонах, паровых камерах, тепловых трубах различного назначения [137]. В [160] проведен анализ экспериментальных данных по зависимости плотности теплового потока от температурного напора, по критическому тепловому потоку в широком диапазоне изменения высоты слоя жидкости. Показано, что величина критического теплового потока увеличивается в узком диапазоне изменения высоты слоя более чем на порядок. В последующей работе [161] представлено экспериментальное исследование теплообмена при кипении в тонком горизонтальном слое жидкости на микроструктурированных капиллярно-пористых покрытиях. Образцы различных покрытий были изготовлены с помощью аддитивной технологии 3D-печати методом селективного лазерного спекания. На покрытии, изготовленном из менее теплопроводного материала (нержавеющая сталь), наблюдалась инверсия кривой кипения, которая приводила к пятикратному снижению температурного напора по сравнению с поверхностью без покрытия. Показано, что инверсия кривой кипения на приработанном в течение длительного времени покрытии начиналась при меньшей в семь раз плотности теплового потока.

Интересные результаты представлены в [162], где выполнено экспериментальное исследование характеристик процесса и теплоотдачи при кипении воды, существенно недогретой до температуры насыщения, на мезоструктурированных поверхностях, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) титановой фольги с образованием слоя TiO_2 и осаждением частиц Al_2O_3 из кипящей наножидкости. Эксперименты были проведены при вынужденном течении деаэрированной воды в вертикальном прямоугольном канале. Применение покрытия, образованного методом микродугового оксидирования, интенсифицировало теплоотдачу на 20–30%. Анализ полученных экспериментальных данных по характеристикам кипения недогретой воды в условиях вынужденного течения на поверхностях, сформированных методом МДО и осаждением наночастиц Al_2O_3 из кипящей наножидкости, показывает, что в исследованном диапазоне режимных параметров такие характеристики процесса, как устойчивость центров кипения, хаотичность их распределения в пространстве, плотность центров на единицу площади

греющей поверхности, распределение пузырей по размерам, эволюция пузыря во времени, слабо зависят от типа структурированной поверхности и определяются прежде всего величиной недогрева жидкости до температуры насыщения. С известной осторожностью этот вывод, по мнению авторов, можно распространить на другие мезоструктурированные поверхности. Выводы, сформулированные в данном исследовании, косвенно указывают на необходимость проведения дальнейших исследований для определения наиболее приемлемых линейных масштабов микро- и наноструктурирования теплоотдающей поверхности при кипении жидкостей различных типов в условиях их глубокого недогрева до температуры насыщения для условий как большого объема, так и теплообмена в каналах и при спрейном/струйном орошениях. Очевидно, что резкое уменьшение характерных размеров ряда микрохарактеристик кипения, существенное изменение структуры двухфазного пристенного слоя в условиях глубокого недогрева жидкости определяет и соответствующее изменение морфологии модифицируемых теплоотдающих поверхностей для достижения максимальной интенсификации теплообмена при кипении в таких условиях. Анализ современной литературы показывает, что систематические исследования в данной области при кипении глубоко недогретых жидкостей на модифицированных поверхностях, направленные на решение вышеуказанной задачи, на сегодня весьма немногочисленны.

Не осталась обойденной на страницах ТВТ и тематика, связанная с описанием теплообмена и кризисных явлений при кипении в нестационарных режимах нагрева и охлаждения [163–181]. В [163] представлены результаты одного из первых в мире исследований по изучению условий наступления режимов ухудшенного теплообмена при ступенчатом набросе тепловой нагрузки на поверхности. Исследовались критические тепловые потоки при набросе мощности с нулевого уровня теплового потока и от начальных значений, соответствующих естественной конвекции и пузырьковому кипению. Обнаружены и объяснены два вида перехода к ухудшенному теплообмену: за счет спонтанного вскипания жидкости в перегретом пограничном слое и за счет слияния пузырей при пузырьковом кипении. В [164] изложены результаты исследования закономерностей возникновения кризиса теплоотдачи в условиях ударного тепловыделения на поверхностях нагрева, снабженных пористым сетчатым покрытием. Авторы пытались установить особенности протекания данного процесса. Отмечено, что плотно прижатая сетчатая структура дробит паровые образования на отдельные струи, тем самым препятствуя образованию сплошной паровой пленки. Это и является, по мнению авторов [164], одной из причин увеличения критической тепловой нагрузки при нестационарном тепловыделении.

Из анализа авторов также следует, что при наличии сетчатых покрытий характерные времена перехода к пленочному режиму кипения заметно увеличиваются. В работе [165] изучено явление формирования паровой пленки на нагревателе в режимах быстрого перегрева жидкости в пристенном слое при положительных и отрицательных давлениях. Предложены модель явления и методика расчета скорости фронта парообразования. Показано существенное влияние капиллярных сил на динамику формирования паровой пленки. Как отмечают авторы, при малой толщине перегретого слоя капиллярные силы компенсируют перепад давления между паром и жидкостью, и в результате распространение паровой пленки становится невозможным. В таких условиях покрытие нагревателя паром осуществляется по механизму флуктуационного рождения пузырьков, их роста и слияния. Аналогичные процессы, по утверждению авторов [165], наблюдаются при паровом взрыве.

Авторами [166] впервые приведены результаты экспериментального исследования динамики развития теплообмена и кризисных явлений в стекающих пленках жидкости при нестационарном тепловыделении с поверхности нагревателя, построены карты последовательно развивающихся режимов теплообмена. В экспериментах исследованы переходные режимы с образованием сухих пятен и развитием кризиса осушения при ступенчатом и квазистационарном законах тепловыделения. Показано, что при малых значениях плотности теплового потока в кризисных режимах в условиях ступенчатого наброса распад ламинарно-волновой пленки жидкости происходит с возникновением метастабильных регулярных структур со струями жидкости и крупномасштабными несмоченными зонами между ними. При высоких плотностях теплового потока интенсивное вскипание жидкости приводит к быстрому выбросу жидкости в виде капель и полному осушению (практически одновременно) всей теплоотдающей поверхности. В работе получены экспериментальные данные по временам ожидания вскипания жидкости, развития регулярных структур и осушения теплоотдающей поверхности в зависимости от теплового потока в широком диапазоне изменения числа Рейнольдса. Из анализа экспериментальных данных [166] следует, что при расчете времени ожидания вскипания жидкости при ступенчатом тепловыделении в исследованных диапазонах изменения теплового потока и степени орошения необходимо учитывать развитие интенсивного испарения со свободной поверхности ламинарно-волновой пленки. Результаты исследования обратных режимов охлаждения при повторном смачивании поверхности сильно перегретых вертикальных пластин стекающей пленкой жидкости представлены в работах [153, 167, 168]. Экспериментально показано влияние пленочного числа Рейнольдса, начальной температуры перегрева

стенки на скорость и пороговую температуру повторного смачивания. Экспериментальные данные авторов, полученные ранее, показали, что на тонкостенной фольге распространяющийся фронт повторного смачивания не является плоским и характеризуется ячеистой структурой с регулярными кипящими струями и межструйными зонами, где теплообмен в смоченной зоне происходит в режиме испарения. На основе сравнения экспериментальных данных показано, что значительное увеличение толщины охлаждаемой стенки приводит к вырождению ячеистой структуры и выравниванию фронта повторного смачивания. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами проводимого авторами численного моделирования процесса повторного смачивания. В последующих работах данного коллектива авторов представлены результаты экспериментального исследования повторного смачивания стекающей пленкой жидкости поверхности сильно перегретых вертикальных медных пластин с низкотеплопроводными покрытиями [168] и структурированными капиллярно-пористыми покрытиями, нанесенными методом направленного плазменного напыления [153]. Показано, что наличие обоих типов покрытия оказывает существенное влияние на характер температурных кривых и уменьшает полное время охлаждения пластин более чем в три–четыре раза. Анализ синхронизированных измерений распределения температуры вдоль пластин и высокоскоростной видеосъемки переходных процессов показал, что более высокий темп охлаждения при наличии исследованных авторами покрытий связан с развитием интенсивного кипения во фронте повторного смачивания при существенно более высокой температуре пластин и последующим быстрым возникновением и развитием зон переходного и пузырькового режимов кипения.

В большом цикле работ [169–179] представлены результаты охлаждения сильно перегретых тел при их быстром погружении в жидкость, как правило, в сильно недогретую до температуры насыщения воду. Интерес к этой проблеме в том числе связан с попытками осмысления такого явления, как паровой взрыв, где смена режимов кипения приводит к фрагментации и резкому увеличению поверхности расплава. Вероятность возникновения парового взрыва при контакте расплава корiuma с недогретой водой, т.е. почти мгновенного вскипания большой массы жидкости, сопровождающегося резким ростом давления в системе, существенно ограничивает технические возможности по ликвидации тяжелой аварии на АЭС. Помимо атомной энергетики с паровым взрывом сталкиваются в металлургии, химической промышленности, при варке целлюлозы и в ряде других технологических процессов. В одной из первых таких работ [169] изучались процессы развития неустойчивости и разрушения паровой пленки на

твердой полусферической поверхности. При измерениях использовались волоконно-оптические датчики давления и толщины паровой пленки, проводилась видеосъемка процесса с последующей компьютерной обработкой изображений. В итоге авторами разработана физическая модель явления, учитывающая перегрев и взрывное вскипание воды во впадинах волнообразной паровой пленки. В [169] отмечено, что многофакторность процесса инициирования парового взрыва и недостаточная воспроизводимость процесса смены режимов кипения, связанная в основном со сложностью контроля в эксперименте состояния нагретой поверхности (наличие окислов, шероховатость), определяют актуальность продолжения исследований с целью детального изучения механизма данного явления. В последующей работе [170] также представлены результаты экспериментального исследования поведения паровой пленки на сильно перегретой полусферической поверхности, погруженной в недогретую до температуры насыщения воду. Выявлены условия существования паровых пленок на горячей поверхности, характеристики их схода с поверхности нагрева и перехода к пузырьковому кипению, а также эффекты, сопровождающие сход паровой пленки. Обсуждены возможности внутреннего триггеринга тонкой фрагментации горячего расплава и парового взрыва. Затем в [171] были представлены соотношения, позволяющие оценить размеры осколков жидкометаллической капли после ее фрагментации, образующейся при быстром контакте поверхности горячего металла и охладителя. На основе полученного экспериментального материала показано, что амплитуда импульсов давления, генерируемых при разрушении паровой пленки (второй кризис кипения), в несколько раз меньше значений, требуемых для инициирования спонтанного парового взрыва. Авторами [171] обосновано предположение, что прогресс в изучении процесса инициирования спонтанного парового взрыва связан в первую очередь с успехами в понимании механизма фрагментации отдельной капли. В [172] обсуждается важный для понимания и количественного описания сложной последовательности данных переходных процессов вопрос о возможности прямого контакта охлаждающей жидкости с перегретым телом, температура теплоотдающей поверхности которого значительно превышает температуру спиноподобного распада. В [174] при экспериментальном исследовании взаимодействия волн давления с паровой пленкой при пленочном кипении недогретой воды на поверхности твердых сфер было обнаружено изменение внешнего вида межфазной поверхности под действием таких волн. Авторы [175] представили результаты экспериментального исследования режимов теплообмена при охлаждении в воде нагретых до высокой температуры шаров из стали с технически гладкой и модифицированной по-

верхностями. Проведенная в данной работе модификация состояла в нанесении на поверхность тонкодисперсного углеродистого покрытия с последующей электронно-лучевой обработкой. При охлаждении в недогретой до температуры насыщения воде на обоих исследованных образцах возникал режим интенсивного теплообмена при условно пленочном кипении с тепловыми потоками на поверхности до 6 МВт/м^2 . Здесь следует отметить, что значения теплового потока на основе исходных термограмм охлаждения получены решением одномерной обратной задачи теплопроводности. Углеродистое покрытие приводило в данных условиях охлаждения к снижению температуры поверхности, отвечающей переходу к интенсивному режиму охлаждения, тогда как сам режим интенсивного охлаждения был идентичен для образцов с разной обработкой поверхности. Экспериментальные результаты подтвердили предложенную авторами приближенную модель условий возникновения интенсивного режима охлаждения при пленочном кипении недогретой жидкости. Авторы отметили, что данная модель не учитывает влияния структуры покрытия на переход к интенсивному режиму охлаждения. Сделано предположение, что если масштаб выступов шероховатостей не превышает толщины паровой пленки, то влияние именно теплофизических свойств поверхности является более сильным фактором, влияющим на вероятность появления точечных контактов жидкости со стенкой. В последующей работе [176] авторы исследовали интенсивное охлаждение высокотемпературных тел в бинарной смеси вода–изопропанол. Сделан вывод о том, что доступные экспериментальные данные о закалке металлических тел в недогретой воде свидетельствуют о наличии режима чрезвычайно интенсивного охлаждения при температурах поверхности, превышающих температуру предельного перегрева жидкости. Отмечено, что в настоящее время нет не только теоретического, но и обоснованного качественного описания механизма, позволяющего отводить подобные тепловые потоки в режиме пленочного кипения. В экспериментах по охлаждению в криогенных жидкостях, фторуглероде, этаноле и изопропанолу подобный режим не возникает даже при предельно высоких достигнутых недогревах. Этим, по утверждению авторов [176], обусловлена целесообразность проведения вышеуказанных экспериментов по охлаждению высокотемпературных образцов в бинарной смеси вода–изопропанол. В данном исследовании определена граничная концентрация изопропилового спирта в смеси, при которой возникает режим интенсивного охлаждения при пленочном кипении. В одной из последних работ этих авторов [177] представлены новые экспериментальные данные по охлаждению шаров из никеля и дюралюминия в недогретых воде и этаноле и обобщение комплексных экспериментальных исследований, про-

веденных с 2015 по 2022 гг. В конечном итоге изложена гипотеза о механизме дестабилизации паровой пленки при нестационарном охлаждении высокотемпературных тел, а также предложены новые соотношения для оценки температурного напора при прекращении пленочного кипения насыщенной и недогретой жидкости. Полученные уравнения проверены на большом массиве собственных экспериментальных данных, а также на данных других исследователей и продемонстрировали хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом.

Здесь уместно отметить и ряд других публикаций в ТВТ [178–180] одного из авторов работ последнего раздела. Результаты работ [178, 179] представляют несомненный интерес для специалистов при разработке моделей описания процессов теплообмена при пленочном кипении жидкостей, в том числе существенно недогретых до температуры насыщения. В [178] теоретически исследована устойчивость (линейный и нелинейный анализ) границы раздела между тонкой паровой пленкой и слоем жидкости при наличии стационарного теплового потока, идущего от нагретой до высокой температуры металлической поверхности к пленке пара и далее от пара к недогретой до температуры кипения жидкости. Показано, что тепловые процессы на фазовой границе, возможные и в отсутствие силы тяжести, приводят к генерации слабозатухающих периодических волн малой амплитуды, скорость которых может намного превышать скорость гравитационных волн. Тепловой поток через поверхность раздела фаз может на этой поверхности возбуждать периодические волны малой длины (рябь), не являющиеся капиллярными. Процессы фазового перехода на границе могут обеспечить устойчивость паровой пленки под слоем жидкости в поле сил тяжести. Показано, что на нелинейной стадии, наряду с периодическими волнами и солитонами, из-за слабого изменения толщины пленки может возникнуть режим взрывной неустойчивости, когда амплитуда первоначально малой плоской волны возрастает до бесконечности за конечное время. В более поздней работе [179] данного автора исследован процесс пленочного кипения в системе пар–жидкость, находящейся в открытом сверху прямоугольном бассейне, одна из вертикальных стенок которого нагрета до температуры, превышающей температуру кипения жидкости. Методом многомасштабных асимптотических разложений были построены решения уравнений сплошной среды и найдена форма фазовой границы, разделяющей пар, примыкающий к горячей вертикальной стенке, и холодную жидкость. Найденное решение позволяет рассчитать характеристики теплообмена при пленочном кипении на вертикальной поверхности. Специалистам может быть интересен и предложенный ранее автором [180] способ статистического описа-

ния микрохарактеристик кипения, основанный на определении функции плотности вероятности отрывных радиусов паровых пузырей, заключающийся в применении принципа максимума информации, позаимствованного из области синергетики.

Нельзя не отметить в данном сообщении цикл работ [181–188] по изучению теплообмена при кипении различных эмульсий. Авторами данных работ рассматриваются преимущественно эмульсии, у которых капельки дисперсной фазы имеют температуру кипения ниже температуры кипения дисперсионной среды. В рамках экспериментального исследования явления взрывного вскипания перегретых капелек эмульсии показано, что цепная активация низкотемпературных центров кипения инициируется случайной активацией одного из них. Взрывное вскипание перегретой капельки эмульсии на низкотемпературном центре кипения способствует активации нескольких соседних центров кипения, что в свою очередь приводит к дальнейшей активации других центров кипения. Авторами предложен механизм цепного зародышеобразования в перегретых капелках эмульсии. При проведении исследований теплообмена при кипении эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой обнаружено существенное расширение температурного интервала режима пузырькового кипения эмульсий. Определены режимы теплообмена, при которых коэффициент теплоотдачи к эмульсии в 1.2–4 раза превышает значения, полученные для чистой дисперсионной среды. Показано, что путем введения в эмульсию поверхностно-активных веществ и адсорбентов можно управлять числом центров кипения, а следовательно, и интенсивностью теплоотдачи. В результате обобщения, проведенного авторами этих работ, отмечено, что результаты исследований теплообмена при кипении эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой могут являться основой для создания теплообменного оборудования с эмульсией в качестве рабочей жидкости.

В работах [189, 190] экспериментально исследовались особенности теплообмена и гидродинамики при кипении жидкости на поверхностях с различными типами неоднородностей в условиях воздействия внешних электрических полей. Наиболее простые конфигурации профиля теплоотдающей поверхности создавались путем фрезерования канавок различной геометрии с характерными размерами порядка 1–3 отрывных диаметров пузырей, т.е. микрооребрением поверхности. В данных экспериментах по кипению в поле и без поля с целью исключения влияния гистерезисных эффектов измерения проводились при обратном ходе, т.е. в режимах снижения тепловой нагрузки после достижения развитого кипения. Авторами показано, что наличие неоднородного поля вблизи обогреваемой поверхности может приводить к некоторой интенсификации теплообмена только на начальных участках кривых ки-

пения. Основным механизмом наблюдаемой не столь значительной интенсификации теплообмена, по мнению авторов, является образование “полевых ловушек” и вызванное этим эффектом существенное изменение гидродинамики двухфазных течений вблизи обогреваемой поверхности.

В рамках данного рассмотрения, конечно, необходимо отметить и работы [191–195], тематика которых непосредственно связана с разработкой и совершенствованием различных систем охлаждения, использующих высокоинтенсивные режимы кипения и испарения. В настоящее время в мировой литературе количество таких публикаций неуклонно растет, что обусловлено, в частности, все более возрастающими требованиями по критическим параметрам отвода плотностей тепловых потоков и коэффициентов теплоотдачи в микроэлектронике и силовой электронике [196]. В одной из первых работ [191] приведены результаты экспериментального исследования предельных плотностей теплового потока в низкотемпературных (главным образом водяных) тепловых трубах. Рассмотрены структуры, выполненные из металлических сеток с размером ячеек 0.04–1.8 мм, перфорированных экранов и медного войлока (всего 35 типов структур). Показано, что кризисные явления обусловлены потерей капиллярного напора (по терминологии авторов). Даны некоторые практические рекомендации по конструкции фитилей, устойчиво работающих при больших плотностях теплового потока. Проведенные эксперименты показали, что при использовании оптимальных в отношении теплосъема типов капиллярных структур в низкотемпературных тепловых трубах в зоне нагрева можно отводить плотности теплового потока, превышающие критические тепловые нагрузки при кипении на гладкой поверхности. Это обусловлено, по мнению авторов, сложной деформацией профиля мениска в порах таких структур, приводящей к образованию в центре мениска тонкой некипящей пленки жидкости, обладающей малым термическим сопротивлением. В [192] выполнено экспериментальное исследование испарителя тепловой трубы, работающего по принципу перевернутого мениска, с диаметром обогреваемой поверхности 100 мм. Показана возможность увеличения коэффициентов теплоотдачи до 10^6 Вт/(м² К) и тепловых потоков до 2×10^6 Вт/м². Выполнено теоретическое и численное исследование процессов в испарителе, предложен метод расчета теплообмена в испарителе, работающем по принципу перевернутого мениска. Сформулирован вывод о том, что такие испарители позволяют отводить тепловые потоки высокой плотности с очень большими коэффициентами теплоотдачи. В работах [193, 194] исследуются результаты испытаний по характеристикам контурных тепловых труб. Авторами [193] рассматривается задача стационарного тепломассопереноса в цилиндрическом испарителе

контурной тепловой трубы с тепловым интерфейсом, имеющим форму прямоугольного параллелепипеда, с источником тепла, расположенным на одной из его больших поверхностей. Проведено численное моделирование тепловых процессов в рассматриваемой системе при различных плотностях теплового потока. Получены данные о распределении температуры в испарителе и тепловом интерфейсе. Выполнен анализ температурной неоднородности на поверхности нагрева интерфейса и интенсивности испарения теплоносителя в пароотводные каналы испарителя. В [194] представлены результаты разработки и испытаний медь-водяных контурных тепловых труб с плоскоовальным и плоским дискообразным испарителями. Показано, что разработанные устройства могут эффективно использоваться в системах охлаждения объектов с греющей поверхностью до 30 см², рассеивающих до 230–520 Вт при максимальной температуре 70–90°C. Представлены примеры использования контурных тепловых труб в таких системах. Здесь уместно упомянуть и работу [195], в которой разработана физико-математическая модель конденсации при кольцевом режиме течения применительно к разработке миниатюрной аммиачной контурной тепловой трубы для условий невесомости и при наличии силы тяжести. Для наземных условий разработан способ сопряжения модели кольцевого течения с моделью расслоенного течения, которое может реализовываться на конечном участке конденсации при уменьшении скорости пара и доминировании силы тяжести.

Исследования авторов [197–199] имеют или могут иметь непосредственное отношение к разработке систем охлаждения тепловыделяющих элементов спрейным потоком подаваемой жидкости для применения в микроэлектронике, силовой электронике, при создании методов защиты первой стенки термоядерных реакторов, подвергающейся разрушительному воздействию высокотемпературной плазмы. В новейшей работе [198] рассмотрены вопросы генерации диспергированного потока теплоносителя распределения капель в потоке по размерам в зависимости от расхода, давления и теплофизических свойств теплоносителя; процессы дробления и коагуляции капель; области размеров капель, устойчивых к дроблению. На базе уравнения движения и распределения капель в потоке по радиусу у сопла форсунки разработана программа расчета эволюции параметров факела распыла. В [199] продемонстрирована возможность измерения поля температур, размеров капель жидкости и картины орошения теплообменной поверхности при аэрозольном охлаждении с использованием высокоскоростных инфракрасной термографии, визуализации и прозрачного нагревательного элемента. Получены новые экспериментальные данные по интенсивности теплообмена, и, в частности, показано, что коэффициенты теплоотдачи при аэрозольном охлаждении в

1.5 раза выше максимальной теплоотдачи при мультиструйном орошении. При этом отмечено, что расход жидкости для аэрозольной форсунки практически в пять раз ниже расхода жидкости при использовании мультиструйной форсунки.

Хорошо известно, что значения характерных толщин кремниевых пластин, используемых при изготовлении современных чипов в микроэлектронике, составляют ориентировочно 0.7–2 мм. Режимы кипения при спрейнном, спрейнно-струйном орошениях различными диэлектрическими жидкостями непосредственно теплоотдающих поверхностей кремния, как следует из современных обзоров [126, 127, 132, 196], являются весьма перспективными способами интенсификации теплообмена и повышения критического теплового потока в рамках решения сложных технических задач охлаждения чипов в микроэлектронике. Очевидно, что традиционное использование массивных высокотеплопроводных нагревателей при моделировании теплообменных процессов при спрейнном, спрейнно-струйном охлаждении в таких режимах моделей чипов не является корректным. Демонстрация уникальных возможностей одновременного использования высокоскоростных термографической и видеосъемки через модели чипов (тонкие пластины из сапфира, кремния с тепловыделяющими пленками ИТО, прозрачными для видеоизображения) проведена авторами в ходе экспериментальных исследований [200, 201]. Способность одновременного получения обширной достоверной экспериментальной информации по распределениям температуры на поверхности модельных элементов чипов, микрохарактеристикам кипения и характеристикам нестационарных переходных процессов при кипении в условиях спрейнного, спрейнно-струйного орошений при варьировании плотности теплового потока и параметров орошения делает перечисленные методики весьма эффективным инструментом для проведения последующих исследований, направленных на решение данных важнейших и на сегодня довольно амбициозных по запрашиваемым индустрией характеристикам научно-технических проблем.

Даже такой краткий обзор опубликованных в журнале “Теплофизика высоких температур” работ наглядно отражает весьма значительный вклад советских и российских ученых в области изучения физики кипения, переходных процессов при кипении, разработки методов интенсификации теплообмена и повышения критического теплового потока при кипении жидкостей разных классов в различных гидродинамических условиях, в том числе в нестационарных режимах нагрева и охлаждения. Как было отмечено в работе С.А. Ковалева и А.И. Леонтьева “Достижения российских ученых в области исследования теплообмена при кипении” [202], вышедшей в ТВТ в 1999 г., “отражением важной роли российских ученых в решении проблемы теплообмена при кипении явля-

ются большое число публикаций в отечественных и зарубежных журналах и их активное участие в международных конференциях...”.

Сегодня можно смело констатировать, что передовые позиции советской и российских теплофизических школ в области исследований теплообмена при кипении выдержали испытание временем и ярко подтверждаются и сегодня новыми и новейшими достижениями, представленными в том числе в журнале ТВТ, в этой очень интересной и практически важной области теплофизики и в целом ряде приложений применительно к современным технологиям в энергетике, химической промышленности, криогенной технике, микроэлектронике и силовой электронике. Целый ряд российских ученых, результаты которых кратко упомянуты в данной работе, за достижения мирового уровня в области теплообмена при кипении стали лауреатами отечественных и международных премий: “Международная премия им. М. Якоба” (1969), премия им. И.И. Ползунова АН СССР (1976, академик АН СССР С.С. Кутателадзе); Государственная премия в области науки и техники (1985, чл.-корр. АН СССР А.В. Григорьев, чл.-корр. РАН Е.В. Аметистов, проф. Ю.М. Павлов), “Глобальная энергия” (2010, академик РАН А.И. Леонтьев), Премия Правительства РФ в области науки и техники (2002, академик РАН А.В. Клименко), “Международная премия им. А.В. Лыкова” (2020, чл.-корр. РАН А.Н. Павленко; 2022, проф. В.В. Ягов) и др.

Пожелаем же нашим новым и уже хорошо известным авторам плодотворных исследований в области кипения, разработки новейших высокоэффективных методов интенсификации теплообмена при кипении, результаты которых, опубликованные на страницах ТВТ и его переводной версии, открываются как для отечественной, так и для мировой научной общественности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллин В.А. // ТВТ. 1963. Т. 1. № 1. С. 3.
2. Лабунцов Д.А., Кольчугин Б.А., Головин В.С., Захарова Э.А., Владимиров Л.Н. // ТВТ. 1964. Т. 2. № 3. С. 446.
3. Головин В.С., Кольчугин Б.А., Захарова Э.А. // ТВТ. 1966. Т. 4. № 1. С. 147.
4. Присняков В.Ф. // ТВТ. 1970. Т. 8. № 2. С. 425.
5. Григорьев В.А., Павлов Ю.М., Аметистов Е.В. // ТВТ. 1971. Т. 9. № 3. С. 597.
6. Присняков В.Ф. // ТВТ. 1971. Т. 9. № 2. С. 341.
7. Леонов А.И., Присняков В.Ф. // ТВТ. 1972. Т. 10. № 1. С. 149.
8. Леонов А.И., Присняков В.Ф. // ТВТ. 1974. Т. 12. № 1. С. 137.
9. Чеканов В.В. // ТВТ. 1977. Т. 15. № 1. С. 121.
10. Кутателадзе С.С., Гогонин И.И. // ТВТ. 1979. Т. 17. № 4. С. 792.
11. Ягов В.В. // ТВТ. 1988. Т. 26. № 2. С. 335.

12. Лабунцов Д.А., Ягов В.В. // ТВТ. 1988. Т. 26. № 6. С. 1233.
13. Бувич Ю.А., Уэббон Б.У. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 4. С. 573.
14. Ягов В.В. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 4. С. 655.
15. Дорофеев Б.М., Поддубная Н.А. // ТВТ. 1999. Т. 37. № 5. С. 841.
16. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. Новосибирск: Наука, 1970. 660 с.
17. Григорьев В.А., Павлов Ю.М., Аметистов Е.В. Кипение криогенных жидкостей. М.: Энергия, 1977. 288 с.
18. Толубинский В.И. Теплообмен при кипении. Киев: Наукова думка, 1980. 316 с.
19. Веркин Б.И., Кириченко Ю.А., Русанов К.В. Теплообмен при кипении криогенных жидкостей. Киев: Наукова думка, 1987. 264 с.
20. Присняков В.Ф. Кипение. Киев: Наукова думка, 1988. 240 с.
21. Дорофеев Б.М., Волкова В.И. Акустика кипения. 2-е изд. доп. и перераб. Ставрополь: Изд-во СГУ, 2007. 352 с.
22. Гогонин И.И. Теплообмен при пузырьковом кипении. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 227 с.
23. Лабунцов Д.А. // ТВТ. 1967. Т. 5. № 4. С. 647.
24. Черняк В.Г., Могилевский А.Е. // ТВТ. 1980. Т. 18. № 5. С. 1032.
25. Авдеев А.А., Зудин Ю.Б. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 565.
26. Лабунцов Д.А., Шевчук Е.Н., Пазюк П.А. // ТВТ. 1965. Т. 3. № 2. С. 276.
27. Субботин В.И., Сорокин Д.Н., Кудрявцев А.П. // ТВТ. 1968. Т. 6. № 4. С. 702.
28. Кутателадзе С.С., Валукина Н.В., Гогонин И.И. // ТВТ. 1967. Т. 5. № 5. С. 841.
29. Андреев В.К., Деев В.И., Петровичев В.И. (№ 858-76 Деп. от 22 III 1976) // ТВТ. 1976. Т. 14. № 2. С. 436.
30. Андреев В.К., Деев В.И., Петровичев В.И., Смирнова Н.В. (№ 4398-76 Деп. от 20/XII 1976) // ТВТ. 1976. Т. 14. № 2. С. 443.
31. Григорьев В.А., Клименко А.В., Павлов Ю.М., Аметистов Е.В. // ТВТ. 1978. Т. 16. № 1. С. 117.
32. Гогонин И.И. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 6. С. 915.
33. Гогонин И.И. // ТВТ. 2008. Т. 46. № 3. С. 413.
34. Гогонин И.И. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 84.
35. Морозкин В.И., Аменицкий А.Н., Аладьев И.Т. // ТВТ. 1963. Т. 1. № 1. С. 107.
36. Кириченко Ю.А., Долгой М.А. // ТВТ. 1970. Т. 8. № 1. С. 130.
37. Кутателадзе С.С. Теплопередача при конденсации и кипении. М.–Л.: Машгиз, 1952. 231 с.
38. Лабунцов Д.А. // Теплоэнергетика. 1960. № 5. С. 79.
39. Ягов В.В. // Теплоэнергетика. 1988. № 2. С. 4.
40. Ягов В.В. // Теплоэнергетика. 1995. № 3. С. 2.
41. Yagov V.V. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 73. P. 265.
42. Федорович Е.Д. // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 76.
43. Ягов В.В. // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 79.
44. Павленко А.Н. // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 86.
45. Зейгарник Ю.А., Васильев Н.В. // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 84.
46. Готовский М.А. // Теплоэнергетика. 2020. № 11. С. 95.
47. Ягов В.В., Пузин В.А. // Теплоэнергетика. 1985. Т. 10. С. 52.
48. Зейгарник Ю.А. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 1. С. 52.
49. Лабунцов Д.А., Ягов В.В. Механика двухфазных систем. Учеб. пособ. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд. дом МЭИ, 2007. 384 с.
50. Ивашикевич А.А. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 112.
51. Зейгарник Ю.А., Платонов Д.Н., Ходаков К.А., Шехтер Ю.Л. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 584.
52. Зейгарник Ю.А., Платонов Д.Н., Ходаков К.А., Шехтер Ю.Л. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 83.
53. Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Шехтер Ю.Л. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 436.
54. Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Федуненко В.М. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 881.
55. Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Вавилов С.Н. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 373.
56. Варава А.Н., Дедов А.В., Комов А.Т., Малаховский С.А. // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 877.
57. Kabir M.M., Downer J., Preller E., Tarau C., Yang B., Xu J. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 285.
58. Ковалев С.А. // ТВТ. 1964. Т. 2. № 5. С. 780.
59. Петухов Б.С., Ковалев С.А., Жуков В.М. // ТВТ. 1971. Т. 9. № 6. С. 1260.
60. Жуков С.А., Барелко В.В. // ТВТ. 1989. Т. 27. № 5. С. 920.
61. Ковалев С.А., Усатилов С.В. // ТВТ. 1991. Т. 29. № 4. С. 730.
62. Ковалев С.А., Усатилов С.В. // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 794.
63. Ковалев С.А., Усатилов С.В. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 262.
64. Ковалев С.А., Усатилов С.В. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 3. С. 477.
65. Габараев Б.А., Ковалев С.А., Молочников Ю.С., Соловьев С.Л., Усатилов С.В. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 322.
66. Ковалев С.А., Усатилов С.В. // ТВТ. 2003. Т. 41. № 1. С. 77.
67. Ячмаев С.Б., Жуков С.А. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 6. С. 958.
68. Петухов Б.С., Ковалев С.А. // Теплоэнергетика. 1962. № 5. С. 65.
69. Zhukov S.A., Barelko V.V., Merzhanov A.G. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1980. V. 24. № 1. P. 47.
70. Павленко А.Н. Переходные процессы при кипении и испарении. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2001. 449 с.
71. Павлов П.А., Скрипов В.П. // ТВТ. 1965. Т. 3. № 1. С. 109.
72. Байдаков В.Г., Каверин А.М. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 2. С. 321.
73. Спирин Г.Г., Черезов А.Н. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 2. С. 366.
74. Никитин Е.Д., Павлов П.А. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 6. С. 915.
75. Десятов А.В., Ильмов Д.Н., Кубышкин А.П., Черкасов С.Г. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 436.
76. Шевкунов С.В. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 274.
77. Шевкунов С.В. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 86.
78. Малышев В.Л., Марьин Д.Ф., Моисеева Е.Ф., Гумеров Н.А., Ахатов И.Ш. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 423.

79. Покусаев Б.Г., Некрасов Д.А. // ТВТ. 2008. Т. 46. № 3. С. 406.
80. Покусаев Б.Г., Некрасов Д.А., Таиров Э.А. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 89.
81. Покусаев Б.Г., Карлов С.П., Некрасов Д.А., Захаров Н.С. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 753.
82. Жуков В.Е., Павленко А.Н., Моисеев М.И., Кузнецов Д.В. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 1. С. 85.
83. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
84. Скрипов В.П., Синицин Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
85. Несис Е.И., Дорофеев Б.М. // ТВТ. 1976. Т. 14. № 1. С. 132.
86. Дорофеев Б.М. // ТВТ. 1979. Т. 17. № 5. С. 1024.
87. Толубинский В.И., Антоненко В.А. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 4. С. 802.
88. Дорофеев Б.М. // ТВТ. 1985. Т. 23. № 3. С. 586.
89. Дорофеев Б.М., Поддубная Н.А. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 6. С. 914.
90. Дорофеев Б.М. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 475.
91. Дорофеев Б.М., Волкова В.И. // ТВТ. 2005. Т. 43. № 4. С. 618.
92. Скоков В.Н., Решетников А.В., Коверда В.П., Виноградов А.В. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 316.
93. Скоков В.Н., Коверда В.П., Виноградов А.В., Решетников А.В. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 5. С. 741.
94. Коверда В.П., Скоков В.Н., Виноградов А.В. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 471.
95. Скоков В.Н., Виноградов А.В., Решетников А.В., Коверда В.П. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 366.
96. Лабунцов Д.А., Авдеев А.А. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 3. С. 552.
97. Лабунцов Д.А., Авдеев А.А. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 1. С. 88.
98. Лабунцов Д.А., Авдеев А.А. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 2. С. 288.
99. Авдеев А.А., Зудин Ю.Б. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 2. С. 292.
100. Авдеев А.А., Зудин Ю.Б. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 6. С. 971.
101. Десятов А.В., Ильмов Д.Н., Кубышкин А.П., Черкасов С.Г. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 436.
102. Шагапов В.Ш., Коледин В.В. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 543.
103. Авдеев А.А. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 617.
104. Авдеев А.А. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 569.
105. Шагапов В.Ш., Зайнуллина О.А. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 91.
106. Авдеев А.А. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 769.
107. Бусов К.А., Мажейко Н.А. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 316.
108. Храмов Д.П., Покусаев Б.Г., Некрасов Д.А., Вязьмин А.В. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 195.
109. Суртаев А.С., Сердюков В.С., Павленко А.Н. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 18.
110. Fang Y., Chen H., Zhang et al. // Renew Sustain Energy Rev. 2016. V. 62. P. 924.
111. Leong K.C., Ho J.Y., Wong K.K. // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 112. P. 999.
112. Prakash J., Prasanth R. // Renew Sustain Energy Rev. 2018. V. 82. P. 4028.
113. Khan S., Atieh M., Koç M. // Energies. 2018. V. 11. № 11. P. 3189.
114. Kumar C.S.S., Kumar G.U., Arenales M.R.M., Hsu C.C., Suresh S., Chen P.H. // Appl. Therm. Eng. 2018. V. 137. P. 868.
115. Xie S., Shahmohammadi B.M., Cai J., Zhao J. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 122. P. 275.
116. Li X., Cole J., Tu J. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 141. № 11. P. 20.
117. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 124. P. 423.
118. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 128. P. 892.
119. Дедов А.В. // Теплоэнергетика. 2019. № 12. С. 18.
120. Ahangar Z.S., Aminfar H., Mohammad M. // Appl. Therm. Eng. 2019. V. 151. P. 11.
121. Cheng L.X., Xia G.D., Li Q.L., Thome J.R. // Heat Trans. Eng. 2019. V. 40. P. 1301.
122. Dadhich M., Prajapati O.S. // Renew Sustain Energy Rev. 2019. V. 112. № 12. P. 607.
123. Sandler S., Zajaczkowski B., Krolicki Z. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 126(A). P. 591.
124. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 136. P. 324.
125. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 146. P. 118864.
126. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 115. P. 1174.
127. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 115. P. 1206.
128. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 117. P. 1352.
129. Liang G., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 117. P. 1368.
130. Mehrizadeh A., Shabanian S.R., Bakeri J. // Therm. Sci. Eng. Prog. 2020. V. 15. 100451.
131. Ijaola A.O., Bamidele E.A., Akisin C.J., Bello I.T., Oyato-bo A.T., Abdulkareem A., Farayibi P.K., Asmatulu E. // Surfaces and Interfaces. 2020. V. 21. P. 100802.
132. Devahdhanush V.S., Mudawar I. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021. V. 169. P. 120893.
133. Sajjad U., Sadeghianjahromi A., Ali H.M., Wang C.C. // Appl. Therm. Eng. 2021. V. 195. P. 117074.
134. Chen J., Ahmad S., Cai J., Liu H., Ting Lau K., Zhao J. // Energy. 2021. V. 215. Pt. A. P. 119114.
135. Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 280.
136. Volodin O.A., Pavlenko A.N., Pecherkin N.I. // J. Engng. Thermophys. 2021. V. 30. № 4. P. 1.
137. Павленко А.Н., Жуков В.И., Швецов Д.А. // Теплоэнергетика. 2022. № 11. С. 81.
138. Ковалев С.А., Смирнова Л.Ф. // ТВТ. 1968. Т. 6. № 4. С. 698.
139. Ковалев С.Л., Гешеле В.Д., Деревянко Д.Ж., Долгинцев И.М. // ТВТ. 1976. Т. 14. № 3. С. 559.
140. Гогонин И.И., Силкачев А.Е. // ТВТ. 1991. Т. 29. № 6. С. 1127.
141. Стырикович М.А., Леонтьев А.И., Малышенко С.П. // ТВТ. 1976. Т. 15. № 5. С. 998.
142. Ройзен Л.И., Рубин И.Р., Рачицкий Д.Г. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 2. С. 304.

143. Ройзен Л.И., Рачицкий Д.Г., Рачицкий Д.Г., Вертоградская Л.М., Юдина Л.А. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 2. С. 404.
144. Крохин Ю.И., Куликов А.С. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 5. С. 952.
145. Соловьев С.Л., Ковалев С.А. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 3. С. 528.
146. Ковалев С.А., Соловьев С.А. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 6. С. 1166.
147. Соловьев В.Л. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 6. С. 1173.
148. Ковалев С.А., Шкловер Е.Г. // ТВТ. 1988. Т. 26. № 4. С. 928.
149. Малышенко С.М., Андрианов А.Б., Макеев М.И. // ТВТ. 1991. Т. 29. № 3. С. 548.
150. Малышенко С.К., Андрианов А.Б., Макеев М.М. // ТВТ. 1991. Т. 29. № 4. С. 759.
151. Ковалев С.А., Оводков О.А. // ТВТ. 1995. Т. 33. № 6. С. 908.
152. Малышенко С.П., Зуев А.В., Левитан Л.Л., Андрианов А.Б., Орлова И.А. // ТВТ. 1997. Т. 35. № 3. С. 424.
153. Павленко А.Н., Цой А.Н., Суртаев А.С., Кузнецов Д.В., Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 424.
154. Стерман Л.С., Вилемас Ю.В. // ТВТ. 1965. Т. 3. № 4. С. 609.
155. Стерман Л.С., Михайлов В.Д. // Теплоэнергетика. 1963. № 2. С. 86.
156. Кириченко Ю.А., Русанов В.К., Тюрина Е.Г. // ТВТ. 1990. Т. 28. № 4. С. 747.
157. Полежаев Ю.В., Ковалев С.А. // ТВТ. 1992. Т. 30. № 5. С. 1013.
158. Павленко А.Н., Володин О.А., Печеркин Н.И. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 6. С. 864.
159. Сахнов А.Ю., Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 4. С. 594.
160. Жуков В.И., Павленко А.Н., Нагайцева Ю.В., Вайсс Д. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 5. С. 727.
161. Швецов Д.А., Павленко А.Н., Брестер А.Е., Жуков В.И. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 405.
162. Васильев Н.В., Вараксин А.Ю., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 712.
163. Артемьев Б.В., Ивановский М.Н., Литвинов Л.А., Свириденко И.П. // ТВТ. 1979. Т. 17. № 6. С. 1259.
164. Антоненко В.А., Островский Ю.Н., Спиваков Ю.А. // ТВТ. 1988. Т. 26. № 6. С. 1158.
165. Павлов П.А., Виноградов В.Е. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 5. С. 717.
166. Павленко А.Н., Суртаев А.С., Мацех А.М. // ТВТ. 2007. Т. 45. № 6. С. 905.
167. Павленко А.Н., Суртаев А.С., Цой А.Н., Стародубцева И.П., Сердюков В.С. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 886.
168. Павленко А.Н., Цой А.Н., Суртаев А.С., Кузнецов Д.В., Сердюков В.С. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 393.
169. Глазков В.В., Жилин В.Г., Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Игумнов В.С., Синкевич О.А., Цой В.Р., Швеиц В.Г. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 6. С. 935.
170. Григорьев В.С., Жилин В.Г., Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Глазков В.В., Синкевич О.А. // ТВТ. 2005. Т. 43. № 1. С. 100.
171. Глазков В.В., Григорьев В.С., Жилин В.Г., Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Кубриков К.Г., Медвецкая Н.В., Оксман А.А., Синкевич О.А. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 6. С. 913.
172. Глазков В.В., Киреева А.Н. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 3. С. 475.
173. Агальцов А.М., Походалова А.Б., Шмельков Ю.Б. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 6. С. 924.
174. Агальцов А.М., Вавилов С.Н., Киреева А.Н. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 623.
175. Дедов А.В., Забиров А.Р., Слива А.П., Федорович С.Д., Ягов В.В. // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 72.
176. Лексин М.А., Ягов В.В., Забиров А.Р., Канин П.К., Виноградов М.М., Молотова И.А. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 393.
177. Канин П.К., Ягов В.В., Забиров А.Р., Молотова И.А., Виноградов М.М., Рязанцев В.А. // ТВТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 241.
178. Синкевич О.А. // ТВТ. 2007. Т. 45. № 2. С. 243.
179. Синкевич О.А. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 1. С. 86.
180. Герасимов Д.Н., Синкевич О.А. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 3. С. 484.
181. Буланов Н.В., Гасанов Б.М., Турчанинова Е.А. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 2. С. 268.
182. Буланов Н.В., Гасанов Б.М., Муратов Г.Н. // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 899.
183. Гасанов Б.М., Буланов Н.В. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 3. С. 477.
184. Буланов Н.В., Гасанов Б.М. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 221.
185. Розеницайг А.К., Страшинский Ч.С. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 1. С. 139.
186. Гасанов Б.М., Буланов Н.В. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 1. С. 93.
187. Гасанов Б.М. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 585.
188. Гасанов Б.М. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 76.
189. Еронин А.А., Малышенко С.П., Журавлев А.И. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 5. С. 798.
190. Еронин А.А., Малышенко С.П., Журавлев А.И. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 444.
191. Толубинский В.И., Антоненко В.А., Островский Ю.Н., Шевчук Е.Н. // ТВТ. 1980. Т. 18. № 2. С. 367.
192. Ковалев С.А., Соловьев С.Л. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 1. С. 63.
193. Чернышева М.А., Майданик Ю.Ф. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 362.
194. Майданик Ю.Ф., Вершинин С.В. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 407.
195. Великанов А.А., Ильмов Д.Н., Кудряков С.Б., Нагорнова О.А., Соболев В.В. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 130.
196. Xi R., Wang G., Jiang P. // J. Electronic Packaging. 2022. V. 144. P. 010802-1.
197. Назаров А.Д., Серов А.Ф., Терехов В.И. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 605.
198. Алексеев В.Б., Залкинд В.И., Зейгарник Ю.А., Мариничев Д.В., Низовский В.Л., Низовский Л.В. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 2. С. 221.
199. Комов А.Т., Захаренков А.В., Толмачев В.В., Штелинг В.С. // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 410.
200. Суртаев А.С., Назаров А.Д., Миськив Н.Б., Сердюков В.С. // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 142.
201. Сердюков В.С., Суртаев А.С., Павленко А.Н., Чернявский А.Н. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 563.
202. Ковалев С.А., Леонтьев А.И. // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 989.

УДК 533.9...1

САМООРГАНИЗАЦИЯ КЛАСТЕРОВ АКТИВНЫХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. М. М. Васильев*, А. А. Алексеевская, К. Г. Косс, Е. В. Васильева, О. Ф. Петров

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: vasiliev@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 15.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Кластеры активных броуновских частиц в газоразрядной плазме рассматриваются как открытые системы с обменом энергией с окружающей средой. Показана эволюция кластера из 19 активных броуновских частиц с частично поглощающей металлической поверхностью (так называемых янус-частиц) при воздействии на них интенсивного лазерного излучения. Экспериментально наблюдалось формирование сильно коррелированных кластеров заряженных частиц с ростом мощности лазерного излучения. На основе анализа траекторий частиц, области их локализации, изменения их кинетической энергии, фрактальной размерности и динамической энтропии при различных значениях плотности мощности лазерного излучения изучена самоорганизация кластера сильновзаимодействующих частиц в плазме высокочастотного тлеющего разряда.

DOI: 10.31857/S0040364423060170

ВВЕДЕНИЕ

Процессы самоорганизации и эволюции широко распространены в природе. Физические принципы таких процессов лежат в основе образования и устойчивости сложных структур в неравновесных системах различной природы. Открытые системы с обменом энергией с окружающей средой могут поглощать энергию извне, запасать ее, преобразовывать в энергию собственного движения, а также способны “сбрасывать” энтропию в окружающую среду, формируя таким образом сложные системы вдали от равновесия. При этом экспорт энтропии из системы приводит к увеличению ее сложности, фактически это означает эволюцию такой системы [1].

Привычным примером таких систем выступают любые живые системы, начиная от бактерий и микроорганизмов и заканчивая млекопитающими. Однако существует большое количество синтетических (искусственных) систем, проявляющих те же свойства самоорганизации и эволюции [2, 3]. При этом физические принципы формирования порядка в таких системах оказываются теми же, что и для биологических систем. Фактически это означает, что в лабораторных условиях *in situ* становится доступно изучение этих процессов.

Системы активных броуновских частиц являются примером открытых систем. В отличие от классических броуновских частиц, находящихся в тепловом равновесии со средой, активные броуновские частицы имеют механизм преобразования энергии, поступающей извне, в энергию собственного нетеплового движения [4]. Энергия этого движения может на порядки отличаться от энергии (температуры) окружающей среды. Механизм активности может иметь различную природу: химические реакции, взаимодействие со звуковыми волнами, электрическими и магнитными полями, фотофоретический эффект и др.

В данной работе рассматриваются структуры, образованные частицами микронных размеров в плазме тлеющего высокочастотного разряда низкого давления. В основе механизма активного броуновского движения частиц лежит возникновение радиометрической силы [5]. Активность частиц обусловлена их способностью к поглощению низкочастотного лазерного излучения и преобразованию его в кинетическую энергию собственного движения.

В данной работе рассматриваются структуры, образованные частицами микронных размеров в плазме тлеющего высокочастотного разряда низкого давления. В основе механизма активного броуновского движения частиц лежит возникновение радиометрической силы [5]. Активность частиц обусловлена их способностью к поглощению низкочастотного лазерного излучения и преобразованию его в кинетическую энергию собственного движения.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проводился в плазме высокочастотного разряда емкостного типа. Основным элементом экспериментального стенда была газоразрядная вакуумная камера с оптическими окнами, три из которых расположены на боковой поверхности и одно в верхней ее части (рис. 1). Перед экспериментом воздушная атмосфера из камеры откачивалась последовательно соединенными форвакуумным и турбомолекулярным на-

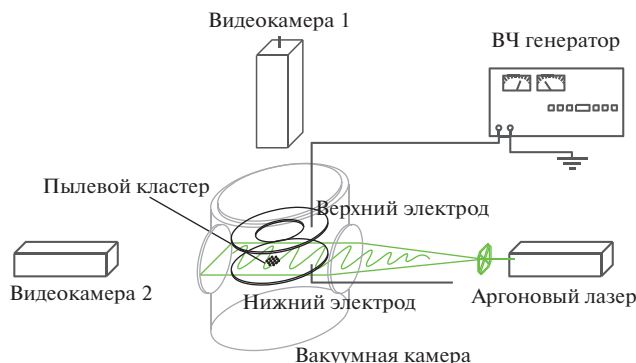


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

сосами до остаточного давления не менее 10^{-4} Па. Затем камера наполнялась инертным газом до давления $P = 1.3$ Па. В данном эксперименте в качестве плазмообразующего газа применялся аргон. В газоразрядной камере помещались два плоских горизонтально расположенных электрода, между которыми прикладывалось напряжение 350 В с частотой 13.56 МГц. Мощность ВЧ-генератора составляла 11 Вт.

После генерации между электродами тлеющего разряда емкостного типа в плазму инжектировались сферические монодисперсные частицы диаметром 10 мкм, на части поверхности которых было нанесено медное покрытие, поглощающее лазерное излучение. Таким образом, частица представляла собой разновидность так называемых янус-частиц [6]. Попадая в плазму, частица заряжалась в результате потока электронов и ионов на ее поверхность до заряда $\sim 10^4 e$, в результате чего устанавливался баланс между электрической силой, направленной вверх в приэлектродном слое ВЧ-разряда, и силой тяжести. Таким образом, формировалась система пылевых частиц, левитирующих в газовом разряде. Для визуализации и воздействия на формирующийся кластер пылевых частиц использовалось аргонное лазерное излучение. Пучок расширялся с помощью телескопической системы и формировался так называемый лазерный “нож” с однородно распределенной плотностью мощности лазерного излучения в горизонтальном направлении.

Инжектор частиц, используемый в эксперименте, позволял контролируемо вбрасывать необходимое количество частиц в разряд. При инъекции 19 частиц формировался гексагональный кластер, состоящий из двух “оболочек” (рис. 2а).

Движение отдельных частиц снималось с помощью видеокамер в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Скоростная видеокамера № 1 (рис. 1) осуществляла видеосъемку положения частиц в горизонтальной плоскости. Видеокамера № 2 контролировала монослойность (квазидвумерность)

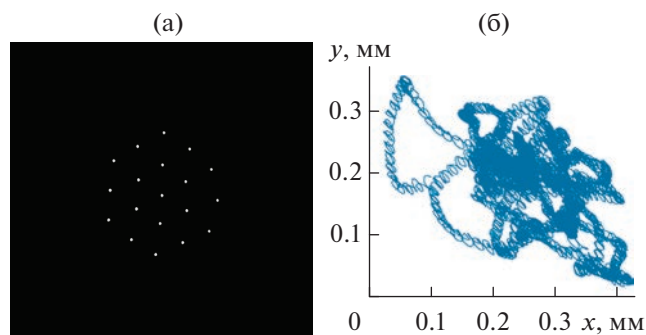


Рис. 2. Видеокادر кластера янус-частиц (а) в приэлектродной области ВЧ-разряда; (б) — траектория центральной частицы в кластере за 8 с.

кластера на протяжении всего эксперимента. Скорость съемки составляла 400 кадр/с. Это позволяло получить достаточное для анализа временное разрешение динамики частиц, максимальная скорость движения которых не превышала 1 мм/с. Полученные видеоизображения обрабатывались с помощью программного обеспечения Plasma, в результате чего получались координаты и траектории частиц (рис. 2б) в ходе всего эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

При воздействии лазерного излучения на кластер, сформированный янус-частицами, наблюдалось их активное броуновское движение. При этом изменение мощности лазерного излучения приводило к изменению характера движения и кинетической энергии каждой из частиц, формирующей кластер. Траектории для частиц в кластере представлены на рис. 3. Различными цветами отмечены траектории разных частиц.

При увеличении интенсивности лазерного излучения, попадающего на поверхность частиц кластера, с 0.05 до 4 Вт включительно наблюдалось уменьшение их кинетической энергии E_k в 5 раз (рис. 4). При этом формировалась упорядоченная структура кластера (см. рис. 2а).

Проанализировав изменение парной корреляционной функции (рис. 5) для кластера, можно сделать вывод, что с ростом мощности наблюдается структурный переход. На это указывает расщепление второго пика. Согласно ряду исследований, этот признак означает разрушение гексагональной кристаллической решетки двумерной системы [7].

Для анализа состояния открытой системы, к которой относится рассматриваемая структура коллоидных частиц в плазме, удобно использовать динамическую энтропию первого пересечения. Способ ее вычисления подробно описан в работах [8, 9]. Если пространственный масштаб ϵ

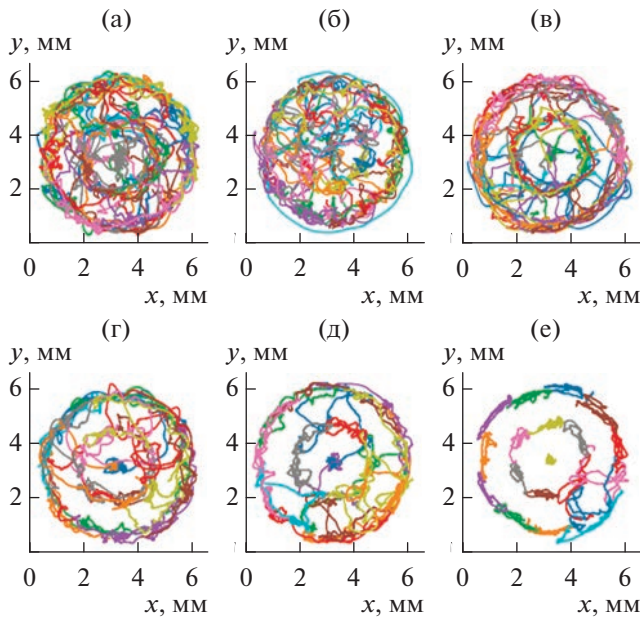


Рис. 3. Траектории частиц в кластере за время $t = 30$ с при различных значениях мощности лазерного излучения: (а) — $W = 0.05$ Вт, (б) — 0.5, (в) — 1, (г) — 2, (д) — 3, (е) — 4.

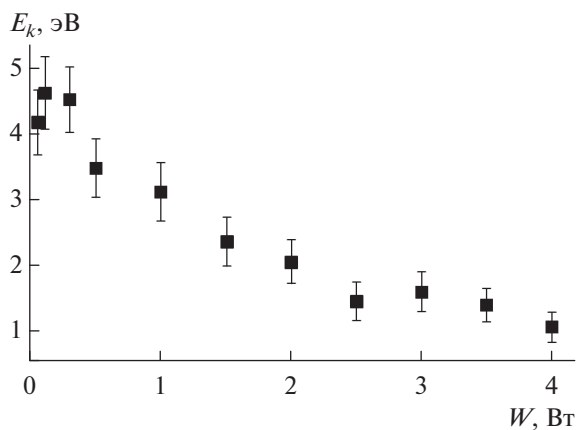


Рис. 4. Зависимость средней кинетической энергии E_k частиц в кластере при изменении мощности W лазерного излучения от 0.05 до 4 Вт.

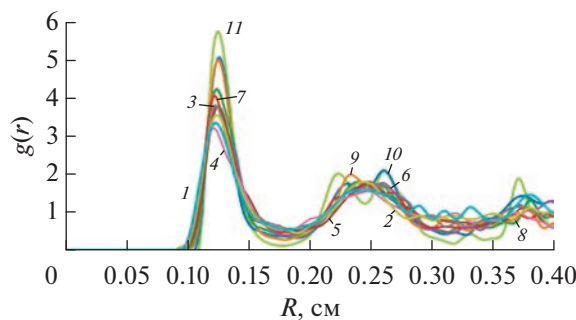


Рис. 5. Парные корреляционные функции для кластера при значениях мощности лазерного излучения от 0.05 до 4 Вт; 1 — 0.05 Вт, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 1.0, 6 — 1.5, 7 — 2, 8 — 2.5, 9 — 3, 10 — 3.5, 11 — 4.

достаточно велик [9], динамическую энтропию можно приближенно найти, описав в момент времени $t = 0$ вокруг частицы сферу радиуса ϵ с центром в точке нахождения частицы, а затем определить момент времени τ , в который траектория впервые достигнет порогового значения ϵ . Осредняя это

“время первого пересечения” $\tau(\epsilon) = \int_0^\infty P_\epsilon(t) dt$, где $P_\epsilon(t)$ — вероятность того, что частица достигнет границы сферы ϵ в момент времени между t и $t + dt$, можно определить динамическую энтропию первого пересечения $S(\epsilon)$ [8]: $S(\epsilon) \equiv 1/\tau(\epsilon)$. Таким образом, динамическая энтропия $S(\epsilon)$ — мера средней “скорости покидания” частицей места ее локализации [10].

На рис. 6 представлена динамическая энтропия в зависимости от мощности лазерного излучения, попадающего на пылевой кластер. Можно увидеть различие между динамической энтропией для разупорядоченного кластера (при малых интенсивностях лазерного излучения) и для состояния кластера, в котором частицы локализованы и не перемещаются между “оболочками”.

Одним из наиболее информативных параметров, полученных из функции динамической энтропии частицы, является угол ее наклона, т.е. производная $\Delta(\epsilon^*) \equiv d(\lg(S(\epsilon^*))) / d(\lg(\epsilon^*))$.

Начальные участки кривых характеризуют движение частиц, подобное баллистическому. Двигаются частицы одинаково, а производная $\Delta(\epsilon^*)$ с хорошей точностью равна -1 . После участка, соответствующего баллистическому режиму движения, величина производной увеличивается по модулю, выходя на константу Δ . Эта константа Δ отражает фрактальный характер движения частицы и по абсолютной величине совпадает с фрактальной размерностью ее траектории [11].

При $\Delta = 2$ реализуется стандартное броуновское движение, которое представляет собой процесс, не проявляющий персистентности (т.е. его приращения независимы). При других значениях

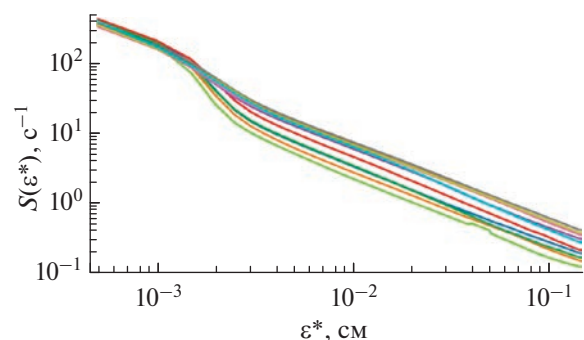


Рис. 6. Динамическая энтропия для кластера из 19 частиц при мощности лазерного излучения от 0.05 до 4 Вт; обозначения кривых, как на рис. 5.

параметра движение можно разделить на два типа. Значения $1 < \Delta < 2$ соответствуют персистентному дробному броуновскому движению, значения $\Delta > 2$ — антиперсистентному дробному броуновскому движению [11].

На рис. 7 представлена фрактальная размерность траекторий частиц в зависимости от их средней кинетической энергии. Она для всех частиц при всех значениях мощности лазера заметно ниже двух (средние значения варьируются в пределах $1.1 \leq \Delta \leq 1.4$). Это означает, что движение янус-частиц в эксперименте отличается от классического броуновского, фрактальная размерность которого равна двум, и является дробным, или фрактальным, персистентным броуновским движением. Судя по всему, такой характер движения обусловлен наличием дополнительной постоянной силы, т.е. активным броуновским движением исследуемых частиц.

С возрастанием кинетической энергии частиц (уменьшением мощности лазера) фрактальная размерность траекторий уменьшается, приближаясь к единице (т.е. движение становится почти детерминированным). Следует отметить немонотонный характер уменьшения фрактальной размерности. Так, при значениях средней кинетической энергии от 1.5 до 2 эВ наблюдается “провал” в зависимости $\Delta(E_k)$. По всей видимости, он связан со структурным переходом в кластере, а именно выходом коллоидных частиц, расположенных в оболочках кластера, из своих потенциальных ям и их перемещением на вакансии в других оболочках (см. рис. 3д, траектории частиц кластера при мощности лазерного излучения 3 Вт). При этом

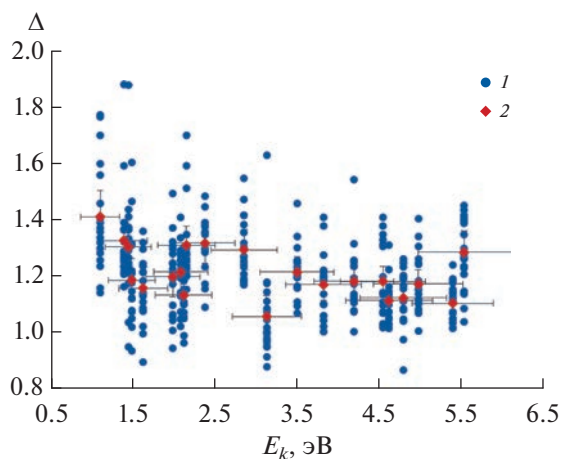


Рис. 7. Фрактальная размерность траекторий частиц кластера при различных значениях средней кинетической энергии частиц, мощность лазерного излучения — от 0.05 до 4 Вт: 1 — фрактальная размерность траекторий каждой отдельной частицы, 2 — средние значения для различных мощностей лазерного излучения.

часть траектории (при движении частицы в оболочке кластера) остается рандомизированной, а при перемещении между оболочками она имеет более детерминированный, сглаженный характер. Здесь можно провести аналогию с полетами Леви [11], когда частица перемежает случайное и направленное движение.

При дальнейшем повышении средней кинетической энергии частиц ($E_k > 2$ эВ) они начинают перемещаться по всей площади кластера, не привязываясь к вакансиям (см. рис. 3б, траектории частиц кластера при мощности лазерного излучения 0.5 Вт). Снижение фрактальной размерности с ростом кинетической энергии связано со сглаживанием их траектории вследствие увеличения внешней постоянной силы.

Представленный механизм плавления 19-частичного кластера аналогичен механизму, описанному в [12] для 7-частичного кластера коллоидных частиц в плазме. Однако в настоящей работе при минимальном значении кинетической энергии частиц кластер уже прошел первую стадию плавления, когда частицы вышли из своих потенциальных ям и начали двигаться в пределах оболочек кластера. Также, судя по рис. 3, максимальный разогрев был недостаточен для того, чтобы центральная частица вышла из своей потенциальной ямы. Это находит отражение и во фрактальной размерности: на рис. 7 видно, что почти для всех значений кинетической энергии фрактальная размерность траектории одной (центральной) частицы превышает Δ для остальных частиц кластера.

Эта тенденция видна и на зависимости области локализации частиц от кинетической энергии $\epsilon_0^*(E_k)$ (рис. 8).

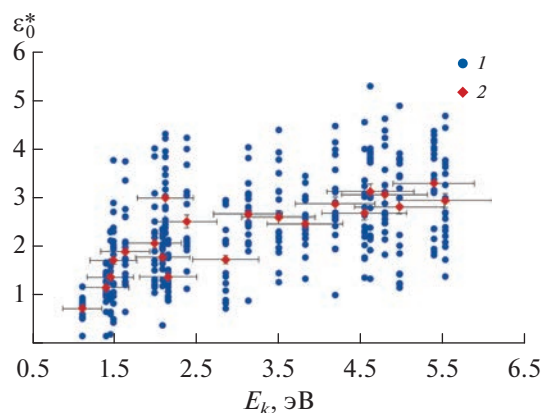


Рис. 8. Область локализации частиц кластера при различных значениях средней кинетической энергии частиц, мощность лазерного излучения — от 0.05 до 4 Вт: 1 — область локализации каждой отдельной частицы, 2 — средние значения областей локализации для различных мощностей лазерного излучения.

Область локализации — это радиус окружности, за пределы которой частица не выходит при движении. Она рассчитывалась по максимальному значению ϵ , при котором динамическая энтропия данной частицы не обращается в ноль, а затем нормировалась на среднее межчастичное расстояние [12]. На рис. 8 область локализации центральной частицы кластера заметно меньше остальных почти для всех значений кинетической энергии. А при $E_k \sim 1.5$ и ~ 2 эВ наблюдаются скачки средних значений области локализации, отражающие структурные переходы при плавлении кластера: первый связан с перемещением частиц между оболочками кластера, второй — с размыванием потенциальных ям отдельных частиц и свободным блужданием частиц по всей площади кластера. Отметим, что первый структурный переход соответствует $\langle \epsilon_0^* \rangle \sim 1$ (т.е. среднему межчастичному расстоянию), а второй — $\langle \epsilon_0^* \rangle \sim 2$ (удвоенному среднему межчастичному расстоянию, или расстоянию между двумя оболочками). С дальнейшим повышением кинетической энергии средняя область локализации частиц монотонно возрастает, достигая $\langle \epsilon_0^* \rangle \sim 3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты экспериментального изучения процесса самоорганизации в пылевом кластере, сформированном янус-частицами в приэлектродном слое ВЧ-разряда при воздействии лазерного излучения. На основе анализа траекторий частиц и парных корреляционных функций, их кинетической энергии в зависимости от мощности лазера, функции динамической энтропии и фрактальной размерности траекторий частиц показано, что характер движения частиц в кластере соответствует активному броуновскому движению. Экспериментально обнаружен эффект самоорганизации в пылевом кластере при увеличении мощности воздействующего лазерного излучения. Выдвинуто предположение, что при воздействии на янус-частицы энергия ла-

зерного излучения преобразуется в потенциальную энергию их межчастичного взаимодействия, что в свою очередь приводит к росту параметра неидеальности.

Представленные результаты исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-12-00372).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ebeling W., Feistel R.* Physics of Self-organization and Evolution. Weinheim: Wiley–VCH, 2011.
2. *Prigogine I., Nicolis G., Babloyantz A.* Thermodynamics of Evolution // *Phys. Today*. 1972. V. 25. № 11. P. 23.
3. *Petrosky T.Y., Prigogine I.* Laws and Events: The Dynamical Basis of Self-organization // *Canad. J. Phys.* 1990. V. 68. № 9. P. 670.
4. *Shields C.W. IV, Velev O.D.* The Evolution of Active Particles: Toward Externally Powered Self-propelling and Self-reconfiguring Particle Systems // *Chem*. 2017. V. 3. № 4. P. 539.
5. *Petrov O.F., Statsenko K.B., Vasiliev M.M.* Active Brownian Motion of Strongly Coupled Charged Grains Driven by Laser Radiation in Plasma // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. № 1. P. 8618.
6. *Su H., Hurd Price C.A., Jing L., Tian Q., Liu J., Qian K.* Janus Particles: Design, Preparation, and Biomedical Applications // *Mater. Today Bio*. 2019. V. 4. P. 100033.
7. *Deng D., Argon A.S., Yip S.* A Molecular Dynamics Model of Melting and Glass Transition in an Idealized Two-dimensional Material I // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1989. V. 329. 549.
8. *Allegrini P., Douglas J.F., Glotzer S.C.* Dynamic Entropy as a Measure of Caging and Persistent Particle Motion in Supercooled Liquids // *Phys. Rev. E*. 1999. V. 60. P. 5714.
9. *Gaspard P., Wang X.-J.* Noise, Chaos, and (ϵ, τ) -Entropy per Unit Time // *Phys. Rep.* 1993. V. 235. № 6. P. 291.
10. *Gaspard P., Nicolis G.* Transport Properties, Lyapunov Exponents, and Entropy per Unit Time // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 1693.
11. *Mandelbrot B.B.* The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: W.H. Freeman and Co., 1982.
12. *Koss X.G., Petrov O.F., Statsenko K.B., Vasiliev M.M.* Small Systems of Laser-driven Active Brownian Particles: Evolution and Dynamic Entropy // *EPL*. 2018. V. 124. P. 45001.

УДК 533.69.01

ВОЗБУЖДЕНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ МОД НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПОПЕРЕЧНОГО ТЕЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЕННОГО АКТУАТОРА НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 2023 г. А. Я. Котвицкий¹ *, И. А. Моралёв¹, М. В. Устинов², А. А. Абдуллаев³¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Центральный аэрогидродинамический институт, Жуковский, Россия³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: alex.kotvitsky00@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Представлены результаты исследования стационарной моды неустойчивости поперечного течения, возбуждаемой с помощью плазменного актуатора на основе диэлектрического барьерного разряда в трехмерном пограничном слое на стреловидной пластине с наведенным градиентом давления. Показано, что актуатор генерирует моду неустойчивости заданной длины волны с начальной амплитудой до 2% от скорости набегающего потока, при этом соотношение сигнал/шум составляет не более 15%. В результате параметрического исследования получено семейство кривых нарастания возбуждаемой моды неустойчивости как функции параметров напряжения, питающего разряд. Показано, что начальная амплитуда стационарных возмущений, порождаемых актуатором в исследованном диапазоне параметров, квадратично зависит от перенапряжения на электродах и линейно от частоты, что совпадает с аналогичной зависимостью для тяги актуатора.

DOI: 10.31857/S004036442306008X

ВВЕДЕНИЕ

При разработке летательных аппаратов задача снижения трения сопротивления оказывается одной из приоритетных. Перспективным способом ее решения является ламинаризация обтекания крыла и оперения. Основной механизм ламинарно-турбулентного перехода на стреловидном крыле связан с развитием неустойчивости поперечного течения [1, 2], обусловленной точкой перегиба в профиле поперечной компоненты скорости в пограничном слое. Считается, что в условиях крейсерского полета при низком уровне внешней турбулентности (<0.15%) переход вызывается стационарной модой неустойчивости [3, 4], которая возбуждается шероховатостью обтекаемой поверхности крыла.

Стратегии управления ламинарно-турбулентным переходом на стреловидном крыле обычно связаны с изменением устойчивости основного течения [5, 6]. Модификация трехмерного профиля скорости в пограничном слое может быть выполнена, например, посредством отсоса пограничного слоя [7] либо изменения профиля скорости с помощью объемной силы [8]. Известен также метод модуляции пограничного слоя короткопериодическими субоптимальными возмущениями, которые замедляют развитие естественных вихрей

неустойчивости [9], затягивая переход. Использование активных методов воздействия на поток рассматривается как перспективное средство для реализации таких методик в силу возможности их адаптации к внешним условиям полета.

Возможность диэлектрического барьерного разряда (ДБР) создавать пристенную струю газа за счет ионного ветра широко используется в задачах управления потоком для различных аэродинамических приложений [10–13]. В силу своей простоты конструкции и высокой частоты воздействия плазменные актуаторы на основе ДБР имеют преимущество над традиционными методами управления, особенно в задачах внесения управляющих возмущений в пограничный слой. Возможность избирательно возбуждать моды неустойчивости поперечного течения в пограничном слое на стреловидном крыле с помощью барьерного разряда продемонстрирована в работах [14–16]. Было показано, что, по меньшей мере, при скоростях, характерных для низкоскоростного трубного эксперимента (<40 м/с), амплитуда порождаемых разрядом возмущений выше амплитуды естественных вихрей неустойчивости. В то же время было обнаружено, что разряд возбуждает также бегущие возмущения. Это, предположительно, связано с нестационарностью разряда

и блужданием микроразрядов по кромке электрода. Для использования плазменного актуатора в задачах затягивания ламинарно-турбулентного перехода необходимо количественно оценить его ключевые параметры как источника возмущений, а именно зависимость амплитуды воздействия от параметров питающего напряжения и соотношение сигнал/шум.

Цель данной работы — параметрическое исследование процесса возбуждения стационарных мод неустойчивости поперечного течения.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в дозвуковой аэродинамической трубе ДЗ открытого типа с криволинейной рабочей частью (рис. 1а, 1б). Скорость набегающего потока на срезе сопла составляла $U_0 = 25$ м/с при уровне внешней турбулентности 0.08% в полосе частот 20–1000 Гц. Стреловидная пластина с углом стреловидности 40° выполнена из акрила с эллиптической передней кромкой и закрылком в задней части. Для имитации ускоряющегося течения на стреловидном крыле создавался благоприятный градиент давления над пластиной за счет профилирования верхней стенки рабочей части. Для минимизации влияния стенок на поток профиль боковых стенок повторял форму линии тока потенциального течения. Продольная компонента скорости внешнего потока нарастала приблизительно линейно в диапазоне расстояний от передней кромки $x = 100$ –500 мм, а его поперечная компонента удовлетворяла условию скольжения $w \approx \text{const}$. Измеренные интегральные характеристики пограничного слоя, такие как толщины вытеснения δ_1 и потери импульса δ_2 , максимум профиля скорости поперечного течения u_{cf} и профили поперечной составляющей скорости в пограничном слое показаны на рис. 1в, 1г вместе с соответствующими результатами расчетов. Исследование развития неустойчивости поперечного течения проводилось в диапазоне расстояний от передней кромки $x \sim 270$ –500 мм. Все параметры пограничного слоя удовлетворительно соответствуют расчетным, за исключением максимальной скорости поперечного течения, которая резко снижается после $x = 340$ мм. Такое ее поведение можно объяснить влиянием на профиль осредненного в поперечном направлении течения в пограничном слое нестационарных мод большой амплитуды порядка 10% скорости потока. При таких больших расстояниях от передней кромки развитие возмущений не может считаться полностью линейным.

Плазменный актуатор, показанный на рис. 2, представлял собой систему из двух пар электродов, разделенных диэлектрической керамикой ($\epsilon = 10.4$) толщиной 1 мм. Каждая из них состояла из медного подстилающего и алюминиевого корониру-

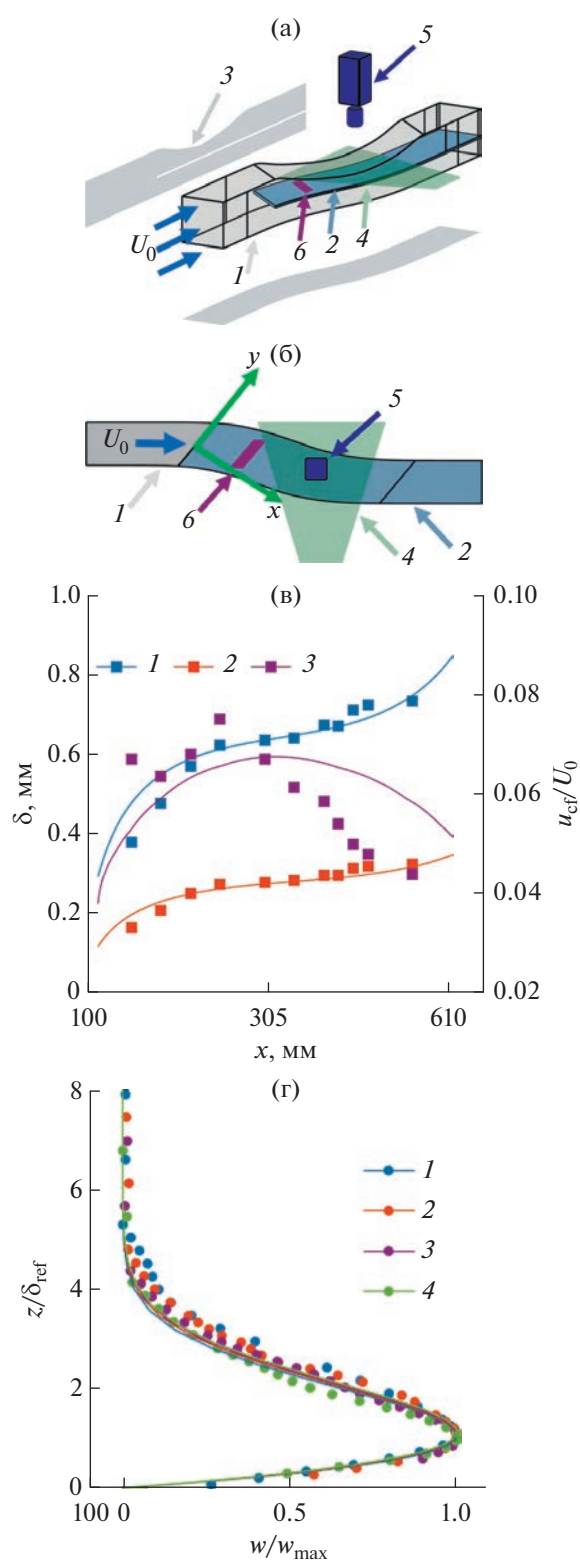


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а), (б): 1 – рабочая часть, 2 – пластина, 3 – тело вытеснения, 4 – лазерный нож, 5 – камера, 6 – плазменный ДБР-актуатор; (в) – интегральные параметры пограничного слоя: 1 – δ_1 , 2 – δ_2 , 3 – u_{cf}/U_0 ; (г) – профили скорости поперечного течения: точки – эксперимент, линии – расчет; 1 – $x = 275$ мм, 2 – 390, 3 – 460, 4 – 515.

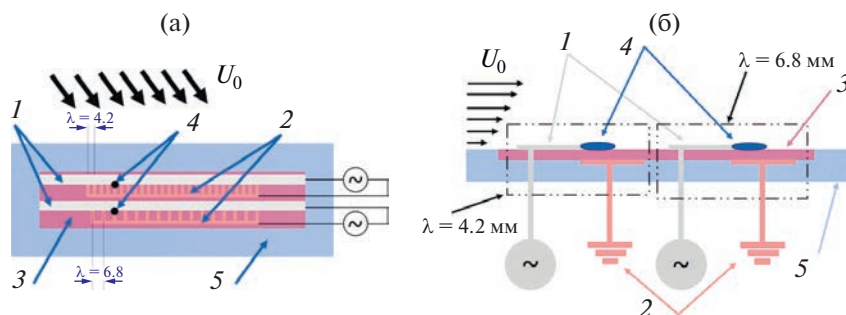


Рис. 2. Схема плазменного ДБР-актуатора: (а) — вид сверху, (б) — вид сбоку; 1 — коронирующие электроды, 2 — подстиляющие электроды, 3 — керамика, 4 — точки локализации плазмы, 5 — вставка.

ющего электрода в асимметрической конфигурации. Для модуляции объемной силы в поперечном направлении и локализации места горения разряда подстиляющие электроды были выполнены в виде гребенок разного периода $\lambda = 4.2$ и 6.8 мм. На электроды одной из пар подавалось периодическое напряжение в диапазоне $V = 2.8$ – 4.4 кВ и частотой $f = 40$ – 90 кГц. Плазменный актуатор смонтирован заподлицо с поверхностью на расстоянии 200 мм от передней кромки ниже точки потери устойчивости пограничного слоя. Перед измерениями разряд в актуаторе горел в течение 30 мин для стабилизации оксидного слоя на коронирующем электроде. Это приводило к более однородной структуре разряда [17] и уменьшало дрейф характеристик актуатора во время эксперимента.

Структура течения исследовалась с помощью 2D PIV (Particle Image Velocimetry) в панорамной конфигурации (рис. 1а). В качестве источника излучения использовался двухимпульсный лазер Nd:YAG с энергией импульса 100 мДж и длиной волны 532 нм. Съемка трассерных частиц осуществлялась CCD-камерой с разрешением 2560×2160 пикс и глубиной цвета 16 бит. Плоскость измерения была ориентирована параллельно пластине и перемещалась с шагом 0.05 – 0.1 мм

перпендикулярно стенке. Здесь и далее принята система координат, связанная с передней кромкой модели (рис. 1а). Осреднение характеристик пограничного слоя проводилось по 100 – 300 мгновенным парам изображений, регистрируемым с частотой 15 Гц. Трассерные изображения были обработаны с помощью кросскорреляционного алгоритма с окном 12 пикс, что обеспечивало пространственное разрешение полей скорости 0.36 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а представлено среднее поле скорости на расстоянии $z \sim 1.7\delta_1$ от поверхности пластины при возбуждении в пограничном слое стационарной моды с длиной волны 6.8 мм. Наблюдаемая система полос высокой и низкой скорости соответствует стационарным вихрям неустойчивости поперечного течения. Профиль скорости по высоте пограничного слоя показан на рис. 3б. Величина модуляции скорости в поперечном направлении позволяет оценить амплитуду стационарной моды неустойчивости. На рис. 3в показан пространственный спектр возмущения на расстоянии 350 мм от кромки, на котором заметно, что период модуляции скорости соответствует рабочей длине волны актуатора 6.8 мм. На начальном эта-

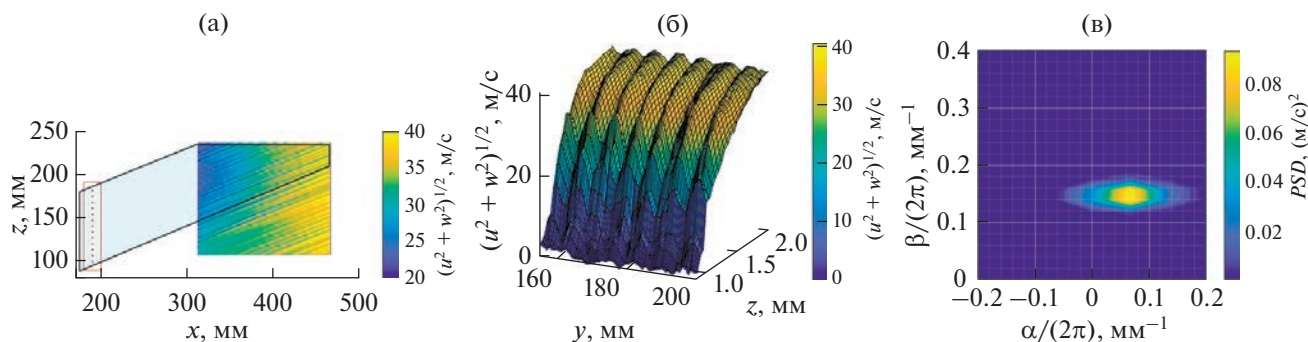


Рис. 3. Визуализация стационарных вихрей неустойчивости поперечного течения (а), профиль скорости в возмущенном пограничном слое (б) и спектральная плотность мощности (PSD) искусственной моды (в), возбужденной актуатором при $x = 310$ мм, $z = 0.6$ мм.

пе развития возмущений (до амплитуды $A_s \sim 5\%$) амплитуда высших стационарных гармоник не превышает 10% от амплитуды гармоники с $\beta = 2\pi/\lambda$. Генерация высших гармоник ниже по потоку объясняется нелинейностью развития возмущений при большой амплитуде стационарных возмущений.

Расчет среднеквадратической амплитуды A_s возбуждаемой моды основывался на спектральном анализе панорамных данных PIV. Чтобы количественно охарактеризовать моду неустойчивости на заданном расстоянии от передней кромки, применялась следующая процедура. Из осредненных по ансамблю полей скорости, содержащих информацию о стационарных модах, посредством скользящего окна размером 15×35 мм отслеживалась по высоте и продольной координате группа вихрей. К вырезанным таким образом полям скорости применялось двумерное преобразование Фурье, затем полученные спектры интегрировались в интервале волновых чисел $\beta/2\pi = 0.1\text{--}0.2$ мм⁻¹ для $\lambda = 6.8$ мм и $\beta/2\pi = 0.17\text{--}0.27$ мм⁻¹ для $\lambda = 4.2$ мм. В результате обработки получался профиль амплитуды модуляции скорости $A_s(z)$ (рис. 4а). Его максимум принимался за амплитуду стационарной моды при данной продольной координате. Эволюция этой максимальной амплитуды стационарных возмущений при различных длинах волны возбуждаемой моды и амплитудах питающего разряда напряжения показана на рис. 4б, 4в. Штриховыми линиями на этих рисунках представлены результаты расчета кривых нарастания возмущений по линейной теории гидродинамической устойчивости в локально плоскопараллельном приближении. Видно, что при длине волны 6.8 мм, примерно соответствующей периоду наиболее быстрорастущей стационарной моды, рост возмущений до среднеквадратичной амплитуды $\approx 10\%$ соответствует предсказаниям линейной теории устойчивости. Можно также наблюдать, что с ростом амплитуды питающего

напряжения увеличивается начальная амплитуда возмущений. Ее оценка посредством экстраполяции кривых нарастания в точку установки актуатора составляет до 2% от скорости набегающего потока. Далее вниз по потоку наблюдается насыщение роста возмущений на расстоянии 300–400 мм от передней кромки, а затем и ее снижение. Последнее связано с началом ламинарно-турбулентного перехода в пограничном слое и появлением добавочной турбулентной вязкости, приводящей к диссипации крупномасштабных вихрей.

На рис. 5а представлена амплитуда стационарной моды на расстоянии $x = 350$ мм от передней кромки в зависимости от параметров питающего напряжения. Повышение частоты и питающего напряжения увеличивает амплитуду возбуждаемой моды. Зависимость амплитуды A_s от параметров разряда можно представить как $A_s \sim f(V - V_0)^2$, где f – частота разряда, V – питающее напряжение, V_0 – напряжение зажигания. Аналогичная зависимость от параметров питающего напряжения наблюдается для объемной силы, создаваемой плазменным актуатором при небольших перенапряжениях относительно порога зажигания разряда. На рис. 5б показана зависимость тяги актуатора с линейными электродами от частоты и напряжения разряда. Тяга актуатора F_x оценивалась в двумерной конфигурации в неподвижном воздухе на основе PIV-данных методом оценки баланса потока импульса в пристеночной области [10]. Можно видеть, что тяга также аппроксимируется квадратичной зависимостью в области небольших перенапряжений; далее на результаты влияет филаментация разряда. Измерения, выполненные для актуатора с ограниченной в поперечном направлении областью горения разряда [18] (красная звездочка на рис. 5б), показывают, что при ширине ответного электрода порядка и более длины разряда продольная составляющая тяги актуатора остается неизменной.

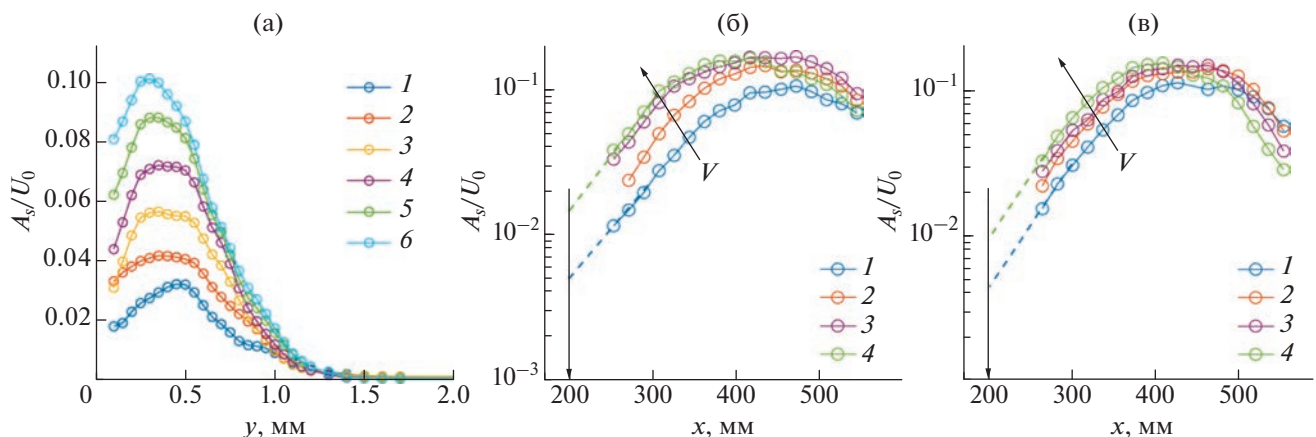


Рис. 4. Профиль амплитуды модуляции скорости (а): 1 – $x = 283$ мм, 2 – 301, 3 – 319, 4 – 338, 5 – 356, 6 – 374; кривые нарастания амплитуды стационарной оптимальной (б) и субоптимальной (в) мод: 1 – $V = 3.2$ кВ, 2 – 3.6, 3 – 4.0, 4 – 4.4.

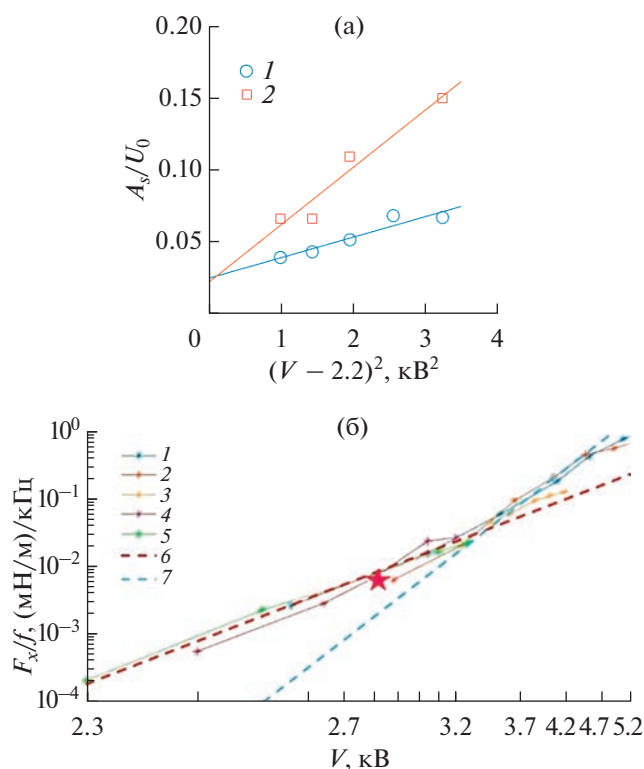


Рис. 5. Зависимости амплитуды моды (а) и тяги плазменного ДБР-актюатора с линейными электродами (б) от параметров питающего напряжения: (а) $1 - f = 42.5 \text{ кГц}$, $2 - 91.5$; (б) $1 - f = 10 \text{ кГц}$, $2 - 20$, $3 - 63$, $4 - 65$, $5 - 143$, $6 - (V - 2.2)^2$, $7 - (V - 2.2)^4$; символы – двумерная конфигурация электродов, звездочка – тяга актюатора в конфигурации с ограниченной длиной электрода [18].

Одним из ключевых параметров актюатора является амплитуда порождаемых им паразитных нестационарных возмущений. В случае ДБР эти возмущения связаны с нестационарностью разряда, вызванной блужданием микроплазменных потоков по кромке коронирующего электрода. При больших расстояниях от актюатора нестационарность разряда приводит к возбуждению нестационарных мод неустойчивости поперечного течения. Их интенсивность находилась интегрированием спектрограмм мгновенных полей скорости и последующим вычитанием части сигнала, соответствующей стационарной компоненте пульсаций. Оценка амплитуды нестационарных мод, порождаемых актюатором, была проведена при амплитуде питающего напряжения 3.5 и 4.4 кВ. На рис. 6 видно, что амплитуда нестационарных возмущений при работе актюатора оказывается лишь немногим выше “фоновой” амплитуды бегущей моды при естественном уровне турбулентности в установке. Экстраполяция кривых нарастания для бегущих и стационарных возмущений к точке установки актюатора с помощью теоретических кривых нарастания возмущений позволяет оценить соотношение “сигнал/шум” как

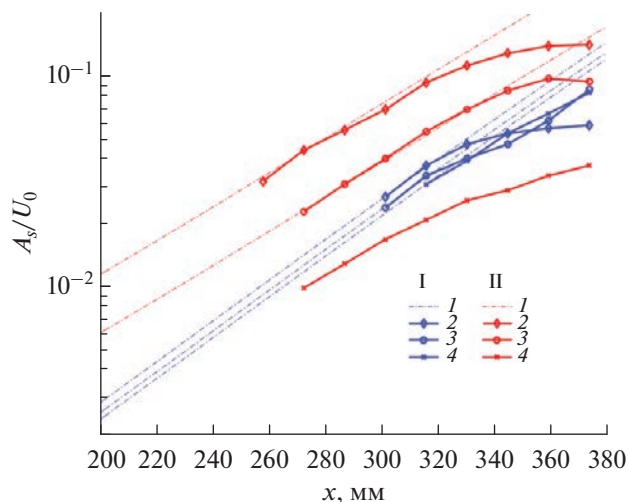


Рис. 6. Амплитуды бегущих A_f (I) и стационарных A_s (II) возмущений в соответствии с линейной теорией устойчивости: частота питающего напряжения – 92 кГц, скорость потока – 25 м/с, шаг электродов – 6.8 мм; 1 – теоретическая кривая, 2 – $V = 4.4 \text{ кВ}$, 3 – 3.6, 4 – разряд выключен.

отношение добавленной разрядом нестационарной компоненты к уровню генерируемой им стационарной моды $S/N = A_s / (A_{u\text{dis}}^2 - A_{u\text{ref}}^2)^{1/2}$. Получено,

что при максимальном напряжении питания, амплитуда дополнительных нестационарных возмущений, создаваемых актюатором, составляет 10–15% от амплитуды генерируемой им стационарной моды. Это означает, что соотношение сигнал/шум для актюатора в условиях данного эксперимента составляет порядка 20–16 дБ. Следует отметить, что дальнейшее повышение напряжения приводит к контракции разряда в актюаторе. Образование филаментов, по-видимому, порождает сильные локальные возмущения в виде продольных вихрей, которые приводят к “байпас” переходу непосредственно за актюатором [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазменный актюатор с секционным подстилющим электродом может быть использован для возбуждения мод неустойчивости в трехмерном пограничном слое. Получена максимальная среднеквадратичная амплитуда начальных возмущений (непосредственно за актюатором) в 2% от скорости набегающего потока. Ее достаточно для управления переходом как путем генерации искусственных возмущений в противофазе к естественным, так и за счет генерации субкритической моды меньшего периода. В последнем случае требуется обеспечить максимальную амплитуду управляющей моды порядка 10%, что вполне достижимо даже при небольшом ее коэффициенте усиления.

Дальнейшее увеличение амплитуды управляющих возмущений, если это потребуются, может быть достигнуто перемещением актуатора вверх по потоку, ближе к точке максимальной восприимчивости пограничного слоя. С ростом амплитуды и частоты питающего напряжения начальная амплитуда возбуждаемой моды увеличивается как $A_s \sim f(V - V_0)^2$. Функциональная связь амплитуды стационарной моды неустойчивости $A_s(f, V)$ с параметрами питающего напряжения соответствует аналогичной зависимости для тяги плазменного актуатора. Оценено соотношение сигнал/шум для плазменного актуатора, которое понимается как соотношение амплитуды бегущих возмущений, порождаемых актуатором, и стационарной моды. В данном эксперименте оно составило 16–20 дБ.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 20-79-10372).

Обозначения. U_0 — скорость набегающего потока; x, y, z — продольная и перпендикулярные стенке поперечные координаты относительно передней кромки; u, v, w — компоненты скорости в системе координат (x, y, z) ; f — частота питающего напряжения; V — амплитуда питающего напряжения; α, β — компоненты волнового вектора; A_s, A_u — среднеквадратичная амплитуда стационарных и бегущих возмущений, отнесенная к U_0 ; δ_1, δ_2 — толщины вытеснения и потери импульса пограничного слоя; u_{cf} — максимум профиля скорости поперечного течения; λ — период электродов актуатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saric W., Reed H., White E.* Stability and Transition of Three-dimensional Boundary Layers // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2003. V. 35. № 1. P. 413.
2. *Устинов М.В.* Ламинарно-турбулентный переход в пограничном слое (обзор). Ч. 1. Основные виды ламинарно-турбулентного перехода на стреловидном крыле // *Уч. зап. ЦАГИ.* 2013. Т. 44. № 1. С. 3.
3. *Bippes H.* Basic Experiments on Transition in Three-dimensional Boundary Layers Dominated by Crossflow Instability // *Progress in Aerospace Sciences.* 1999. V. 5. № 4. P. 363.
4. *Borodulin V.I., Ivanov A.V., Kachanov Y.S.* Swept-wing Boundary-layer Transition at Various External Perturbations: Scenarios, Criteria, and Problems of Prediction // *Phys. Fluids.* 2017. V. 29. № 9. P. 094101.
5. *Messing R., Kloker M.* Investigation of Suction for Laminar Flow Control of Three-dimensional Boundary Layers // *J. Fluid Mech.* 2010. V. 658. P. 117.
6. *Wassermann P., Kloker M.* Mechanisms and Passive Control of Crossflow-vortex-induced Transition in a Three-dimensional Boundary Layer // *J. Fluid Mech.* 2002. V. 456. P. 49.
7. *Messing R., Kloker M.* Effect of Suction Through Arrays of Holes in a 3-D Boundary Layer Investigated by Spatial Direct Numerical Simulation in Laminar-turbulent Transition // *Proc. IUTAM Symposia "Laminar-Turbulent Transition"*. Sedona: Springer, 1999. P. 235.
8. *Dörr P., Kloker M.* Stabilization of a Three-dimensional Boundary Layer by Base-flow Manipulation Using Plasma Actuators // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. № 28. P. 285205.
9. *Saric W., Carrillo R.B., Reibert M.* Leading-edge Roughness as a Transition Control Mechanism // 36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, 1998. P. 781.
10. *Kotsonis M., Ghaemi S., Veldhuis L., Scarano F.* Measurement of the Body Force Field of Plasma Actuators // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 4. P. 452204.
11. *Голуб В.В., Савельев А.С., Сеченов В.А., Сон Э.Е., Тепешонок Д.В.* Плазменная аэродинамика в сверхзвуковом потоке газа // *ТВТ.* 2010. Т. 48. № 6. С. 948.
12. *Стариковский А.Ю., Александров Н.Л.* Управление газодинамическими потоками с помощью сверхбыстрого локального нагрева в сильнонеравновесной импульсной плазме // *Физика плазмы.* 2021. Т. 47. № 2. С. 126.
13. *Устинов М.В., Попов И.М., Селивонин И.В., Моралев И.А.* Локализованное возбуждение двумерного пограничного слоя единичными микроразрядами в плазменном актуаторе // *ПМТФ.* 2022. Т. 63. № 4. С. 3.
14. *Yadala S., Hehner M., Serpieri J., Benard N., Dörr P., Kloker M., Kotsonis M.* Experimental Control of Swept-wing Transition through Base-flow Modification by Plasma Actuators // *J. Fluid Mech.* 2018. V. 844. P. R2.
15. *Baranov S.A., Chernyshev S.L., Khomich V.Yu. et al.* Experimental Cross-flow Control in a 3D Boundary Layer by Multi-discharge Plasma Actuators // *Aerosp. Sci. Technol.* 2021. V. 112. P. 106643.
16. *Баранов С.А., Киселёв А.Ф., Моралев И.А., Сбоев Д.С., Толкачёв С.Н., Чернышев С.Л.* Управление ламинарно-турбулентным переходом в трехмерном пограничном слое при повышенной внешней турбулентности с помощью диэлектрического барьерного разряда // *Докл. РАН.* 2019. Т. 486. № 6. С. 668.
17. *Selivonin I.V., Lazukin A.V., Moravel I.A., Krivov S.A.* Effect of Electrode Degradation on the Electrical Characteristics of Surface Dielectric Barrier Discharge // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2018. V. 27. № 8. P. 850003.
18. *Moralev I., Bityurin V., Firsov A., Sherbakova V., Selivonin I., Ustinov M.* Localized Micro-discharges Group Dielectric Barrier Discharge Vortex Generators: Disturbances Source for Active Transition Control // *J. Aerosp. Eng.* 2020. V. 234. № 1. P. 42.
19. *Moralev I., Sherbakova V., Selivonin I., Bityurin V., Ustinov M.* Effect of the Discharge Constriction in DBD Plasma Actuator on the Laminar Boundary Layer // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2018. V. 116. P. 1326.

ДАВЛЕНИЕ И ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ АСИММЕТРИЧНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ С УЧЕТОМ НЕЛИНЕЙНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ В МОДЕЛИ СРЕДНЕЙ ЯЧЕЙКИ ВИГНЕРА–ЗЕЙТЦА

© 2023 г. И. А. Мартынова^{1, 2, *}, И. Л. Иосилевский^{1, 2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

*E-mail: martina1204@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.08.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

В данной работе рассмотрена двухкомпонентная электронейтральная равновесная комплексная плазма макроионов конечных размеров с зарядом Z ($Z \gg 1$) и точечных противоположно заряженных микроионов с единичным зарядом. С учетом эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами в рамках приближения Пуассона–Больцмана рассчитано давление в модели средней ячейки Вигнера–Зейтца. Один из способов расчета основан на вычислении поправки на неидеальность для свободной энергии Гельмгольца, второй является специфическим для модели средней ячейки Вигнера–Зейтца. Показано, что давление и изотермическая сжимаемость плазмы являются положительными во всем диапазоне концентраций макроионов.

DOI: 10.31857/S0040364423060091

ВВЕДЕНИЕ

При описании термодинамики комплексной плазмы важно учитывать эффект нелинейного экранирования. Пренебрежение этим эффектом сказывается на точности результатов вычисления многих термодинамических параметров. В данной работе рассматривается двухкомпонентная трехмерная равновесная система отрицательно заряженных макроионов с зарядовыми числами $-Z$ ($Z > 0$) и радиусами R_Z и точечных противоположно заряженных микроионов с единичными зарядами. Рассматриваемая плазма является асимметричной ($Z \gg 1$). Под комплексной плазмой обычно понимают коллоидную плазму, плазму с конденсированной дисперсной фазой, пылевую плазму серебристых облаков, газоразрядную пылевую плазму, пылевую плазму белых карликов и др. Рассматриваемая в данной работе система наиболее близка к первой из перечисленных — к коллоидной плазме. Ее характерная температура T является комнатной, зарядовое число макроионов (далее называется “зарядом”) составляет $Z \sim 1000–10000$, радиус макроиона $R_Z \sim 0.1–10$ мкм, а характерная концентрация макроионов n_Z находится в диапазоне $10^5–10^9$ см⁻³ [1, 2].

Эффект нелинейного экранирования следует учитывать, если нарушается условие допустимости линеаризации $|e\varphi_{\text{int}}(r)/(kT)| > 1$, где $\varphi_{\text{int}}(r)$ — средний электростатический потенциал вокруг макро-

иона, создаваемый всеми макро- и микроионами. Простейшим (“бескорреляционным” с точки зрения отсутствия корреляций между микроионами) способом учета нелинейности экранирования макроионов микроионами является описание в рамках приближения Пуассона–Больцмана (ПБ). С применением различных численных методов уравнение ПБ решалось во многих работах (см., например, [3–6]). Аналитическое решение предложено в статье [7]. Ряд частных случаев рассмотрен в обзоре [8].

В случае, когда условие линеаризации выполняется, экранирование макроионов описывается в рамках линеаризованного (дебаевского) приближения. Например, указанное приближение для учета корреляций между макро- и микроионами использовалось в работах [9–11].

Важным результатом, отмеченным в [12, 13], было то, что уравнения состояния, полученные в [9, 10], предсказывают существование зон с отрицательной сжимаемостью в значительной части характерных параметров комплексной плазмы, что, как известно, означает, существование фазовых расслоений, отсутствующих на фазовой диаграмме комплексной плазмы [11].

Ранее в работах [14–17] было показано, что учет нелинейного экранирования в рамках приближения ПБ существенно изменяет величину кулоновской энергии взаимодействия в комплексной

плазме по сравнению с результатами, полученными в статьях [9, 10] с использованием линеаризованного приближения. Вторым важным отличием данных работ было то, что в [14–17] учитывались конечные размеры макроионов, в то время как в [9, 10] макроионы считались точечными. Следует отметить, что до сих пор оставался открытым вопрос о возможности существенного изменения УРС [9, 10] вследствие учета эффекта нелинейного экранирования и, соответственно, о возможном изменении области параметров, где получившееся УРС предсказывает существование зоны отрицательной сжимаемости. Этому вопросу в значительной мере посвящена настоящая работа.

Давление в системе рассчитывается двумя способами. Первый из них является общим. Согласно ему, давление рассчитывается посредством вычисления неидеальной части свободной энергии Гельмгольца (см. подробнее раздел 2). Второй способ более специальный и может быть применен для систем, рассматриваемых в приближении средней сферической ячейки Вигнера–Зейтца (ВЗ) (см. раздел 3). В обоих случаях система находится в состоянии полного термодинамического равновесия, и вопросы кинетики, связанные с его установлением, не рассматриваются.

1. УЧЕТ ЭФФЕКТА НЕЛИНЕЙНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ В СРЕДНЕЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ ВИГНЕРА–ЗЕЙТЦА. МОДЕЛЬ

В данной работе все вещество плазмы разбивается на электронейтральные невзаимодействующие ячейки Вигнера–Зейтца (ВЗ) [8, 18, 19], в центре каждой из которых находится отрицательно заряженный макроион с зарядом $-Ze$ и радиусом R_Z , а в остальной части ячейки расположены точечные положительно заряженные микроионы, каждый с зарядом e (далее зарядом называется только абсолютное значение зарядового числа). Система находится в полном термодинамическом равновесии (температура макро- и микроионов системы одинакова и равна T). Применимость ячеечного приближения определяется наличием ближнего порядка, т.е. либо условием достаточно плотного вещества, когда при разбиении вещества на ячейки ВЗ в каждой из них находится один макроион (например, для рассматриваемого случая сферически-симметричных ячеек

$$4\pi R^3 n_Z / 3 = 1, \quad (1)$$

где R – радиус ячейки), либо условием того, что дебаевская сфера много больше радиуса ячейки ВЗ: $[(Ze)^2 / kT] (4\pi n_Z / 3)^{1/3} \gg 1$ (более подробно применимость последнего условия рассмотрена в [16]).

Напряженность внутри ячейки имеет вид

$$E(r) = \frac{e}{r^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^r n_i(r) 4\pi r^2 dr \right), \quad (2)$$

где $n_i(r)$ – концентрация микроионов, имеющая вид бoльцмановского распределения

$$n_i(r) = n_{i0} \exp \left(-\frac{e\phi(r)}{kT} \right), \quad (3)$$

где n_{i0} – концентрация микроионов на границе ячейки, $\phi(r)$ – средний электростатический потенциал, создаваемый всеми частицами в ячейке ВЗ. Связь среднего электростатического потенциала и напряженности описывается как

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = -E(r). \quad (4)$$

Ячейка ВЗ является электронейтральной, поэтому

$$\int_{R_Z}^R n_i(r) 4\pi r^2 dr = Z. \quad (5)$$

Система уравнений (1)–(5) решается итерационно с применением граничного условия $\phi(R) = 0$ (см. подробнее [5, 6]). Также подобная система решалась в работе [3], но результаты использовались для других параметров системы.

Кулоновская энергия взаимодействия и ее поправка на неидеальность u_{ex} обезразмерены на $N_{macro} kT$, где в ячейке ВЗ $N_{macro} = 1$ (например, $u_{ex} = U_{ex} / (kT)$, где U_{ex} – размерная кулоновская поправка на неидеальность для энергии взаимодействия). Безразмерная (удельная) кулоновская поправка на неидеальность u_{ex} к энергии взаимодействия в ячейке ВЗ состоит из двух слагаемых

$$u_{ex} = u_{ii} + u_{Zi}, \quad (6)$$

где u_{ii} – безразмерная энергия взаимодействия микроионов ячейки друг с другом, u_{Zi} – безразмерная энергия взаимодействия центрального макроиона с микроионами ячейки:

$$u_{ii} = \frac{1}{2kT} \int_{R_Z}^R \left(\frac{Ze}{r} + \phi(r) \right) e n_i(r) 4\pi r^2 dr, \quad (7)$$

$$u_{Zi} = -\frac{Ze}{kT} \left(\frac{Ze}{R_Z} + \phi(R_Z) \right). \quad (8)$$

Существенное отличие в величине энергии взаимодействия в случаях учета и не учета эффекта нелинейного экранирования продемонстрировано в различных приближениях в работах [14–17]. В частности, сравнивались результаты, полученные в приближении Пуассона–Больцмана и линеаризованном (дебаевском) приближении.

2. РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ С ПОМОЩЬЮ ВЫЧИСЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ

Как известно [20], свободная энергия F и энергия взаимодействия U системы с объемом V и температурой T связаны как

$$\frac{F(T, V) - U(T, V)}{T} = \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} \right)_V.$$

Пусть $f = F/(kT)$, $u = U/(kT)$ – безразмерные (удельные) свободная энергия и энергия взаимодействия, тогда

$$f(T, V) = - \int_{T_1}^T \frac{u(T', V)}{T'} d(T') + f_1(T_1, V),$$

где $f_1(T_1, V)$ – свободная энергия при температуре T_1 .

Для кулоновских поправок на неидеальность для свободной энергии f_{ex} и энергии взаимодействия u_{ex} можно записать аналогичное соотношение. С учетом (1) получаем

$$f_{\text{ex}}(T, n_Z) = \int_T^{T_1} \frac{u_{\text{ex}}(T', n_Z)}{T'} d(T') + f_{\text{ex}1}(T, n_Z).$$

Для достаточно высокой температуры поправку на неидеальность для свободной энергии можно считать равной поправке на неидеальность для энергии взаимодействия [21]. Также в случае достаточно высокой температуры можно считать, что распределение микроионов равномерное

$$n_{i_UP}(r) = \frac{3Z}{4\pi(R^3 - R_Z^3)}, \quad (9)$$

а средний электростатический потенциал, создаваемый центральным макроионом и микроионами в ячейке ВЗ, имеет вид

$$\Phi_{UP}(r) = -Ze \frac{r^2 + 2R^3/r - 3R^2}{2(R^3 - R_Z^3)}$$

(см. подробнее [6]). С учетом (6)–(8) имеем

$$f_{\text{ex}1}(T_1, n_Z) = - \frac{Ze}{kT_1} \left(\frac{Ze}{R_Z} + \Phi_{UP}(R_Z) \right) + \frac{1}{2kT_1} \int_{R_Z}^R \left(\frac{Ze}{r} + \Phi_{UP}(r) \right) e n_{i_UP}(r) 4\pi r^2 dr.$$

Давление в системе можно рассчитать следующим образом:

$$P(T, V) = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_T. \quad (10)$$

Оно состоит из идеально-газовых вкладов макро- и микроионов и кулоновской поправки на неидеальность P_{ex} :

$$P = n_i kT + n_Z kT + P_{\text{ex}},$$

где концентрация идеального газа микроионов n_i выражается, как в (9). Введем безразмерное давление $p = P/(n_Z kT)$ и безразмерную поправку на неидеальность для давления $p_{\text{ex}} = P_{\text{ex}}/(n_Z kT)$. Тогда

$$p = \frac{Z}{1 - (R_Z/R)^3} + 1 + p_{\text{ex}}.$$

Дифференцирование по объему в (10) можно заменить дифференцированием по концентрации макроионов. С учетом (1) и того, что рассматривается система с постоянным зарядом макроиона Z и радиусом макроиона R_Z , получаем

$$p_{\text{ex}}(T, n_Z) = n_Z \left(\frac{\partial f_{\text{ex}}(T, n_Z)}{\partial n_Z} \right)_T.$$

Результат численного расчета безразмерных давления и кулоновской поправки на неидеальность для давления приведены на рис. 1. В качестве достаточно высокой температуры выбрана $kT_1 = 1$ эВ. Линии 1 и 3 соответствуют температуре 0.06 эВ, линии 2 и 4 – 0.03 эВ. При малых концентрациях n_Z размер ячейки огромный, а макроионов и микроионов достаточно мало, и в результате их поведение можно описать как идеальное газовое (в этом случае безразмерное давление стремится к $(Z + 1)$). Распределение микроионов можно считать равномерным. При сжатии ячейки вокруг макроиона начинает наблюдаться некоторое “сгущение” облака микроионов. Можно представить, что макроион вместе с микроионами этого облака образует некоторую квазичастицу. Такие микроио-

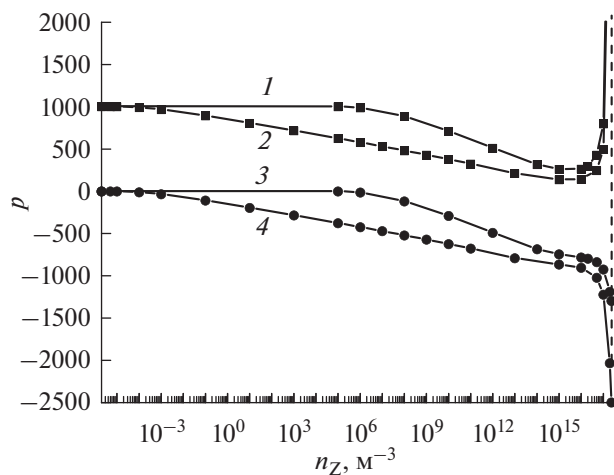


Рис. 1. Безразмерное давление p (1, 2) и безразмерная кулоновская поправка на неидеальность для давления p_{ex} (3, 4) для различных температур при $Z = 1000$, $R_Z = 1$ мкм: 1, 3 – $kT = 0.06$ эВ; 2, 4 – 0.03 ; штриховая линия – максимально возможная концентрация макроионов, когда радиус ячейки равен радиусу макроиона.

ны называются связанными, а остальные микроионы, которые экранируют эту квазичастицу, называются свободными. Так как в данной работе не рассматривается динамика установления равновесия между связанными и свободными микроионами, то в настоящих расчетах полагается, что все связанные микроионы находятся в близкой окрестности макроиона и их число меняется при изменении параметров системы. Существует несколько способов деления микроионов на свободные и связанные [2, 8, 16, 18, 19, 22]. В данной работе свободными микроионами считаются те, которые обладают той же концентрацией n_0 , что и на границе ячейки. Давление в системе определяется свободными микроионами, а при увеличении экранирующего облака число свободных микроионов уменьшается (суммарное число всех микроионов при этом постоянно и равно Z), и их концентрация n_0 падает (вследствие этого падает и давление). При дальнейшем сжатии ячейки ее радиус начинает стремиться к радиусу макроиона R_Z , и давление в ячейке начинает неограниченно возрастать. Вертикальная штриховая линия (рис. 1) соответствует предельной концентрации макроионов, при которой радиус ячейки достигает радиуса макроиона. Как и ожидалось, давление в системе является положительным во всем диапазоне концентраций макроионов. Похожий результат получен в другом подходе [23] к проблеме давления в системе пылевой плазмы во всем исследуемом там диапазоне параметров.

Кулоновская поправка на неидеальность обусловлена в первую очередь притяжением противоположно заряженных центрального макроиона и микроионов в ячейке, поэтому должна иметь отрицательный знак. Как отмечено выше, при малых концентрациях макроионов система имеет идеально-газовое поведение, но при повышении концентрации взаимодействие между частицами увеличивается по абсолютной величине, и, как следствие, поправка на неидеальность ведет себя аналогичным образом. Когда радиус ячейки начинает стремиться к радиусу макроиона, кулоновская поправка начинает резко увеличиваться по абсолютной величине.

3. СПОСОБ РАСЧЕТА ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ВИГНЕРА–ЗЕЙТЦА

В данной работе рассматривается приближение средней сферической ячейки ВЗ, причем ячейки, на которые поделено все вещество плазмы, являются одинаковыми, электронейтральными, непроницаемыми, не взаимодействующими и не коррелирующими друг с другом. Более того, используемое в работе приближение ПБ не учитывает корреляции между микроионами. В этом случае можно ис-

пользовать способ вычисления давления, который описан в данном разделе.

Сделано предположение, что давление в системе определяется в первую очередь тем давлением, которое создается свободными микроионами системы (с учетом того определения свободных микроионов, которое приведено в разделе 2). Можно рассматривать свободные микроионы как идеальный газ, т.е. их давление равно $n_0 kT$. Проблема учета вклада макроионов в давление в рассматриваемой системе схожа с аналогичной проблемой в системе плотного горячего вещества в рамках модели Томаса–Ферми ([24–29], в частности, вклад ядер как идеального газа рассмотрен в [25, 26], как отталкивание в модели однокомпонентной плазмы – в [27], как отталкивание однокомпонентной плазмы заряженных твердых шаров – в [28, 29]). Здесь предполагается, что вклад макроионов много меньше вклада от микроионов, поэтому для безразмерного давления можно записать

$$p = 1 + \frac{n_0}{n_Z}, \quad (11)$$

при этом концентрация n_0 рассчитывается численно, как указано в разделе 1.

На рис. 2 показаны изотермы, рассчитанные по алгоритму, описанному в разделе 2, а также изотермы, рассчитанные по формуле (11) и обозначенные полыми кружками. Видно, что изотермы для одинаковых температур, рассчитанные указанными двумя способами, практически совпадают. Это дает право утверждать, что в модели средней ячейки ВЗ для расчета давления рассматриваемой

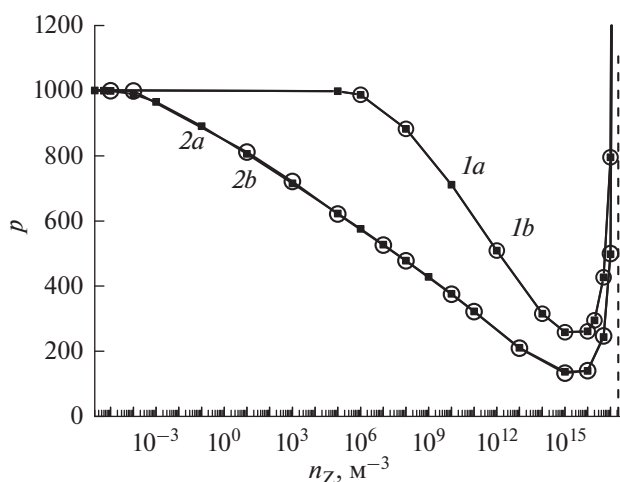


Рис. 2. Безразмерное давление в системе, рассчитанное двумя способами при $Z = 1000$, $R_Z = 1$ мкм: $1a$, $1b$ – $kT = 0.06$ эВ; $2a$, $2b$ – 0.03 ; $1a$, $2a$ – расчет по алгоритму, описанному в разделе 2; $1b$, $2b$ – по алгоритму раздела 3; штриховая линия – максимально возможная концентрация макроионов, когда радиус ячейки равен радиусу макроиона.

системы можно применять не более сложный численный метод, описанный в разделе 2, а более простой алгоритм, описанный в данном разделе.

4. ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ СИСТЕМЫ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА НЕЛИНЕЙНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

Изотермическая сжимаемость системы определяется как

$$\beta(T, V) \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P(T, V)} \right)_T.$$

Она является положительной, если

$$\left(\frac{\partial P(T, V)}{\partial V} \right)_T < 0,$$

что соответствует одному из дифференциальных условий термодинамической устойчивости [20]. С учетом (1) это условие можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial P(T, n_Z)}{\partial n_Z} \right)_T > 0.$$

Таким образом, можно рассчитать знак указанной производной в приближении средней сферической ячейки ВЗ для рассматриваемой системы. На рис. 3 показано, что изотермическая сжимаемость системы для двух температур, приводимых на предыдущих рисунках, во всем доступном диапазоне концентраций является положительной. Также в другом подходе [23] изотермическая сжимаемость пылевой плазмы получилась положительной для всего рассмотренного там диапазона параметров.

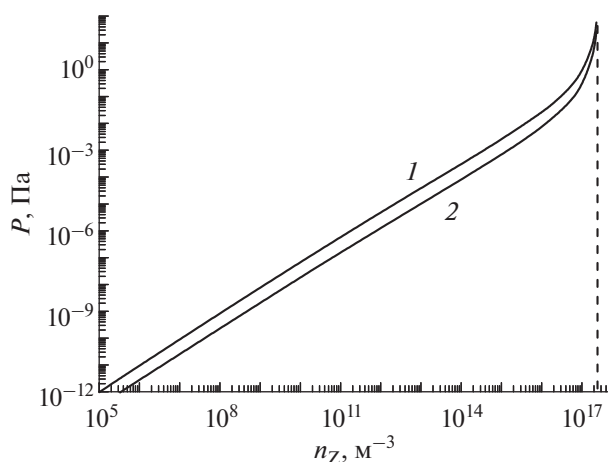


Рис. 3. Давление системы как функция концентрации макроионов при $Z = 1000$, $R_Z = 1$ мкм: 1 – $kT = 0.06$ эВ, 2 – 0.03 ; штриховая линия – максимально возможная концентрация макроионов, когда радиус ячейки равен радиусу макроиона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучалось влияние учета эффекта нелинейного экранирования макроионов в высоко зарядово-асимметричной комплексной плазме на ее уравнение состояния. Интерес к этой проблеме обусловлен тем, что ранее [12, 13] в уравнениях состояния работ [9, 10] было выявлено существование обширных зон отрицательности давления и сжимаемости плазмы, что рассматривалось в качестве вероятной возможности реализации фазового расслоения в плазме указанных параметров.

Результаты настоящих расчетов не подтверждают выводы работ [12, 13], сделанных на основании использования уравнений состояния [9, 10], о наличии заметных зон отрицательности давления и сжимаемости плазмы в исследованной области параметров. По мнению авторов настоящей работы, главная причина обсуждаемого различия в результатах расчета уравнения состояния в настоящей работе и в статьях [9, 10] заключается в том, что в [9, 10] для описания корреляций макро- и микроионов использовалось линейаризованное приближение Дебая–Хюккеля, в то время как в настоящей работе учтен эффект нелинейности указанных корреляций в рамках приближения Пуассона–Больцмана. Кроме того, в настоящей работе также учтено влияние конечного радиуса макроионов (наличие “собственного объема”).

Вместе с тем подход данной работы в решении поставленной задачи учета эффекта нелинейного экранирования в уравнении состояния ограничен использованием приближения средней ячейки Вигнера–Зейтца совместно с бескорреляционным приближением Пуассона–Больцмана. При таком подходе давление системы всегда остается положительным. Известно, что для проявления физического механизма эффективной энергии связи в таких системах необходимо выйти за пределы приближения средней ячейки Вигнера–Зейтца, что рассматривается авторами данной работы как цель продолжения настоящего исследования. Соответственно, в настоящий момент вопрос о наличии или отсутствии фазовых переходов типа газ–жидкость в изучаемой низкотемпературной высоко зарядово-асимметричной комплексной плазме остается открытым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dijkstra M., van Roij R.* Vapour–Liquid Coexistence for Purely Repulsive Point-Yukawa Fluids // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. № 6. P. 1219.
2. *Diehl A., Barbosa M., Levin Y.* Charge Renormalization and Phase Separation in Colloidal Suspensions // *EPL.* 2001. V. 53. № 1. P. 86.
3. *Aleksander S., Chaikin P.M., Grant P., Morales G.J., Pincus P., Hone D.* Charge Renormalization, Osmotic

- Pressure, and Bulk Modulus of Colloidal Crystals: Theory // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 5776.
4. *Bystrenko O., Zagorodny A.* Critical Effects in Screening of High-Z Impurities in Plasmas // *Phys. Lett. A.* 1999. V. 255. № 4–6. P. 325.
5. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L., Shagayda A.A.* Non-linear screening and phase states of a complex plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2017. V. 58. № 2–3. P. 203.
6. *Martynova I., Iosilevskiy I., Shagayda A.* Macroions Nonlinear Screening in Complex Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012147.
7. *D'yachkov L.G.* Screening of Macroions in Colloidal Plasmas: Accurate Analytical Solution of the Poisson–Boltzmann Equation // *Phys. Lett. A.* 2005. V. 340. P. 440.
8. *Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Ионизационное равновесие в сильно неидеальной плазме с конденсированной дисперсной фазой // *ТВТ.* 1984. Т. 22. № 5. С. 833.
9. *Khrapak S., Khrapak A., Ivlev A., Morfill G.* Simple Estimation of Thermodynamic Properties of Yukawa Systems // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 89. № 2. P. 023102.
10. *Farouki R.T., Hamaguchi S.* Thermodynamics of Strongly-coupled Yukawa Systems Near the One-component-Plasma Limit. II. Molecular Dynamics Simulations // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 11. P. 9885.
11. *Hamaguchi S., Farouki R.T., Dubin D.* Triple Point of Yukawa Systems // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. P. 4671.
12. *Martynova I., Iosilevskiy I.* Features of Phase Transitions in Models of Complex Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2016. V. 56. № 5. P. 432.
13. *Мартынова И.А., Иосилевский И.Л.* О сдвиге границ термодинамической неустойчивости асимметричной комплексной плазмы с учетом эффекта нелинейного экранирования // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 817.
14. *Martynova I., Iosilevskiy I., Shagayda A.* Non-linear Charge Screening and Interaction Energy of Macroions in Complex Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1094. P. 012032.
15. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L.* Effect of the Non-linear Screening on a Modification of the Debye–Hückel Plus Hole Approximation in Complex Plasma // *Contributions to Plasma Physics.* 2019. V. 59. № 4–5. e201800154.
16. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L.* Interaction Energy in the Poisson–Boltzmann Plus Hole Approximation in Asymmetric Complex Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 2022. V. 62. № 9. e202200110.
17. *Мартынова И.А., Иосилевский И.Л.* Энергия взаимодействия в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости в асимметричной комплексной плазме // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 2. С. 163.
18. *Martynova I., Iosilevskiy I.* Self-similarity of Nonlinear Screening in Asymmetric Complex Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 2021. V. 61. № 10. e202100007.
19. *Martynova I., Iosilevskiy I.* The Macroion Effective Charge in Asymmetric Complex Plasmas // *Contrib. Plasma Phys.* 2022. V. 62. № 3. e202100151.
20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Учеб. пособие. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
21. *Иосилевский И.Л.* Эффекты неидеальности в низкотемпературной плазме. В кн.: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. приложений III-1 /* Под ред. Старостина А.Н., Иосилевского И.Л. М.: Физматлит, 2004. С. 349.
22. *Szichman H., Eliezer S., Salzmann D.* Calculation of the Moments of the Charge State Distribution in Hot and Dense Plasmas Using the Thomas–Fermi Models // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1987. V. 38. № 4. P. 281.
23. *Филиппов А.В., Решетняк В.В., Старостин А.Н., Ткаченко И.М., Фортков В.Е.* Исследование пылевой плазмы на основе интегрального уравнения Орнштейна–Цернике для многокомпонентной жидкости // *Письма в ЖЭТФ.* 2020. Т. 110. Вып. 10. С. 658.
24. *Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В.* Статистическая модель вещества // *УФН.* 1975. Т. 117. № 1. С. 3.
25. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В., Шпатаковская Г.В.* Квазиклассическая модель атома // *ТВТ.* 1977. Т. 15. № 1. С. 186.
26. *Калиткин Н.Н.* Модели вещества в экстремальном состоянии. Сб. Математическое моделирование / Под ред. Самарского А.А., Калиткина Н.Н. М.: Наука, 1989. С. 114.
27. *Копышев В.П.* О термодинамике ядер одноатомного вещества. Препринт № 59. М.: ИПМ АН СССР, 1978.
28. *Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б.* Квантово-статистические модели низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2000. 400 с.
29. *Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б.* Использование квазиклассического приближения в модифицированной модели Хартри–Фока–Слэттера // *ТВТ.* 1987. Т. 25. № 1. С. 12.

УДК 561.22

НОВАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ ГИДРОФТОРХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ОЛЕФИНОВ, ГИДРОФТОРУГЛЕРОДОВ И ГИДРОХЛОРФТОРУГЛЕРОДОВ

© 2023 г. С. В. Рыков*, И. В. Кудрявцева, В. А. Рыков

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.01.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Разработана корреляционная зависимость теплопроводности λ_s жидких хладагентов на линии насыщения в виде простой функции от температуры T : $\lambda_s/\lambda_0 = (1 + \tau)^2 + A\tau^{-X}$ (где λ_0 – критериальная единица, $\tau = 1 - T/T_c$, T_c – критическая температура). Данная зависимость удовлетворяет требованиям динамической масштабной теории, в частности предельному переходу $\lambda_s(T \rightarrow T_c) \rightarrow +\infty$. Предложенная корреляционная зависимость апробирована на примере описания теплопроводности 17 жидких веществ в диапазоне параметров состояния от линии насыщения до критического давления p_c , в интервале температур от температуры тройной точки T_{tr} до T_c . Рассмотренные вещества включают девять хладагентов четвертого поколения – гидрофторхлорпроизводных олефинов, семь гидрохлорфторуглеродов и гидрофторуглеродов, а также C_3H_8 . На примере описания λ_s C_3H_8 показано, что предложенная корреляционная зависимость не только качественно, но и количественно точно передает поведение λ_s в окрестности критической точки. На основе статистического анализа показано, что предложенная корреляция с существенно меньшей неопределенностью описывает данные о теплопроводности жидких гидрофторхлорпроизводных олефинов как на линии насыщения, так и в однофазной области. На основе предложенной методики впервые в интервале температур $134.3 \leq T \leq 373.15$ К рассчитана теплопроводность цис-изомера R1225ye(Z).

DOI: 10.31857/S0040364423050149

ВВЕДЕНИЕ

В связи с появлением большого числа новых холодильных агентов четвертого поколения стала актуальной задача получения новой информации об их теплофизических свойствах. Именно поэтому в настоящее время активно разрабатываются корреляционные зависимости для расчета теплопроводности λ жидких гидрофторхлорпроизводных олефинов – гидрофторолефинов (ГФО) и гидрохлорфторолефинов (ГХФО), гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ) и гидрофторуглеродов (ГФУ) – на линии насыщения в области параметров состояния от тройной и до критической точек [1–8]. В принципе корреляционные зависимости, предназначенные для описания теплопроводности λ_s на линии насыщения, могут быть использованы [9] и для расчета λ в однофазной области в диапазоне от жидкостной ветви линии насыщения и до критического давления p_c . Однако в настоящее время отсутствуют корреляционные зависимости, которые с неопределенностью, близкой к экспериментальной, передают данные о λ жидких ГФО,

ГХФО, ГХФУ, ГФУ и пропана в данном интервале температур. Исключение, как показал анализ авторов [1], составляет корреляционная зависимость [8]. Однако для того, чтобы выполнять расчет λ_s в рамках подхода [8], необходимо иметь в качестве исходной информации данные о теплопроводности исследуемого вещества при температуре тройной точки T_{tr} , $\lambda_{tr} = \lambda(T_{tr})$ и при $T = 0.9T_c$, $\lambda_{09} = \lambda(T_{09})$, где T_c – критическая температура. Это требование не позволяет использовать данный подход к прогнозированию свойств новых хладагентов, для которых информация о λ или имеется только для узкого интервала температур, или, как в случае R1225ye(Z) [10], полностью отсутствует.

Цель данной работы – разработать корреляционную зависимость, которая: а) учитывает особенность критической точки в соответствии с динамической масштабной теорией; б) описывает теплопроводность [10–20] жидких гидрофторхлорпроизводных олефинов и гидрохлорфторуглеродов [21–42], а также пропана [43] в интервале от T_{tr} до T_c и до p_c и позволяет на основе мини-

мальной информации прогнозировать теплопроводность новых хладагентов ГФО и ГХФО в указанном диапазоне температур и давлений.

АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ

Корреляционные модели [1–7] описывают теплопроводность λ_s жидких ГФО, ГХФО, ГХФУ, ГФУ на линии насыщения с различной точностью [1]. Однако ряд корреляций имеют общий недостаток – при описании λ_s цис- и транс-изомеров теплопроводность одного из этих изомеров описывается с существенно меньшей точностью, чем λ_s другого изомера, как это наблюдается в случае линейной корреляции [3]

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = a + bT_{rb}. \quad (1)$$

Здесь $T_{rb} = T/T_{nb}$; T_{nb} – температура кипения при нормальном давлении; a, b – постоянные коэффициенты; λ_0 – критериальная единица [44], которая в рамках подхода [3, 4] имеет вид

$$\lambda_0 = \xi^{-1} \text{Gu}^{-4}, \quad (2)$$

где $\text{Gu} = T_c/T_{nb}$; $\xi = M^{\frac{1}{2}} T_c^{\frac{1}{6}} p_c^{\frac{2}{3}}$, M – молярная масса.

Модель (1) описывает данные о λ_s транс-изомера R1234ze(E) [14] с $AAD = 0.68\%$ и $S = 0.19\%$, а λ_s цис-изомера R1234ze(Z) [10] с $AAD = 4.8\%$, $S = 1.24\%$. Здесь S и AAD [45]:

– стандартная относительная неопределенность

$$S = \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{\delta\lambda_n^2}{N(N-1)}}, \quad (3)$$

– абсолютное среднее отклонение

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |\delta\lambda_n|, \quad (4)$$

где N – количество экспериментальных данных $\lambda_{s,n}^{\text{exp}} - T_n$; $\delta\lambda_n = (\lambda_{s,n}^{\text{exp}} - \lambda_{s,n}^{\text{calc}}) / \lambda_{s,n}^{\text{exp}} \times 100, \%$; $\lambda_{s,n}^{\text{calc}}$ – значение $\lambda_s(T_n)$ (1).

В [1] предложена корреляция

$$\lambda_s(T) = \lambda_0 (C_1 + C_2\tau + C_3\tau^2), \quad (5)$$

в которой A, C_1, C_2, C_3 – постоянные коэффициенты; $\tau = 1 - T/T_c$;

$$\lambda_0 = \frac{P_c}{M^{1/5} T_c^{1/5} \text{Gu}^3} + 1.75\omega^{2.4},$$

где ω – ацентрический фактор.

Корреляция (5) так же, как и (1), описывает данные о λ_s одного из изомеров – транс-изомера R1234ze(E) [14] ($AAD = 0.786\%$, $S = 0.195\%$) – су-

щественно лучше, чем λ_s другого изомера – цис-изомера R1234ze(Z) [10] ($AAD = 6.81\%$, среднеквадратичное отклонение – 1.76%).

В [46] предложена корреляционная модель λ_s в виде (1), (2) с набором коэффициентов a и b , отличным от [3]. Там же заявлено, что предложенная корреляция (1) с $a = 2.3829$ и $b = -1.1566$ предназначена для расчета λ_s R1234ze(Z), R1234ze(E), R1233zd(E), R1224yd(Z), R1234yf. Авторские расчеты показали, что (1) [46] описывает λ_s этих хладагентов соответственно с AAD , равным: 2.98% [10], 2.45% [14], 3.60% [12], 3.66% [11], 4.99% [14]. С наибольшей неопределенностью [46] передает λ_s [20] R1234yf: $AAD = 6.53\%$. Как следует из [1], линейная корреляция [46] имеет существенно худшие расчетные характеристики по сравнению с [3]. Например, (5) описывает λ_s R1234yf из [14, 20] соответственно с $AAD = 0.66$ и 0.84% , а [46] с $AAD = 4.99$ и 6.53% . В [46] ставилась также еще одна задача: повысить точность расчета λ_s R1234ze(Z) на основе данных о теплопроводности R1234ze(E) с помощью введения в структуру (1) множителя α :

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = (a + bT_{rb})\alpha, \quad (6)$$

где $\alpha = 1.113$ и $\alpha = 1.0$ при расчете λ_s R1234ze(Z) и R1234ze(E) соответственно.

С целью проверить предложенный метод повышения точности (1) по формуле (6) с $\alpha = 1.113$ и $\alpha = 1.0$ рассчитана λ_s R1234ze(Z) и проведено сравнение с данными λ_s^{exp} [10]. Оказалось, что AAD (6) при $\alpha = 1.113$ и $\alpha = 1.0$ равно соответственно 7.9 и 2.27% . Таким образом, введение в структуру (1) множителя $\alpha \neq 1$ только увеличило неопределенность описания λ_s R1234ze(Z).

При расчетах λ_s использованы физические характеристики хладагентов, приведенные в табл. 1.

В настоящее время для расчета и прогнозирования теплопроводности в однофазной области и на линии насыщения все шире используются корреляции $\lambda = \lambda(\rho, T)$, в рамках которых учитываются особенности критической точки [61, 62]:

$$\lambda = \lambda(\rho, T) = \lambda^0(T) + \lambda^r(\rho, T) + \lambda^{\text{cr}}(\rho, T),$$

где $\lambda^0(T), \lambda^r(\rho, T)$ – регулярные функции; $\lambda^{\text{cr}}(\rho, T)$ – нерегулярная функция, учитывающая особенности поведения теплопроводности в окрестности критической точки в соответствии с динамической масштабной теорией [63].

В рамках [61, 62] для расчета λ_s в окрестности критической точки, строго говоря, необходимо иметь уравнения состояния $p = p(\rho, T)$, которые отвечают требованиям масштабной теории (МТ) [64], или уравнения линии насыщения, также

Таблица 1. Физические свойства рассматриваемых веществ

Вещество	T_c , К	T_{nb} , К	p_c , МПа	M , г/моль	ω	Источник
R1234yf	367.85	243.67	3.3822	114.04159	0.27669*	[47, 48]
R1224yd(Z)	428.69	287.15	3.337	148.487	0.32388*	[11, 49]
R1233zd(E)	439.6	291.41	3.6237	130.4944	0.30128*	[12, 50]
R1234ze(E)	382.513	254.21	3.6349	114.0416	0.31317*	[51, 52]
R1234ze(Z)	423.27	282.878	3.5306	114.0416	0.322948*	[53]
R1243zf	376.93	247.76	3.5179	96.05113	0.26016*	[53]
R1336mzz(E)	403.53	280.58	2.7792	164.05	0.41240*	[17, 54]
R1336mzz(Z)	444.5	306.5	2.903	164.056	0.38563*	[55]
R123	456.83	300.973	3.6619	152.931	0.28192	[56]
R134a	374.21	247.076	4.05928	102.0309	0.32684	[56]
R142b	410.26	264.03	4.0548	100.495	0.232	[56]
R143a	345.86	225.909	3.7618	84.0404	0.2615	[56]
R152a	386.41	249.127	4.5168	66.05	0.27521	[56]
R245fa	427.01	288.05	3.6366	134.04794	0.3724	[56]
R365mfc	460.0	313.35	3.266	148.07452	0.377129*	[57, 58]
Пропан	369.89	231.06	4.2512	44.095642	0.1524	[59]
R1225ye(Z)	380.05	253.604*	3.529	132.03	0.31972*	[60]

* Рассчитаны авторами данной работы на основе литературных данных о давлении насыщенного пара исследованных веществ.

разработанные в рамках МТ. Такие уравнения активно разрабатываются, в том числе и для ГФО, ГХФО [65–67]. Однако, например, в [61] при расчете $\lambda = \lambda(p, T)$ используются фундаментальные уравнения состояния (ФУС), не учитывающие требования МТ. Например, в случае R1243zf в [61] используется ФУС [53]. Расчетные неопределенности для теплопроводности жидких хладагентов R1224yd(Z), R1234ze(Z), R1336mzz(Z) на линии насыщения, а R1243zf в однофазной области оценены авторами [61]: 20, 3, 3, 10% соответственно. Для оценки точности описания R1336mzz(Z) в [61] использованы только данные [18] (2017), в настоящей работе учитываются также данные [19] (2020), которые систематически отклоняются от данных [18] на 5–8%. Наиболее точная информация о λ_s из рассмотренных в [61] пяти хладагентов ГФО и ГХФО имеется для R1234ze(Z) [10]. В случае R1234ze(Z), как показал анализ, корреляции (1) [3], (5) [1], (6) [46, 4–8] описывают экспериментальные данные о λ_s [10] с $AAD = 4.8\%$, 6.81, 7.9, 1.87, 0.71, 3.6, 8.7, 0.70. С меньшей неопределенностью, чем [61], данные [10] описывают корреляции [4, 5, 8]. К недостаткам корреляции [8], как отмечалось во Введении, относится требование о включении в исходную информацию сведений о λ_s исходного вещества. Данные о λ_s R1336mzz(Z) [18] корреляции [4, 5] передают соответственно с

$AAD = 5.3\%$ и 7.2, т.е. с существенно большей неопределенностью, чем [61].

Можно сделать вывод, что для описания λ_s с малой неопределенностью (в пределах 3%) корреляции [61, 62] требуют значительно больше исходной информации о свойствах исследуемого вещества, чем корреляции [1–7]. В случае отсутствия точной информации о теплопроводности неопределенность при прогнозировании λ составляет, как в случае с R1224yd(Z) и R1243zf, 10–20%.

В данном исследовании решается задача разработки корреляционной модели, которая при описании λ_s ГФО и ГХФО: а) превосходит по своим расчетным характеристикам известные корреляционные модели; б) описывает λ_s транс- и цис-изомеров в пределах неопределенности экспериментальной информации о λ_s этих изомеров; в) позволяет на основе ограниченной информации (T_c , T_{nb} , p_c , M , ω) прогнозировать λ_s ГФО и ГХФО (на примере R1225ye(Z), R1234ze(Z)); г) описывает поведение λ_s в асимптотической окрестности критической точки в соответствии с требованиями динамической масштабной теории [63, 64, 68] корреляциями [61, 62], в рамках которых сингулярная компонента теплопроводности $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{\text{рег}}$ на критической изохоре и линии насыщения описывается зависимостью $\Delta\lambda = \lambda^* |\tau|^{-\chi}$, где χ – критический индекс, λ^* – индивидуальная постоянная.

НОВАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ $\lambda = \lambda(T)$

На основе анализа экспериментальных данных [11–20] разработана корреляционная модель, которая содержит две компоненты:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = f_r(\tau) + f_{nr}(\tau), \quad (7)$$

где $f_r(\tau)$ – регулярная функция $\tau = 1 - T_r$; $T_r = T/T_c$; $f_{nr}(\tau)$ – нерегулярная функция τ .

Компонента $f_r(\tau)$ выбрана на основе анализа данных [1–9, 11–20] в виде

$$f_r(\tau) = (1 + \tau)^2. \quad (8)$$

Компонента $f_{nr}(\tau)$ выбрана в соответствии с требованиями масштабной теории:

$$f_{nr}(\tau) = a\tau^{-\chi}\varphi(T_r),$$

где a – постоянный коэффициент; $\varphi(T_r)$ – кроссоверная функция.

В рамках предложенного подхода сингулярная составляющая $\Delta\lambda$ теплопроводности на линии насыщения имеет вид $\Delta\lambda = \lambda_0 a \tau^{-\chi} \varphi(T_r)$, где $\lambda_0 a$ – индивидуальный коэффициент, так как критериальная единица λ_0 определяется для каждого вещества на основе его индивидуальных характеристик. Значение критического индекса χ выбрано на основе рекомендаций [68, 69]: $\chi = 0.61$. Это значение χ согласуется с [62], где принято $\chi = 0.609$.

Зависимость (7) позволяет описать теплопроводность жидкого хладагента на линии насыщения от T_{tr} до T_c .

Наряду с зависимостью (7) рассмотрен ее частный случай, непосредственно следующий из (8) и предназначенный для описания теплопроводности в интервале температур от T_{tr} до $0.98T_c$:

$$\sqrt{\frac{\lambda_s}{\lambda_0}} = 1 + \tau. \quad (9)$$

Согласно (9), в рамках данного подхода критериальная единица λ_0 , в отличие от подходов [1–4], имеет определенный физический смысл. Действительно, из (9) следует, что в критической точке выполняется равенство

$$\lambda_s(T = T_c) = \lambda_0.$$

Таким образом, корреляционная единица λ_0 в рамках предложенного подхода совпадает со значением регулярной составляющей теплопроводности (7) в критической точке.

В данном исследовании критериальная единица λ_0 выбрана в виде

$$\lambda_0 = \frac{\tilde{T}_{nb}^v \tilde{p}_c}{\tilde{M}^l \tilde{T}_c^g \omega^\eta} \lambda_1, \quad (10)$$

где v, l, g, η – постоянные параметры; $\tilde{T}_{nb} = T_{nb}/T_0$, $\tilde{T}_c = T_c/T_0$, $T_0 = 1$ К; $\tilde{p}_c = p_c/p_0$, $p_0 = 1$ МПа; $\tilde{M} = M/M_0$, $M_0 = 1$ г/моль; $\lambda_1 = 1$ Вт/(м К).

Кроссоверная функция выбрана по аналогии с [70] в виде экспоненты:

$$\varphi(t) = \exp(-c\sqrt{\tau}/T_r),$$

где c – универсальный параметр.

Параметры v, l, g, η в (10) найдены на основе данных [11–20] с помощью компьютерной программы SVD [71] по минимуму функционала

$$\Phi = \sum_{n=1}^N \Omega_n (\lambda_{s,n}^{\text{exp}} - \lambda_{s,n}^{\text{calc}})^2, \quad (11)$$

где $\lambda_{s,n}^{\text{exp}} = \lambda_{s,n}^{\text{exp}}(T_n)$ – экспериментальное значение теплопроводности [11–20]; $\lambda_{s,n}^{\text{calc}} = \lambda_s(T_n)$ – значение λ_s (7); Ω_n – “вес” экспериментальной точки $\lambda_{s,n}^{\text{exp}} - T_n$.

В результате получено $v = 8.548425011863$, $l = 0.6274806067016$, $g = 8.203363697562$, $\eta = 0.1075301331766$, $\chi = 0.61$, $a = 0.153$.

Затем на основе анализа экспериментальной информации [11–20] и результатов [63, 68] выбран параметр $c = 20$ таким, чтобы отношение $\phi = \Delta\lambda/\lambda_s$ при $T_r = 0.9953$ удовлетворяло условию $\phi \approx 0.5$. Выбор $\phi = 0.5$ при $T_r = 0.9953$ обусловлен тем, что, как следует из анализа графической информации [62], в случае насыщенной жидкости критическое усиление теплопроводности при температуре $T = (0.996 \pm 0.0015)T_c$ достигает 50% (рис. 1, маркер 8). Значение $T_r = 0.9953$ принадлежит указанному температурному интервалу, а отклонение $\delta\lambda = 100(\lambda_s^{\text{exp}} - \lambda_s^{\text{calc}})/\lambda_s^{\text{exp}}$ (в %) значения λ_s^{calc} , рассчитанного на основе (7), от значения $\lambda_s^{\text{exp}} = 0.2431$ Вт/(м К) [1, 72] составляет 0.07% (рис. 1, маркер 5).

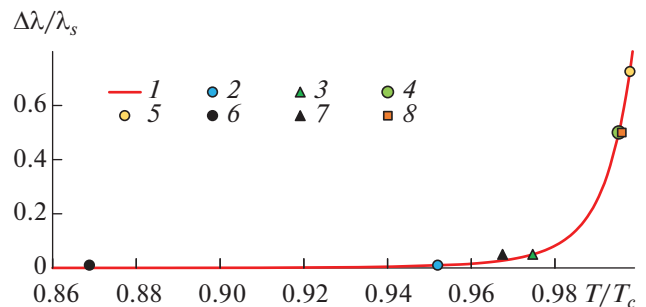


Рис. 1. Степень влияния критического усиления $\phi = \Delta\lambda/\lambda_s$: 1 – результаты расчета по (7); 2 – граница критического усиления 1%, 3 – 5%, 4 – 50%; 5 – пропан (0.2431 Вт/(м К), 369.12 К) [1, 72]; 6 – граница критического усиления 1%, 7 – 5%, 8 – 50% по результатам [62].

Точность расчета λ_s для ряда хладагентов оценивалась на основе статистических характеристик (3), (4) и [45]:

$$BIAS = \sum_{n=1}^N \frac{\delta\lambda_n}{N}, \quad SDV = \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{(\delta\lambda_n - BIAS)^2}{N-1}}, \quad (12)$$

$$RSM = \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{\delta\lambda_n^2}{N}}.$$

Для оценки точности предложенной корреляции использовалась характеристика $MARD = \max|\delta\lambda_n|$ для каждой группы экспериментальных данных ГФО и ГФХО из табл. 1.

Точность расчетов по предложенной методике не уступает [1] (хорошие расчетные характеристики корреляций [1] отмечены в [73]) для R1234yf, R1336mzz(E), R1336mzz(Z), но существенно выше в случае цис-изомера R1234ze(Z): по (5) — $AAD = 6.81\%$, (7), (9) — 0.61% (табл. 2), 0.57% (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проверки точности (7) при описании λ_s ГФО и ГФХО рассчитаны статистические характеристики (3), (4), (12) и $MARD$ (табл. 3).

Точности описания λ_s корреляциями (7), (9) в диапазоне $T_{tr} \leq T \leq 0.98T_c$ практически совпадают (табл. 2, 3). Но в окрестности критической точки (9) существенно уступает (7). Так, для пропана отклонение λ_s , рассчитанной на основе (9),

от значения (0.2431 Вт/(м К), 369.12 К) [72] достигает 60%. В то же время в случае (7), как отмечено выше, это отклонение составляет 0.07%. Заметим, 0.2431 Вт/(м К) при 369.12 К получено в [1] путем экстраполяции экспериментальных данных [72] на изотерме $T = 369.12$ К на линию упругости пропана. Таким образом, корреляция (7) позволяет описывать λ_s в окрестности критической точки без потери точности при $T_{tr} \leq T \leq 0.98T_c$ и может использоваться для прогнозирования в отличие от (9) при $T > 0.98T_c$.

Выполнена проверка возможности использования корреляции (9) для прогнозирования λ в однофазной области в диапазонах давлений $p_s \leq p \leq p_c$ и температур $T_{tr} \leq T \leq 0.98T_c$. Результаты этого исследования приведены в табл. 4. Корреляция (9) описывает λ в однофазной области практически с той же точностью, как в случае λ_s (табл. 2). В указанной области параметров состояния корреляция (9) позволяет прогнозировать λ хладагентов (табл. 1) с той же точностью, что и (7). При этом использовать (7) для прогнозирования поведения λ в окрестности критической точки рекомендуется только на линии насыщения.

В табл. 4 приведены статистические характеристики для хладагента R1243zf, который отсутствует в табл. 2, 3. Это обусловлено тем, что для R1243zf имеются данные $\lambda-T$ только в однофазной области (всего восемь экспериментальных точек при $p < p_c$), и оказалось, что этого количе-

Таблица 2. Статистические характеристики λ_s (9)

Вещество	Источник	N	S	AAD	$BIAS$	SDV	СКО
R1234yf	[14, 20]	30	0.196	0.739	0.163	1.06	1.06
R1224yd(Z)	[11]	6	1.29	2.56	−0.445	3.11	2.87
R1233zd(E)	[12, 13]	19	0.347	1.24	−0.357	1.47	1.47
R1234ze(E)	[14, 20]	32	0.241	1.02	−0.399	1.3	1.34
R1234ze(Z)	[10]	7	0.311	0.61	−0.181	0.799	0.762
R1336mzz(E)	[16, 17]	18	1.32	4.76	0.977	5.51	5.44
R1336mzz(Z)	[18, 19]	21	1.16	4.1	−1.61	5.05	5.18
Все ГФО и ГФХО	—	133	0.27	2.03	−0.261	3.11	3.11
R245fa	[21, 22]	13	0.683	1.9	−0.292	2.44	2.37
R365mfc	[23]	8	2.36	4.87	−1.56	6.46	6.24
R123	[24–29]	82	0.227	1.78	1.41	1.48	2.04
R134a	[24, 25, 8–34]	78	0.569	4.24	2.9	4.1	5
R142b	[35–38]	17	0.854	2.84	2.51	2.39	3.42
R143a	[39, 40]	12	1.02	2.88	−0.238	3.52	3.37
R152a	[5, 35, 38, 39, 41, 42]	39	0.547	2.23	−1.18	3.2	3.37
Все ГФУ и ГХФУ	—	249	0.236	2.85	1.28	3.5	3.72
Пропан	[43]	13	0.832	2.18	1.86	2.29	2.88
Все вещества	—	395	0.176	2.55	0.782	3.42	3.5

Таблица 3. Статистические характеристики λ_s (7)

Вещество	Источник	N	S	AAD	$BIAS$	SDV	СКО	$MARD$
R1234yf	[20]	24	0.151	0.524	0.0801	0.734	0.723	1.9
R1234yf	[14]	6	0.515	0.903	−0.492	1.14	1.15	2.4
R1224yd(Z)	[11]	6	1.08	2	−1.01	2.4	2.41	4.28
R1233zd(E)	[12]	6	0.964	1.78	−1.71	1.44	2.16	3.92
R1233zd(E)	[13]	13	0.399	1.18	0.0797	1.44	1.38	3.08
R1234ze(E)	[20]	24	0.289	1	−0.753	1.19	1.39	3.06
R1234ze(E)	[14]	8	0.504	1.14	0.577	1.28	1.33	2.06
R1234ze(Z)	[10]	7	0.311	0.57	−0.181	0.8	0.762	1.49
R1336mzz(E)	[17]	11	1.15	3.27	−2.93	2.26	3.63	5.28
R1336mzz(E)	[16]	7	2.79	6.47	3.35	6.45	6.84	10.9
R1336mzz(Z)	[18]	10	2.08	5.05	−4.92	4.04	6.24	11
R1336mzz(Z)	[19]	11	1.16	3.06	1.18	3.65	3.67	6.57
Все вещества	—	133	0.26	1.95	−0.571	2.94	2.98	11

 Таблица 4. Точность описания данных о λ ГФО и ГФХО (9) в однофазной области

Вещество	Источник	N	S	AAD	$BIAS$	SDV	СКО	$MARD$
R1234yf	[14]	76	0.131	0.955	0.117	1.13	1.13	2.57
R1224yd(Z)	[11]	46	0.314	1.61	−0.154	2.12	2.11	4.92
R1233zd(E)	[13]	193	0.1	1.2	0.489	1.3	1.39	2.78
R1233zd(E)	[12]	43	0.174	0.993	0.533	1	1.13	2.36
R1234ze(E)	[14]	89	0.161	1.3	0.82	1.27	1.51	2.85
R1243zf	[15]	8	1.34	2.86	−1.9	3.21	3.55	6.94
R1336mzz(E)	[16]	42	0.976	6.02	6.02	1.7	6.25	8.54
R1336mzz(E)	[17]	55	0.516	3.45	−3.05	2.28	3.79	6.69
R1336mzz(Z)	[18]	36	1.11	6.15	−6.15	2.3	6.55	9.36
R1336mzz(Z)	[19]	165	0.321	3.14	1.55	3.82	4.11	9.48
Все вещества	—	753	0.117	2.32	0.394	3.2	3.22	9.48

ства данных недостаточно, чтобы их экстраполировать по псевдоизотермам на линию насыщения. Как следует из сравнения табл. 2–4, точности описания теплопроводности остальных ГФО и ГФХО корреляциями (7), (9) в состоянии насыщения и в однофазной области сопоставимы. Например, для R1234yf и R1234ze(E) соответственно на линии насыщения $AAD = 0.739$, 1.02% (табл. 2), а в однофазной области $AAD = 0.955$, 1.3% (табл. 2). Так как для R1243zf в однофазной области $AAD = 2.8\%$ (табл. 4), то значение AAD для R1243zf оценивается на линии насыщения в 3%.

Отклонения λ_s ГФО и ГФХО (табл. 1), рассчитанных на основе (7) и (9), от соответствующих экспериментальных данных не превышают 11% на линии насыщения (табл. 2, рис. 2) и 9.48% в однофазной области (табл. 4).

Также оценена возможность использования (7), (9) для расчета λ_s ГХФУ и ГФУ (рис. 3, 4).

Предложенные корреляции описывают основной массив экспериментальной информации [21–42] о λ_s ГХФУ и ГФУ (табл. 1) в пределах $\delta\lambda = \pm 5\%$ (рис. 3, 4). Только в пяти из 249 экспериментальных точек [10–43] (табл. 1, рис. 3–4) на линии насыщения и в однофазной области $|\delta\lambda| > 10\%$. При этом при поиске на основе (11) параметров v , l , g , η для критериальной единицы λ_0 (10) “вес” каждой экспериментальной точки ГХФУ, ГФУ [21–42] и R1234ze(Z) [10] приравнен нулю: $\Omega_n = 0$.

Проведена оценка границ критического усиления теплопроводности на основе (7): в интервале изменения T_r от 0.952 до 0.9747 параметр ϕ растет от 1 до 5%, в интервале от 0.9747 до 0.9953 ϕ меняется от 5 до 50%, а при $T_r > 0.9953$ параметр ϕ больше 50% (рис. 1).

Таким образом, из данного исследования видно, что область критического усиления составля-

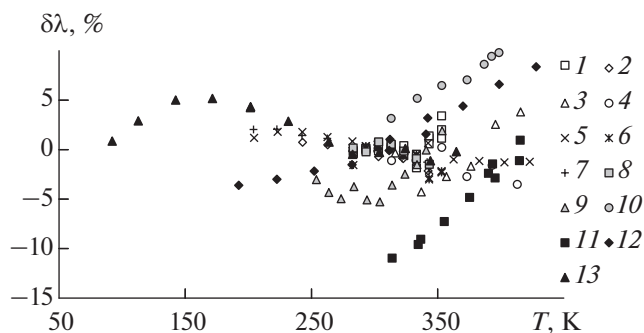


Рис. 2. Относительные отклонения $\delta\lambda$ теплопроводности насыщенных жидких хладагентов: 1 – R1234yf [20], 2 – R1234yf [14], 3 – R1224yd(Z) [11], 4 – R1233zd(E) [12], 5 – R1233zd(E) [13], 6 – R1234ze(E) [20], 7 – R1234ze(E) [14], 8 – R1234ze(Z) [10], 9 – R1336mzz(E) [17], 10 – R1336mzz(E) [16], 11 – R1336mzz(Z) [18], 12 – R1336mzz(Z) [19], 13 – пропан [43].

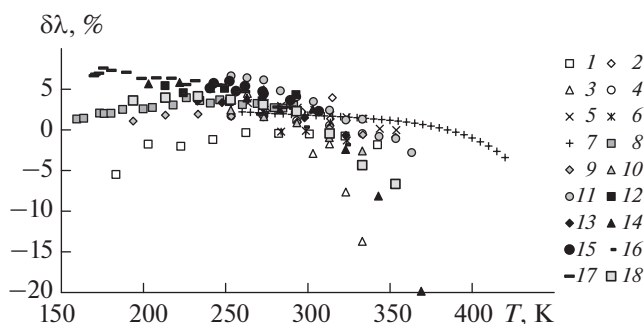


Рис. 3. Относительные отклонения $\delta\lambda$ теплопроводности насыщенных жидких хладагентов: 1 – R245fa [21], 2 – R245fa [22], 3 – R365mfc [23], 4 – R123 [24], 5 – R123 [25], 6 – R123 [26], 7 – R123 [27], 8 – R123 [28], 9 – R123 [29], 10 – R134a [24], 11 – R134a [25], 12 – R134a [30], 13 – R134a [31], 14 – R134a [32], 15 – R134a [33], 16 – R134a [34], 17 – R134a [28], 18 – R134a [29].

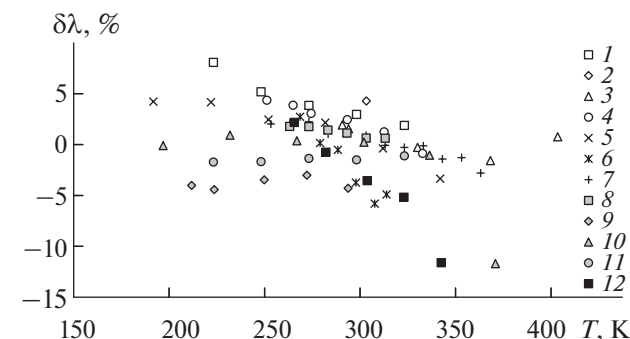


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta\lambda$ теплопроводности насыщенных жидких хладагентов: 1 – R142b [35], 2 – R142b [36], 3 – R142b [37], 4 – R142b [38], 5 – R143a [39], 6 – R143a [40], 7 – R152a [25], 8 – R152a [41], 9 – R152a [42], 10 – R152a [39], 11 – R152a [35], 12 – R152a [38].

ет для насыщенной жидкости не $0.87 \leq T_r \leq 1$ [62], а $0.952 \leq T_r \leq 1$, т.е. в 2.7 раза меньше (рис. 1). Однако область критического усиления от 5 до 50% в случае [62] и данного исследования отличается только в 1.26 раза. О том, что область влияния критического усиления все же уже, чем приведенная в [62], по мнению авторов, свидетельствуют:

– экспериментальные данные о теплопроводности R134a [32], R1336mzz(E) [16], R142b [37], R143a [39] и пропана [43] (рис. 5). Действительно, теплопроводность всех перечисленных веществ строго убывает вплоть до $T_r = 0.9886$ (рис. 5б), т.е. значительного критического усиления в данной области, согласно экспериментальной информации [16, 32, 37, 39, 43], не наблюдается. По-видимому, неопределенность экспериментальных данных о λ_s [16, 32, 37, 39, 43] при $T_r > 0.98T_c$ требует уточнения;

– регулярная составляющая уравнения (7), которая выделена в (9), воспроизводит экспериментальные данные [10–43] с той же точностью, что и уравнение (7). При этом в области $0.98 < T_r < 0.9886$, которая относится к окрестности критической точ-

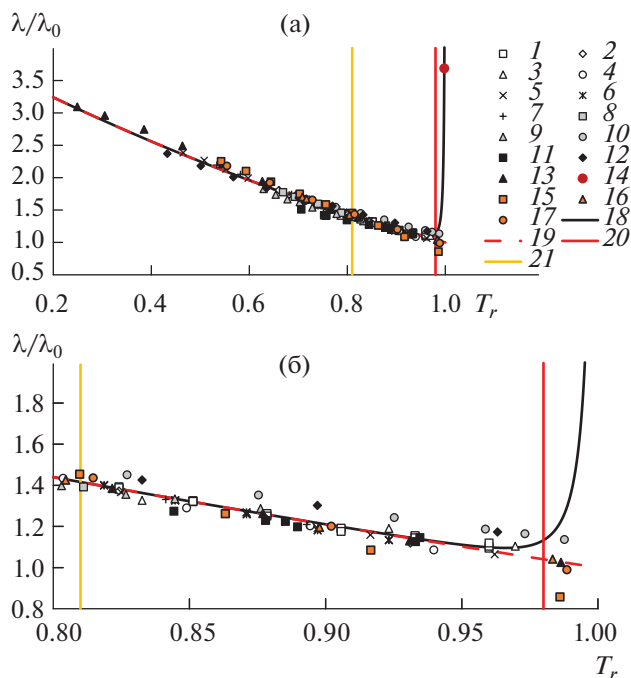


Рис. 5. Поведение теплопроводности насыщенной жидкости: 1 – R1234yf [20], 2 – R1234yf [14], 3 – R1224yd(Z) [11], 4 – R1233zd(E) [12], 5 – R1233zd(E) [13], 6 – R1234ze(E) [20], 7 – R1234ze(E) [14], 8 – R1234ze(Z) [10], 9 – R1336mzz(E) [17], 10 – R1336mzz(E) [16], 11 – R1336mzz(Z) [18], 12 – R1336mzz(Z) [19], 13 – пропан [43], 14 – пропан [72], 15 – R134a [32], 16 – R142b [37], 17 – R143a [39]; 18 – результаты расчета по (7), 19 – (9); 20 – граница $T_r = 0.98$, 21 – $T_r = 0.81$ [62].

ки, точность описания экспериментальных данных [16, 32, 37, 39, 43] уравнением (9) выше, чем уравнением (7) (рис. 5б). И это при том, что в рамках (9) не учитывается критическое усиление.

Таким образом, корреляция (7) позволяет описывать λ_s , как и корреляция (9), без потери точности в интервале $T_{tr} < T < 0.98T_c$, она удовлетворяет требованиям современной физики критических явлений [63, 64, 68, 69] и может использоваться для прогнозирования λ_s в окрестности критической точки при $T > 0.98T_c$.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ R1225YE(Z)

Для прогнозирования λ_s на основе (7), (9) необходимо иметь информацию о M , T_c , p_c , T_{nb} и ω исследуемого вещества. Поскольку для R1225ye(Z) эта информация носит противоречивый характер [60, 74], на основе данных о давлении насыщенного пара [60] разработано уравнение $p_s = p_s(T)$ в форме [75]:

$$p_s = p_c \exp(-A_0 \tau^2 / T_r) \times (1 + A_1 \tau + A_2 \tau^{2-\alpha} + A_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + A_4 \tau^4), \quad (13)$$

где α — критический индекс изохорной теплоемкости; Δ — неасимптотический критический индекс; A_i , $i \in \{1, 2, 3, 4\}$ — постоянные коэффициенты.

Критические параметры выбраны следующими: $T_c = 380.05$ К, $p_c = 3.529$ МПа [60], α и Δ в соответствии с масштабной теорией [64] — $\alpha = 0.11$ и $\Delta = 0.5$, коэффициенты A_i установлены в ходе поиска минимума функционала:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{23} (p_{s,i}^{\text{exp}} - p_{s,i}^{\text{calc}})^2,$$

где $p_{s,i}^{\text{calc}} = p_s(T_{s,i}^{\text{exp}})$ — значение давления, рассчитанное по уравнению (13); $p_{s,i}^{\text{exp}}$ — данные [60].

Результаты расчета: $A_0 = 13.84$, $A_1 = 7.590628192$, $A_2 = 34.02317981$, $A_3 = -37.23730205$, $A_4 = 19.86215060$.

Ацентрический фактор $\omega = 0.31972$ определен на основе (13) по формуле [1]

$$\omega = -\log_{10}(p_s(T_1)/p_c) - 1,$$

где $T_1 = 0.7T_c = 266.035$ К.

Температура кипения при нормальном давлении, рассчитанная на основе (13), $T_{nb} = 253.604$ К.

Полученные значения ω и T_{nb} отличаются от данных [60] — $\omega = 0.3256$ и $T_{nb} = 253.62$ К, и особенно от [74] (патент US2013/0079562): $\omega = 0.2730$ и $T_{nb} = 255.44$ К.

О точности описания данных [60] уравнением (13) можно судить по характеристикам, рассчитанным на основе (3), (4), (12): $AAD = 0.121\%$, $S = 0.021\%$, $BIAS = 0.00041\%$. Заметим, уравнение линии упругости, предложенное в [60], не удовлетворяет требованиям МТ и описывает те же экспериментальные данные с $BIAS = -0.0081\%$.

Результаты расчета λ_s R1225ye(Z) на основе (9) представлены в табл. 5. Как отмечалось, характеристики R1225ye(Z), необходимые для расчета λ_s , приведены также в [74], и они существенно отличаются от характеристик R1225ye(Z), см. табл. 1. Поэтому выполнена дополнительная проверка результатов расчета λ_s R1225ye(Z) на основе (9). Как отмечалось в [1, 76], одним из наиболее надежных методов прогнозирования λ_s холодильных агентов является корреляция [8]

$$\lambda_s = \lambda_{tr} - \sum_{i=1}^4 A_i [g(T^{**})]^{4-i} |\lambda_{tr} - \lambda_{09}|, \quad (14)$$

где $g(T^{**}) = T^* - a_1 T_{tr}^* + a_2$, $T^* = T / (T_c - T_{tr})$, $T_{tr}^* = T_{tr} / (T_c - T_{tr})$.

Поэтому с целью дополнительной проверки результатов табл. 5 на основе (9) рассчитаны значения $\lambda_{09} = \lambda_s(T = 0.9T_c)$ и $\lambda_{tr} = \lambda_s(T = T_{tr})$ (значение $T_{tr} = 135.30$ К для R1225ye(Z) приведено в [77]). Затем по формуле (9) рассчитана λ_s в диапазоне от T_{tr} до 375.15 К (табл. 5).

Оказалось, что результаты расчета λ_s R1225ye(Z) на основе (9), (14) удовлетворительно, с неопределенностью $|\delta\lambda_s| < 2.2\%$, согласуются в интервале $0.35 \leq T/T_c \leq 0.98$, тогда как, например, расхождение между экспериментальными данными [16, 17] для R1336mzz(E), [18, 19] для R1336mzz(Z) характеризуется $|\delta\lambda_s| > 6\%$ (рис. 2).

Таблица 5. Теплопроводность λ_s R1225ye(Z)

T , К	λ_s , Вт/(м К)	T , К	λ_s Вт/(м К)
134.30	0.1235	253.15	0.0811
138.15	0.1220	263.15	0.0779
143.15	0.1201	273.15	0.0748
153.15	0.1162	283.15	0.0718
163.15	0.1124	293.15	0.0688
173.15	0.1087	303.15	0.0659
183.15	0.1050	313.15	0.0630
193.15	0.1014	323.15	0.0602
203.15	0.0978	333.15	0.0575
213.15	0.0944	343.15	0.0548
223.15	0.0909	353.15	0.0522
233.15	0.0876	363.15	0.0497
243.15	0.0843	373.15	0.0472

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены корреляционные модели (7), (9) теплопроводности λ_s жидких ГФО и ГФХО на линии насыщения, во-первых, описывающие λ_s в диапазоне от тройной точки и до $0.98T_c$ в пределах неопределенности экспериментальных данных этих хладагентов. Во-вторых, модели описывают λ_s цис- и транс-изомеров с одинаковой точностью. Полученные на основе (9) результаты о λ_s цис-изомера R1225ye(Z) подтверждаются результатами расчетов, выполненных на основе корреляции [8]. В-третьих, показано, что предложенные корреляционные модели могут быть использованы для расчета теплопроводности жидких ГФО и ГФХО в однофазной области вплоть до критических давлений $p \leq p_c$. В-четвертых, установлено, что корреляционные модели (7), (9) могут использоваться при прогнозировании λ_s не только ГФО и ГФХО (как показано на примере R234ze(Z)), но и ГФУ, ГХФУ.

Корреляционная модель (7) учитывает особенности критической области в соответствии с динамической масштабной теорией критической точки и, как это показано на примере расчета λ_s пропана при $T = 0.9981T_c$, позволяет прогнозировать λ_s в температурном интервале $T_{tr} < T < T_c$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Теплопроводность жидких гидрофторолефинов и гидрохлорфторолефинов на линии насыщения // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 10. С. 1421.
2. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Математическое моделирование теплопроводности жидких гидрофторолефинов // Научно-технический вестник Поволжья. 2021. № 12. С. 205.
3. Цветков О.Б., Митропов В.В., Лантев Ю.А. Теплопроводность жидких гидрофторхлорпроизводных олефинов. Корреляции и априорные оценки // Вестник Международной академии холода. 2021. № 3. С. 75.
4. Tsvetkov O.B., Mitropov V.V., Prostorova A.O., Laptev Yu.A. Thermal Conductivity Prediction of Trans-1-Chloro-3,3,3-Trifluoropropene (R1233zd (E)) // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. 032021.
5. Di Nicola G., Ciarrocchi E., Coccia G., Pierantozzi M. Correlations of Thermal Conductivity for Liquid Refrigerants at Atmospheric Pressure or near Saturation // Int. J. Refrig. 2014. V. 45. P. 168.
6. Tomassetti S., Coccia G., Pierantozzi M., Di Nicola G. Correlations for Liquid Thermal Conductivity of Low GWP Refrigerants in the Reduced Temperature Range 0.4 to 0.9 from Saturation Line to 70 MPa // Int. J. Refrig. 2020. V. 117. P. 358.
7. Di Nicola G., Pierantozzi M., Petrucci G., Stryjek R. Equation for the Thermal Conductivity of Liquids and an Artificial Neural Network // J. Thermophys. Heat Transfer. 2016. V. 30. P. 1.
8. Yang S., Tian J., Jiang H. Corresponding State Principle Based Correlation for the Thermal Conductivity of Saturated Refrigerants Liquids from T_{tr} to $0.90T_c$ // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 509. P. 112459.
9. Amooey A.A. A New Equation for the Thermal Conductivity of Liquid Refrigerants over Wide Temperature and Pressure Ranges // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. № 2. P. 392.
10. Ishida H., Mori S., Kariya K., Miyara A. Thermal Conductivity Measurements of Low GWP Refrigerants with Hot-wire Method // 24th Int. Congress of Refrigeration (ICR). Yokohama, August 16–22, 2015. P. 683.
11. Alam Md.J., Yamaguchi K., Hori Y., Kariya K., Miyara A. Measurement of Thermal Conductivity and Viscosity of cis-1-Chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1224yd(Z)) // Int. J. Refrig. 2019. V. 104. P. 221.
12. Alam Md.J., Islam M.A., Kariya K., Miyara A. Measurement of Thermal Conductivity and Correlations at Saturated State of Refrigerant trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (R-1233zd(E)) // Int. J. Refrig. 2018. V. 90. P. 174.
13. Perkins R.A., Huber M.L. Measurement and Correlation of the Thermal Conductivity of trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (R1233zd(E)) // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2659.
14. Perkins R.A., Huber M.L. Measurement and Correlation of the Thermal Conductivity of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R1234ze(E)) // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 4868.
15. Kim D., Liu H., Yang X., Yang F., Morfitt J., Arami-Niya A., Ryu M., Duan Y., May E.F. Thermal Conductivity Measurements and Correlations of Pure R1243zf and Binary Mixtures of R32 + R1243zf and R32 + R1234yf // Int. J. Refrig. 2021. V. 131. P. 990.
16. Mondal D., Kariya K., Tuhin A.R., Miyoshi K., Miyara A. Thermal Conductivity Measurement and Correlation at Saturation Condition of HFO Refrigerant trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene (R1336mzz(E)) // Int. J. Refrig. 2021. V. 129. P. 109.
17. Haowen G., Xilei W., Yuan Zh., Zhikai G., Xiaohong H., Guangming Ch. Experimental and Theoretical Research on the Saturated Liquid Thermal Conductivity of HFO-1336mzz(E) // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 9592.
18. Alam Md., Islam J.M.A., Kariya K., Miyara A. Measurement of Thermal Conductivity of cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene (R-1336mzz(Z)) by the Transient Hot-wire Method // Int. J. Refrig. 2017. V. 84. P. 220.
19. Perkins R.A., Huber M.L. Measurement and Correlation of the Thermal Conductivity of cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 103.
20. Miyara A., Fukuda R., Tsubaki K. Thermal Conductivity of Saturated Liquid of R1234ze(E) + R32 and R1234yf + R32 Mixtures // Trans. JSRAE. 2011. V. 28. P. 435.
21. Perkins R.A., Huber M.L., Assael M.J. Measurements of the Thermal Conductivity of 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R245fa) and Correlations for the Viscosity and Thermal Conductivity Surfaces // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 3286.
22. Yata J., Hori M., Niki M., Isono Y., Yanagitani Y. Coexistence Curve of HFC-134a and Thermal Conductivity of HFC-245fa // Fluid Phase Equilib. 2000. V. 174. P. 221.

23. Froba A.P., Krzeminski K., Leipertz A. Thermophysical Properties of 1,1,1,3,3-Pentafluorobutane (R365mfc) // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. P. 987.
24. Assael M.J., Karagiannidis E. Measurements of the Thermal Conductivity of R22, R123, and R134a in the Temperature Range 250–340 K at Pressures up to 30 MPa // Int. J. Thermophys. 1993. V. 14. P. 183.
25. Gross U., Song Y.W., Hahne E. Thermal Conductivity of the New Refrigerants R134a, R152a, and R123 Measured by the Transient Hot-wire Method // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 957.
26. Tanaka Y., Miyake A., Kashiwagi H., Makita T. Thermal Conductivity of Liquid Halogenated Ethanes under High Pressures // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. P. 465.
27. Tanaka Y., Sotani T. Thermal Conductivity and Viscosity of 2,2-Dichloro-1,1,1-Trifluoroethane (HCFC-123) // Int. J. Thermophys. 1996. V. 17. P. 293.
28. Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A., Asambaev A.G. Thermal Conductivity of Refrigerants R123, R134a, and R125 at Low Temperatures // Int. J. Thermophys. 1994. V. 15. P. 203.
29. Ueno Y., Kobayashi Y., Nagasaka Y., Nagashima A. Thermal Conductivity of CFC Alternatives: Measurements of HCFC-123 and HFC-134a in the Liquid Phase by the Transient Hot-wire Method // Trans. JSME. Ser. B. 1991. V. 57. № 541. P. 3169.
30. Gurova A.N., Mardolcar U.V., Nieto de Castro C.A. The Thermal Conductivity of Liquid 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC 134a) // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. P. 1077.
31. Jeong S.U., Kim M.S., Ro S.T. Liquid Thermal Conductivity of Binary Mixtures of Pentafluoroethane (R125) and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a) // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. P. 55.
32. Laesecke A., Perkins R.A., Nieto de Castro C.A. Thermal Conductivity of R134a // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 80. P. 263.
33. Papadaki M., Schmitt M., Seitz A., Stephan K., Taxis B., Wakeham W.A. Thermal Conductivity of R134a and R141b within the Temperature Range 240–307 K at the Saturation Vapor Pressure // Int. J. Thermophys. 1993. V. 14. P. 173.
34. Ro S.T., Kim J.Y., Kim D.S. Thermal Conductivity of R32 and Its Mixture with R134a // Int. J. Thermophys. 1995. V. 16. P. 1193.
35. Kim S.H., Kim D.S., Kim M.S., Ro S.T. The Thermal Conductivity of R22, R142b, R152a, and Their Mixtures in the Liquid State // Int. J. Thermophys. 1993. V. 14. P. 937.
36. Perkins R.A., Laesecke A., Nieto de Castro C.A. Polarized Transient Hot Wire Thermal Conductivity Measurements // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 80. P. 275.
37. Sousa A.T., Fialho P.S., Nieto de Castro C.A., Tufeu R., Le Neindre B. The Thermal Conductivity of 1-Chloro-1,1-Difluoroethane (HCFC-142b) // Int. J. Thermophys. 1992. V. 13. P. 383.
38. Yata J., Hori M., Kurahashi T., Minamiyama T. Thermal Conductivity of Alternative Fluorocarbons in Liquid Phase // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 80. P. 287.
39. Haynes W.M. Thermophysical Properties of HFC-143a and HFC-152a. Final Report for ARTI MCLR Project № 660-50800. Boulder, CO: NIST, 1994.
40. Yata J., Hori M., Kobayashi K., Minamiyama T. Thermal Conductivity of Alternative Refrigerants in the Liquid Phase // Int. J. Thermophys. 1996. V. 17. P. 561.
41. Gross U., Song Y.W., Hahne E. Measurements of Liquid Thermal Conductivity and Diffusivity by the Transient Hot-strip Method // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 76. P. 273.
42. Gurova A.N., Mardolcar U.V., Nieto de Castro C.A. Thermal Conductivity of 1,1-Difluoroethane (HFC-152a) // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. P. 63.
43. Marsh K.N., Perkins R.A., Ramires M.L.V. Measurement and Correlation of the Thermal Conductivity of Propane from 86 K to 600 K at Pressures to 70 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 932.
44. Филуппов Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
45. Kolobaev V.A., Popov P.V., Kozlov A.D., Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Sverdlov A.V., Ustyuzhanin E.E. Methodology for Constructing the Equation of State and Thermodynamic Tables for a New Generation Refrigerant // Measurement Techniques. 2021. V. 64. P. 109.
46. Цветков О.Б., Лантнев Ю.А., Мумонов В.В. Стéreoизометрические особенности теплопроводности галопропенов на линии насыщенной жидкости // Материалы Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену. Москва, 17–22 октября 2022. В 2-х т. Т. 2. М.: Изд-во МЭИ, 2022. С. 217.
47. Richter M., McLinden M.O., Lemmon E.W. Thermodynamic Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): Vapor Pressure and p - p - T Measurements and an Equation of State // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 3254.
48. Fang Y., Ye G., Ni H., Jiang Q., Bao K., Han X., Chen G. Vapor–Liquid Equilibrium for the Binary Systems 1,1,2,3,3,3-Hexafluoro-1-propene (R1216) + 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and 1,1,2,3,3,3-Hexafluoro-1-propene (R1216) + trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R1234ze(E)) // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 4215.
49. Fedele L., Bobbo S., Scattolini M., Zilio C., Akasaka R. HCFO Refrigerant cis-1-Chloro-2,3,3,3 Tetrafluoropropene [R1224yd(Z)]: Experimental Assessment and Correlation of the Liquid Density // Int. J. Refrig. 2020. V. 118. P. 139.
50. Mondéjar M.E., McLinden M.O., Lemmon E.W. Thermodynamic Properties of trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (R1233zd(E)): Vapor Pressure, (p , ρ , T) Behavior, and Speed of Sound Measurements, and Equation of State // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. P. 2477.
51. Thol M., Lemmon E.W. Equation of State for the Thermodynamic Properties of trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene [R-1234ze(E)] // Int. J. Thermophys. 2016. V. 37. P. 28.
52. Di Nicola G., Brown J.S., Fedele L., Bobbo S., Zilio C. Saturated Pressure Measurements of trans-1,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(E)) for Reduced Temperatures Ranging from 0.58 to 0.92 // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. P. 2197.
53. Akasaka R., Lemmon E.W. Fundamental Equations of State for cis-1,3,3,3-Tetrafluoropropene [R-1234ze(Z)] and 3,3,3-Trifluoropropene (R-1243zf) // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. P. 4679.

54. *Sakoda N., Higashi Y., Akasaka R.* Measurements of *PvT* Properties, Vapor Pressures, Saturated Densities, and Critical Parameters for trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butene (R1336mzz(E)) // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. V. 66. P. 734.
55. *McLinden M.O., Akasaka R.* Thermodynamic Properties of cis-1,1,1,4,4,4-Hexafluorobutene [R-1336mzz(Z)]: Vapor Pressure, (*p*, *p*, *T*) Behavior, and Speed of Sound Measurements and Equation of State // *J. Chem. Eng. Data*. 2020. V. 65. P. 4201.
56. *Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O.* Refprop: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database. Version 9.1, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, 2018.
57. *Lemmon E.W., Span R.* Thermodynamic Properties of R-227ea, R-365mfc, R-115, and R-1311 // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60. P. 3745.
58. *Froba A.P., Krzeminski K., Leipertz A.* Thermophysical Properties of 1,1,1,3,3-Pentafluorobutane (R365mfc) // *Int. J. Thermophys.* 2004. V. 25. P. 987.
59. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Wagner W.* Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. P. 3141.
60. *Fedele L., Di Nicola G., Brown J.S., Colla L., Bobbo S.* Saturated Pressure Measurements of cis-Pentafluoroprop-1-ene (R1225ye(Z)) // *Int. J. Refrig.* 2016. V. 69. P. 243.
61. *Huber M.L.* NISTIR 8209. Models for Viscosity, Thermal Conductivity, and Surface Tension of Selected Pure Fluids as Implemented in Refprop v10.0., 2018. 271 p.
62. *Perkins R.A., Sengers J.V., Abdulgatov I.M., Huber M.L.* Simplified Model for the Critical Thermal-Conductivity Enhancement in Molecular Fluids // *Int. J. Thermophys.* 2013. V. 34. P. 191.
63. *Kadanoff L., Swift J.* Transport Coefficients near the Liquid-gas Critical Point // *Phys. Rev.* 1968. V. 166. P. 89.
64. *Ма III.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
65. *Rykov V.A., Rykov S.V., Sverdlov A.V.* Fundamental Equation of State for R1234yf // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1385. 012013.
66. *Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Рыков В.А., Козлов А.Д.* Термодинамические свойства хладагента R1233zd(E): методика построения фундаментального уравнения состояния и табулированные данные // *Измерительная техника*. 2022. № 5. С. 22.
67. *Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Sverdlov A.V., Rykov V.A.* Calculation Method of R1234yf Phase Equilibrium Curve within Temperature Range from 122.6 K to 367.85 K // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2285. 030070.
68. *Le Guillou J.C., Zinn-Justin J.* Accurate Critical Exponents from the ϵ -expansion // *J. Phys. Lett.* 1985. V. 46. P. 137.
69. *Киселев С.Б.* Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М.: Изд-во ИВТАН, 1989. № 2(76). 150 с.
70. *Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E.* A New Variant of a Scaling Hypothesis and a Fundamental Equation of State Based on It // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. 012118.
71. *Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
72. *Le Neindre B.* Measurements of the Thermal Conductivity of Propane at the Approach of the Coexistence Line // *Fluid Phase Equilib.* 2017. V. 450. P. 1.
73. *Pierantozzi M., Tomassetti S., Di Nicola G.* Modeling Liquid Thermal Conductivity of Low-GWP Refrigerants Using Neural Networks // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. P. 260.
74. *Advances in New Heat Transfer Fluids: From Numerical to Experimental Techniques*. 2017. Taylor & Francis Group, 523 p.
75. *Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Ustyuzhanin E.E.* Description of the Liquid–Vapor Phase Equilibrium Line of Pure Substances within the Bounds of Scale Theory Based on the Clapeyron Equation // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2057. 012113.
76. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А.* Анализ методов расчета теплопроводности новых жидких гидрофторхлорпроизводных олефинов на линии насыщения // *Вестник Международной академии холода*. 2022. № 2. С. 70.
77. *Tomassetti S., Di Nicola G., Kondou Ch.* Triple Point Measurements for New Low-global-warming-potential Refrigerants: Hydro-fluoro-olefins, Hydro-chloro-fluoro-olefins, and Trifluoroiodomethane // *Int. J. Refrig.* 2022. V. 133. P. 172.

УДК 550.311 + 532.593

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЯДРА ЗЕМЛИ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. А. Б. Медведев*

*РФЯЦ–ВНИИ экспериментальной физики, Саров, Россия***E-mail: postmaster@ifv.vniief.ru*

Поступила в редакцию 14.05.2023 г.

После доработки 06.09.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

С применением разработанных ранее уравнений состояния железа и титана рассчитана плотность ядра Земли при массовом содержании титана в смеси с железом ~20%. Это значение концентрации принято по данным для высокотитанистых НТ-базальтов, образование которых в крупных изверженных (магматических) провинциях гипотетически связано со всплытием в мантии от ядра к поверхности тепловых плюмов. Расчетные зависимости плотности во внешнем жидком и внутреннем твердом ядре удовлетворительно согласуются с данными геофизической модели PREM.

DOI: 10.31857/S0040364423060108

ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям основным компонентом ядра Земли является Fe (см. [1] и ссылки в этом обзоре). При характерных для ядра значениях давления $P \approx 135\text{--}360$ ГПа и температуры $T \approx 4000\text{--}6000$ К плотность ρ железа больше на $\approx 5\text{--}10\%$ плотности материала ядра, определяемой геофизической моделью PREM [2] (широко используемой при подобном сравнении). Это указывает на наличие в ядре добавочных “легких” компонентов. Обычно предполагается [1], что главными легкими добавками являются Si, S, O, C, H. При выборе добавки принципиально важно соответствие расчетной зависимости $\rho(P)$ рассматриваемой смеси с данными PREM. Применение для перечисленных веществ и Fe реалистичных уравнений состояния (УРС) позволяет достичь этого при определенной концентрации добавки (или их комбинации друг с другом). Вместе с тем в [1] отмечается, что вопрос о легкой добавке к Fe в ядре не является окончательно решенным и открыт для обсуждения.

В качестве значимой “тяжелой” добавки к Fe обычно рассматривается Ni. При его весовом содержании до 10% в (P, T) -условиях ядра плотность смеси Fe + Ni практически совпадает (отличие $\leq 0.5\%$) с плотностью Fe [1]. По этой причине в вопросе о влиянии легкой добавки на плотность рассматриваемой смеси Ni можно не учитывать. Это приближение используется далее.

В настоящей работе в качестве легкой добавки к Fe рассматривается Ti. Гипотеза о наличии Ti в

ядре содержится в [3–5]. Ее основанием являются существование на земной поверхности крупных изверженных (магматических) провинций (КИП), особенности состава их магм (лав) и современная концепция тепловых (термохимических) мантийных плюмов. Под плюмом понимается большая масса (в виде колонны) перегретого по отношению к мантийной среде преимущественно силикатного вещества, которая по причине ее относительно низкой плотности всплывает в мантии. К КИП относятся области Афар (Эфиопия–Йемен), Каро (юг Африки), Парана (Бразилия–Парагвай), Эмейшань (Китай) и др. Их площадь достигает $\sim 10^6$ км². Образование отдельной КИП обычно объясняется всплытием в мантии от ядра к коре (под КИП) теплового плюма [1, 6–8]. Важной особенностью КИП является широкомасштабное излияние Fe–Ti-базальтов со значительно повышенным содержанием Ti и Fe. В [3–5] (и других работах авторов) обилие Ti и Fe в КИП связывается с присутствием этих элементов в ядре, откуда они переносятся плюмом к поверхности. Целью настоящей работы является проверка данной гипотезы о наличии Ti в ядре.

Тестирование гипотезы осуществлялось путем сопоставления расчетной зависимости $\rho(P)$ смеси Fe + Ti в ядре с данными PREM. Значение ρ при фиксированном P определялось на основе аддитивного приближения для удельного объема $1/\rho$ смеси Fe + Ti по отношению к удельным объемам Fe и Ti при заданном массовом содержании Ti в этой смеси. Удельные объемы Fe и Ti рассчи-

тывались с применением реалистичных в (P , T)-условиях ядра УРС этих компонентов.

Используемое аддитивное приближение в целом подтверждается экспериментальными данными по ударно-волновому сжатию смесевых веществ (см., например, [9], где приведены данные для 43 сплавов металлов при ударном $P \approx 10\text{--}500$ ГПа) и широко применяется при моделировании их поведения при повышенных значениях P , T [10–13]. Представленные в [1] результаты относительно легких добавок к Fe в ядре получены в этом приближении.

Выбор необходимого для расчетов значения концентрации Ti в ядре осуществлялся, исходя из следующего. Высокотитанистые базальты в подробно изученных КИП делятся на три типа [14]: LT, HT1 и HT2. Первый тип обладает сравнительно низким содержанием Ti и Fe, второй – высоким, третий – наибольшим. Согласно [15, 16], некоторые признаки HT2-базальтов (пространственная приуроченность к центру плюма, повышенное отношение $[^3\text{He}]/[^4\text{He}]$ и др.) указывают на их более тесную связь с материалом плюма по сравнению с HT1- и LT-базальтами, при формировании которых велика роль взаимодействия (теплового и смешения) вещества плюма с вмещающим его веществом мантии и коры (больше – для LT). С учетом этого здесь при расчете $\rho(P)$ значение массовой доли Ti в смеси Fe + Ti в ядре принималось равным массовой доле Ti в смеси Fe + Ti для наиболее высокотитанистых HT2-базальтов. Фактически такой подход предполагает, что плюм “захватывает” рассматриваемые компоненты ядра на границе мантии с ядром и переносит их без значимого изменения процентного отношения $[\text{Ti}]/[\text{Fe}]$ к поверхности, где они участвуют в образовании данного типа базальта (а также HT1- и LT-базальтов при взаимодействии материала плюма с вмещающим веществом). В ряде КИП HT-базальты не подразделялись на первый и второй типы. В этом случае значение α здесь определялось по этим сокращенным HT-данным.

При описании свойств Fe в (P , T)-условиях ядра используются различные подходы (см., например, [17–19]). То же относится к Ti [20, 21]. При-

менявшиеся здесь УРС Fe [22] и Ti [23] характеризуются далее.

Кроме Ti, другие легкие добавки к Fe в ядре в настоящей работе не учитываются.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ

Массовая доля Ti в смесевой системе, компонентами которой являются Ti и Fe, равна

$$\alpha = \frac{M_{\text{Ti}}}{M_{\text{Fe}} + M_{\text{Ti}}} = \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad (1)$$

где M_{Ti} , M_{Fe} – массы Ti и Fe в рассматриваемой системе; $\beta = M_{\text{Ti}}/M_{\text{Fe}}$.

Для базальтов приводятся экспериментальные данные о массовых долях x , y , z (вес. %) окислов TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO в образцах. Если в базальтах рассматривать только Ti и Fe, то на основе x , y , z входящая в (1) величина β рассчитывается по формуле

$$\beta = x \frac{A_{\text{Ti}}}{A_{\text{Fe}}} (A_{\text{Ti}} + 2A_{\text{O}})^{-1} \times \\ \times [y/(A_{\text{Fe}} + A_{\text{O}}) + 2z/(2A_{\text{Fe}} + 3A_{\text{O}})]^{-1}, \quad (2)$$

где $A_{\text{Ti}} = 47.9$, $A_{\text{Fe}} = 55.85$, $A_{\text{O}} = 16$ – атомные массы Ti, Fe, O.

В таблице представлены средние значения x , y , z и соответствующие им значения α (1), (2) для названных во Введении КИП. В нее также включены данные [27] для КИП о. Гаити (Hispaniola). Согласно таблице, среднее $\alpha \approx 0.2$. В [26] для КИП Эмейшань приведены также данные для Fe–Ti-оксидов (максимальные параметры $x \approx 0.18$, $y \approx 0.65$, $z = 0$) и промежуточных между ними и HT-базальтами образцов. В обоих случаях $\alpha \approx 0.18$.

Далее, с учетом приведенных для КИП данных в качестве основного варианта при расчетах $\rho(P)$ в ядре используется значение $\alpha = 0.20$. Дополнительно рассматриваются случаи $\alpha = 0.15$ и 0.25 .

При расчете плотности для Fe применялось УРС, построенное на основе описанной в [22] модели, для Ti – УРС [23], построено на основе модели [28] (см. эту модель также в [29]).

Характеристики ряда КИП

КИП	x	y	z	α
Афар [14], HT2	0.041	0	0.139	0.20
Афар [16], HT2	0.045	0	0.14	0.22
Каро [16], HT2	0.03	0	0.12	0.18
Парана [24], HT	0.046	0.137	0	0.20
Парана [25], HT	0.04	0	0.16	0.18
Эмейшань [26], HT	0.05	0.18	0	0.18
Остров Гаити [27], HT	0.037	0.137	0	0.17

УРС Fe [22] является многофазным. При (P, T) -условиях ядра важны свойства жидкой l - и твердой ϵ -фаз. В [22, 30] показано хорошее (как правило, на уровне погрешности измерений) воспроизведение УРС этих свойств, данные о которых получены в экспериментах по статическому изотермическому и ударно-волновому сжатию Fe и др. Модельная температура плавления ϵ -Fe (приведена далее) в интервале давлений 100–300 ГПа отклоняется от экспериментальной [31] максимумом на 200 К (см. сопоставление температур плавления в [30]). На рис. 1 приведены результаты двух дополнительных сопоставлений, касающихся свойств Fe при характерных для ядра давлениях. В [32] получены экспериментальные данные о плотности ϵ -Fe при $T = 298$ К до 350 ГПа. На рис. 1 показаны выполненная в [32] аппроксимация этих данных и модельная изотерма $T = 298$ К, согласно используемому здесь УРС Fe. Результаты практически совпадают в диапазоне $P_1 - P_3$ ($P_1 = 136$ ГПа, $P_3 = 364$ ГПа – давление на границе ядро–мантия и в центре ядра соответственно по модели PREM; $P_2 = 329$ ГПа – давление на границе внешнее–внутреннее ядро по PREM). На рис. 1 также представлены зависимости плотности l -Fe при $T = 5000$ К, согласно [33] и применяемому УРС. Первая является результатом экстраполяции данных о плотности l -Fe, полученных экспериментально [33] в области $P =$

$= 20\text{--}120$ ГПа, $T = 2600\text{--}4350$ К, до более высоких (P, T) -параметров. Видно согласие между двумя вариантами рассматриваемой изотермы $T = 5000$ К на уровне 2% по плотности.

В применяемом УРС Ti [23] в конденсированном состоянии учитываются жидкая и одна твердая фаза, которая осредненно отражает свойства отдельных твердых фаз. УРС хорошо воспроизводит эксперимент по ударному сжатию Ti. На рис. 1 показано описание УРС экспериментальных данных по плотности γ -, δ - и β -фаз Ti при $T = 298$ К (вертикальным пунктирным линиям на рис. 1 соответствуют давления переходов γ – δ и δ – β согласно [35]). В диапазоне $P = 120\text{--}300$ ГПа максимальное (при $P \approx 150$ ГПа) отклонение модельной плотности от экспериментальной составляет $\sim 2.5\%$.

При моделировании поведения вещества ядра зависимости $T(P)$ и $\rho(P)$ в нем обычно рассматриваются как изэнтропические, что соответствует наличию конвекции в ядре. Далее при модельном определении зависимости $\rho(P)$ предполагалось выполнение изэнтропичности для Fe и Ti по отдельности. Тогда в используемом здесь аддитивном приближении для удельного объема смеси Fe + Ti плотность рассчитывается по формуле

$$\rho(P) = \frac{1}{(1 - \alpha)/\rho_{\text{Fe}}(P) + \alpha/\rho_{\text{Ti}}(P)}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{Fe}}(P)$, $\rho_{\text{Ti}}(P)$ – плотности Fe и Ti вдоль изэнтроп, определяемые расчетным образом по УРС этих веществ. Эти изэнтропы строились с учетом того, что Fe является главным компонентом ядра и его свойствами преимущественно определяется давление $P_2 = 329$ ГПа на границе жидкое внешнее–твердое внутреннее ядро.

В применяемом подходе (как и в [9, 13]) при изменении P значения T компонентов не равны между собой (в отличие, например, от [11, 12]). Однако эта разница незначительна и слабо влияет на $\rho(P)$ (3) смеси. Для демонстрации этого ниже $\rho_{\text{Ti}}(P)$ -зависимости рассмотрены в двух отличающихся по T на 200 К вариантах А и В. Они практически совпадают. При фиксированной зависимости $T(P)$ Fe изменение на 200 К температуры Ti приводит к изменению на то же значение разницы T между Fe и Ti. При этом, поскольку различие зависимостей $\rho_{\text{Ti}}(P)$ мало, то малым является также и изменение $\rho(P)$ -зависимости (3). Оно незначительно и при изменении T больше, чем 200 К, так как в (3) α относительно мало (~ 0.2), что ослабляет влияние температуры Ti на $\rho(P)$ (3) по сравнению с ее влиянием на $\rho_{\text{Ti}}(P)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Давлению $P_2 = 329$ ГПа на модельной (по УРС) линии плавления Fe, показанной на рис. 2,

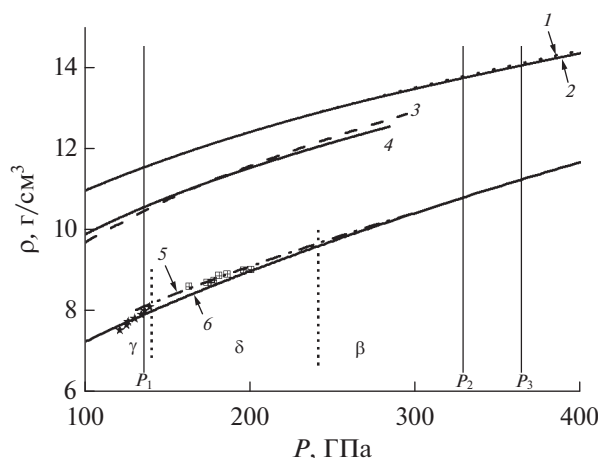


Рис. 1. Зависимости плотности от давления вдоль изотерм для Fe и Ti: ϵ -Fe при $T = 298$ К: 1 – аппроксимация экспериментальных данных [32], 2 – расчет по УРС Fe; l -Fe при $T = 5000$ К: 3 – экстраполяция экспериментальных данных [33], 4 – расчет по УРС Fe; Ti при $T = 298$ К: звездочки и квадраты – эксперимент [34] для γ - и δ -фаз, 5 – аппроксимация [35] экспериментальных данных для δ -фазы (также и данных [35] в интервале $P = 243\text{--}290$, где отсутствует β -фаза), 6 – расчет по УРС Ti; сплошные вертикальные линии – давления P_1, P_2, P_3 .

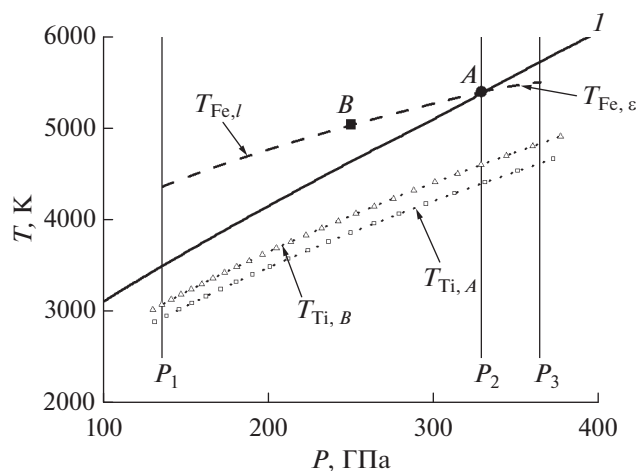


Рис. 2. Модельные зависимости температуры от давления на линии плавления ϵ -Fe (I), вдоль энтроп жидкого $T_{Fe,l}$ и твердого $T_{Fe,\epsilon}$ Fe и вдоль энтроп Ti $T_{Ti,A}$ и $T_{Ti,B}$, отвечающих (P, T) -параметрам в точках A и B ; зависимости для Ti сдвинуты по вертикали вниз на 1000 К.

отвечает $T = 5405$ К (точка A). (P, T) -параметрам в состоянии A соответствуют определяемые УРС Fe значение энтропии $S_{Fe,l}$ для l -Fe и значение $S_{Fe,\epsilon}$ для ϵ -Fe. Из условий $S_{Fe,l} = \text{const}$ и $S_{Fe,\epsilon} = \text{const}$ с помощью УРС Fe рассчитаны две зависимости $T_{Fe,l}(P)$ и $T_{Fe,\epsilon}(P)$ температуры Fe вдоль рассматриваемых энтроп (рис. 2). Первая зависимость в интервале $P_1 - P_2$ (внешнее жидкое ядро) отвечает l -Fe, вторая в интервале $P_2 - P_3$ (внутреннее твердое ядро) характеризует ϵ -Fe. Им соответствуют модельные зависимости плотности $\rho_{Fe,l}(P)$ для l -Fe и $\rho_{Fe,\epsilon}(P)$ для ϵ -Fe вдоль этих энтроп. Они представлены на рис. 3. Расчетные значения $\rho_{Fe,l}(P)$ при $P_1 = 136$ ГПа и $P_2 = 329$ ГПа составляют 10.63 и 12.97 г/см³ соответственно. Они близки к значениям 10.64 и 12.90 г/см³ для l -Fe при этих давлениях согласно [1].

Расчет энтропии Ti с помощью его УРС выполнен в двух вариантах. В первом варианте энтропия $S_{Ti,A}$ определялась по значениям P, T в состоянии A на рис. 2, отвечающим границе внешнее—внутреннее ядро. Эти параметры выше средних для Fe в ядре, примерно равных 250 ГПа, 5050 К (точка B на рис. 2). Во втором варианте $S_{Ti,B}$ определялась по значениям P, T в состоянии B . Расчетные энтропические зависимости температуры $T_{Ti,A}(P)$, $T_{Ti,B}(P)$ показаны на рис. 2, энтропические зависимости плотности $\rho_{Ti,A}(P)$, $\rho_{Ti,B}(P)$ — на рис. 3. Несмотря на разницу температур в 200 К в вариантах A и B , отвечающие этим вариантам распределения плотности Ti, практически совпада-

ют. Поэтому в качестве функции $\rho_{Ti}(P)$ в (3) может быть использована любая из этих зависимостей. По расчету A и B энтропы отвечают твердой фазе Ti. То же показывают УРС Ti из работ [20, 21]. Аналогичная ситуация имеет место, когда в качестве добавки к Fe ядра рассматривается углерод C, обладающий при характерных для ядра давлениях более высокой, чем Fe, температурой плавления [36]. Можно отметить, что, согласно УРС Ti [37], энтропы A и B соответствуют не твердой, а жидкой фазе (при монотонной экстраполяции кривой плавления этого УРС в область $P > 100$ ГПа).

На рис. 3 приведены зависимости $\rho(P)$ во внешнем и внутреннем ядре согласно модели PREM [2] и результаты настоящего расчета по (3) при $\alpha = 0.2$. Для жидкого ядра дополнительно показаны модельные зависимости при $\alpha = 0.15$ и 0.25 (для внутреннего ядра отклонение плотности при этих α от случая $\alpha = 0.2$ примерно такое же, как и для внешнего). Результаты расчета при $\alpha = 0.2$ хорошо согласуются с результатами модели PREM. В большей части внешнего ядра и во внутреннем ядре различие в плотности не превышает 1%. Максимальное отклонение ($< 2\%$) имеет место для внешнего ядра в интервале $P = 300 - 329$ ГПа.

Как отмечалось выше, вдоль изотермы $T = 298$ К экспериментальная плотность Ti больше расчетной по применяемому здесь УРС на $\sim 2.5\%$ при $P = 150$ ГПа (рис. 1). Поэтому, по-видимому, и вдоль энтропы Ti реальная плотность также несколько превышает расчетную при этом давлении (рис. 3). Если считать, что она, как и на изотерме $T = 298$ К, больше расчетной на $\sim 2.5\%$, то это приводит к увеличению модельного значения

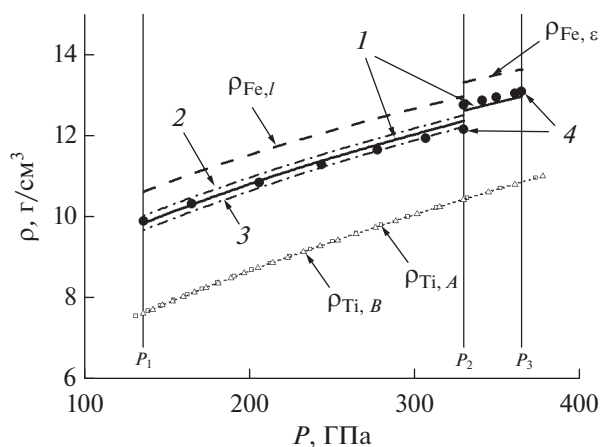


Рис. 3. Модельные зависимости плотности от давления вдоль энтроп жидкого $\rho_{Fe,l}$ и твердого $\rho_{Fe,\epsilon}$ Fe, вдоль энтроп Ti $\rho_{Ti,A}$ и $\rho_{Ti,B}$, в вариантах A и B (см. рис. 2) и в жидком и твердом ядре при массовой доле Ti $\alpha = 0.2$ (I), 0.15 (2), 0.25 (3); 4 — модель PREM [2].

$\rho(P)$ в ядре на $\sim 0.5\%$ вблизи $P = 150$ ГПа, т.е. изменение представленного на рис. 3 результата относительно мало.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе, исходя из гипотезы о наличии Ti в ядре Земли [3–5], выполнено определение зависимостей плотности от давления для смеси Fe + Ti во внешнем и внутреннем ядре с применением для Fe и Ti реалистичных уравнений состояния. При расчете использовано значение массовой доли Ti в смеси $\approx 20\%$, принятое по данным для высокотитанистых НТ-базальтов. Полученные зависимости близки к зависимостям геофизической модели PREM. Это указывает на присутствие в ядре Ti с данной концентрацией в качестве легкой добавки к Fe. В рассмотренном модельном варианте влияние других легких добавок незначительно. Повышение их содержания приводит к снижению 20%-ной доли Ti. Не исключено, что связь между отношением $[Ti]/[Fe]$ в НТ-базальтах и ядре не является прямой. Возможно также некоторое влияние на результат неточности использованного аддитивного приближения. Обе причины могут снизить полученную здесь концентрацию. Тем не менее представляется, что с учетом обогащенности КИП титаном и предполагаемой обусловленностью КИП всплытием от ядра плюмов наличие Ti в ядре следует принимать во внимание. Рассчитанные здесь изэнтропии Ti могут быть полезны при учете доли Ti в ядре в модельных вариантах, отличных от рассмотренного в настоящей работе. Также при моделировании свойств ядра можно использовать как весьма правдоподобные изэнтропические зависимости Fe, полученные здесь с помощью адекватного экспериментальным данным многофазного УРС. В более строгом подходе по сравнению с примененным в работе требуется определенность P – T – α -диаграммы сплава Fe + Ti при (P , T)-условиях ядра. Она не известна. Диаграмма исследована только при $P = 1$ атм [38].

Автор благодарен А.М. Подурцу и рецензенту за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dehant V., Campuzano S.A., de Santis A.D., van Westrenen W.* Structure, Materials, and Processes in the Earth's Core and Mantle // *Surveys in Geophysics*. 2022. V. 43. № 1. P. 263.
2. *Dziewonski A.M., Anderson D.L.* Preliminary Reference Earth Model // *Phys. Earth Planet Inter.* 1981. V. 25. P. 297.
3. *Bogatikov O.A., Sharkov E.V.* Irreversible Evolution of Tectono-magmatic Processes at the Earth and Moon: Petrological Data // *Petrology*. 2008. V. 16. № 7. P. 629.
4. *Шарков Е.В., Богатиков О.А.* Проблема эволюции ядра Земли: геолого-петрологические и палеомагнитные свидетельства // *Докл. РАН*. 2015. Т. 462. № 3. С. 346.
5. *Шарков Е.В., Богина М.М., Чистяков А.В., Злобин В.Л.* Эволюция крупных изверженных провинций в истории Земли (на примере восточной части Балтийского щита) // *Вулканология и сейсмология*. 2020. № 5. С. 51.
6. *Грачев А.Ф.* Мантийные плюмы и проблемы геодинамики // *Физика Земли*. 2000. № 4. С. 3.
7. *Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А.* Глубинная геодинамика Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 408.
8. *Campbell I.H.* Large Igneous Provinces and the Mantle Plume Hypothesis // *Elements*. 2005. V. 1. P. 265.
9. *Белякова М.Ю., Жерноклетов М.В., Сутулов Ю.Н., Трунин Р.Ф.* Ударное сжатие металлических сплавов // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. 1991. № 1. С. 99.
10. *Чарахчьян А.А., Милявский В.В., Хищенко К.В.* Применение моделей смеси для анализа ударно-волновых экспериментов с неполным фазовым превращением // *ТВТ*. 2009. Т. 47. № 2. С. 254.
11. *Маевский К.К.* Численное моделирование термодинамических параметров углерода // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 5. С. 701.
12. *Маевский К.К.* Численное моделирование термодинамических параметров германия // *ТВТ*. 2022. Т. 60. № 6. С. 837.
13. *Militzer B., Gonzalez-Cataldo F., Zhang S., Driver K.P., Soubiran F.* First-principles Equation of State Database for Warm Dense Matter Computation // *Phys. Rev. E*. 2021. V. 103. 013203.
14. *Pik R., Deniel K., Coulon C., Yirgu G., Hofmann C., Ayalew D.* The Northwestern Ethiopian Plateau Flood Basalts: Classification and Spatial Distribution of Magma Types // *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 1998. V. 81. P. 91.
15. *Natali C., Beccaluva L., Bianchini G.G., Ellam R.M., Savo A.G., Siena F., Stuart F.M.* High-MgO Lavas Associated to CFB as Indicators of Plume-related Thermochemical Effects: The Case of Ultra-Titaniferous Picrite-basalt from the Northern Ethiopian–Yemeni Plateau // *Gondwana Res.* 2016. V. 34. P. 29.
16. *Natali C., Beccaluva L., Bianchini G.G., Siena F.* Comparison Among Ethiopia-Yemen, Deccan, and Karoo Continental Flood Basalts of Central Gondwana: Insights on Lithosphere Versus Asthenosphere Contributions in Compositionally Zoned Magmatic Provinces. In: *The Crust-Mantle and Lithosphere–Asthenosphere Boundaries: Insights from Xenoliths, Orogenic Deep Sections, and Geophysical Studies* / Ed. by Bianchini G., Bodinier J.-L., Braga R., Wilson M. Geological Society of America, 2017. Spec. Paper 526.
17. *Фунтиков А.И.* Фазовая диаграмма и кривая плавления железа, полученные по данным статических и ударно-волновых измерений // *ТВТ*. 2003. Т. 41. № 6. С. 954.
18. *Подурец М.А.* О плавлении железа в ударной волне // *ТВТ*. 2000. Т. 38. № 6. С. 895.
19. *Fortov V.E., Lomonosov I.V.* Shock Waves and Equations of State of Matter // *Shock Waves*. 2010. V. 20. P. 53.
20. *Kerley G.I.* Equations of State for Titanium and Ti6Al4V Alloy. Sandia National Laboratories Report SAND 2003-3785, October 2003.
21. *Елькин В.М., Михайлов В.Н., Михайлова Т.Ю.* Полуэмпирическое уравнение состояния твердых α -, ω -,

- β -фаз титана и жидкости с учетом испарения // ВАНТ. Сер. Теор. и прикл. физика. 2017. Вып. 1. С. 28.
22. Медведев А.Б. Широкодиапазонное многофазное уравнение состояния железа // ФГВ. 2014. Т. 50. № 5. С. 91.
 23. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Медведев А.Б. Сжатие титана в ударных волнах // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 881.
 24. Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Leonards O.H. Erratum to “High-Ti and Low-Ti Mafic Potassic Magmas: Key to Plume-Lithosphere Interactions and Continental Flood-basalt Genesis” // Earth Planet. Sci. Lett. 1996. V. 141. P. 325.
 25. Machado F.B., Rocha-Junior E.R.V., Marques L.S., Nardy A.J.R., Zizzo L.V., Marteleto N.S. Geochemistry of the Northern Parana Continental Flood Basalt (PCFB) Province: Implications for Regional Chemostratigraphy // Brazil. J. Geology. 2018. V. 48. № 2. P. 177.
 26. Xie-Yan Song, Hua-Wen Qi, Rui-Zhong Hu, Lie-Meng Chen, Song-Yue Yu. Formation of Thick Stratiform Fe–Ti Oxide Layers in Layered Intrusion and Frequent Replenishment of Fractionated Mafic Magma: Evidence From the Panzhihua Intrusion, SW China // Geochem. Geophys. Geosyst. 2013. V. 14. P. 712.
 27. Escuder-Virue J., Perez-Estaun A., Contreras F., Joubert M., Weis D., Ullrich T.D., Spadea P. Plume Mantle Source Heterogeneity Through Time: Insights from the Duarte Complex, Hispaniola, Northeastern Caribbean // J. Geoph. Res. 2007. V. 112. B04203.
 28. Медведев А.Б. Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // ВАНТ. Сер. Теор. и прикл. физика. 1992. Вып. 1. С. 12.
 29. Медведев А.Б., Трунин Р.Ф. Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // УФН. 2012. Т. 182. Вып. 8. С. 829.
 30. Медведев А.Б. Об испарении железа после ударного сжатия // ФГВ. 2022. Т. 58. № 6. С. 100.
 31. Sinmyo R., Hirose K., Ohishi Y. Melting Curve of Iron to 290 GPa Determined in a Resistance-heated Diamond-anvil Cell // Earth Planet. Sci. Lett. 2019. V. 510. P. 45.
 32. Hirao N., Akahama Y., Ohishi Y. Equations of State of Iron and Nickel to the Pressure at the Center of the Earth // Matter Radiat. Extremes. 2022. V. 7. 038403.
 33. Kuwayama Y., Morard G., Nakajima Y., Hirose K., Baron A.Q.R., Kawaguchi S.I., Tsuchiya T., Ishikawa D., Hirao N., Ohishi Y. Equation of State of Liquid Iron under Extreme Conditions // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. 165701.
 34. Dewaele A., Stutzmann V., Bouchet J., Bottin F., Occelli F., Mezouar M. High Pressure-temperature Phase Diagram and Equation of State of Titanium // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. 134108.
 35. Akahama Y., Kawaguchi S., Hirao N., Ohishi Y. Observation of High-pressure BCC Phase of Titanium at 243 GPa // J. Appl. Phys. 2020 V. 128. 035901.
 36. Eggert J.H., Hicks D.G., Celliers P.M., Bradley D.K., McWilliams R.S., Jeanloz R., Miller J.E., Boehly T.R., Collins G.W. Melting Temperature of Diamond at Ultrahigh Pressure // Nature Phys. 2010. V. 6. P. 40.
 37. Pecker S., Eliezer S., Fisher D., Henis Z. A Multiphase Equation of State of Three Solid Phases, Liquid, and Gas for Titanium // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. 043516.
 38. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. в 3-х т. Т. 2 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. С. 1024.

УДК 544.31

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$

© 2023 г. В. Л. Столярова^{1, 2}, С. И. Лопатин¹, В. А. Ворожцов^{1, *},
А. В. Федорова², А. А. Селютин², А. Л. Шилов¹

¹Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: v.vorozhcnov@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы испарения и термодинамические свойства образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % оксида железа. Как показано ранее, при температурах выше 1400 К Fe_2O_3 , теряя кислород, превращается в FeO . Поэтому в данной работе проведено масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы FeO—TiO_2 при температуре 1760 К. Определены состав и парциальные давления пара, а также значения активностей FeO и избыточной энергии Гиббса в системе FeO—TiO_2 . Привлечение полинома Вильсона позволило впервые оценить энтальпию смешения и избыточную энтропию в системе FeO—TiO_2 при 1760 К. Проведено моделирование термодинамических свойств расплавов системы FeO—TiO_2 при 1760 К на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, и рассчитаны относительные числа связей различного типа в модельной решетке расплава, свидетельствующие о предпочтительном образовании связей Fe—O—Ti при содержании FeO , равном 55 мол. %. Показано, что при температуре 1760 К найденные значения избыточной энергии Гиббса в системе FeO—TiO_2 свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеальности.

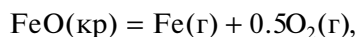
DOI: 10.31857/S0040364423060145

ВВЕДЕНИЕ

Информация о высокотемпературном описании расплавов оксидных систем, содержащих титан и железо, представляет исключительную значимость для дальнейшего развития высокотемпературных технологий, в таких областях, как металлургия, атомная энергетика, авиационная и космическая техника, электроника, а также для синтеза и эксплуатации перспективных материалов с уникальными физико-химическими свойствами. В настоящее время TiO_2 и соединения на его основе находят широкое применение в биологии и медицине, электронике, для хранения и записи информации, благодаря высокой температурной устойчивости, нетоксичности и низкой стоимости [1, 2]. В частности, фотокатализаторы на основе диоксида титана являются материалами, обеспечивающими активное протекание фотокаталитических процессов окисления [3, 4]. Необходимо отметить, что легирование TiO_2 катионами переходных металлов эффективно снижает скорость электронно-дырочной рекомбинации и повышает фотокаталитическую активность [5]. Целесообразно подчеркнуть, что Fe^{3+} в настоящее время принято считать одной из перспектив-

ных модифицирующих добавок для TiO_2 ввиду того, что он имеет наполовину заполненную электронную конфигурацию и ионный радиус, близкий к Ti^{4+} [6].

В рассматриваемой системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ относительная летучесть оксидов значительно различается [7]. Изучение процессов испарения оксидов железа проводилось неоднократно различными экспериментальными методами [7]. Установлено, что при нагревании Fe_2O_3 переходит в Fe_3O_4 , который в свою очередь диссоциирует с образованием FeO и кислорода. Недавно процессы испарения FeO_x изучались в работе [8] в температурном интервале 1900–1950 К. Показано, что FeO переходит в пар согласно уравнению



причем относительное содержание в паре оксида железа не превышает 1–2%.

Зависимость парциального давления атомарного железа над FeO в температурном интервале 1514–1650 К представлена уравнением [8]

$$\lg p(\text{Fe, Па}) = -\frac{1}{T}(22\,486 \pm 1426) + (13.29 \pm 0.03).$$

Согласно имеющимся литературным данным [7, 9–12], диоксид титана в температурном интервале 2050–2200 К переходит в пар в виде TiO_2 , TiO и атомарного кислорода. Частичная потеря кислорода при испарении TiO_2 приводит к тому, что состав конденсированной фазы изменяется от $\text{TiO}_{2.000}$ до $\text{TiO}_{1.973}$. Необходимо подчеркнуть, что ранее процессы испарения в системах Fe_2O_3 – TiO_2 и FeO – TiO_2 не изучались.

Термодинамические свойства системы Fe_7O – TiO_2 изучены в работе [13] при рассмотрении равновесия водорода и воды в газовой смеси над жидким шлаком, содержащим образцы системы Fe_7O – TiO_2 , помещенные в железный тигель. Это позволило определить активности Fe_7O при 1673 К в рассматриваемой системе. Отмечено, что при данной температуре в исследуемом расплаве присутствовали в основном FeO и небольшое количество Fe_2O_3 . Как указано в [13], соотношение $x(\text{Fe}_2\text{O}_3)/x(\text{FeO})$ уменьшалось с уменьшением количества железа в расплаве.

Оптимизация фазовых равновесий в системе FeO – TiO_2 с привлечением имеющихся термодинамических данных при давлении 1 бар от температуры 298 К и выше температур ликвидуса проведена в [14]. Согласно полученной фазовой диаграмме, в системе FeO – TiO_2 существуют три соединения: Fe_2TiO_4 , плавящееся конгруэнтно при 1668 К, а также FeTiO_3 и FeTi_2O_5 , плавящиеся инконгруэнтно при 1650 и 1728 К соответственно. Установлено наличие отрицательных отклонений от идеального поведения в рассматриваемой системе с привлечением рассчитанных значений активностей FeO в интервале температур 1673–1748 К [14].

Обзор процессов испарения и термодинамических свойств железосодержащих бинарных и многокомпонентных оксидных систем, изученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, проведен в монографии [15]. Среди указанных систем целесообразно выделить такие системы, как FeO – SiO_2 , FeO – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – MgO , FeO – CaO – SiO_2 , FeO – Cr_2O_3 – SiO_2 , FeO – MgO – SiO_2 , FeO – MnO – CaO – SiO_2 – TiO_2 , Fe_7O – P_2O_5 , Fe_7O – P_2O_5 – CaO , Fe_7O – P_2O_5 – CaO – SiO_2 , Fe_7O – P_2O_5 – MgO , Fe_7O – P_2O_5 – MnO , Fe_7O – P_2O_5 – MO ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Si}$) и Fe_7O – P_2O_5 – SiO_2 . Следует отметить, что, рассматривая испарение многокомпонентных оксидных систем, содержащих железо, в ряде случаев авторы опубликованных ранее работ считали наиболее корректным представление оксидов железа в составе конденсированной фазы при высокотемпературном описании указанных систем как Fe_7O .

Среди работ, опубликованных в последние годы, о процессах испарения и термодинамических свойствах систем, содержащих оксид железа, не-

обходимо отметить [16, 17]. В работе [16] изучены фазовые равновесия и термодинамические свойства в системе FeO – TiO_2 – Ti_2O_3 при температурах 1773 и 1873 К. Активности FeO и TiO_2 в расплавах определялись интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема на основе найденных значений активностей кислорода. При расчетах активности TiO_2 бинарная система FeO – TiO_2 была преобразована в тройную O – TiO_2 – Fe . Установлено, что в системе FeO – TiO_2 наблюдаются незначительные отрицательные отклонения от идеального поведения, согласно величинам активностей оксида железа, а диоксид титана характеризуется небольшим отрицательным отклонением в шлаках с высоким содержанием TiO_2 и положительным отклонением в шлаках с высоким содержанием диоксида титана [16].

Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы Fe – Zr – O до температур 3300 К проведено в [17] методом лазерного испарения. В результате определены состав и парциальные давления пара над расплавом системы FeO – ZrO_2 .

Таким образом, как следует из имеющейся в настоящее время информации о высокотемпературном термодинамическом описании системы Fe_2O_3 – TiO_2 , процессы испарения при высоких температурах ранее не изучались, а имеющиеся термодинамические данные неоднозначны. Именно этим продиктована актуальность настоящей работы, в которой впервые проведено изучение процессов испарения системы Fe_2O_3 – TiO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и определены активности компонентов и избыточных энергий Гиббса, а также дано описание найденных значений термодинамических свойств с привлечением как полуэмпирических подходов (на основе полиномов Редлиха–Кистера и Вильсона), так и статистико-термодинамического подхода в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы системы Fe_2O_3 – TiO_2 , содержащие 25, 35 и 45 мол. % оксида железа, получены стандартным методом твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ использовались Fe_2O_3 (98.7% чда, ТУ 6-09-5346-87, Россия) и TiO_2 (99.999% осч 7-3, ТУ 6-09-3811-79, Россия). Рассчитанные количества исходных веществ взвешивались на аналитических весах и гомогенизировались в агатовой ступке в течение 1 ч. После этого смесь спрессовывалась в таблетки при помощи пресс-формы из органического стекла. Полученные таблетки прокаливались при ступенчатых подъемах температуры и изотермических выдержках (табл. 1).

Таблица 1. Условия прокаливания шихты образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3

Условия прокаливания шихты				
T , К	1073	1373	1073	1373
Время прокаливания, ч	10	10	10	30

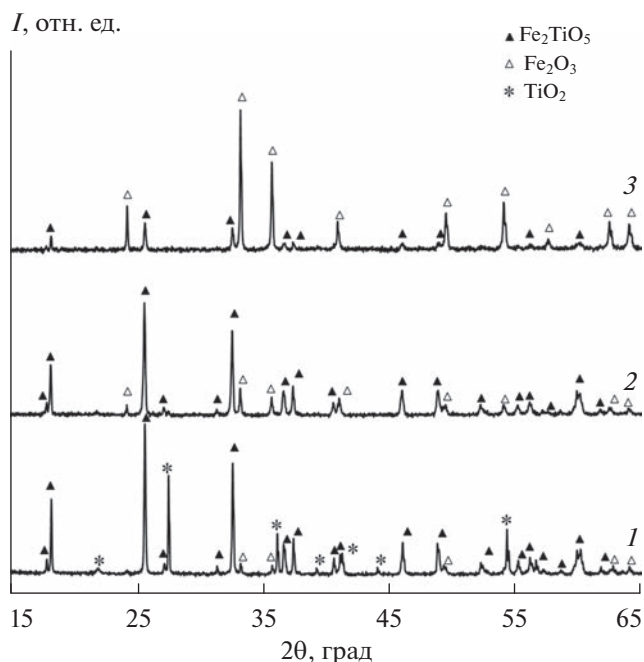
Идентификация полученных керамических образцов выполнена методами рентгенофазового анализа, дифрактометрии высокого разрешения, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометрах Bruker D2 Phaser с медным анодом ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение, напряжение 30 кВ) и Rigaku Ultima IV с кобальтовым анодом. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Diffraс.TOPAS (Bruker, Германия). Рентгенофлуоресцентный анализ проведен на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu). Анализ выполнен в вакууме в диапазоне характеристических линий излучений элементов от углерода до урана. Сканирующая электронная микроскопия поверхности образцов проведена на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитической приставкой — спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 для энергодисперсионного анализа.

Экспериментальное исследование процессов испарения и термодинамических свойств изучаемой системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ выполнено масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [18, 19] на масс-спектрометре MC-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Методические особенности проведения экспериментальных исследований и использованная для этих целей аппаратура подробно описаны ранее [20, 21]. Образцы испарялись из двояной однотемпературной эффузионной камеры, изготовленной из вольфрама. В один из отсеков эффузионной камеры загружался изучаемый образец, а в другой, сравнительный, — индивидуальный Fe_2O_3 . Камера с образцами нагревалась электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Камера предварительно калибровалась по давлению пара фторида кальция [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартным твердофазным методом получены образцы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащие 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3 . На рис. 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Согласно результатам рентгенофазового анализа, получен-


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25 (1), 35 (2), 45 мол. % Fe_2O_3 (3).

ные образцы являются хорошо окристаллизованными. На дифрактограммах присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие нескольким кристаллическим фазам. Во всех образцах обнаружены фазы псевдобрукита Fe_2TiO_5 (Cсmm, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 01-070-2728) и гематита Fe_2O_3 (R-3c, hexagonal, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 00-033-0664). В образце, содержащем 25 мол. % Fe_2O_3 , также обнаружена кристаллическая фаза рутила TiO_2 (P42/mnm, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 01-079-6031).

В табл. 2 приведены результаты определения количественного фазового состава полученных

Таблица 2. Фазовый состав образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3

Содержание Fe_2O_3 в образцах, мол. %	Кристаллическая фаза	Количественное содержание фазы, %
25	Fe_2TiO_5	68.8
	TiO_2	27.9
	Fe_2O_3	3.3
35	Fe_2TiO_5	85.4
	Fe_2O_3	14.6
45	Fe_2O_3	76.0
	Fe_2TiO_5	24.0

многофазных образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, выполнено полнопрофильным методом Ритвельда.

Количественное содержание элементов в данных образцах найдено методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. На рис. 2 представлен энергодисперсионный спектр образца исследуемой системы, содержащего 25 мол. % Fe_2O_3 . Во всех изученных образцах обнаружены только характеристические линии железа и титана. Следует отметить, что наблюдаемые на спектре характеристические линии родия относятся к материалу анода прибора, на котором проводился химический анализ.

С целью уменьшения влияния матричных эффектов при проведении количественного анализа образцов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии проводились несколько параллельных измерений, после чего полученные результаты осреднялись, как показано в табл. 3. По результатам количественного фазового анализа методом Ритвельда, а также рентгенофлуоресцентного анализа рассчитано содержание атомов железа в образцах, приведенное в табл. 4.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность полученных образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. На рис. 3 представлены карты распределения элементов по поверхности образцов. Установлено, что элементы распределены по поверхности образцов равномерно, а других элементов не обнаружено.

Процессы испарения образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3 , изучены в трех независимых экспериментах масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. При нагревании исследуемых образцов в температурном интервале 1400–1600 К наблюдались значительное ухудшение вакуума в области испарителя и увеличение интенсивности ионного тока O_2^+ , который частично перекрывался заслонкой масс-

Таблица 3. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3

Соотношение $[\text{Fe}_2\text{O}_3] : [\text{TiO}_2]$ по синтезу, мол. %	Содержание компонентов по анализу, мол. %	
	Fe_2O_3	TiO_2
25 : 75	49 ± 9	51 ± 9
35 : 65	55 ± 4	45 ± 5
45 : 55	85 ± 4	15 ± 9

Таблица 4. Содержание атомов железа в образцах по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и рентгенофазового анализа методом Ритвельда (РФА)

Содержание Fe по синтезу, ат. %	Содержание Fe по РФЛА, ат. %	Содержание Fe по РФА (метод Ритвельда), ат. %
40	34 ± 9	23.2 ± 0.5
52	39 ± 4	39.0 ± 0.8
62	60 ± 4	59.6 ± 1.2

спектрометра, отделяющей молекулярный сигнал от фонового. После восстановления уровня вакуума в аналитической части масс-спектрометра, начиная с температуры порядка 1550 К, в масс-спектрах пара над изученными образцами были идентифицированы ионы Fe^+ с энергией появления, равной 8.0 ± 0.3 эВ. При более высокой тем-

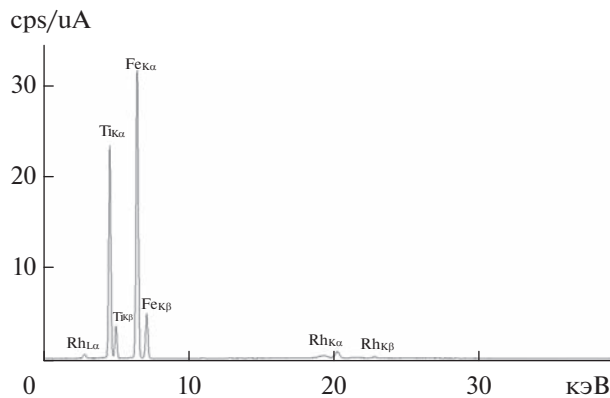


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр образца системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащего 25 мол. % Fe_2O_3 .

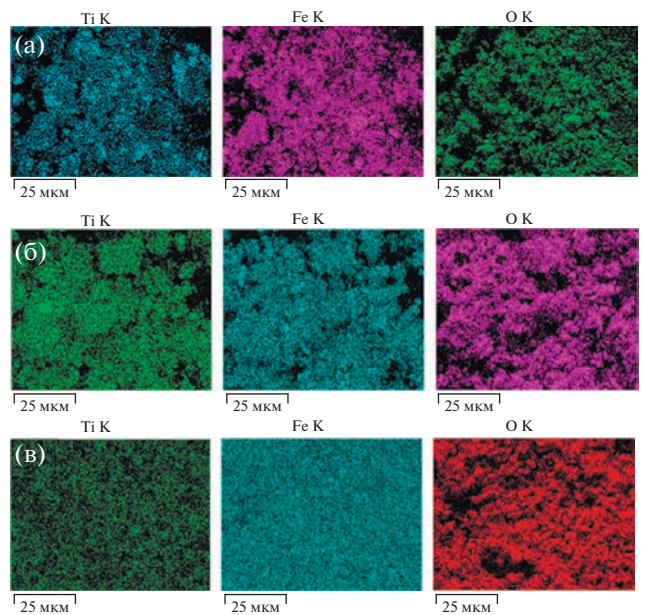


Рис. 3. Карты распределения элементов по поверхности образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25 (а), 35 (б) и 45 мол. % Fe_2O_3 (в).

пературе 1750 К в масс-спектрах пара над образцами исследуемой системы были также найдены ионы FeO^+ с энергией появления 9.0 ± 0.5 эВ. Сравнение полученных энергий появления ионов Fe^+ и FeO^+ со справочными данными [23] показало, что эти ионы являются молекулярными. Необходимо отметить, что при изотермической выдержке при 1760 К интенсивность ионного тока Fe^+ постепенно уменьшалась, а ионного тока FeO^+ увеличивалась. При более высокой температуре порядка 2000 К в масс-спектрах пара появлялись ионы TiO^+ и TiO_2^+ с энергиями появления, равными 6.7 ± 0.3 и 9.7 ± 0.3 эВ. Интенсивности ионных токов Fe^+ и FeO^+ при этом достаточно быстро снижались до уровня фона.

Значительное ухудшение вакуума в системе при повышении температуры в интервале 1400–1600 К и частичное перекрывание величины ионного тока кислорода при идентификации основного и фоновых сигналов, по-видимому, свидетельствуют о том, что оксид железа(III) восстанавливается до оксида железа(II) согласно уравнению



как неоднократно отмечалось ранее в литературе [7].

По этой причине предполагалось, что результаты, полученные масс-спектрометрическим эф-

фузионным методом Кнудсена при температурах более 1600 К, относятся к системе $\text{FeO}-\text{TiO}_2$. В рамках этого рассмотрения составы образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3 , представлены как образцы системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ с содержанием FeO , равным 40, 52 и 62 мол. % соответственно.

В табл. 5–7 и на рис. 4 приведены экспериментальные результаты для зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ от времени испарения и температуры, полученные в настоящей работе. Парциальные давления молекулярных форм пара Fe , FeO , TiO и TiO_2 найдены методом сравнения ионных токов по уравнению

$$p_i = p_s \frac{I_i^+ T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s^+ T_s \sigma_i \gamma_i},$$

где p_i – парциальное давление молекулярной формы пара i , Па; I_i^+ – интенсивность ионного тока в масс-спектре пара над образцом с поправкой на изотопное распределение, усл. ед.; T – температура, К; σ_i – сечение ионизации; γ_i – коэффициент конверсии вторично-электронного множителя, пропорциональный $1/\sqrt{M_i}$, M_i – молекулярная масса иона. Индексы i и s относятся к изучаемому соединению и стандарту давления соответствен-

Таблица 5. Зависимости парциальных давлений p_i Fe , FeO и активностей $a(\text{FeO})$ от времени испарения и температуры, полученные при изучении полного испарения образца исходного состава 45 мол. % Fe_2O_3 –55 мол. % TiO_2

Время испарения, мин	T , К	х, мол. дол.		p_i , Па			$a(\text{FeO})$
		FeO	TiO ₂	Fe	FeO	O ₂	
35	1760	0.675	0.325	1.19	0.02	0.02	0.23
40	1760	0.662	0.338	1.24	0.03	0.03	0.22
80	1765	0.553	0.447	0.9	0.02	0.03	0.17
90	1740	0.522	0.478	0.72	0.02	0.02	0.18
100	1741	0.488	0.512	0.76	0.02	0.02	0.14
110	1765	0.445	0.555	0.94	0.02	0.03	0.13
120	1763	0.388	0.612	0.9	0.03	0.03	0.11
130	1761	0.326	0.674	0.77	0.03	0.02	0.08
135	1761	0.295	0.705	0.64	0.05	0.05	0.05
140	1761	0.268	0.732	0.47	0.06	0.06	0.04
145	1765	0.245	0.755	0.42	0.06	0.06	0.03
150	1765	0.222	0.778	0.33	0.10	0.107	0.03
155	1765	0.201	0.799	0.32	0.11	0.11	0.03
160	1765	0.177	0.823	0.35	0.12	0.12	0.02
170	1765	0.128	0.872	0.29	0.11	0.11	0.02
180	1765	0.078	0.922	0.28	0.11	0.10	0.02
185	1765	0.054	0.946	0.23	0.08	0.08	0.01
190	1765	0.033	0.967	0.2	0.05	0.05	0.01

Таблица 6. Зависимости парциальных давлений p_i молекулярных форм пара Fe, FeO, TiO, TiO₂ и O₂, а также активностей FeO от времени испарения и температуры, полученные при изучении полного испарения образца исходного состава 35 мол. % Fe₂O₃ – 65 мол. % TiO₂

Время испарения, мин	T, К	x, мол. дол.		p_i , Па					$a(\text{FeO})$
		FeO	TiO ₂	Fe	FeO	TiO	TiO ₂	O ₂	
10	1760	0.509	0.491	1.14	0.02	—	—	0.43	0.21
15	1760	0.502	0.498	1.14	0.02	—	—	0.43	0.20
20	1761	0.495	0.505	1.14	0.02	—	—	0.43	0.19
25	1760	0.488	0.512	1.10	0.02	—	—	0.42	0.20
30	1760	0.480	0.520	1.12	0.02	—	—	0.42	0.19
35	1762	0.472	0.528	1.14	0.02	—	—	0.43	0.19
40	1760	0.465	0.535	1.10	0.02	—	—	0.42	0.19
45	1762	0.457	0.543	1.14	0.03	—	—	0.43	0.19
50	1762	0.448	0.552	1.14	0.05	—	—	0.43	0.17
60	1762	0.431	0.569	1.05	0.04	—	—	0.40	0.17
70	1765	0.413	0.587	1.10	0.05	—	—	0.42	0.17
80	1763	0.393	0.607	1.05	0.06	—	—	0.40	0.16
90	1770	0.372	0.628	1.12	0.07	—	—	0.42	0.16
100	1765	0.350	0.650	1.05	0.07	—	—	0.40	0.15
120	1760	0.304	0.696	0.91	0.10	—	—	0.34	0.12
140	1762	0.256	0.744	0.82	0.13	—	—	0.31	0.12
150	1760	0.231	0.769	0.7	0.11	—	—	0.26	0.11
160	1760	0.205	0.795	0.77	0.13	—	—	0.29	0.08
180	1760	0.154	0.846	0.64	0.10	—	—	0.24	0.06
200	1760	0.108	0.892	0.53	0.06	—	—	0.20	0.05
220	1760	0.064	0.936	0.46	0.05	—	—	0.17	0.04
240	1765	0.022	0.978	0.44	0.04	—	—	0.16	0.03
245	1770	0.012	0.988	0.34	0.04	—	—	0.12	0.01
250	1768	0.007	0.993	0.05	0.0035	—	—	0.02	—
250	2180	0.007	0.993	0.68	0.06	—	—	0.26	—
255	2190	—	1	—	—	0.08	0.17	0.03	—
260	2380	—	1	—	—	0.72	1.24	0.26	—
270	2380	—	1	—	—	0.75	1.31	0.27	—
280	2380	—	1	—	—	0.67	1.14	0.24	—
290	2380	—	1	—	—	0.53	0.872	0.19	—
300	2380	—	1	—	—	0.06	0.04	0.02	—
310	2380	—	1	—	—	0	0	0	—

но. В качестве внутреннего стандарта парциального давления в данной работе использовалось серебро, рекомендуемое ИЮПАК для этих целей [24]. Величины сечений ионизации атомов приняты согласно [25]. Сечения ионизации молекулярных форм пара, как правило, вычисляются по методу аддитивности [18, 19]. Однако экспериментально установлено [19], что метод аддитивности в ряде случаев приводит к некорректным результатам. Именно по этой причине при вычислении сечений ионизации TiO₂, TiO и FeO использовались

данные [19], согласно которым $\sigma(\text{TiO})/\sigma(\text{Ti}) = 0.85$, $\sigma(\text{TiO}_2)/\sigma(\text{TiO}) = 0.45$, $\sigma(\text{FeO})/\sigma(\text{Fe}) = 0.65$.

Давление пара кислорода над исследуемой системой найдено, согласно [26], по уравнению

$$p(\text{O}_2) = 0.5p(\text{Fe})\sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{Fe})}} + 0.5p(\text{TiO})\sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{TiO})}}$$

Изменения брутто-состава образцов исследуемой системы FeO–TiO₂ в процессе испарения в концентрационном интервале от 0 до 62 мол. %

Таблица 7. Зависимости парциальных давлений p_i молекулярных форм пара Fe, FeO, TiO, TiO₂, O₂ и активностей FeO от времени испарения и температуры, полученные при изучении полного испарения образца исходного состава 25 мол. % Fe₂O₃–75 мол. % TiO₂

Время испарения, мин	T, К	x, мол. дол.		p_i , Па					$a(\text{FeO})$
		FeO	TiO ₂	Fe	FeO	TiO	TiO ₂	O ₂	
2	1750	0.394	0.606	0.70	0.01	—	—	0.26	0.13
5	1750	0.381	0.619	0.70	0.01	—	—	0.26	0.13
10	1753	0.359	0.641	0.66	0.01	—	—	0.25	0.11
15	1753	0.338	0.662	0.49	0.01	—	—	0.18	0.07
20	1754	0.319	0.681	0.54	0.02	—	—	0.20	0.08
30	1748	0.284	0.716	0.32	0.01	—	—	0.12	0.04
40	1742	0.255	0.745	0.31	0.01	—	—	0.12	0.05
45	1769	0.239	0.761	0.36	0.02	—	—	0.14	0.03
50	1767	0.221	0.779	0.36	0.03	—	—	0.14	0.03
60	1766	0.186	0.814	0.29	0.02	—	—	0.11	0.02
70	1760	0.155	0.845	0.24	0.03	—	—	0.09	0.02
80	1753	0.128	0.872	0.17	0.03	—	—	0.06	0.01
90	1753	0.106	0.894	0.14	0.03	—	—	0.05	0.01
105	1753	0.076	0.924	0.12	0.02	—	—	0.04	0.01
120	1753	0.046	0.954	0.13	0.02	—	—	0.05	0.01
130	1755	0.026	0.974	0.11	0.02	—	—	0.04	7×10^{-3}
140	1758	0.011	0.989	0.06	0.01	—	—	0.02	3×10^{-3}
147	2179	0.005	0.995	0.22	—	0.12	0.31	0.12	—
150	2179	—	1.000	0.01	—	0.12	0.31	0.05	—
155	2179	—	1.000	—	—	0.12	0.24	0.04	—
160	2179	—	1.000	—	—	0.12	0.24	0.04	—
160	2375	—	1.000	—	—	1.29	1.89	0.45	—
165	2375	—	1.000	—	—	1.42	1.89	0.50	—
170	2375	—	1.000	—	—	0.06	0.04	0.02	—
172	2375	—	1.000	—	—	0.034	0.04	0.01	—
175	2375	—	1.000	—	—	0	0	0	—

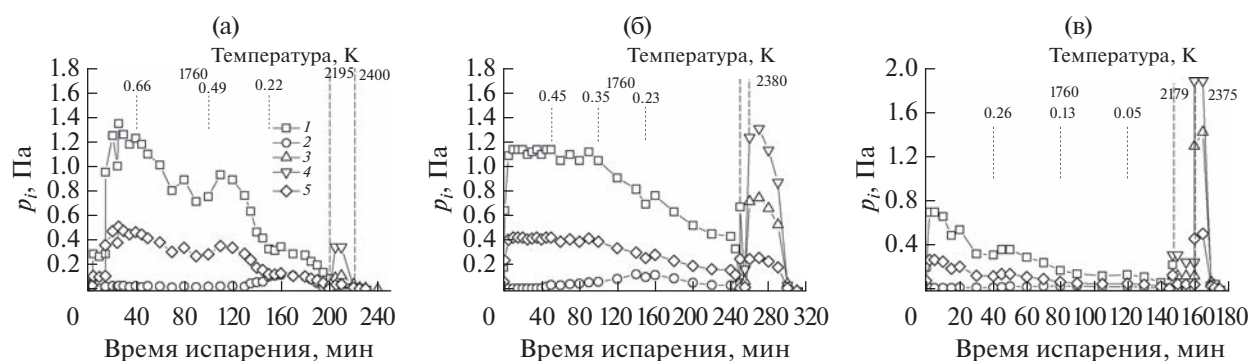
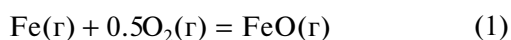


Рис. 4. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой FeO–TiO₂ от времени и температуры испарения исследуемого образца системы Fe₂O₃–TiO₂, содержащего 45 мол. % Fe₂O₃ (а), 35 (б), 25 (в); числа над пунктирными линиями — мольные доли FeO в расплаве исследуемой системы, оцененные методом полного изотермического испарения [27, 28]; 1 – Fe, 2 – FeO, 3 – TiO, 4 – TiO₂, 5 – O₂.

FeO, а также соответствующие им изменения парциальных давлений молекулярных форм пара рассчитаны с использованием основных положений метода полного изотермического испарения, детально рассмотренного в [27, 28]. Концентрационные изменения исследуемых образцов в процессе испарения, найденные методом полного изотермического испарения, приведены на рис. 4 и более подробно в табл. 5–7. Сопоставление величин парциальных давлений, соответствующих одним и тем же составам конденсированной фазы, найденным согласно экспериментальным данным (рис. 4), свидетельствует о значительно лучшем соответствии результатов, найденных на изотермах испарения образцов, содержащих изначально 25 и 45 мол. % Fe₂O₃. Именно эти данные использовались для дальнейшего термодинамического рассмотрения экспериментальных результатов настоящей работы. Данные, полученные при определении парциальных давлений компонентов при испарении образца, содержащего изначально 35 мол. % Fe₂O₃ (рис. 4б), рассматривались как оценочные ввиду того, что, по мнению авторов, оксид железа в составе исследуемого образца при температуре эксперимента характеризовался степенью окисления Fe₂O, а не FeO по сравнению с двумя другими образцами.

Следует отметить воспроизводящийся факт увеличения относительного содержания FeO в паре над образцами изученных составов системы FeO–TiO₂ по мере испарения FeO. Увеличение соотношения $p(\text{FeO})/p(\text{Fe})$ может быть связано только со сдвигом равновесия реакции



в сторону образования газообразного оксида железа.

Связанное с диссоциацией FeO(ж) давление кислорода уменьшается с уменьшением мольной доли оксида железа в расплаве. Это должно было бы сопровождаться уменьшением соотношения $p(\text{FeO})/p(\text{Fe})$. Наблюдаемое на практике увеличение этого соотношения может быть объяснено началом характерного для диоксида титана перехода TiO₂ в TiO_{2-x}. В процессе избирательного испарения оксида железа из расплава мольная доля TiO₂ постоянно увеличивается. При этом парциальное давление кислорода также увеличивается, сдвигая равновесие (1) в сторону образования FeO(г).

Для дальнейшего термодинамического рассмотрения найденных значений парциальных давлений Fe и FeO сделано допущение, что в процессах изотермической выдержки исследуемых образцов оксид железа все-таки полностью перешел в форму FeO, принимая во внимание, что более корректно изучаемая система могла бы быть представлена в виде Fe₂O–TiO₂.

Активность оксида железа $a(\text{FeO})$ найдена по уравнению

$$a(\text{FeO}) = \frac{p(\text{FeO})}{p_0(\text{FeO})} = \frac{p^{1.5}(\text{Fe})}{p_0^{1.5}(\text{Fe})}.$$

Для этого в сравнительный отсек сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры загружался Fe₂O₃. В рамках допущения на основе выполненных ранее исследований испарения Fe₂O₃ [7] предполагалось, что при температурах эксперимента Fe₂O₃, теряя кислород, восстанавливался до FeO, а система Fe₂O₃–TiO₂ представлялась как система FeO–TiO₂.

Согласно фазовой диаграмме системы FeO–TiO₂ [29], при температуре 1760 К существует широкая область гомогенного расплава. Это позволило для получения явных концентрационных зависимостей активностей компонентов в рассматриваемой системе аппроксимировать величины активностей FeO из табл. 5–7 с привлечением полиномов Редлиха–Кистера [30] и Вильсона [31]

$$\ln \frac{a(\text{FeO})}{x(\text{FeO})} = x_{\text{TiO}_2}^2 [B + C\{4x(\text{FeO}) - 1\} + D\{x(\text{FeO}) - x(\text{TiO}_2)\}\{5x(\text{FeO}) - x(\text{TiO}_2)\}], \quad (2)$$

$$\ln \frac{a(\text{FeO})}{x(\text{FeO})} = -\ln(x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)) + x(\text{TiO}_2) \left(\frac{\Lambda_{FT}}{x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)} - \frac{\Lambda_{TF}}{x(\text{TiO}_2) + \Lambda_{TF}x(\text{FeO})} \right), \quad (3)$$

как описано ранее в [32, 33].

Здесь x_i – мольная доля компонента i ; B , C , D – коэффициенты полинома Редлиха–Кистера; Λ_{FT} , Λ_{TF} – коэффициенты полинома Вильсона.

Следует отметить, что для дальнейшей аппроксимации значений активностей FeO в системе FeO–TiO₂ методами Редлиха–Кистера, Вильсона и на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) использовались главным образом экспериментальные результаты, полученные при испарении образцов, содержащих 40 и 62 мол. % FeO.

Установлено, что при описании концентрационной зависимости активностей FeO в системе FeO–TiO₂ полиномом Редлиха–Кистера по уравнению (2) коэффициент D статистически незначим (на уровне значимости 0.05). Следовательно, в (2) целесообразно использовать два ненулевых коэффициента B и C , которые равны соответственно $-(3.24 \pm 0.12)$ и $-(1.71 \pm 0.19)$. Среднее квадратическое отклонение регрессии составило 0.32 для натурального логарифма коэффициента активности FeO и 0.03 для активностей FeO. При аппроксимации активностей FeO полино-

мом Вильсона значения коэффициентов в уравнении (3) составили $\Lambda_{FT} = 14.453$ и $\Lambda_{TF} = 0.260$. Это соответствовало среднему квадратическому отклонению регрессии, равному 0.37 для натурального логарифма коэффициента активности FeO и 0.02 для активностей FeO.

В этом случае концентрационные зависимости активностей TiO_2 рассчитывались по соотношениям

$$\ln \frac{a(\text{TiO}_2)}{x(\text{TiO}_2)} = x^2(\text{FeO})[B + C\{x(\text{FeO}) - 3x(\text{TiO}_2)\}], \quad (4)$$

$$\ln \frac{a(\text{TiO}_2)}{x(\text{TiO}_2)} = -\ln(x(\text{TiO}_2) + \Lambda_{TF}x(\text{FeO})) + x(\text{FeO})\left(\frac{\Lambda_{TF}}{x(\text{TiO}_2) + \Lambda_{TF}x(\text{FeO})} - \frac{\Lambda_{FT}}{x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)}\right), \quad (5)$$

выведенным с привлечением уравнения Гиббса–Дюгема и полиномов (2), (3).

Аппроксимированные концентрационные зависимости активностей компонентов системы FeO– TiO_2 при 1760 К согласно полиномам Редлиха–Кистера и Вильсона представлены на рис. 5 в сопоставлении с экспериментальными данными для активностей FeO. Величины активностей компонентов изучаемой системы характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения, при этом в области содержания FeO, меньших 30 мол. %, активности TiO_2 близки по величине к мольной доле этого компонента при использовании как (4), так и (5).

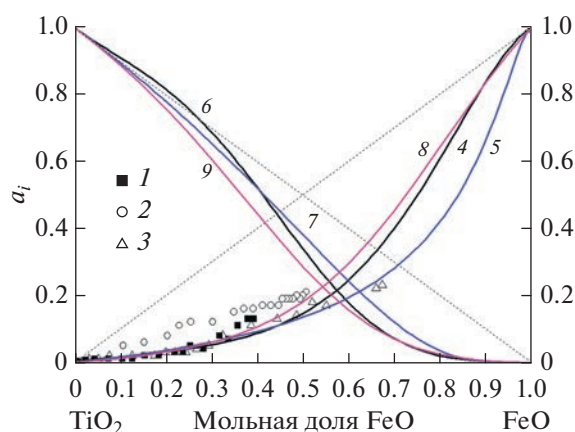


Рис. 5. Активности FeO в расплавах системы FeO– TiO_2 при 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе при испарении образцов, содержащих 25 (1), 35 (2), 45 (3) мол. % Fe_2O_3 ; 4, 5, 8 – активности FeO; 6, 7, 9 – TiO_2 , рассчитанные соответственно: 4, 6 – полиномами Редлиха–Кистера (2), (4); 5, 7 – полиномами Вильсона (3), (5); 8, 9 – на основе подхода ОРТАР; пунктирные линии – идеальное поведение расплава.

На рис. 6 сравниваются величины активностей FeO и TiO_2 в расплаве системы FeO– TiO_2 при 1760 К, найденные в настоящей работе, с полученными ранее данными [13, 16]. Таким образом, результаты настоящей работы по определению активностей компонентов FeO и TiO_2 в системе FeO– TiO_2 в пределах удвоенной экспериментальной погрешности находятся в удовлетворительном соответствии с ранее полученными данными с учетом того факта, что активность оксида железа в настоящей работе определена прямым экспериментальным методом, а в [13, 16] оценена в рамках различных приближений.

Величины избыточных энергий Гиббса вычислены по уравнениям Редлиха–Кистера и Вильсона

$$\Delta G^E = RTx(\text{FeO})x(\text{TiO}_2) \times [B + C\{x(\text{FeO}) - x(\text{TiO}_2)\}], \quad (6)$$

$$\Delta G^E = RT(-x(\text{FeO})\ln(x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)) - x(\text{TiO}_2)\ln(\Lambda_{TF}x(\text{FeO}) + x(\text{TiO}_2))) \quad (7)$$

с теми же значениями коэффициентов, что и выше, для соответствия уравнению Гиббса–Дюгема.

На рис. 7 представлены зависимости избыточных энергий Гиббса от состава расплава системы FeO– TiO_2 при 1760 К, которые свидетельствуют об отрицательном отклонении изученной системы от идеального поведения. Минимум энергии Гиббса смещен от эквимолярного состава в сторону FeO, причем более значительно при использовании полинома Вильсона (7). Использование по-

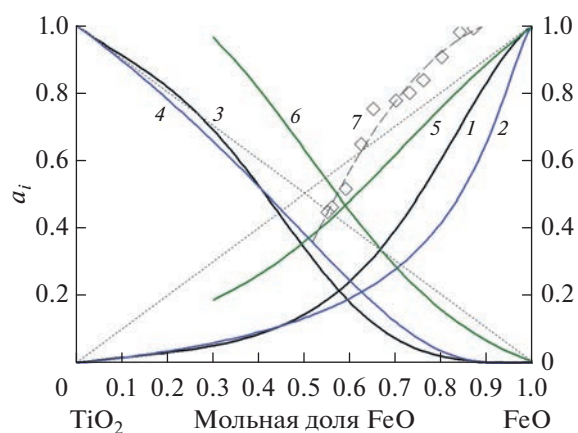


Рис. 6. Активности FeO и TiO_2 в расплавах системы FeO– TiO_2 при 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе и сопоставленные с результатами работ [13, 16]: 1 – активность FeO, рассчитанная по уравнению (2); 2 – активность TiO_2 , рассчитанная по (3); 3 – активность FeO, рассчитанная по (4); 4 – активность TiO_2 , рассчитанная по (5); 5 – активность FeO [16]; 6 – активность TiO_2 [16]; 7 – активность FeO [13]; штриховая линия – аппроксимация активностей FeO [13]; пунктирные линии – идеальное поведение расплава системы FeO– TiO_2 .

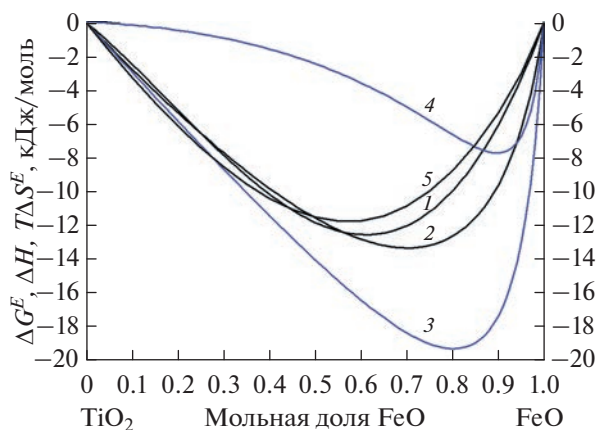


Рис. 7. Избыточная энергия Гиббса (1, 2, 5), энтальпия смешения (3) и избыточная энтропия, умноженная на температуру (4), в системе FeO–TiO₂ при 1760 К, полученные в настоящей работе: 1 – рассчитанные согласно полиному Редлиха–Кистера [30] по уравнению (6); 2–4 – рассчитанные согласно полиномам Вильсона [31, 32]; 5 – результаты моделирования на основе подхода ОРТАР.

линома Вильсона позволяет также впервые оценить энтальпии смешения и избыточные энтропии расплавов исследованной системы по методике, предложенной в [31, 34] и реализованной в [32, 33]. Полученные таким образом величины энтальпий смешения и избыточных энтропий в системе FeO–TiO₂ при 1760 К также приведены на рис. 7.

Отклонение термодинамических свойств системы FeO–TiO₂ от идеальности (рис. 7) в основном связано с энтальпией смешения, т.е. с энергией взаимодействия компонентов, выделяющейся при образовании раствора. Избыточная энтропия системы FeO–TiO₂, связанная с отклонением распределения компонентов от случайного распределения, присущего идеальному раствору, близка к нулю в области, прилегающей к TiO₂, но уменьшается с увеличением содержания FeO. Это свидетельствует о статистическом распределении компонентов в расплавах с высоким содержанием TiO₂ и усиливающимся упорядочении расплава при добавлении FeO. Отмеченное упорядочение, по-видимому, приводит к нарушению симметрии концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса относительно эквимольного состава.

В связи с более весомым вкладом энтальпии смешения в величину избыточной энергии Гиббса по сравнению с вкладом избыточной энтропии можно было бы сделать вывод, что по термодинамическим свойствам расплавы системы FeO–TiO₂ близки к регулярным растворам [35, 36], особенно в областях с малым содержанием FeO. Однако известно [37], что концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса в системе, подчиняющейся модели регулярного раствора, скорее, симметрична относительно эквимольного состава.

Кроме того, отмеченное выше упорядочение компонентов в расплаве также не характерно для регулярного раствора. Как известно, для рассмотрения несимметричных концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса принято использовать модель субрегулярных растворов [37, 38]. Целесообразность применения этой модели подтверждается также фактом описания избыточной энергии Гиббса рассматриваемой системы полиномом Редлиха–Кистера (6) с двумя коэффициентами, который, как показано в [39], однозначно отвечает модели субрегулярных растворов. Таким образом, на основании проведенного рассмотрения можно сделать вывод о том, что термодинамические свойства расплавов системы FeO–TiO₂ при 1760 К могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов [38].

Представляет значительный интерес сопоставление найденных концентрационных зависимостей термодинамических свойств (рис. 5–8) с результатами моделирования термодинамических свойств изучаемой системы FeO–TiO₂ в рамках ОРТАР [40]. Подробное описание методики расчетов можно найти в ряде публикаций, например в [41, 42], поэтому приведем ниже только основные параметры использованной решеточной модели. Выбрана решетка с координационным числом 3 и структурные элементы FeO и TiO₂. В соответствии с соотношением молярных объемов компонентов FeO занимал 2 узла решетки и имел 4 контактные точки, TiO₂ – 3 узла решетки и 5 контактных точек. Энергии взаимодействия металл–металл и кислород–кислород считались равными нулю. Энергетический параметр для связи Ti–O–Ti определен ранее при моделировании термодинамического описания системы TiO₂–Al₂O₃–SiO₂ [43] и при оптимизации тер-

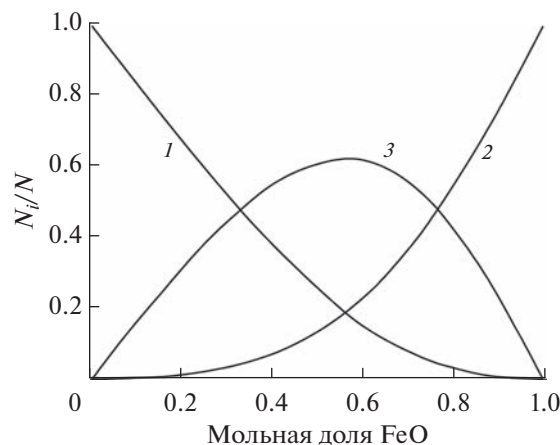


Рис. 8. Относительные числа связей Ti–O–Ti (1), Fe–O–Fe (2), Fe–O–Ti (3), образующихся с учетом второй координационной сферы в расплавах системы FeO–TiO₂ при температуре 1760 К, рассчитанные на основе ОРТАР [40].

модинамических свойств системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ выбран, как и ранее в работе [43].

В результате оптимизации энергетических параметров модели при интерполяции активностей FeO , приведенных в табл. 5, 7, получены концентрационные зависимости, представленные на рис. 5 (кривые 5, 6). Среднеквадратичное отклонение значений кривой 5 от соответствующих экспериментальных точек равно 0.04, что соответствует аналогичному отклонению от результатов аппроксимации полиномом Редлиха–Кистера. С использованием полученного набора оптимизированных энергетических параметров рассматриваемой модели взаимодействия в расплавах системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ рассчитаны зависимости относительного числа связей различного типа в решетке с учетом второй координационной сферы от состава исследуемой системы (рис. 8). Сдвиг максимума кривой 3, характеризующей относительное изменение количества связей смешанного типа в исследуемом расплаве, в сторону высоких концентраций FeO коррелирует с положением минимума избыточной энергии Гиббса (кривая 5 на рис. 7) и иллюстрирует определяющее влияние смешанных связей в расплаве на характер отклонений системы от идеальности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены образцы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, содержащие 25, 35 и 45 мол. % оксида железа(III). Идентификация образцов проведена с использованием методов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Процессы испарения образцов исследуемой системы изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Образцы испарялись из двоянной вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Идентифицирован состав и определены парциальные давления молекулярных форм пара над изученной системой. Определены активности компонентов расплава и избыточные энергии Гиббса в системе $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ при температуре 1760 К. С привлечением полинома Вильсона оценены энтальпии смешения и избыточные энтропии в расплавах рассматриваемой системы. Установлено, что термодинамические свойства расплавов системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности и могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов.

Таким образом, впервые выполнено экспериментальное исследование термодинамических свойств системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ при 1760 К, которое может быть принято во внимание при дальнейшем прогнозировании возможных фазовых равновесий многокомпонентных оксидных систем в различных областях высокотемпературного материаловедения, металлургии и при рассмотрении

вопросов ликвидации последствий тяжелых аварий на АЭС с использованием жертвенных материалов, в случаях когда моделирование этих процессов проводится при высоких температурах в рамках подхода CALPHAD с использованием баз термодинамических данных, таких как Thermo-Calc, FactSage, SGTE, NUCLEA, TAF-ID и других.

Исследование проведено с использованием оборудования научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: фазовый состав образцов изучен в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования”; рентгенофлуоресцентный анализ выполнен в ресурсном центре “Методы анализа состава вещества”; изучение поверхности образцов проводилось в ресурсном центре “Геомодель”; жидкий азот, необходимый для работы масс-спектрометра, поставлялся криогенным отделом научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00254).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis // J. Photochem. Photobiol., C. 2000. V. 1. № 1. P. 1.
2. Mahmoodi A., Ghoranneviss M., Asgary S. Preparation and Antibacterial Activity Studies of TiO_2 Nanostructured Materials // High Temp. 2019. V. 57. № 2. P. 289.
3. Mersal M., Zedan A.F., Mohamed G.G., Hassan G.K. Fabrication of Nitrogen Doped $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanostructures for Photocatalytic Oxidation of Methanol Based Wastewater // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 4431.
4. Gorbunova V.A., Sliapniov L.M. On Photocatalytic Activity of Systems of Titania/(Fe (II, III))-type in Aqueous Suspensions // Sci. Tech. 2018. V. 17. № 6. P. 521.
5. Wilke K., Breuer H.D. The Influence of Transition Metal Doping on the Physical and Photocatalytic Properties of Titania // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1999. V. 121. № 1. P. 49.
6. Sun L., Li J., Wang C.L., Li S.F., Chen H.B., Lin C.J. An Electrochemical Strategy of Doping Fe^{3+} into TiO_2 Nanotube Array Films for Enhancement in Photocatalytic Activity // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. № 10. P. 1875.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
8. Lopatin S.I., Zvereva I.A., Chislova I.V. Vaporization and Thermodynamic Properties of GdFeO_3 and GdCoO_3 Complex Oxides // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 8. P. 1495.
9. Gilles P.W., Carlson K.D., Franzen H.F., Wahlbeck P.G. High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides. I. Vaporization Characteristics of the Crystalline Phases // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2461.
10. Gilles P.W., Franzen H.F., Duane Stone G., Wahlbeck P.G. High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides. III. Vaporization Characteristics of the Liquid Phase // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 1938.

11. *Hampson P.J., Gilles P.W.* High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides. VII. Mass Spectrometry and Dissociation Energies of TiO(g) and $\text{TiO}_2\text{(g)}$ // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. № 8. P. 3708.
12. *Семенов Г.А., Лопатин С.И., Кулигина Л.А.* Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения в системе на основе оксидов титана, скандия и лютеция // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4 (физика, химия)*. 1994. Т. 1. № 4. С. 46.
13. *Ban-ya S., Chiba A., Hikosaka A.* Thermodynamics of $\text{Fe}_x\text{O}-\text{M}_y\text{O}_y$ ($\text{M}_y\text{O}_y = \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{and Al}_2\text{O}_3$) Binary Melts in Equilibrium with Solid Iron // *Tetsu-to-Hagane*. 1980. V. 66. № 10. P. 1484.
14. *Eriksson G., Pelton A.D.* Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the $\text{MnO}-\text{TiO}_2$, $\text{MgO}-\text{TiO}_2$, $\text{FeO}-\text{TiO}_2$, $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, and $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ Systems // *Metall. Trans. B*. 1993. V. 24. № 5. P. 795.
15. *Stolyarova V.L., Semenov G.A.* Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems / Ed. Beynon J.H. Chichester: John Wiley, 1994. 434 p.
16. *Pesl J., Hurman Eric R.* High-temperature Phase Relations and Thermodynamics in the Iron–Titanium–Oxygen System // *Metall. Mater. Trans. B*. 1999. V. 30. № 4. P. 695.
17. *Sheindlin M., Frolov A., Petukhov S., Bottomley D., Masaki K., Manara D., Costa D.* Mass Spectrometric Study of the Laser-evaporated Fe–Zr–O System up to 3300 K // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 3. P. 2161.
18. *Hilpert K.* High Temperature Mass Spectrometry in Materials Research // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991. V. 5. № 4. P. 175.
19. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* High-temperature Mass Spectrometry: Instrumental Techniques, Ionization Cross-sections, Pressure Measurements, and Thermodynamic Data (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2005. V. 77. № 4. P. 683.
20. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G.* Ti_3O_5 and V_2O_3 Vaporization // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 38.
21. *Lopatin S.I.* Vaporization and Thermodynamic Properties of the $\text{NbO}_2-\text{TiO}_2$ System // *Glass Phys. Chem.* 2022. V. 48. № 2. P. 117.
22. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Бергман Г.А., Юнгман В.С., Хачкурузов Г.А., Иорши В.С., Дорофеева О.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. издание / Под ред. Глушко В.П. Т. IV. Кн. 2. М.: Наука, 1982. 560 с.
23. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase Ion and Neutral Thermochemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. № Suppl. 1. P. 861.
24. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis of Interlaboratory Measurements on the Vapor Pressure of Cadmium and Silver // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 31. № 3. P. 395.
25. *Mann J.B.* Ionization Cross Sections of the Elements Calculated from Mean-square Radii of Atomic Orbitals // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
26. *Zeifert P.L.* Measurement of Vapor Pressure of Refractories. In: *High Temperature Technology* / Ed. Kempbell I.E. N.Y.: John Wiley, 1956. P. 485.
27. *Сидоров Л.Н., Акишин П.А.* Масс-спектрометрический метод определения парциальных давлений паров и относительных сечений ионизации молекул по изотермам полного испарения // *Докл. АН СССР*. 1963. Т. 151. № 1. С. 136.
28. *Sidorov L.N., Shol'ts V.B.* Mass Spectrometric Investigation of Two-component Systems of Complex Vapour Composition by the Isothermal Evaporation Method // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1972. V. 8. № 5. P. 437.
29. *MacChesney J.B., Muan A.* Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System Iron Oxide–Titanium Oxide at Low Oxygen Pressures // *Am. Mineral.* 1961. V. 46. № 5–6. P. 572. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/46/5-6/572/541768/Phase-equilibria-at-liquidus-temperatures-in-the>
30. *Redlich O., Kister A.T.* Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1948. V. 40. № 2. P. 345.
31. *Orye R.V., Prausnitz J.M.* Multicomponent Equilibria: the Wilson Equation // *Ind. Eng. Chem.* 1965. V. 57. № 5. P. 18.
32. *Столярова В.Л., Ворожцов В.А.* Возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах // *Журн. неорг. химии*. 2021. Т. 66. № 9. С. 1303.
33. *Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Кириллова С.А., Лопатин С.И.* Термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // *Журн. неорг. химии*. 2023. Т. 68. № 2. С. 209.
34. *Wilson G.M.* Vapor–Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. № 2. P. 127.
35. *Hildebrand J.H.* Solubility. XII. Regular Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 1929. V. 51. № 1. P. 66.
36. *Hildebrand J.H.* The Term ‘Regular Solution’ // *Nature*. 1951. V. 168. № 4281. P. 868.
37. *Дуров В.А., Азеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. Изд. 3-е / Под ред. Крестова Г.А., Полторака О.М. М.: Книжный дом “Либроком”, 2010. 248 с.
38. *Hardy H.K.* A “Sub-regular” Solution Model and Its Application to Some Binary Alloy Systems // *Acta Metall.* 1953. V. 1. № 2. P. 202.
39. *Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N.* Thermodynamics and Vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ System Studied by Knudsen Effusion Mass Spectrometry // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 156. P. 110156.
40. *Barker J.A.* Cooperative Orientation Effects in Solutions // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
41. *Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I.* Thermodynamic Description of the $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$ Systems at High Temperatures // *Calphad*. 2019. V. 65. P. 165.
42. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Shugurov S.M., Shilov A.L., Stolyarov V.A., Almashev V.I.* Mass Spectrometric Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Melts at High Temperatures // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2023. V. 37. № 5. P. e9459.
43. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shemchuk D.V., Shilov A.L., Lopatin S.I., Almashev V.I., Shuvaeva E.B., Kirillova S.A.* High-temperature Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System and Modeling // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. V. 36. № 19. e9359.

УДК 536.424.1

УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО КВАРЦА, ДИСПЕРГИРОВАННОГО В СЕРЕБРЯНОЙ МАТРИЦЕ

© 2023 г. А. Н. Жуков*, В. В. Якушев, А. И. Рогачева

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия***E-mail: azhukov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Образцы с пористостью 2–3 и 13%, состоящие из мелкозернистого кварца, диспергированного в серебряной матрице, были подвергнуты ударному сжатию до 28, 33 и 37 ГПа в плоских ампулах сохранения. В образцах с пористостью 2–3% после очистки от серебра наряду с аморфизованным кварцем рентгенографически обнаруживалась кристаллическая фаза высокого давления диоксида кремния, отличная от стишовита и предположительно имеющая моноклинную решетку.

DOI: 10.31857/S0040364423060182

ВВЕДЕНИЕ

Ударная адиабата кварца хорошо изучена [1, 2] и свидетельствует о переходе кварца в диапазоне давлений 15–35 ГПа в существенно более плотную фазу, плотность которой близка плотности стишовита – фазы SiO_2 с октаэдрическим полиэдром кремния (структура рутила), впервые полученной при статическом давлении Стишовым более 60 лет назад [3]. Вместе с тем сохраненные после ударно-волнового воздействия примерно в том же интервале давлений образцы содержат в основном кварц и аморфную фазу, количество которой растет с давлением [4]. Очень незначительное содержание стишовита обнаруживается лишь после очистки от аморфизованного и остаточного кварца [5–7]. Плотность получаемой в эксперименте аморфной фазы существенно ниже плотности стишовита и даже кварца, хотя и может превышать плотность плавленого кварца [8]. Долгое время основным объяснением этого несоответствия служило предположение об аморфизации стишовита в волне разгрузки либо непосредственно после нее из-за высоких остаточных температур [9, 10]. Такое предположение плохо согласуется с относительно высокой термической стойкостью стишовита при нормальном давлении: так, для заметной аморфизации природного стишовита при 500–600°C требуется время порядка минут [11], для синтетического стишовита температура аморфизации составляет 560°C [12]. Кроме того, диффузионный механизм и кинетика твердофазного превращения кварца в стишовит [4] вызывают серьезные сомнения в осуществимости данного превращения за очень короткое время

ударного сжатия [13]. Другим возможным объяснением крайне низкого количества стишовита в сохраненных образцах является ударно-волновая аморфизация кварца с образованием плотной аморфной фазы с шестерной координацией кремния, не сохраняющейся при нормальном давлении [13]. Следовые же отложения стишовита в этом случае образуются в горячих точках, кристаллизуясь из жидкой фазы. Экспериментально такой механизм образования стишовита наглядно подтвержден при исследовании образцов песчаника, сохраненных после ударного сжатия до 7.5 и 12.5 ГПа [14], и не противоречит имеющимся наблюдениям стишовита как в экспериментальных образцах, так и образовавшегося при падении метеоритов [15]. Однако гипотеза ударно-волновой аморфизации кварца также оказалась не совсем верной. Недавнее рентгенодифракционное исследование превращения кварца под действием ударной волны, проведенное *in situ* непосредственно в момент ударного сжатия, показало образование плотной кристаллической фазы с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода и разупорядоченным занятием половины октаэдрических пустот упаковки атомами кремния (структура модифицированного никелина, $d\text{-NiAs}$ или Fe_2N) [16]. Непосредственно после разгрузки наблюдалась аморфизация этой фазы, однако авторы не исключают частичное ее сохранение. Ранее следовые количества фазы SiO_2 со структурой Fe_2N были обнаружены электронографически в образцах, сохраненных после ударного сжатия прессованных смесей кварцевого и медного порошков [7]. В работе [17] эта фаза получена в смеси со стишовитом при закалке сжатого в алмазных наковальнях

и нагретого лазерным излучением кварца. Рентгенограммы снимались после извлечения вещества при атмосферном давлении и комнатной температуре. Таким образом, фаза SiO_2 со структурой Fe_2N может существовать в метастабильном состоянии при обычных условиях.

Пределы термической стабильности этой фазы неизвестны, однако вряд ли превышают пределы термической стабильности стишовита. Ударное сжатие в силу своей природы приводит к разогреву как в фазе сжатия, так и остаточному разогреву, сохраняющемуся после разгрузки. При давлениях, необходимых для перехода кварца в фазу высокого давления, разогрев может быть весьма существенным. Для снижения разогрева обычно применяют прессованные образцы из смеси кварца с медным порошком [6, 7]. Медь ударной волной разогревается слабее, чем кварц и за счет своей высокой теплопроводности и теплоемкости снижает разогрев. Очевидно, что для реализации этой схемы необходимо, чтобы частицы кварца были достаточно мелкими, иначе интенсивность теплообмена между кварцем и медью за весьма малые времена ударного сжатия (порядка 1 мкс) будет незначительна и охлаждение произойдет уже после отжига фазы высокого давления. Кроме того, прессованные медные порошки обладают заметной пористостью, что существенно увеличивает разогрев, а весьма трудноудаляемый слой оксида на частицах меди ухудшает передачу тепла от диоксида кремния к меди.

Вопрос о практически не устранимом оксидном слое на медных частицах решается заменой меди на серебро, у которого такой слой отсутствует. К тому же серебро обладает наивысшей из всех металлов теплопроводностью, весьма пластично и, по-видимому, является наилучшим выбором. Оптимальное содержание кварца в кварц-серебряных образцах, как представляется, составляет 20 об. %, что соответствует примерно 6 вес. % кварца. Такой состав позволяет свести контакты между частицами кварца к минимуму, обеспечивая при этом приемлемое количество исследуемого вещества.

Для определения размеров частиц кварца и пористости образцов, при которых возможно успешное сохранение фазы высокого давления кремнезема в ударно-волновых экспериментах, проведена расчетная оценка температур, достигаемых в кварц-серебряных образцах при ударном воздействии, с учетом размера частиц и пористости. Кварц-серебряные образцы с необходимыми характеристиками приготовлены с помощью специально разработанной авторской методики. Полученные образцы подвергнуты ударно-волновому нагружению в плоских ампулах сохранения и исследованы методом порошковой дифрактометрии.

Целью работы являются получение и сохранение высокоплотной фазы диоксида кремния в

ударно-волновом эксперименте. Для достижения поставленной цели необходимо учесть и проанализировать перечисленные факторы.

РАСЧЕТ

Оценка температур при ступенчатом сжатии и разгрузке смесового образца в ампуле сохранения производилась для двух предельных случаев. Первый — случай бесконечно быстрого теплообмена между компонентами смесового образца и, соответственно, одинаковой температуры компонентов (случай мелкого кварца). Второй — полное отсутствие теплопроводности, при котором каждый компонент имеет свою температуру (случай крупного кварца). В обоих случаях вычисления проводились как для беспористых образцов, так и имеющих пористость 6%, равномерно распределенную по образцу. Для расчета построены уравнения состояния (УРС) компонентов в форме Ми–Грюнайзена с изотермой, соответствующей температуре 25°C, в качестве опорной кривой и постоянным коэффициентом Грюнайзена. Рассчитанные значения изменений температур при ударном сжатии до 22, 28, 33 ГПа для кварц-серебряных образцов, содержащих 6 вес. % кварца и обладающих нулевой и 6%-ной пористостью, приведены в таблице.

На рис. 1 представлены зависимости остаточной температуры кварца от амплитуды нагружения. Для беспористых образцов, температура в которых успевает выровняться за время ударного сжатия (мелкий кварц, кривая 4), остаточный разогрев заметно ниже предела термической устойчивости стишовита, т.е. для подобных образцов возможно сохранение фазы высокого давления. В случае даже сравнительно небольшой пористости (6%) при высокой скорости теплообмена (мелкий кварц, кривая 2), как и в случае беспористых образцов, содержащих крупный кварц (кривая 3), шансы на со-

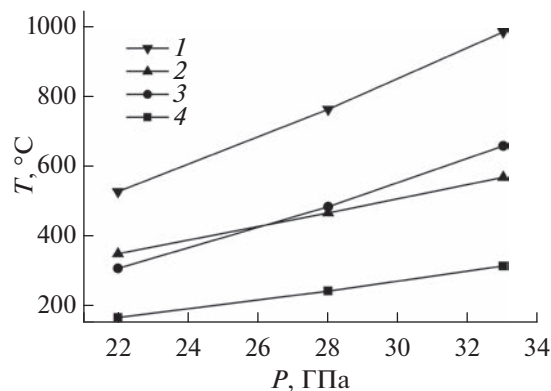


Рис. 1. Зависимости остаточной температуры кварца от давления для кварц-серебряных образцов: 1, 2 — пористость 6%; 3, 4 — 0%; 2, 4 — теплообмен между кварцем и серебром проходит полностью (мелкий кварц); 1, 3 — теплообмен отсутствует (крупный кварц).

Изменения температуры компонентов кварц-серебряных образцов при сжатии, разгрузке и остаточном разогреве

Давление, ГПа	Режимы	Пористость 0%			Пористость 6%		
		теплообмен отсутствует		теплообмен быстрый	теплообмен отсутствует		теплообмен быстрый
		$\Delta T(\text{Ag}), \text{K}$	$\Delta T(\text{SiO}_2), \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta T(\text{Ag}), \text{K}$	$\Delta T(\text{SiO}_2), \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$
22	Сжатие	161	298	184	399	527	421
	Разгрузка	42	11	37	105	19	91
	Разогрев	119	288	147	294	508	330
28	Сжатие	250	485	289	557	776	594
	Разгрузка	75	20	66	170	32	147
	Разогрев	175	465	223	386	744	447
33	Сжатие	337	668	392	700	1012	752
	Разгрузка	111	30	97	235	45	203
	Разогрев	226	639	295	465	966	549

хранение фазы высокого давления сильно снижаются. В случае одновременного наличия пористости 6% и отсутствия теплообмена (кривая 1) остаточная температура становится слишком высокой, чтобы ожидать сохранения фазы высокого давления.

Для оценки допустимого размера частиц кварца, обеспечивающего достаточную скорость их остывания, рассмотрено классическое уравнение теплопроводности для сферической частицы кварца, помещенной в центре серебряного шара, радиус которого в десять раз больше радиуса частицы кварца. В начальный момент времени частица кварца имеет температуру $T_{\max}$ выше температуры серебра $T_{\min}$. С течением времени кварц остывает практически до начальной температуры серебра. В рассмотрении важны только относительные температуры T_{rel} . В данном случае относительная температура нормирована на 100 и, соответственно, $T_{\text{rel}} = 100(T - T_{\min}) / (T_{\max} - T_{\min})$. Независимо от конкретных $T_{\min}$ и $T_{\max}$ относительная начальная температура кварца равна 100, а серебра — нулю. Уравнение теплопроводности с граничными условиями для такой задачи, как и метод его решения, рассмотрены в работе [18]. На рис. 2 приведены распределения относительных температур по прошествии различных периодов времени для частиц кварца диаметром 5 и 20 мкм соответственно. Видно, что частица кварца размером 5 мкм успевает остыть до температуры серебра за время ударного сжатия (порядка 1 мкс), а частица кварца диаметром 20 мкм не успевает.

Проведенный анализ позволяет заключить, что для сохранения фазы высокого давления хорошо подходят беспористые кварц-серебряные образцы с размером частиц кварца порядка 5 мкм. Однако приготовление совершенно беспористых образ-

цов является трудновыполнимой задачей, но в любом случае следует стремиться к минимальной пористости, не превышающей 6%.

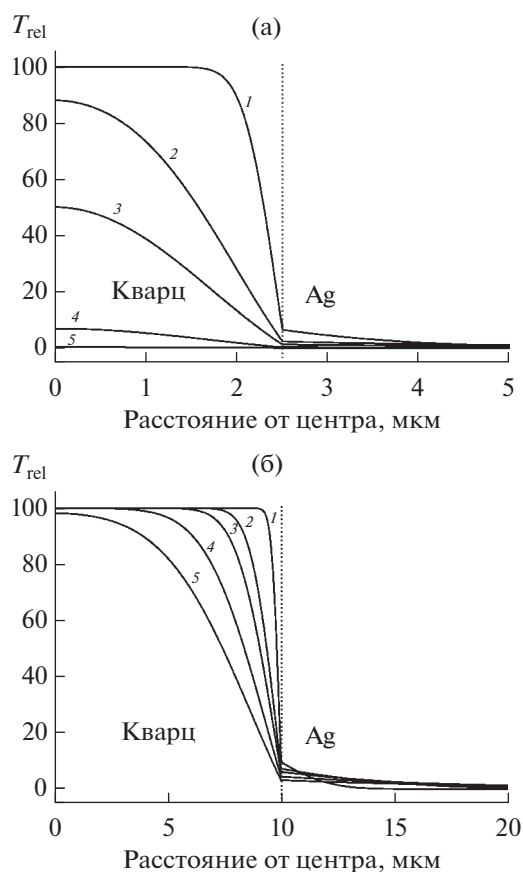


Рис. 2. Распределения температур для частицы кварца диаметром 5 мкм (а) и 20 мкм (б) по прошествии: 1 — 0.01 мкс, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.5, 5 — 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения порошка кварца необходимой зернистости бесцветный и практически прозрачный кристалл натурального кварца был раздроблен в стальной ступке и растерт в планетарной шаровой мельнице со стальной оснасткой.

Полученный серый порошок был очищен от примесей железа кипячением сначала в концентрированной соляной кислоте, а затем в царской водке. После многократной промывки в дистиллированной воде с использованием центрифуги порошок кварца был разделен на фракции седиментационным методом. Для дальнейших исследований выбрана фракция с расчетным размером частиц 1–3 мкм (расчет по времени седиментации кварца в воде). По данным оптической микроскопии средний размер частиц составил ~3 мкм. Уменьшение размера частиц относительно приведенного в расчетах значения 5 мкм ускоряет выравнивание температур в образце, что не должно препятствовать сохранению фазы высокого давления диоксида кремния, хотя вряд ли заметно способствует этому, так как выравнивание температур происходит достаточно быстро и для частиц кварца размером 5 мкм. Вместе с тем предварительные эксперименты показали, что использование еще более мелких порошков кварца субмикронных размеров нежелательно, так как приводит к увеличению пористости образцов.

Приготовление кварц-серебряных образцов с равномерно диспергированными частицами кварца и пористостью на уровне нескольких процентов оказалось нетривиальной задачей и потребовало разработки соответствующей методики. По данной методике частицы кварца покрывались тремя тонкими слоями серебра с использованием реакции глюкозы с аммиачным раствором сульфата серебра, осаждение остального серебра проводилось при помощи раствора сернокислого гидроксил-аммония. Серебряно-кварцевый порошок тщательно промывался дистиллированной водой и высушивался сначала на воздухе, а затем в вакууме при 90°C. Прессование порошка проводилось в прессформе из стали Р6М5. Схема прессования включала предварительное прессование, нагрев прессформы с образцом в печи, основное прессование в горячей прессформе, охлаждение, выпрессовку и заключительное прессование. Предварительное и заключительное прессование проводилось при давлении 8 т/см², основное горячее прессование — при 4 т/см². Время нагрева прессформы в печи, разогретой до 400°C, составляло 3 ч. Данная методика позволила получить образцы в виде дисков диаметром 20 мм, толщиной 1.4 мм с пористостью 2–3% и содержанием кварца 6.1 вес. %. Образец с пористостью 13% был приготовлен по методике, единственным отличием которой было исключение нагрева прессформы в печи.

Изготовленные таким образом образцы помещались в медную ампулу сохранения и подвергались ударному сжатию с использованием плоской схемы нагружения. Ударные волны генерировались ударниками из алюминия толщиной 7.0 или 10.0 мм, разогнанными продуктами детонации тротила, аммонита 6ЖВ или А9 до скорости порядка нескольких км/с. В зависимости от комбинации ударника и взрывчатого вещества максимальные значения давления в ампуле составляли 28, 33 или 37 ГПа. Схема эксперимента приведена на рис. 3.

После проведения ударно-волнового эксперимента ампулы вскрывались на токарном станке, образцы извлекались из ампул. Серебро растворялось в разбавленной азотной кислоте, оставшееся вещество промывалось дистиллированной водой и высушивалось. Далее образцы исследовались рентгенографически.

Исследование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-4, излучение CuK α . Для съемки использовалась специальная бесфокусная кювета, на рентгенограмме которой отсутствует гало, характерное для стандартных кювет из оптического плавленого кварца. Зависимость интенсивности излучения от угла 2θ регистрировалась в диапазоне углов 5°–90° пошаговым методом через каждые 0.05°. Время счета импульсов на каждом шаге составляло 20 с.

На рис. 4 приведены рентгенограммы исходного кварца (с размером зерна порядка 3 мкм), образцов после ударного воздействия, а также для сравнения рентгенограмма аморфного кремнезема (кварцевое стекло).

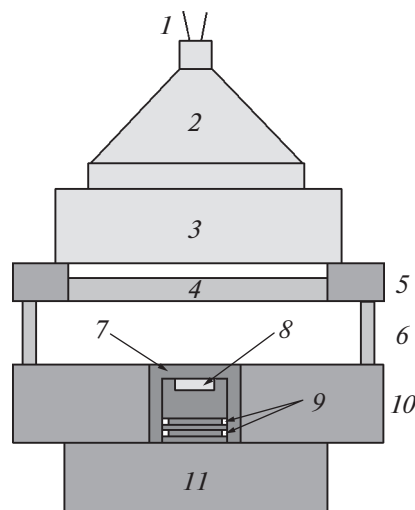


Рис. 3. Схема экспериментальной сборки: 1 — детонатор, 2 — генератор плоской ударной волны, 3 — таблетка взрывчатого вещества, 4 — ударник, 5 — стальное кольцо, 6 — база разгона ударника, 7 — медная ампула сохранения, 8 — образец, 9 — кольцевые зазоры, 10 — стальное охрannое кольцо, 11 — стальная подставка.

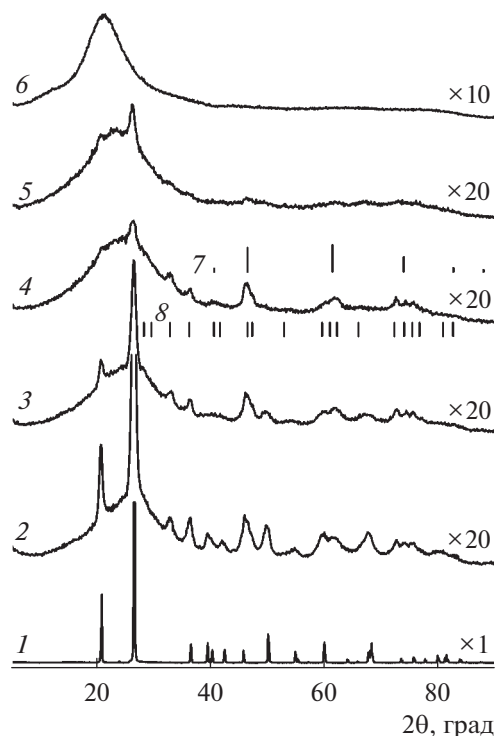


Рис. 4. Рентгенограммы образцов: 1 — исходный кварц (3 мкм); 2 — 28 ГПа, пористость 2%; 3 — 33 ГПа, 3%; 4 — 37 ГПа, 3%; 5 — 33 ГПа, 13%; 6 — кварцевое стекло; 7 — штрих-рентгенограмма SiO_2 со структурой $d\text{-NiAs}$ [17]; 8 — штрих-рентгенограмма моноклинной фазы SiO_2 [19].

Рентгенограмма исходного кварца полностью соответствует данным ICDD (карточка 46-1045) и не содержит посторонних пиков. Пики кварца имеют незначительное уширение, связанное с растиранием в шаровой мельнице. Рентгенограмма остатка, выделенного из образца с пористостью 2% после ударного сжатия при 28 ГПа, показывает, что при данном давлении существенная часть кварца в образце сохранилась, однако наблюдаются появление новых пиков, не относящихся к кварцу, и заметная аморфизация кварца. Пики кварца сильно уширены, дополнительные пики, по всей видимости, относятся к фазе высокого давления диоксида кремния, однако положения и относительные интенсивности этих пиков не соответствуют положению и интенсивностям линий стишовита. При повышении давления до 33 ГПа (для образца пористостью 3%) содержание кристаллического кварца заметно снижается и растет образование аморфной фазы. Интенсивность пиков фазы высокого давления кремнезема существенно не меняется. При 37 ГПа кристаллический кварц практически целиком превращается в аморфную фазу и фазу высокого давления. Увеличение давления не приводит к увеличению интенсивности линий фазы высокого давления.

Вместе с тем увеличение пористости образца до 13% (давление — 33 ГПа) приводит к практически полной аморфизации кварца без сколько-нибудь заметного образования фазы высокого давления. При этом положение и форма гало ближе к таковым для кварцевого стекла. Гало аморфного кремнезема, полученного ударным сжатием более плотных кварц-серебряных образцов, несколько шире и его максимум сдвинут в сторону больших углов. Положение наиболее интенсивных пиков фазы высокого давления диоксида кремния соответствует фазе с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода и разупорядоченным занятием половины октаэдрических пустот упаковки атомами кремния типа той, что наблюдалась в работах [7, 16, 17]. На рис. 4 приведены штрих-рентгенограммы оксида кремния с учетом интенсивностей. Положение и интенсивности линий штрих-рентгенограммы построены по данным работы [17]. Видно, что на рентгенограммах фазы высокого давления присутствует заметно большее количество пиков. Все они удовлетворительно соответствуют моноклинной фазе, которая была сохранена в работе [19] после сжатия кварца в алмазных наковальнях при комнатной температуре в виде примеси к аморфизованному кварцу. Положение основных пиков моноклинной фазы показано на рис. 4 штрихами равной высоты. Структура моноклинной фазы экспериментально не уточнялась, но была предсказана как один из возможных вариантов упорядочения атомов кремния в гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода с энергией, лишь незначительно превышающей энергию фазы высокого давления диоксида кремния со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$ [20]. Структура стишовита, являющаяся термодинамически стабильной в исследуемом диапазоне P, T -условий, также может быть представлена как вариант упорядочения атомов кремния в искаженной гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода, однако, по всей видимости, соответствующее упорядочение атомов кремния требует больше времени или более высоких температур и не может произойти за короткое время ударного сжатия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при ударном сжатии в плоских ампулах сохранения кварц-серебряных образцов пористостью 2–3% с размером частиц кварца порядка 3 мкм удается частично сохранить кристаллическую фазу высокого давления диоксида кремния. Сохраненная фаза не является стишовитом, по всей видимости, отличаясь от него иным упорядочением атомов кремния в половине октаэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки атомов кислорода. Для фиксации фазы методами порошковой рентгеновской дифрактометрии достаточно провести очистку образца только от се-

ребра, но не от аморфизованного и остаточного кварца. При повышении пористости образцов до 13% фаза высокого давления практически не сохраняется. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с проведенными в работе теоретическими оценками возможности сохранения фазы высокого давления диоксида кремния и открывают путь к ее практическому получению и исследованию.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с Объединенным институтом высоких температур РАН № 075-15-2020-785).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wackerle J. Shock-wave Compression of Quartz // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 3. P. 922.
2. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Подурец М.А., Моисеев Б.Н., Попов Л.В. Динамическая сжимаемость кварца и кварцита при высоких давлениях // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1971. № 1. С. 13.
3. Стишов С.М., Попова С.В. Новая модификация кремнезема // Геохимия. 1961. № 10. С. 837.
4. Langenhorst F., Deutsch A. Shock Experiments on Preheated α - and β -Quartz: II. X-Ray and TEM Investigations // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 128. № 3–4. P. 683.
5. De Carly P.S., Milton D.J. Stishovite: Synthesis by Shock Wave // Science. 1965. V. 147. № 3654. P. 144.
6. Kleeman J.D., Ahrens T.J. Shock-induced Transition of Quartz to Stishovite // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 26. P. 5954.
7. Sekine T., Akaish M., Setaka N. Fe₂N-type SiO₂ from Shocked Quartz // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 379.
8. Langenhorst F., Deutsch A. Shock Experiments on Preheated α - and β -Quartz: I. Optical and Density Data // Earth Planet. Sci. Lett. 1994. V. 125. P. 407.
9. Akins J.A., Ahrens T.J. Dynamic Compression of SiO₂: A New Interpretation // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29.
10. Luo S.-N., Ahrens T.J., Asimow P.D. Polymorphism, Superheating, and Amorphization of Silica upon Shock Wave Loading and Release // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № B9. P. 2421.
11. Skinner B.J., Fahey J.J. Observation on the Inversion of Stishovite to Silica Glass // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. № 19. P. 5595.
12. Brazhkin V.V., McNeil L.E., Grimditch M., Bendeliani N.A., Dyuzheva T.I., Lityagina L.M. Elastic Constants of Stishovite up to its Amorphization Temperature // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. № 12. P. 1869.
13. Kuznetsov N.M. Kinetics of Shock-induced Phase Transition of Quartz. In: High-pressure Shock Compression of Solids VII. High-pressure Shock Compression of Condensed Matter. N.Y., NY: Springer, 2004. P. 275.
14. Mansfeld U., Langenhorst F., Ebert M., Kowitz A., Schmitt R.T. Microscopic Evidence of Stishovite Generated in Low-pressure Shock Experiments on Porous Sandstone: Constraints on its Genesis // Meteorit. Planet. Sci. 2017. V. 52. № 7. P. 1449.
15. Stöffler D., Langenhorst F. Shock Metamorphism of Quartz in Nature and Experiment: I. Basic Observation and Theory // Meteoritics. 1994. V. 29. № 2. P. 155.
16. Tracy S.J., Turneaure S.J., Duffy T.S. Structural Response of α -Quartz under Plate-impact Shock Compression // Sci. Adv. 2020. V. 6. № 35. P. eabb3913.
17. Liu L.-G., Bassett W.A., Sharpy J. New High-pressure Modifications of GeO₂ and SiO₂ // J. Geophys. Res. 1978. V. 83. № B5. P. 2301.
18. Жуков А.Н., Закиев С.Е., Якушев В.В. Оценка влияния размера частиц на скорость выравнивания температуры в системах, используемых для ударно-волнового получения алмаза, кубического нитрида бора и γ -фазы нитрида кремния на основе простой модели // ТВТ. 2016. Т. 54. № 1. С. 51.
19. Haines J., Léger J.M., Gorelli F., Hanfland M. Crystal-line Post-quartz Phase in Silica at High Pressure // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 15. P. 155503.
20. Teter D.M., Hemley R.J., Kresse G., Hafner J. High Pressure Polymorphism in Silica // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 10. P. 2145.

УДК 620.17, 534.2

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ NbN НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ MgO (001) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. А. К. Prajapati, V. Chaurasiya, P. K. Yadawa*

*Department of Physics, Prof. Rajendra Singh (Rajju Bhaiya) Institute of Physical Sciences for Study and Research, V. B. S. Purvanchal University, Jaunpur, 222003 India***E-mail: pkyadawa@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе рассчитаны упругие, механические и теплофизические свойства слоев NbN/MgO (001) в интервале температур 600–900°C с использованием упругих констант более высокого порядка. С учетом двух фундаментальных факторов — расстояния до ближайшего соседа и параметра твердости — упругие постоянные второго и третьего порядка оцениваются с использованием подходов потенциала Борна–Майера. Вычисленные значения постоянной второго порядка использовались для расчета модуля Юнга, теплопроводности, анизотропии Зенера, модуля объемного сжатия, плотности тепловой энергии, модуля сдвига, а также коэффициента Пуассона с целью оценки тепловых и механических свойств слоев NbN/MgO (001). Упругая постоянная второго порядка также используется для расчета скоростей волн для сдвиговых и продольных мод распространения вдоль кристаллических ориентаций [100], [110], [111]. Оценены зависящие от температуры средняя скорость Дебая, твердость и ультразвуковые параметры Грюнайзена. Отношение трещиностойкости B/G в текущем исследовании превышает 1.75, и наноструктурированный слой NbN/MgO (001) является пластичным в рассматриваемом температурном диапазоне. Выбранные материалы полностью удовлетворяют требованиям Борна по механической стабильности. Рассчитано время тепловой релаксации, а также ослабление ультразвуковых волн за счет термоупругой релаксации и механизма фонон-фононного взаимодействия. Результаты вместе с другими хорошо известными физическими характеристиками полезны для инженерного применения.

DOI: 10.31857/S0040364423060121

ВВЕДЕНИЕ

Нитриды переходных металлов имеют многочисленные полезные физические свойства, включая высокую твердость, инертность, коррозионную стойкость, большую термическую стабильность, а также удельное электросопротивление, варьирующееся от металлического до полупроводникового [1, 2]. Они часто используются в качестве прочных износостойких покрытий, диффузионных барьеров и оптических наноструктурированных пленок [3, 4]. В отличие от некоторых других нитридов переходных металлов, таких как TiN, нитрид ниобия NbN не вызывал такого большого интереса исследователей. Тем не менее он привлек большое внимание из-за своей высокой температуры сверхпроводящего перехода (17.3 К) и связанного с ней потенциального использования в устройствах сверхпроводниковых технологий, таких как детектор одиночных фотонов и туннельные соединения [5]. NbN также может

использоваться в качестве прочного защитного покрытия. Поэтому в многочисленных исследованиях изучались механические характеристики и микроструктура покрытий NbN, сформированных с использованием нескольких методов осаждения. Расчетные значения твердости NbN составляют от 1 до 4 ГПа. При этом описанные различные микроструктуры поликристаллических слоев NbN оказывают значительное влияние на механические свойства. Трудно сделать вывод о фундаментальных механических свойствах NbN на основе прошлых исследований такого поведения. Оценка свойств хорошо изученных однофазных эпитаксиальных слоев для TiN (001) [6], HfN (001) [7] обеспечивает эффективный способ отделения внутренних свойств от микроструктурных влияний. Наиболее популярные методы включают осаждение методом реактивного магнетронного распыления на подложки из MgO (001) [8]. Кроме того, было обнаружено, что постоянная решетки кубической фазы NbN увеличивается с ростом парциаль-

ного давления N_2 [9, 10]. Этот результат можно объяснить снижением плотности N-вакансий или потенциальным созданием упорядоченной фазы как с катионными, так и с анионными вакансиями [11–13]. В настоящей работе анализируется эпитаксиальный NbN (001) в виде твердого покрытия, в отличие от предыдущих исследований, в которых основное внимание уделялось повышению сверхпроводящих характеристик. Сообщаются теоретические результаты для ультразвуковых, упругих, механических и теплофизических свойств эпитаксиальных слоев NbN, нанесенных на подложки из MgO (001) ультразвуковым методом. Температура подложек изменяется от 600 до 900°C, при этом слои NbN сохраняют комнатную температуру ($T = 27^\circ\text{C}$).

В работе исследуются упругие постоянные второго порядка (УПВП) и третьего порядка (УПТП) тонких слоев NbN/MgO (001) в диапазоне температур 600–900°C с использованием потенциальной модели Борна–Майера. Рассчитанные значения УПВП используются для расчета механических свойств тонкослоистого материала. Кроме того, с помощью УПВП и УПТП определены зависящие от температуры скорости ультразвука, ультразвуковые параметры Грюнайзена и затухание ультразвука вдоль кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. Полученные результаты обсуждаются в корреляции с известными физическими свойствами тонких слоев.

ТЕОРИЯ

С использованием потенциала Борна–Майера рассчитаны зависящие от температуры нелинейные упругие константы высшего порядка (второго и третьего) для слоев NbN/MgO (001) с гранцентрированной кубической структурой.

Плотность энергии упругой деформации F для кубического кристалла можно разложить в ряд Тейлора по напряжениям η :

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} F_n = \quad (1)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\partial^n F / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots) \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \dots$$

В соответствии с [7], n -й порядок упругой постоянной можно записать в виде

$$C_{ijklmn\dots} = \partial^n F / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn} \dots, \quad (2)$$

где η_{ij} — компонента лангранжиана тензора напряжений $\eta_{ij} = \{(\partial x_i / \partial a_k)(\partial x_j / \partial a_k) - \delta_{ij}\}$, $i, j, k = 1, 2, 3$; a, x — начальное и конечное положение материальной точки; δ_{ij} — символ Кронекера.

Из-за симметрии кубических кристаллов существуют только три независимых УПВП и шесть УПТП. С учетом уравнения (1) уравнение (2) упрощается до вида

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} C_{ijklmn\dots} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \dots \quad (3)$$

Используя уравнение (3), плотность энергии упругой деформации для кубического кристалла с точностью до кубических членов по напряжениям можно записать как

$$\begin{aligned} F_2 + F_3 &= \frac{1}{2!} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{3!} C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn}, \\ F_2 + F_3 &= \left[(1/2) C_{11} (\eta_{11}^2 + \eta_{22}^2 + \eta_{33}^2) + \right. \\ &\quad + C_{12} (\eta_{11} \eta_{22} + \eta_{11} \eta_{33} + \eta_{22} \eta_{33}) + \\ &\quad + 2C_{44} (\eta_{12}^2 + \eta_{23}^2 + \eta_{31}^2) \left. \right] + \\ &\quad + (1/6) C_{111} (\eta_{11}^3 + \eta_{22}^3 + \eta_{33}^3) + (1/2) C_{112} \times \\ &\quad \times \{ \eta_{11}^2 (\eta_{22} + \eta_{33}) + \eta_{22}^2 (\eta_{33} + \eta_{11}) + \eta_{33}^2 (\eta_{11} + \eta_{22}) \} + \\ &\quad + C_{123} \eta_{11} \eta_{22} \eta_{33} + 2C_{166} \{ \eta_{12}^2 (\eta_{11} + \eta_{22}) + \\ &\quad + \eta_{23}^2 (\eta_{22} + \eta_{33}) + \eta_{31}^2 (\eta_{33} + \eta_{11}) \} + 8C_{456} \eta_{12} \eta_{23} \eta_{31}, \end{aligned}$$

где C_{ij} , C_{ijk} — УПВП и УПТП соответственно.

Впервые теоретическое понятие упругих постоянных второго и третьего порядков было введено в [14], а затем подтверждено в [15, 16]. Оценочные значения УПВП и УПТП определяются путем добавления статического и вибрационного вкладов при определенной температуре к упругим константам следующим образом:

$$F = U + F^{\text{Vib}}.$$

Здесь U — внутренняя энергия единицы объема кристалла, когда все атомы (ионы) покоятся в своих узлах решетки; F^{Vib} — плотность вибрационной свободной энергии.

Тогда упругая константа может быть разделена на две части:

$$C_{ij}(T) = C_{ij}^0 + C_{ij}^{\text{Vib}},$$

$$C_{ijk}(T) = C_{ijk}^0 + C_{ijk}^{\text{Vib}},$$

где C_{ij}^0 , C_{ijk}^0 — производные по напряжениям; C_{ij}^{Vib} , C_{ijk}^{Vib} — производные по напряжениям от F^{Vib} , имеющие смысл статической и вибрационной упругих констант соответственно. Расширенные выражения упругих констант для статических и вибрационных вкладов представляются следующим образом:

$$\begin{aligned}
C_{11}^0 &= \frac{3e^2}{2r_0^4} S_5^{(2)} + \frac{1}{br_0} \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{b} \right) \varphi(r_0) + \\
&\quad + \frac{2}{br_0} \left(\frac{\sqrt{2}}{2r_0} + \frac{1}{b} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
C_{12}^0 &= C_{44}^0 = \frac{3e^2}{2r_0^4} S_5^{(1,1)} + \frac{1}{br_0} \left(\frac{\sqrt{2}}{2r_0} + \frac{1}{b} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
C_{111}^0 &= -\frac{15e^2}{2r_0^4} S_7^{(3)} - \frac{1}{b} \left(\frac{3}{r_0^2} + \frac{3}{br_0} + \frac{1}{b^2} \right) \varphi(r_0) - \\
&\quad - \frac{1}{2b} \left(\frac{3\sqrt{2}}{r_0^2} + \frac{6}{br_0} + \frac{2\sqrt{2}}{b^2} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
C_{112}^0 &= C_{166}^0 = -\frac{15e^2}{2r_0^4} S_7^{(2,1)} - \\
&\quad - \frac{1}{4b} \left(\frac{3\sqrt{2}}{r_0^2} + \frac{6}{br_0} + \frac{2\sqrt{2}}{b^2} \right) \varphi(\sqrt{2}r_0), \\
C_{123}^0 &= C_{144}^0 = C_{456}^0 = -\frac{15e^2}{2r_0^4} S_7^{(1,1,1)}.
\end{aligned} \quad (4)$$

Здесь e , r_0 , b — заряд электрона, расстояние до ближайшего соседа и твердость соответственно; S — упругая статическая энергия; межионный потенциал в подходе Борна–Майера записывается как

$$\begin{aligned}
\varphi(r_0) &= A \exp(-r_0/b), \\
\varphi(\sqrt{2}r_0) &= A \exp(-\sqrt{2}r_0/b).
\end{aligned}$$

Параметр A имеет вид

$$A = -3b \frac{e^2}{r_0^2} S_3^{(1)} \left(6 \exp(-r_0/b) + 12\sqrt{2} \exp(-\sqrt{2}r_0/b) \right)^{-1}.$$

Вибрационная часть представляется выражениями:

$$\begin{aligned}
C_{11}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1)} G_1^2 + f^{(2)} G_2, \\
C_{12}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1)} G_1^2 + f^{(2)} G_{1,1}, \\
C_{44}^{\text{Vib}} &= f^{(2)} G_{1,1}, \\
C_{111}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1,1)} G_1^3 + 3f^{(2,1)} G_1 G_2 + f^{(3)} G_3, \\
C_{112}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1,1)} G_1^3 + f^{(2,1)} G_1 (2G_{1,1} + G_2) + f^{(3)} G_{2,1}, \\
C_{123}^{\text{Vib}} &= f^{(1,1,1)} G_1^3 + 3f^{(2,1)} G_1 G_{1,1} + f^{(3)} G_{1,1,1}, \\
C_{144}^{\text{Vib}} &= f^{(2,1)} G_1 G_{1,1} + f^{(3)} G_{1,1,1}, \\
C_{166}^{\text{Vib}} &= f^{(2,1)} G_1 G_{1,1} + f^{(3)} G_{2,1}, \\
C_{456}^{\text{Vib}} &= f^{(3)} G_{1,1,1}.
\end{aligned} \quad (5)$$

Здесь выражения для функций $f^{(n)}$, G_n взяты из [17].

В рамках данной работы рассчитываются модуль сдвига G , модуль объемного сжатия B , коэффициент анизотропии A , коэффициент Пуассона σ и модуль Юнга Y . Критерии устойчивости

Борна для кристаллических материалов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой кристалла определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}
B_V &= B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0, \\
(C_{11} - C_{12})/3 &> 0, \\
C_{44} &> 0.
\end{aligned} \quad (6)$$

Пусть B_H , или $B = (B_V + B_R)/2$ — модули объемного сжатия, связанные с упругими константами; индексы V, H, R обозначают методики осреднения по Фойгту, Хиллу и Ройсу [18]. Теоретическая оценка модуля сдвига и модуля объемного сжатия выполнена с использованием подхода [19]. Согласно [20], B/G определяется с помощью

$$\begin{aligned}
G &= (G_V + G_R)/2, \\
G_V &= (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \\
C_R &= 5 \frac{(C_{11} - C_{12}) C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}.
\end{aligned}$$

Если отношение B/G меньше 1.75, материал хрупкий, а если больше 1.75, то материал пластичный [20]. Давление Коши P_C [21] характеризует связи в материале и определяется как $P_C = (C_{12} - C_{44})$. Значение P_C отрицательно для хрупких материалов и положительно для пластичных. Упругая анизотропия A , предложенная в [22], определяется как $A = C_{44}/C_S$ и является полезным параметром для классификации соединений с анизотропией упругости. Модуль тетрагонального сдвига $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$. Выражения для модуля Юнга Y и коэффициента Пуассона σ имеют вид

$$\begin{aligned}
Y &= 9GB/(G + 3B), \\
\sigma &= (3B - 2G)/(6B + 2G).
\end{aligned}$$

Ранее в [23] была предложена краткая, но эффективная теория для оценки твердости по Виккерсу H_V , и она успешно применяется для определения твердости нитридов. Согласно [24], теоретическая твердость кристалла может быть определена следующим образом:

$$H_V = 2(k^2 G)^{0.585} - 3,$$

где H_V и G в ГПа, k — отношение модулей Пью.

Для характеристики этих слоев переходных металлов важным параметром является скорость ультразвука. Распространение ультразвуковых волн в направлениях [100], [110], [111] через анизотропные материалы будет зависеть в конкретных направлениях от ориентации деформаций. Получены три типа скоростей ультразвука: один продольный V_L и два сдвиговых V_{S1} , V_{S2} [25].

Затухание ультразвука приводит к двум процессам: фонон-фононному взаимодействию (затухание типа Ахизера) и термоупругим потерям при более высокой температуре. Формулы для расчета затухания, обусловленного механизмом фо-

нонной вязкости, для продольных и поперечных волн даны в [26, 27]:

$$\begin{aligned} (\alpha/f^2)_{\text{Akh},L} &= \frac{4\pi^2 \tau_L E_o (D_L/3)}{2\rho V_L^3}, \\ (\alpha/f^2)_{\text{Akh},S} &= \frac{4\pi^2 \tau_S E_o (D_S/3)}{2\rho V_S^3}, \end{aligned} \quad (7)$$

где α — затухание, f — частота.

Здесь для продольной и поперечной волн акустические константы связи записываются в виде

$$\begin{aligned} D_L &= 9 \langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_L - \frac{3 \langle \gamma_i^j \rangle_L^2 C_v T}{E_o}, \\ D_S &= 9 \langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_S, \end{aligned} \quad (8)$$

где E_o — плотность тепловой энергии.

Выражение для времени тепловой релаксации τ имеет вид

$$\tau = \tau_S = \tau_L/2 = \frac{3k_B}{C_v V_D^2}. \quad (9)$$

Энергию E_o можно оценить [28] с помощью удельной теплоемкости на единицу объема C_v и температуры Дебая θ , которая вычисляется по формуле

$$\theta = \frac{hV_D}{k_B} \left[\frac{3p N_A \rho}{4\pi M} \right]^{1/3},$$

где k_B , h , N_A — константы Больцмана, Планка и число Авогадро соответственно; p — число атомов; M , ρ — молекулярный вес и плотность материала.

Выражение средней скорости Дебая V_D имеет вид [29]

$$V_D = \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{1}{V_i^3} \frac{d\Omega}{4\pi} \right)^{-1/3},$$

термоупругие потери рассчитываются по формуле

$$(\alpha/f^2)_{\text{Th}} = \frac{4\pi^2 \langle \gamma_i^j \rangle^2 \lambda T}{2\rho V_L^5}. \quad (10)$$

Здесь ω — угловая частота, λ — теплопроводность слоев NbN/MgO (001), γ_i^j — ультразвуковые параметры Грюнайзена, которые напрямую рас-

считываются по нелинейным упругим константам (УПВП, УПТП).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения УПВП, УПТП оцениваются с использованием параметра решетки $a = 2r_0 = 4.419 \text{ \AA}$ и параметра твердости $b = 0.09 \text{ \AA}$ для наноструктурированного слоя NbN/MgO (001) [30]. УПВП, УПТП оцениваются с использованием уравнений (8), (9) и представлены в табл. 1.

Всего оценено девять упругих констант (табл. 1), шесть (т.е. C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{112} , C_{144} , C_{166}) упругих постоянных увеличиваются, а три (C_{111} , C_{123} , C_{166}) уменьшаются с ростом температуры, в то время как упругая постоянная C_{456} оказывается постоянной при рассмотренных температурах. Изменения температуры влияют на взаимодействие атомов, что отражается на зависимости констант жесткости от температуры. Потенциал взаимодействия растет или падает, если температура понижается по мере изменения межатомного расстояния в зависимости от того, увеличиваются или уменьшаются константы жесткости. Ранее подобные свойства были обнаружены и у других материалов ГЦК-типа [17, 25, 30, 31]. Актуальность исследований упругих характеристик объясняется тем, что они связаны со многими важными характеристиками твердого тела, такими как уравнение состояния, фононные спектры, а также межатомные потенциалы слоев NbN.

Сравнение полученных результатов для C_{11} , C_{12} (УПВП) тонкого слоя NbN при комнатной температуре — 649 ГПа, 138 ГПа при комнатной температуре, с соответствующими значениями [32] $C_{11} = 641 \text{ ГПа}$, $C_{12} = 140$ показывает удовлетворительное согласие данных. Следовательно, настоящие теоретические оценки упругих констант более высокого порядка подтверждаются для тонкого слоя NbN. Выбранный тонкий слой NbN является механически стабильным, поскольку удовлетворяется критерий устойчивости Борна, приведенный в уравнении (6).

По закону Видеманна—Франца теплопроводность оценивается с использованием сопротивления. Плотность тепловой энергии E_o и C_v определяются по температурам Дебая [29]. Значения этих величин приведены в табл. 2.

Таблица 1. УПВП, УПТП (в ГПа) пленки NbN/MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{144}	C_{166}	C_{456}
27	649	138	33.69	−19.02	232.7	−55.87	65.70	−117.5	65.66
600	731	156	33.69	−19.89	582.9	−118.3	65.73	−117.5	65.66
700	758	165	33.70	−20.17	699.6	−139.1	65.75	−117.6	65.66
800	785	204	33.70	−20.46	816.3	−160	65.76	−117.6	65.66
900	812	243	33.70	−20.75	931	−201	65.77	−117.6	65.66

Таблица 2. Теплопроводность λ , плотность ρ , теплоемкость C_v , плотность тепловой энергии E_0 пленок NbN на подложках из MgO (001) при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\lambda \times 10^5, \text{ эрг}/(\text{с см К})$	$\rho, \text{ гм}/\text{см}^3$	$C_v \times 10^7, \text{ эрг}/(\text{см}^3 \text{ К})$	$E_0 \times 10^9, \text{ эрг}/\text{см}^3$
27	0.013	8.997	1.833	3.917
600	0.044	8.697	1.837	9.247
700	0.061	8.585	1.819	10.94
800	0.105	8.488	1.802	12.61
900	0.170	8.397	1.786	14.12

Полученные значения УПВП, УПТП используются для расчета модуля объемного сжатия B , модуля Юнга Y , модуля сдвига G , давления Коши P_C , коэффициента анизотропии Зенера A , коэффициента Пуассона σ и соотношения B/G . Значения данных величин в зависимости от температуры представлены в табл. 3, из которой видно, что соотношение B/G превышает 1.75, т.е. тонкий слой NbN/MgO (001) имеет пластичный характер. Коэффициент анизотропии наноструктурированного слоя NbN при рассматриваемых температурах меньше единицы — он демонстрирует анизотропное поведение, что очень важно как в производстве, так и в физике материалов. Давление Коши P_C характеризует тип связи в кристаллах: положительные числа указывают на то, что материалы более ионные и ориентированы на связывание, а отрицательные значения указывают на направленную связь [33].

Скорости ультразвука в тонких пленках являются важнейшими показателями, поскольку они предоставляют информацию о кристаллографической поверхности. УПВП и плотность тонкослоистых материалов использовались для оценки скоростей ультразвука V_L , V_S . Полученные данные показаны в табл. 4, 5 так же, как и средняя скорость

Дебая V_D , оцененная с помощью уравнения (8) и скоростей ультразвука. С повышением температуры во всех направлениях скорости ультразвука возрастают. Данные в табл. 4 ясно показывают, что для тонкого слоя NbN средняя дебаевская скорость максимальна в направлении [100]. Таким образом, направление [100] является наиболее подходящим для распространения волн в тонком слое NbN, нанесенном на MgO (001).

Не менее важной характеристикой является время тепловой релаксации τ , поскольку оно определяет, сколько времени требуется для восстановления распределения теплового равновесия после воздействия деформации, вызванной распространением ультразвуковых волн в кристаллах. Время τ уменьшается с ростом температуры вдоль всех кристаллографических направлений (табл. 5). Из уравнения (9) очевидно, что время тепловой релаксации зависит от теплопроводности λ , C_v^{-1} , V_D^{-2} , и анализ данных табл. 2, 5 показывает, что λ уменьшается, а C_v , V_D увеличиваются с повышением температуры.

Значения среднего и среднеквадратичного ультразвуковых параметров Грюнайзена в зависимости от температуры вдоль различных кристаллографи-

Таблица 3. Рассчитанные значения характеристики пленок NbN на подложках из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	$Y, \text{ ГПа}$	$G, \text{ ГПа}$	$B, \text{ ГПа}$	A	$P_C, \text{ ГПа}$	σ	B/G
27	238.76	87.07	308.53	0.13	104.31	0.37	3.54
600	257.74	93.62	347.6	0.11	122.31	0.37	3.71
700	263.39	95.50	362.63	0.11	131.3	0.37	3.79
800	262.11	94.27	397.66	0.11	170.3	0.39	4.21
900	260.44	93.03	432.66	0.11	209.3	0.39	4.65

Таблица 4. Скорости ультразвука (в 10^3 м/с) в пленках NbN, нанесенных на подложки из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	[100]		[110]			[111]	
	V_L	V_S	V_L	V_{S1}	V_{S2}	V_L	V_S
27	8.497	1.935	8.591	2.51	2.54	9.991	2.56
600	9.167	1.968	9.251	2.51	2.54	9.996	2.56
700	9.396	1.981	9.422	2.52	2.55	10.068	2.57
800	9.617	1.992	9.795	2.52	2.55	10.131	2.57
900	9.834	2.00	9.913	2.53	2.66	10.243	2.58

Таблица 5. Средняя скорость Дебая и время тепловой релаксации пленок NbN на подложках из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	$V_D, 10^3 \text{ м/с}$			$\tau, 10^{-14} \text{ с}$		
	[100]	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]
27	2.183	2.111	2.012	0.446	0.651	0.840
600	2.222	2.112	2.014	1.455	2.453	2.667
700	2.236	2.134	2.021	2.109	2.922	3.023
800	2.249	2.134	2.034	3.460	4.101	5.312
900	2.262	2.165	2.134	5.580	6.123	6.321

ческих направлений распространения показаны в табл. 6 (оценены с использованием УПВП, УПТП). Поскольку эти характеристики распространяются по разным направлениям разными способами, выбраны средние величины.

Для различных кристаллографических направлений рассчитана зависящая от температуры константа акустической связи D для тонкого слоя NbN (табл. 7). Видно, что D_L уменьшается по направлениям [100], [110], [111] с ростом температуры, тогда

Таблица 6. Средние значения параметра Грюнайзена $\langle \gamma_i^j \rangle_L$ для продольной волны и среднеквадратичные $\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_L$, $\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_S$ для продольной и поперечной волн для пленок NbN на подложках из MgO (001) вдоль трех направлений

$T, ^\circ\text{C}$	$\langle \gamma_i^j \rangle_L$	$\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_L$	$\langle (\gamma_i^j)^2 \rangle_S$
[100]			
27	0.655	9.885	0.145
600	0.563	9.391	0.145
700	0.538	9.340	0.144
800	0.515	9.335	0.145
900	0.494	9.373	0.145
[110]			
27	−0.907	11.563	0.049
600	−0.712	10.473	0.048
700	−0.657	10.254	0.048
800	−0.605	10.088	0.048
900	−0.558	9.969	0.048
[111]			
27	−1.055	6.308	13.290
600	−0.919	5.115	14.338
700	−0.881	4.824	14.838
800	−0.847	4.572	15.407
900	−0.816	4.351	16.043

Таблица 7. Константы акустических связей для продольных D_L и поперечных D_S волн для пленок NbN на подложках из MgO (001)

$T, ^\circ\text{C}$	D_L			D_S			
	[100]	[110]	[111]	[100]	[100]*	[110]**	[111]
27	87.158	100.60	52.08	1.310	0.488	184.91	119.61
600	83.327	92.44	43.02	1.310	0.439	203.16	129.64
700	83.052	90.78	40.71	1.310	0.436	211.48	133.54
800	83.111	89.54	38.68	1.310	0.434	220.84	138.66
900	83.531	88.67	36.90	1.310	0.433	231.197	144.39

* Поперечная волна поляризуется вдоль [001].
** Поперечная волна поляризуется вдоль $[1\bar{1}0]$.

как D_S примерно одинакова для всех трех направлений в исследуемом температурном диапазоне. Другие соединения ГЦК-типа имеют характеристики, близкие к характеристикам D_L , D_S [34–36].

Уравнение (4) используется для расчета твердости тонкого слоя NbN/MgO (001). На рис. 1 хорошо видно, что с повышением температуры твердость тонкого слоя NbN снижается.

В различных кристаллографических направлениях зависимости от температуры затухания ультразвука в слое NbN оценены с использованием уравнений (7), (10) при условии $\omega t \ll 1$ и показаны на рис. 2. Потери энергии по Ахиезеру для продольных и поперечных волн, а также термоупругие потери увеличиваются с ростом температуры. Затухание ультразвука из-за термоупругой релаксации и поперечной волны меньше по сравнению с затуханием из-за продольной волны. Таким образом, теплопроводность, а также плотность тепловой энергии являются основными причинами такого поведения. Решающее значение имеет понимание вклада микроструктурных явлений, соответствующих физических характеристик и факторов, связанных с общим затуханием ультразвука при высоких температурах.

При низких температурах наблюдается самое слабое затухание тепловых потерь $(\alpha/f^2)_{Th}$, тогда как при высоких температурах происходит наиболее интенсивное затухание. Тепловые потери коррелируют с теплопроводностью, которая зависит от температуры Дебая и имеет минимумы и максимумы при изменении температуры от низкой до высокой. Фонон-фононное взаимодействие происходит в тонком слое NbN, поскольку тепловые потери меньше, чем другие типы потерь, влияющих на затухание ультразвука.

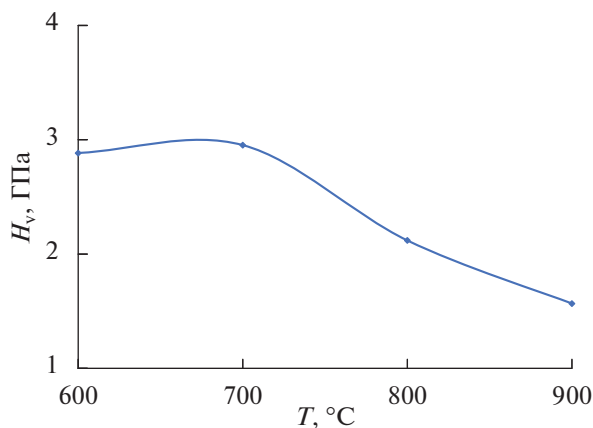


Рис. 1. Зависимость твердости H_V от температуры для слоя NbN.

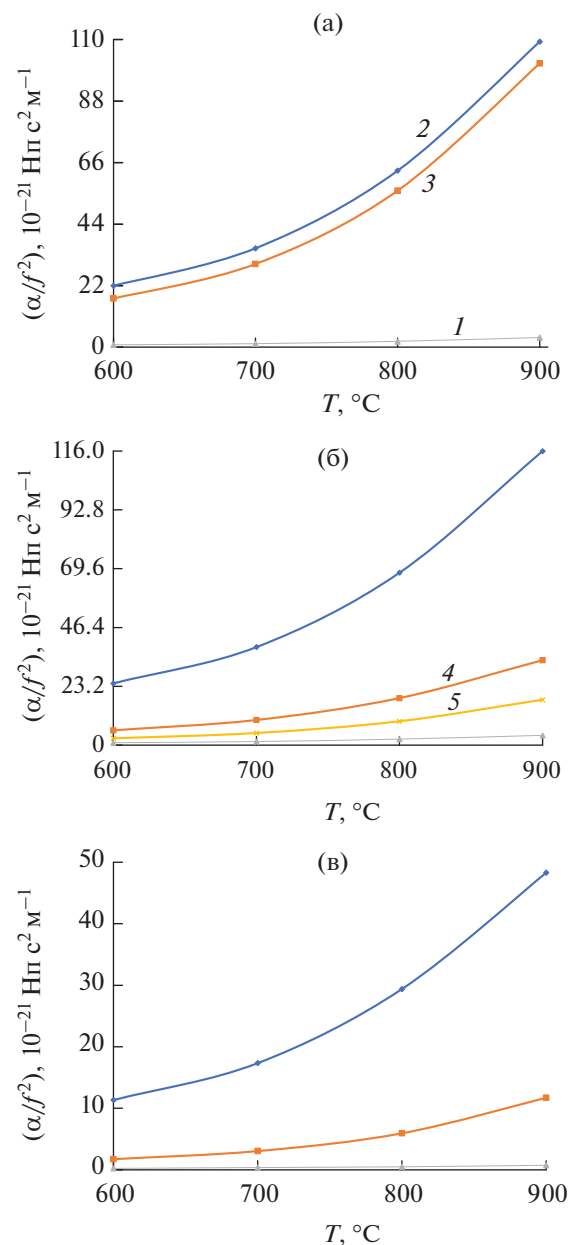


Рис. 2. Зависимости параметров затухания ультразвука в пленке NbN: 1 – $(\alpha/f^2)_{Th}$, 2 – $(\alpha/f^2)_{Akh,L}$, 3 – $(\alpha/f^2)_{Akh,S}$; вдоль направлений [100] (а), [110] (б): 4 – поперечная волна поляризуется вдоль [001], 5 – [110]; [111] (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно заключить следующее.

- Методы потенциалов Борна–Майера используются для оценки зависящих от температуры упругих констант высшего порядка тонкого слоя NbN, а также связанных с ними упругих характеристик, таких как модуль Юнга, модуль объемного сжатия, модуль сдвига, коэффициент Пуассона.

- Для оценки прочности оцениваются такие механические характеристики тонкого слоя NbN, как упругая анизотропия и вязко-хрупкая характеристика, путем расчета давления Коши, отношения хрупкости к твердости и коэффициента анизотропии Зенера.

- В диапазоне температур 600–900°C исследование подтверждает, что слой наноструктуры механически стабилен, имеет пластичный характер и проявляет анизотропию по упругости.

- С помощью упругих констант определяется твердость тонкого слоя NbN, которая снижается при повышении температуры в исследованном температурном диапазоне.

- Поскольку тонкий слой NbN имеет самое короткое время тепловой релаксации, минимальное время требуется для того, чтобы распределение тепловых фононов вернулось к равновесию. Определено, что время τ составляет порядка пикосекунд.

- Ультразвуковые скорости и средний ультразвуковой параметр Грюнаизена рассчитываются вдоль кристаллографических ориентаций [100], [110], [111].

- Несколько кристаллографических ориентаций используются для получения констант акустической связи как для продольных, так и для поперечных волн.

- Во всех кристаллографических направлениях затухание ультразвука усиливается с повышением температуры, тем не менее при низких температурах оно самое слабое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hultman L.* Thermal Stability of Nitride Thin Films // *Vacuum*. 2000. V. 57. № 1. P. 1.
2. *Johansson B.O., Sundgren J.E., Greene J.E., Rockett A., Barnett S.A.* Growth and Properties of Single Crystal TiN Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.*, A. 1985. V. 3. № 2. P. 303.
3. *Papaconstantopoulos D., Pickett W., Klein B., Boyer L.* Electronic Properties of Transition-metal Nitrides: The Group-V and Group-VI Nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 31. № 2. P. 752.
4. *Musil J.* Hard and Superhard Nanocomposite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 125. P. 322.
5. *Keskar K.S., Yamashita T., Onodera Y.* Superconducting Transition Temperatures of R. F. Sputtered NbN Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971. V. 10. № 3. P. 370.
6. *Shin C.-S., Rudenja S., Gall D., Hellgren N., Lee T.-Y., Petrov I., Greene J.E.* Growth, Surface Morphology, and Electrical Resistivity of Fully Strained Substoichiometric Epitaxial TiN_x ($0.067 \leq x < 1.0$) Layers on MgO(001) // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 1. P. 356.
7. *Seo H.-S., Lee T.-Y., Wen J.G., Petrov I., Greene J.E., Gall D.* Growth and Physical Properties of Epitaxial HfN Layers on MgO(001) // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 1. P. 878.
8. *Wang Z., Terai H., Qiu W., Makise K., Uzawa Y., Kimoto K., Nakamura Y.* High-quality Epitaxial NbN/AlN/NbN Tunnel Junctions with a Wide Range of Current Density // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. № 14. P. 142604.
9. *Wang Z., Kawakami Y., Uzawa Y., Komiyama B.* Superconducting Properties and Crystal Structures of Single-crystal Niobium Nitride Thin Films Deposited at Ambient Substrate Temperature // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 1. P. 7837.
10. *Treece R.E., Osofsky S.F., Skelton E.F., Qadri S.B., Chrisey D.B.* New Phase of Superconducting NbN Stabilized by Heteroepitaxial Film Growth // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. № 14. P. 9356.
11. *Kidszun M., Hühne R., Holzapfel B., Schultz L.* Ion-beam-assisted Deposition of Textured NbN Thin Films // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. № 2. 025010.
12. *Treece R.E., Horwitz J.S., Qadri S.B., Skelton E.F., Donovan E.P.* Metastable Nitride Synthesis by Pulsed Laser Deposition: A New Phase in the NbN_x System // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 117. № 2. P. 294.
13. *Villars P., Calvert L.D.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park OH: ASM Int., 1991.
14. *Brugger K.* Thermodynamic Definition of Higher Order Elastic Coefficients // *Phys. Rev.* 1964. V. 133. № 6A. P. A1611.
15. *Ghate P.B.* Third-order Elastic Constants of Alkali Halide Crystals // *Phys. Rev.* 1965. V. 139. № 6A. P. A1666.
16. *Mori Sh., Hiki Yo.* Calculation of the Third- and Fourth-order Elastic Constants of Alkali Halide Crystals // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1978. V. 45. № 5. P. 1449.
17. *Yadawa P.K., Yadav R.R.* Multidiscipline Modeling in Materials and Structures // *Multidiscip. Model. Mater. Struct.* 2009. V. 5. № 1. P. 59.
18. *Hill R.* The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate // *Proc. Phys. Soc. Sec. A*. 1952. V. 65. № 5. P. 349.
19. *Singh D., Kaushik S., Tripathi S., Bhalla V., Gupta A.K.* Temperature-dependent Elastic and Ultrasonic Properties of Berkelium Monopnictides // *Arabian. J. Sci. Eng.* 2014. V. 39. № 1. P. 485.
20. *Pugh S.F.* XCII. Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals // *Philos. Mag.* 1954. V. 45. № 367. P. 823.
21. *Pettifor D.G.* Theoretical Predictions of Structure and Related Properties of Intermetallics // *Mater. Sci. Technol.* 1992. V. 8. № 4. P. 345.
22. *Bhajanker S., Srivastava V., Pagare G., Sanyal S.P.* Mechanical and Thermal Properties of Praseodymium Monochalcogenides and Monopnictides under Pressure // *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. V. 377. 012080.
23. *Chen X.Q., Niu H., Li D., Li Y.* Modeling Hardness of Polycrystalline Materials and Bulk Metallic Glasses // *Intermetallics*. 2011. V. 19. № 9. P. 1275.
24. *Fine M.E., Brown L.D., Marcus H.L.* Elastic Constants versus Melting Temperature in Metals // *Scr. Metall.* 1984. V. 18. № 9. P. 951.
25. *Bhalla V., Singh D., Jain S.K.* Mechanical and Thermophysical Properties of Rare-Earth Monopnictides // *Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 5. № 3. 1650012.
26. *Physical Acoustics* / Ed. Mason W.P. N.Y.: Acad. Press Inc., 1965. V. 1. P. 237.
27. *Mason W.P., Bateman T.B.* Relation between Third-order Elastic Moduli and the Thermal Attenuation of Ul-

- trasonic Waves in Nonconducting and Metallic Crystals // J. Acoustic Soc. 1966. V. 40. № 4. P. 852.
28. American Institute of Physics Handbook / Ed. Gray D.E. 3rd ed. N.Y.: McGraw Hill Co., 1972. 2359 p.
29. *Oligschleger C., Jones R.O., Reimann S.M., Schober H.R.* Model Interatomic Potential for Simulations in Selenium // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 10. P. 6165.
30. *Zhang K., Balasubramanian K., Ozsdolay B.D., Mulligan C.P., Khare S.V., Zheng W.T., Gall D.* Growth and Mechanical Properties of Epitaxial NbN(001) Films on MgO(001) // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 288. P. 105.
31. *Landa M., Novák V., Sedlák P., Šittner P.* Ultrasonic Characterization of Cu–Al–Ni Single Crystals Lattice Stability in the Vicinity of the Phase Transition // Ultrasonics. 2004. V. 42. № 1–9. P. 519.
32. *Singh D., Tripathi S., Pandey D.K., Gupta A.K., Singh Dh.K., Kumar J.* Ultrasonic Wave Propagation in Semi-metallic Single Crystals // Mod. Phys. Lett. B. 2011. V. 25. № 31. P. 2377.
33. *Kanchana V., Vaitheeswaran G., Zhang X., Ma Y., Svane A., Erriksson O.* Lattice Dynamics and Elastic Properties of the 4f Electron System: CeN // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 20. 205135.
34. *Singh S.P., Yadawa P.K., Dhawan P.K., Verma A.K., Yadav R.R.* Effect of Pressure and Electrical Resistivity on Ultrasonic Properties of MgB₂ Single Crystal at Low Temperatures // Cryogenics. 2019. V. 100. P. 105.
35. *Yadawa P.K.* Effect of Temperature Dependence Ultrasonic Velocities and Attenuation of GaP Nanowires // J. Theor. Appl. Phys. 2016. V. 10. № 3. P. 203.
36. *Singh D., Yadawa P.K., Sahu S.K.* Effect of Electrical Resistivity on Ultrasonic Attenuation in NpTe // Cryogenics. 2010. V. 50. № 8. P. 476.

УДК 539.43:531.781.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

© 2023 г. Д. Р. Абашев*, В. С. Бондарь, П. О. Диковицкий, С. В. Морозов, О. Е. Ларионова

*Московский политехнический университет, Москва, Россия***E-mail: tm@mospolytech.ru*

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Предложен вариант теории термовязкопластичности, осуществляемый математическим моделированием вязкопластического поведения гранулированного никелевого сплава в условиях высоких температур и базирующийся на теории течения при комбинированном упрочнении. Вариант теории термовязкопластичности обобщен на неизотермическое нагружение и на зависимость процесса нагружения от скорости деформирования. Приведены результаты экспериментов на одноосное растяжение цилиндрических образцов из гранулированного никелевого сплава при высоких температурах и различных скоростях деформирования. Полученные расчетные диаграммы вязкопластического деформирования сопоставляются с экспериментальными. Наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных результатов, что свидетельствует об адекватности разработанных варианта теории термовязкопластичности и метода идентификации материальных параметров.

DOI: 10.31857/S0040364423060017

ВВЕДЕНИЕ

Авиационное двигателестроение является крупным потребителем сложнoleгированных, в том числе порошковых (гранульных), сталей и жаропрочных сплавов на никелевой и титановой основах, которые трудно поддаются обработке давлением. Поэтому для формообразования из них заготовок дисков газотурбинных двигателей (ГТД) пятого и шестого поколений требуется разработка новых технологических процессов. Перспективными в этом отношении являются ротационные методы при высоких температурах [1–3].

В процессе изотермической раскатки в условиях высокой температуры материал подвергается вязкопластическому деформированию. Диаграммы вязкопластического деформирования материала при растяжении с различными скоростями деформирования после начального упрочнения имеют падающий участок разупрочнения вплоть до разрушения. Такое поведение материала обусловлено тем, что при высоких температурах имеет место кратковременная ползучесть, происходящая в условиях мощного разупрочнения.

Наиболее развитыми и перспективными направлениями математического моделирования термовязкопластического деформирования являются варианты теории термовязкопластичности, базирующиеся на теории течения при комбинированном упрочнении [4–14].

Рассматриваемый в работе вариант теории термовязкопластичности основан на теории неупругости [6, 7] и обобщен на неизотермическое нагру-

жение и на зависимость процесса нагружения от скорости деформирования. Вариант теории неупругости в отличие от [15–17] относится к теории течения при комбинированном упрочнении и описывает процессы знакопеременного нагружения (эффект Баушингера), которые имеют место при раскатке. Приводятся результаты экспериментально-теоретических исследований вязкопластического поведения гранулированного никелевого сплава при одноосном растяжении в условиях высоких температур в широком диапазоне скоростей деформирования. Результаты расчетов сравниваются с данными экспериментов.

Целью работы является разработка варианта теории термовязкопластичности, позволяющей проводить моделирование процесса пластического деформирования гранулированного никелевого сплава, находящегося в условиях экстремально высоких температур с учетом скорости деформации.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И УРАВНЕНИЯ ВАРИАНТА ТЕОРИИ ТЕРМОВЯЗКОПЛАСТИЧНОСТИ

Материал предполагается однородным и изотропным. В процессе вязкопластического деформирования в нем может возникать только деформационная анизотропия. Тензор скоростей деформаций $\dot{\epsilon}_{ij}$ представляется в виде суммы тензоров скоростей упругой $\dot{\epsilon}_{ij}^e$ и неупругой $\dot{\epsilon}_{ij}^p$ деформаций:

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}^e + \dot{\epsilon}_{ij}^p.$$

Здесь и далее точка над символом обозначает производную по времени.

Процесс деформирования зависит от изменения температуры T и скорости деформирования $\dot{\xi}$:

$$\xi = \left(\frac{2}{3} \dot{\epsilon}_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где $\dot{\epsilon}_{ij}$ – девиатор скоростей деформации.

При изменении напряжений, температуры и скорости деформирования упругие деформации следуют обобщенному закону Гука

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{ij}^e &= \frac{1}{E} [\dot{\sigma}_{ij} - \nu (3\dot{\sigma}_0 \delta_{ij} - \dot{\sigma}_{ij})] + \alpha_{ij}^T \dot{T} + \alpha_{ij}^{\xi} \dot{\xi}, \\ \alpha_{ij}^T &= \alpha_T \delta_{ij} - \frac{1}{E^2} [\sigma_{ij} - \nu (3\sigma_0 \delta_{ij} - \sigma_{ij})] \frac{\partial E}{\partial T}, \\ \alpha_{ij}^{\xi} &= -\frac{1}{E^2} [\sigma_{ij} - \nu (3\sigma_0 \delta_{ij} - \sigma_{ij})] \frac{\partial E}{\partial \xi}, \end{aligned}$$

где σ_{ij} – тензор напряжений, $\sigma_0 = \sigma_{ii}/3$ – среднее напряжение, δ_{ij} – символ Кронекера, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона.

Полагается, что в пространстве составляющих тензора напряжений существует поверхность нагружения, разделяющая области упругого и неупругого состояний. Поверхность нагружения изотропно расширяется или сужается и смещается в процессе нагружения. Уравнение поверхности нагружения принимается в следующем виде:

$$f(\sigma_{ij}) = \frac{3}{2} (s_{ij} - a_{ij})(s_{ij} - a_{ij}) - C^2 = 0. \quad (1)$$

Здесь $s_{ij}^* = s_{ij} - a_{ij}$ – девиатор активных [4] напряжений, s_{ij} – девиатор напряжений. Тензор a_{ij} (добавочных напряжений [5], остаточных микронапряжений [4]) характеризует смещение поверхности нагружения в девиаторном пространстве напряжений, т.е. направленное (анизотропное) упрочнение. Скаляр C отвечает размеру (радиусу) поверхности нагружения и характеризует изотропное упрочнение (разупрочнение). Тензор a_{ij} и радиус C являются функционалами процесса нагружения.

Для радиуса поверхности нагружения принимается следующая зависимость:

$$\begin{aligned} C &= C_p(\epsilon_{u*}^p, T, \xi), \\ \dot{C} &= q_{\epsilon} \dot{\epsilon}_{u*}^p + q_T \dot{T} + q_{\xi} \dot{\xi}. \end{aligned}$$

Здесь $\epsilon_{u*}^p = \left(\frac{2}{3} \dot{\epsilon}_{ij}^p \dot{\epsilon}_{ij}^p \right)^{\frac{1}{2}}$ – интенсивность скоростей неупругой деформации (скорость накопленной неупругой деформации); ϵ_{u*}^p – накопленная неупругая деформация (длина дуги траектории неупругой деформации); q_{ϵ} , q_T , q_{ξ} – определяющие функции, которые далее выражены через материальные.

Смещение поверхности нагружения определяется эволюционным уравнением Армстронга–Фредерика–Кадашевича [11, 12], обобщенным на неизотермическое [5, 7] нагружение и переменную скорость деформирования:

$$\dot{a}_{ij} = \frac{2}{3} g \dot{\epsilon}_{ij}^p + g_a a_{ij} \dot{\epsilon}_{u*}^p + g_a^T a_{ij} \dot{T} + g_a^{\xi} a_{ij} \dot{\xi}.$$

Здесь g, g_a, g_a^T, g_a^{ξ} – определяющие функции, которые выражаются [6, 7] через материальные функции следующим образом:

$$g = \beta \sigma_a, \quad g_a = -\beta, \quad g_a^T = \frac{1}{\sigma_a} \frac{\partial \sigma_a}{\partial T}, \quad g_a^{\xi} = \frac{1}{\sigma_a} \frac{\partial \sigma_a}{\partial \xi}.$$

Неупругие деформации являются функционалами процесса нагружения и рассчитываются на основе ассоциированного с поверхностью нагружения (1) закона течения (градиентального закона течения):

$$\dot{\epsilon}_{ij}^p = \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} \lambda = \frac{3}{2} \frac{s_{ij}^*}{\sigma_u^*} \dot{\epsilon}_{u*}^p.$$

Здесь $\sigma_u^* = \left(\frac{3}{2} s_{ij}^* s_{ij}^* \right)^{\frac{1}{2}}$ – интенсивность активных напряжений, λ – скалярная функция.

Скорость накопленной неупругой деформации $\dot{\epsilon}_{u*}^p$ при мягком (задаются компоненты тензора напряжений) и жестком (задаются компоненты тензора деформаций) режимах нагружения определяется [6, 7] следующим образом:

$$\dot{\epsilon}_{u*}^p = \frac{1}{E_*} \left[\frac{3}{2} \frac{s_{ij}^* \dot{\sigma}_{ij}}{\sigma_u^*} - B^T \dot{T} - B^{\xi} \dot{\xi} \right], \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{u*}^p &= \frac{1}{E_* + 3G} \times \\ &\times \left[3G \frac{s_{ij}^* (\dot{\epsilon}_{ij} - \alpha_{ij}^T \dot{T} - \alpha_{ij}^{\xi} \dot{\xi})}{\sigma_u^*} - B^T \dot{T} - B^{\xi} \dot{\xi} \right], \quad (3) \end{aligned}$$

$$E_* = q_{\epsilon} + g + g_a a_u^*,$$

$$B^T = q_T + g_a^T a_u^*,$$

$$B^{\xi} = q_{\xi} + g_a^{\xi} a_u^*,$$

$$a_u^* = \frac{3}{2} \frac{s_{ij}^* a_{ij}}{\sigma_u^*}.$$

Здесь E_* , B^T , B^{ξ} – параметры, определяющие скорость накопления неупругой деформации, зависящие от определяющих функций.

Условия упругого и неупругого состояний следуют из того, что для неупругого состояния необходимо, чтобы изображающаяся точка процесса нагружения находилась на поверхности нагружения и определяемая скорость накопленной неупругой деформации была положительной, а упругое состояние следует при нарушении любого из двух упомянутых условий. Тогда условия упругого и неупругого состояний имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\sigma_u^* &< C \cup \dot{\epsilon}_{u*}^p \leq 0 - \text{упругость,} \\ \sigma_u^* &= C \cap \dot{\epsilon}_{u*}^p > 0 - \text{неупругость.}\end{aligned}$$

Здесь под $\dot{\epsilon}_{u*}^p$ подразумевается выражение, задаваемое уравнением (2) либо (3) или любым другим уравнением, связывающим скорость накопленной неупругой деформации и любой набор скоростей напряжений и деформаций (смешанное нагружение).

МАТЕРИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ И ИХ АППРОКСИМАЦИИ

Рассмотренный вариант теории термовязкопластичности замыкается следующими материальными функциями: $E(T, \xi)$, ν , $\alpha_T(T)$ – упругие параметры; $C_p(\epsilon_{u*}^p, T, \xi)$ – функция изотропного упрочнения; $\sigma_a(T, \xi)$, β – параметры анизотропного упрочнения.

Эти функции следует аппроксимировать выражениями:

$$\begin{aligned}E(T, \xi) &= K_E(T) \xi^{n_E(T)}, \\ C_p(\epsilon_{u*}^p, T, \xi) &= E_C(T) \epsilon_{u*}^p + C_0(T, \xi), \\ C_0(T, \xi) &= K_C(T) \xi^{n_C(T)}, \\ \sigma_a(T, \xi) &= K_a(T) \xi^{n_a(T)}, \\ q_\epsilon &= \frac{\partial C_p}{\partial \epsilon_{u*}^p} = E_C, \quad q_T = \frac{\partial C_p}{\partial T} = \frac{dE_C}{dT} \epsilon_{u*}^p + \frac{\partial C_0}{\partial T}, \\ q_\xi &= \frac{\partial C_p}{\partial \xi} = \frac{\partial C_0}{\partial \xi}.\end{aligned}\quad (4)$$

Таким образом, на основе результатов экспериментов необходимо определить следующие материальные параметры: $K_E(T)$, $n_E(T)$, ν , $\alpha_T(T)$ – упругие параметры; $E_C(T)$, $K_C(T)$, $n_C(T)$ – параметры изотропного упрочнения; $K_a(T)$, $n_a(T)$, β – параметры анизотропного упрочнения.

Метод определения параметров гранулированного никелевого сплава основан на представлении экспериментальных данных в виде линейных зависимостей и использования метода наименьших квадратов. Материальные параметры сплава определены для температур 1050, 1100, 1150°C по набору

диаграмм растяжения при различных постоянных скоростях деформирования. Материальные параметры ν и $\alpha_T(T)$ взяты из справочной литературы.

Модуль Юнга определяется как тангенс угла наклона начального (упругого) участка диаграммы деформирования. Параметры K_E и n_E определяются по зависимости $\lg E$ от $\lg \xi$ для каждой температуры. Для определения скорости изотропного упрочнения E_C диаграмма деформирования перестраивается в диаграмму неупругого деформирования. На построенных диаграммах неупругого деформирования присутствует линейный участок, тангенс угла наклона которого и есть скорость изотропного упрочнения E_C . Начальный размер поверхности нагружения C_0 определяется напряжением, разделяющим области упругого и неупругого деформирования. Параметры K_C и n_C находятся по зависимости $\lg C_0$ от $\lg \xi$ для каждой температуры. Для определения параметров анизотропного упрочнения σ_a и β из диаграммы неупругого деформирования вычитается функция (4) изотропного упрочнения и получается диаграмма изменения главных компонент тензора микронапряжений $a = a_{11}$ от неупругих деформаций $\epsilon^p = \epsilon_{11}^p$. Далее полученная диаграмма перестраивается в координатах производная микронапряжения $da/d\epsilon^p$ – микронапряжение a . Аппроксимируя эту зависимость линейной функцией, можно получить [7] параметры σ_a и β . Параметры K_a и n_a определяются по зависимости $\lg \sigma_a$ от $\lg \xi$ для каждой температуры.

В таблице приведены материальные параметры гранулированного никелевого сплава при трех температурах. Для данных, приводимых в таблице, скорость деформирования ξ измеряется в с^{-1} .

Материальные параметры гранулированного никелевого сплава

$T, ^\circ\text{C}$	1050	1100	1150
$K_E, \text{МПа}$	14000	14000	12000
n_E	0.0756	0.113	0.138
$K_C, \text{МПа}$	745	456	255
n_C	0.166	0.166	0.166
$E_C, \text{МПа}$	–1600	–1600	–780
$K_a, \text{МПа}$	196	165	92
n_a	0.16	0.17	0.173
β	250	250	250
ν	0.3	0.3	0.3

ВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Для получения достоверной экспериментальной диаграммы деформирования материала замер деформации осуществляется по перемещению захватов испытательной машины, отнесенному к длине рабочей части образца, измеряемой между серединами радиусов перехода от рабочей части к захватной. Испытания образцов проводятся при температурах 1050, 1100, 1150°C и скоростях

деформирования 0.032, 0.0053, 0.00053, 0.00026, 0.00011 с⁻¹. Экспериментальные диаграммы деформирования при разных температурах и скоростях деформирования приведены на рисунке.

Для расчетного нахождения параметров процесса нагружения при одноосном деформировании по заданной скорости осевой деформации и температуре решается задача Коши для системы уравнений при жестком одноосном нагружении, полученной на основе общих уравнений, приведенных выше. Пример такой системы уравнений приводится в работе [7]. Решение задачи Коши проводится по методу Рунге–Кутты четвертого порядка точности.

На рисунке сплошными кривыми показаны результаты, полученные на основе предложенного варианта теории вязкопластичности, а точками – результаты экспериментов. Отличие расчетных и экспериментальных результатов не превышает 10–15%, а погрешность экспериментов по измеряемым усилиям и перемещениям составляет 1%. Результаты математического моделирования удовлетворительно коррелируют с результатами проведенных экспериментов, что позволяет сделать вывод об адекватности разработанного варианта теории вязкопластичности и метода идентификации материальных параметров.

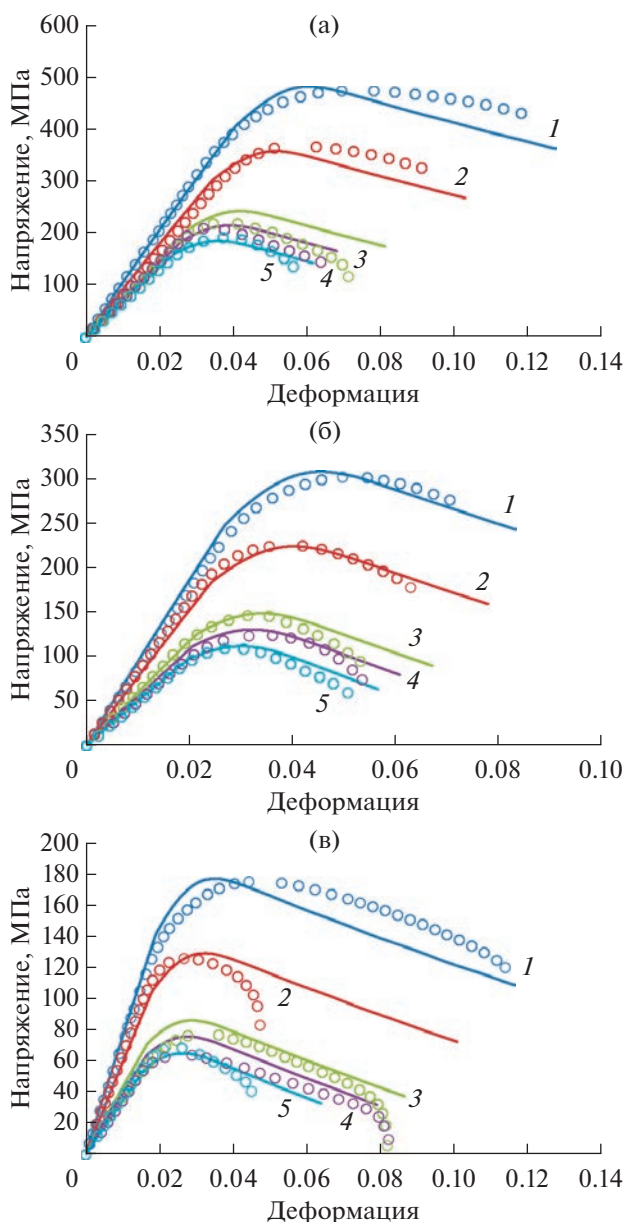
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы основные положения и уравнения варианта теории термовязкопластичности, учитывающей неизотермичность и влияние скорости деформирования на параметры процесса нагружения, для математического моделирования процесса раскатки дисков из гранулированного никелевого сплава. Разработан метод идентификации материальных параметров, замыкающих вариант теории термовязкопластичности. Получены материальные параметры гранулированного никелевого сплава.

Результаты проведенного математического моделирования удовлетворительно коррелируют с результатами экспериментов, что говорит об адекватности предложенного варианта теории термовязкопластичности и метода идентификации материальных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлаков И.А., Морозов С.В., Боровских И.А. Расчет технологических параметров изотермической раскатки дисков газотурбинных двигателей // Заготовительные производства в машиностроении. 2010. № 2. С. 28.
2. Бурлаков И.А., Морозов С.В., Морозов С.В. Автоматическая линия для изотермической раскатки заготовок дисков газотурбинных двигателей // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 5. С. 26.



Расчетные и экспериментальные диаграммы деформирования гранулированного никелевого сплава при различных температурах: (а) – $T = 1050^{\circ}\text{C}$, (б) – 1100, (в) – 1150; 1 – $\dot{\xi} = 32 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, 2 – 5.3×10^{-3} , 3 – 0.53×10^{-3} , 4 – 0.26×10^{-3} , 5 – 0.11×10^{-3} .

3. *Целиков А.И., Казанская И.Л., Сафронов А.С. и др.* Поперечно-клиноватая прокатка в машиностроении. М.: Машиностроение, 1982. 192 с.
4. *Новожилов В.В., Кадашев Ю.И.* Микронапряжения в конструкционных материалах. Л.: Машиностроение, 1990. 224 с.
5. Термопрочность деталей машин. Спр. / Под ред. Биргера И.А., Шорра Б.Ф. М.: Машиностроение, 1975. 455 с.
6. *Бондарь В.С.* Неупругое поведение и разрушение материалов и конструкции при сложном неизоотермическом нагружении. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МАМИ, 1990. 314 с.
7. *Bondar V.S.* Inelasticity. Variants of the Theory. N.Y.: Begell House, 2013. 194 p.
8. *Бондарь В.С., Горячева И.Г., Матвиенко Ю.Г. и др.* Ресурс материалов и конструкций / Под общ. ред. Бондаря В.С. М.: Изд-во Моск. Политеха, 2019. 192 с.
9. *Волков И.А., Коротких Ю.Г.* Уравнения состояния вязкоупругопластических сред с повреждениями. М.: Физматлит, 2008. 424 с.
10. *Темис Ю.М.* Моделирование пластичности и ползучести конструкционных материалов ГТД // Матер. 49-й Междун. науч.-техн. конф. ААИ "Приоритеты развития отечественного автотракторостроения и подготовки инженерных научных кадров". Школа-семинар "Современные модели термовязкопластичности". Ч. 2. М.: МАМИ, 2005. С. 25.
11. *Armstrong P.J., Frederick C.O.* A Mathematical Representation of the Multiaxial Bauscinger Effect. CEGB Rep. № RD/B/N/ 731. 1966.
12. *Кадашев Ю.И.* О различных тензорно-линейных соотношениях в теории пластичности // Исследования по упругости и пластичности. Сб. ст. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Вып. 6. С. 39.
13. *Chaboche J.-L.* A Review of Some Plasticity and Viscoplasticity Constitutive Theories // Int. J. Plasticity. 2008. V. 24. P. 1642.
14. *Bondar V.S., Abashev D.R.* Nonisothermal Cyclic Deformation of 12Cr18Ni10Ti Steel under High Temperatures // High Temp. 2022. V. 60. № 1. P. 134.
15. *Кибардин В.Ю., Кукуджанов В.Н.* Численное моделирование локализации пластической деформации и разрушения упругопластических материалов // Изв. РАН. МТТ. 2000. № 1. С. 109.
16. *Кукуджанов В.Н., Кибардин В.Ю.* Численное моделирование локализации деформаций и разрушения упруговязкопластических материалов // Изв. РАН. МТТ. 2001. № 1. С. 113.
17. *Пэжина П.* Основные вопросы вязкопластичности. М.: Мир, 1968. 176 с.

УДК 532.329; 532.2.532

О ВСТРЕЧНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ДЕТОНАЦИОННУЮ ВОЛНУ В ПУЗЫРЬКОВОЙ ЖИДКОСТИ ВОЛНАМИ МАЛОЙ АМПЛИТУДЫ

© 2023 г. И. К. Гималтдинов¹, С. А. Лепихин^{2, 3, *}¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия²Сургутский государственный педагогический университет, Сургут, Россия³Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

*E-mail: sg81@bk.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

В работе представлены результаты численного исследования взаимодействия детонационных волн со встречными волнами давления в пузырьковой жидкости. Проанализировано изменение параметров детонационной волны при прохождении через фронт встречной волны давления. Изучена возможность управления распространением детонационного процесса путем изменения состояния пузырьковой системы встречными волнами давления.

DOI: 10.31857/S0040364423060066

ВВЕДЕНИЕ

Жидкости с распределенными по объему пузырьками воспламеняющегося газа представляют собой среды, в которых могут возникать и развиваться детонационные процессы. При этом пузырьковая детонация может быть выделена в отдельный вид, отличающий ее от детонации в жидких и твердых веществах. Отличия в первую очередь заключаются в структуре детонационных волн (ДВ), характеристики которых зависят от физико-химических свойств и параметров газожидкостной среды и ее начального состояния. Кроме того, калорийность пузырьковых систем в десятки и сотни раз ниже, чем твердых или жидких взрывчатых веществ [1–6].

Исследование детонационных процессов в химически активных средах представляет практический интерес прежде всего для получения взрывчатых веществ с заданными характеристиками и обеспечения управляемых режимов протекания детонации.

В настоящее время особенности распространения ДВ в газожидкостных пузырьковых средах достаточно хорошо изучены как экспериментально [1–9], так и теоретически [10–14]. В частности, подробно исследованы параметры, свойства и структура ДВ в зависимости от физико-химических свойств и начальных параметров пузырьковых газожидкостных сред [1–13]. Также исследована эволюция ДВ в многокомпонентных пузырьковых жидкостях и в средах с неоднородным объемным распределением газовой фазы [15–18].

В последнее время повышенный интерес вызывают процессы управления пузырьковой дето-

нацией [19], а также взаимодействия ДВ друг с другом и с волнами малой амплитуды [20, 21] и распространение постдетонационных волн [21–23].

В данной работе рассматриваются особенности взаимодействия детонационной волны в пузырьковой жидкости со встречной волной давления и анализируется возможность использования такого вида воздействия для управления параметрами протекания детонационных процессов в газожидкостных системах.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим газожидкостную систему, содержащую равномерно распределенные по объему жидкости одинаковые по размеру пузырьки с горючим газом (например, смесь ацетилена с кислородом). В предположении, что при распространении волновых возмущений в среде пузырьки газа не дробятся и не слипаются, запишем для этой системы уравнения волнового движения, состоящие из законов сохранения масс и концентрации пузырьков, а также уравнение сохранения импульсов с учетом относительного движения фаз [24]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \frac{\partial v_l}{\partial x} &= 0 \quad (i = l, g), \quad \rho_i = \rho_i^0 \alpha_i, \\ \frac{dn}{dt} + n \frac{\partial v_l}{\partial x} &= 0, \quad \rho_l^0 \frac{dv_l}{dt} + \frac{\partial p_l}{\partial x} = 0, \\ 3 \frac{dv_l}{dt} - \frac{dv_g}{dt} + \frac{3}{a} w v_{lg} + \frac{3f}{2\pi a^3 \rho_l^0} &= 0, \\ v_{lg} &= v_l - v_g, \quad \alpha_l + \alpha_g = 1, \quad \alpha_g = \frac{4}{3} \pi a^3 n. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь ρ_i^0 – истинная плотность; v_i – скорость; α_i – объемное содержание i -й фазы ($i = l$ – жидкой, $i = g$ – газообразной); p_l – давление несущей жидкости; a , n – радиус и концентрация пузырьков; w – радиальная скорость пузырьков; v_{lg} – скорость относительного движения фаз.

Сила вязкого трения задается по относительной скорости фаз:

$$f = \frac{1}{2} C_D \pi a^3 v_{lg} |v_{lg}|, \quad (2)$$

где C_D – коэффициент сопротивления, для которого, согласно [25], принято

$$C_D = \frac{48}{Re}, \quad 0 \leq Re < 180; \\ C_D = \frac{Re^{4/3}}{10^{3.6}}, \quad Re > 180; \\ Re = \frac{2a |v_{lg}|}{v_l}. \quad (3)$$

Здесь Re – критерий Рейнольдса, v_l – кинематическая вязкость жидкости.

Скорость радиального движения пузырьков, согласно приведенному в [26] уточнению, запишем в виде $w = w_R + w_A$, где первое слагаемое w_R описывается уравнением Рэлея–Ламба

$$a \frac{dw_R}{dt} + \frac{3}{2} w_R^2 - \frac{v_{lg}^2}{4} + 4v_l \frac{w_R}{a} = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0}, \quad (4)$$

а второе w_A следует из решения задачи о сферической разгрузке на сфере радиуса a в несущей жидкости в акустическом приближении

$$w_A = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0 C_l \alpha_g^{1/3}}, \quad (5)$$

где C_l – скорость звука в “чистой” жидкости.

Для давления в газовой фазе уравнение записывается в виде [24]

$$\frac{dp_g}{dt} = -\frac{3\gamma p_g}{a} w - \frac{3(\gamma-1)}{a} q, \quad w = \frac{da}{dt}. \quad (6)$$

Здесь γ – коэффициент Пуассона для газа; q – межфазный тепловой поток (от газа к жидкости) через единицу площади контактной поверхности.

Жидкость принята акустически сжимаемой, газ – калорически совершенным:

$$p_l = p_0 + C_l^2 (\rho_l^0 - \rho_{l0}^0), \quad p_g = \rho_g^0 B T_g, \quad (7)$$

где B – газовая постоянная. Дополнительным нижним индексом 0 снабжаются параметры, характеризующие начальное невозмущенное состояние среды.

Согласно [25], интенсивность межфазного теплообмена задается в виде

$$q = Nu_l \lambda_l \frac{T_g - T_0}{2a}, \quad \frac{T_g}{T_0} = \frac{p_g}{p_0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^3, \quad (8) \\ Nu_l = 0.65 \sqrt{Re_l}, \quad Re_l = \frac{2a |v_{lg}|}{k_l}, \quad k_l = \frac{\lambda_l}{\rho_l^0 c_l},$$

где $T_0 = \text{const}$ – температура несущей жидкости; Nu_l , Re_l – критерии Нуссельта и Пекле для жидкости; λ_l , c_l , k_l – теплопроводность, теплоемкость и коэффициент температуропроводности жидкости.

В качестве газовой фазы принимается ацетилено-кислородная стехиометрическая смесь $C_2H_2 + 2.5O_2$, а в качестве жидкости – смесь глицерина с водой с объемной концентрацией глицерина 0.5. Процесс воспламенения и сгорания газа внутри пузырьков считается мгновенным. Воспламенение происходит при достижении некоторой критической температуры T_* и сопровождается повышением температуры газа на величину ΔT , которая определяется, исходя из теплотворной способности газа [27]. Данная схема воспламенения обоснована тем, что период протекания химических реакций горения газа значительно меньше характерного времени пульсации пузырьков.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА

Для численного анализа задачи об эволюции детонационных волн в пузырьковой жидкости удобнее пользоваться системой уравнений (1)–(8), записанной в лагранжевых переменных. В качестве лагранжевой координаты берется эйлерова координата в начальный момент времени. Тогда после некоторых преобразований система уравнений (1)–(8) принимает вид

$$\frac{\partial v_l}{\partial t} = \frac{1}{J \rho_l^0} \left(-\frac{\partial p_l}{\partial x_0} \right), \quad \frac{\partial x}{\partial t} = v_l, \\ \frac{\partial p_l}{\partial t} = \frac{C_l^2 \rho_l^0}{(1 - \alpha_g)} \left(\frac{3\alpha_g w}{a} - \frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial t} \right), \\ \frac{\partial p_g}{\partial t} = -\frac{3\gamma p_g}{a} w - \frac{3(\gamma-1)}{a} q, \\ \frac{\partial v_{lg}}{\partial t} = -2 \frac{\partial v_l}{\partial t} - \frac{3}{2} w v_{lg} - \frac{3f}{2\pi a^3 \rho_l^0},$$

$$f = \frac{1}{2} C_D \pi a^3 v_{lg} |v_{lg}|,$$

$$C_D = \frac{48}{Re}, \quad 0 \leq Re < 180,$$

$$C_D = \frac{Re^{4/3}}{10^{3.6}}, \quad Re > 180,$$

$$Re = \frac{2a |v_{lg}|}{v_l},$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial a}{\partial t} &= w = w_R + w_A, \\ a \frac{\partial w_R}{\partial t} + \frac{3}{2} w_R^2 - \frac{v_{lg}^2}{4} + 4v_l \frac{w_R}{a} &= \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0}, \\ w_A &= \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0 C_l \alpha_g^{1/3}}, \\ \frac{\partial \alpha_g}{\partial t} &= \frac{3\alpha_g}{a} w - \frac{\alpha_g}{J} \frac{\partial J}{\partial t}, \\ p_l &= p_0 + C_l^2 (\rho_l^0 - \rho_{l0}^0), \quad p_g = \rho_g^0 B T_g, \\ q &= \text{Nu}_l \lambda_l \frac{T_g - T_0}{2a}, \quad \frac{T_g}{T_0} = \frac{p_g}{p_0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^3, \\ \text{Nu}_l &= 0.65 \sqrt{\text{Re}_l}, \quad \text{Re}_l = \frac{2a |v_{lg}|}{k_l}, \\ k_l &= \lambda_l / (\rho_l^0 c_l), \quad J = \frac{\partial x}{\partial x_0}, \quad \frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial v_l}{\partial x_0}.\end{aligned}$$

Для аппроксимации дифференциальных уравнений используется равномерная шахматная сетка с узлами в точках $(x_{i+1/2}, t_{j+1/2})$:

$$\begin{aligned}x_{i+1/2} &= x_i + 0.5h, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \\ x_0 &= 0, \quad x_N = L, \quad t_{j+1/2} = t_j + 0.5\tau, \\ j &= 0, 1, 2, \dots,\end{aligned}$$

где h — шаг по координате, τ — шаг по времени, их значения выбираются из условия Куранта [28]. К целым точкам относятся параметры эйлеровой координаты x и скорости v , а к полужелым точкам — все остальные параметры [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Параметры ДВ, распространяющейся в пузырьковой жидкости, зависят от ее физико-химических свойств и начального состояния (размер и концентрация пузырьков, давление и др.). При переходе детонационной волны из одной области среды в другие, которые обладают разными гидродинамическими свойствами и теплофизическими параметрами, структура и параметры ДВ могут изменяться [23, 29, 30]. Своеобразным аналогом границы, разделяющей области пузырьковой системы с разными акустическими и гидродинамическими свойствами, может выступать для детонационной волны фронт встречной волны постоянного повышенного давления, амплитуда которой не достаточна для воспламенения газа в пузырьках. В дальнейшем такая волна называется просто волной давления. Поджатая волной давления область пузырьковой системы обладает иными свойствами, чем вся среда в первоначальный момент.

При численном анализе для параметров жидкости приняты значения: $\rho_l^0 = 1130 \text{ кг/м}^3$, $v_l = 6 \times$

$\times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $c_l = 3.3 \text{ кДж/(кг К)}$, $\lambda_l = 0.42 \text{ Вт/(м К)}$, $C_l = 1700 \text{ м/с}$, $T_0 = 293 \text{ К}$; для параметров газовой фазы: $a_0 = 1.25 \text{ мм}$, $\rho_g^0 = 1.26 \text{ кг/м}^3$, $\lambda_g = 2.49 \times 10^{-2} \text{ Вт/(м К)}$, $\gamma = 1.35$, $c_g = 1.14 \text{ кДж/(кг К)}$, $T_* = 1000 \text{ К}$, $\Delta T = 3200 \text{ К}$.

Рассмотрим расчетную область, на противоположных границах которой обеспечивается инициирование детонационной волны ($x = 0$) и волны давления ($x = L$), амплитуда которого не способна инициировать детонационный процесс. Так как скорость ДВ в несколько раз больше скорости волны давления, возбуждение детонационной волны производится спустя некоторое время после инициирования встречной волны давления. Граничные условия в этом случае имеют вид при $x = 0$

$$\begin{aligned}p_{l0} &= p_0 + \Delta p_{01}, \quad t_{*1} < t < t_{*2}; \\ p_{l0} &= p_0, \quad 0 < t < t_{*1} \text{ и } t > t_{*2};\end{aligned}$$

при $x = L$

$$p_{lL} = p_0 + \Delta p_{02}, \quad t > 0.$$

Здесь Δp_{01} , Δp_{02} — амплитуды воздействующих на границы расчетной области импульсов давления; t_{*1} , t_{*2} — моменты времени, определяющие время инициирования детонационной волны (рис. 1).

Рис. 2 иллюстрирует встречное распространение ДВ и волны давления в пузырьковой жидко-

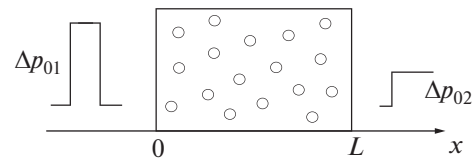


Рис. 1. Схема расчетной области и воздействующих на нее импульсов давления.

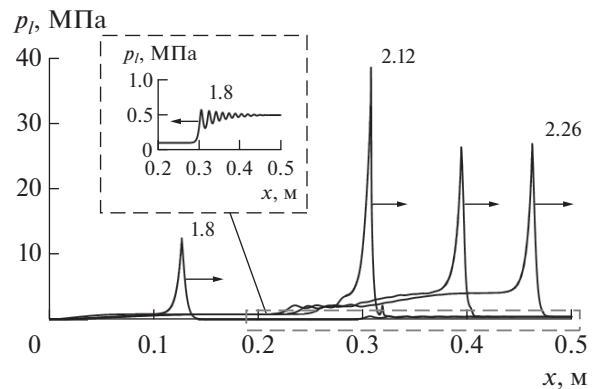


Рис. 2. Встречное распространение детонационной волны и волны давления в пузырьковой жидкости: числа возле кривых соответствуют моментам времени в мс.

сти. Начальные параметры среды — $p_0 = 0.1$ МПа, $\alpha_{g0} = 0.04$; амплитуды импульсов давления на границах среды — $\Delta p_{01} = 2.0$ МПа, $\Delta p_{02} = 0.4$ МПа. В момент времени $t = 1.8$ мс волна давления и инициированная на $t_{*1} = 1.5$ мс позже детонационная волна с амплитудой ~ 12 МПа еще не достигли друг друга и продолжают распространение во встречном направлении. К моменту времени $t \approx 2.0$ мс ДВ сталкивается с волной давления и проникает в область поджатой среды. Этот процесс сопровождается значительным увеличением амплитуды ДВ, которая достигает своего пикового значения именно в момент взаимодействия фронтов встречных волн. Как видно из рисунка, в момент времени $t = 2.12$ мс амплитуда ДВ более чем в 2.5 раза превосходит амплитуду детонационной волны, распространяющейся в первоначальной невозмущенной среде. Такой рост амплитуды ДВ обусловлен изменением гидродинамических свойств пузырьковой среды. Далее по мере продвижения детонационной волны в поджатой пузырьковой жидкости амплитуда ДВ несколько снижается, оставаясь достаточно высокой. Отметим, что при увеличении начального давления среды для инициирования ДВ требуется увеличить амплитуду первоначального импульса, воздействующего на границу среды [9, 12, 20].

Проведены численные расчеты для широких диапазонов объемного содержания, радиуса пузырьков, амплитуды встречной волны давления. При этом “срыв” детонационной волны не реализовался. Встречное взаимодействие ДВ с волной давления приводит только к усилению распространяющегося в пузырьковой системе детонационного процесса (увеличиваются амплитуда и скорость детонационной волны).

Обозначим ΔP_1 амплитуду детонационной волны, распространяющейся в невозмущенной области пузырьковой жидкости до столкновения со встречной волной давления, а ΔP_2 — установившуюся амплитуду той же детонационной волны в поджатой части среды за встречной волной давления. На рис. 2 этим амплитудам соответствуют эпюры ДВ в моменты времени 1.8 и 2.26 мс соответственно. Как показывают результаты расчетов, степень возрастания амплитуды детонационной волны в возмущенной части жидкости за фронтом волны давления зависит от начального объемного газосодержания пузырьковой системы и амплитуды встречной волны. На рис. 3 представлены зависимости $\Delta P_2(\alpha_{g0})$ при разных значениях амплитуды встречной волны Δp_{02} . С ростом начальной объемной концентрации газовой фазы амплитуда ДВ ΔP_2 нелинейно увеличивается, что обусловлено повышением калорийности пузырьковой системы и, как следствие, ростом энерговыделения при детонации. Увеличение амплитуды встречной волны давления Δp_{02} с 0.2 до 0.8 МПа приводит

к возрастанию ΔP_2 с 15–20 МПа до 25–35 МПа. Штриховой линией показаны значения амплитуды детонационной волны ΔP_1 до столкновения с волной давления. Таким образом, в зависимости от начального объемного газосодержания среды и амплитуды встречной волны давления максимальная амплитуда ДВ при столкновении может возрастать в 2–3 раза.

Выше отмечено, что максимальное пиковое давление в жидкости $\Delta P_{\max}$ (на рис. 2 его иллюстрирует эпюра в момент времени $t = 2.26$ мс) возникает при столкновении фронтов ДВ и встречной волны давления. Этот ударный всплеск давления может стать причиной нарушения целостности резервуара или участка транспортной сети с химически активной пузырьковой жидкостью, если в них вдруг возникнут подобные встречные волновые импульсы. При дальнейшем распространении ДВ в поджатой части среды амплитуда ДВ несколько снижается, но остается значительно большей, чем до столкновения с волной давления. Численный анализ показывает, что пиковая амплитуда детонационной волны $\Delta P_{\max}$ может превосходить ее амплитуду в поджатой жидкости ΔP_2 более чем в 1.5 раза. При этом отношение $\Delta P_{\max}/\Delta P_2$ зависит от начального объемного газосодержания пузырьковой среды и амплитуды встречной волны (рис. 4). С ростом начальной объемной концентрации пузырьков в жидкости отношение $\Delta P_{\max}/\Delta P_2$ увеличивается, что связано с повышением калорийности пузырьковой системы. Увеличение амплитуды встречной волны давления Δp_{02} , наоборот, приводит к снижению $\Delta P_{\max}/\Delta P_2$, что, очевидно, обусловлено увеличением волнового сопротивления поджатой части среды за встреч-

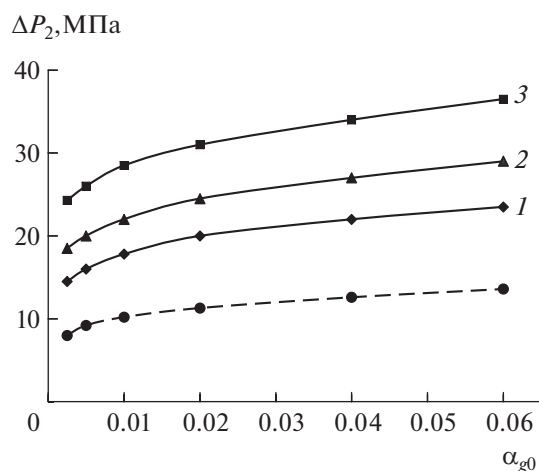


Рис. 3. Зависимости амплитуды детонационной волны за фронтом встречной волны давления от начальной объемной концентрации газовой фазы: 1 — $\Delta p_{02} = 0.2$ МПа, 2 — 0.4, 3 — 0.8; штриховая линия — ΔP_1 до столкновения с волной давления.

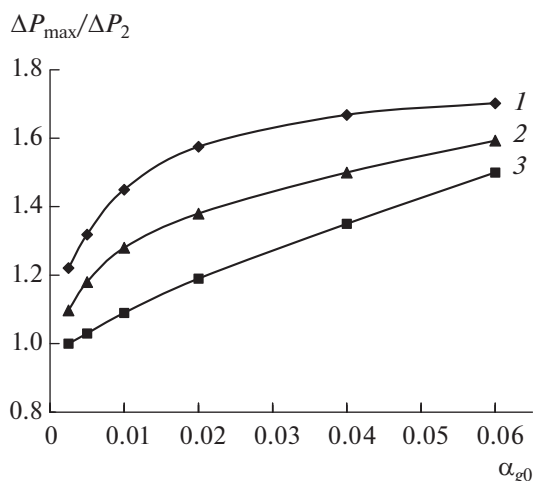


Рис. 4. Зависимости $\Delta P_{\max}/\Delta P_2$ от α_{g0} : 1 – $\Delta p_{02} = 0.2$ МПа, 2 – 0.4, 3 – 0.8.

ной волной [31]. Здесь и далее под волновым сопротивлением понимается составляющая гидродинамического сопротивления среды, определяющая энергетические затраты на создание волны. Также стоит отметить, что нелинейная зависимость $\Delta P_{\max}/\Delta P_2$ от α_{g0} , особо проявляющаяся при небольшой амплитуде встречной “ступеньки”, с ростом Δp_{02} приближается к линейной. Таким образом, максимальный рост амплитуды ДВ наблюдается в пузырьковой жидкости с наибольшей концентрацией газовой фазы при столкновении с встречной волной давления умеренной амплитуды.

С увеличением амплитуды ДВ возрастает и ее скорость. В работах [9, 12] показано, что увеличение начального давления пузырьковой жидкости сопровождается ростом амплитуды и скорости D , инициируемой в ней ДВ. В представленных расчетах встречная волна давления приводит к “поджатию” пузырьковой жидкости и за ее фронтом формируется область повышенного давления. В результате этого скорость ДВ после столкновения со встречной волной и проникновения в область поджатой жидкости увеличивается. Степень возрастания скорости ДВ при переходе через фронт встречной волны давления зависит, главным образом, от начальной концентрации газовой фазы и амплитуды волны давления. С увеличением газосодержания пузырьковой жидкости скорость ДВ нелинейно уменьшается вследствие уменьшения волнового сопротивления среды. При этом расчетные значения D , полученные для распространения ДВ в невозмущенной части среды (штриховая линия на рис. 5), хорошо согласуются с экспериментальными данными [9]. При переходе в область жидкости, поджатой встречной волной давления, скорость ДВ увеличивается, причем тем больше, чем выше амплитуда встречной волны,

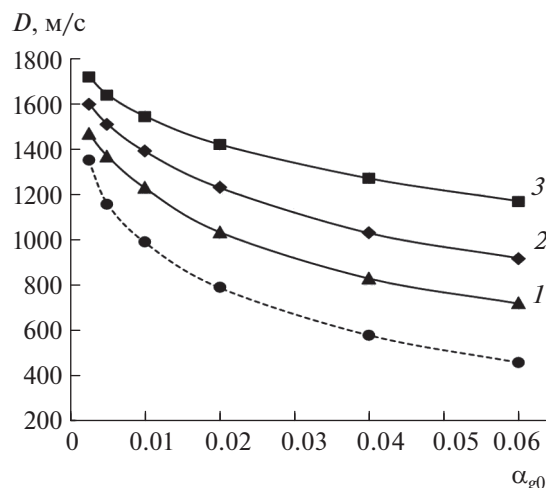


Рис. 5. Зависимости скорости ДВ от начального газосодержания пузырьковой жидкости: 1 – $\Delta p_{02} = 0.2$ МПа, 2 – 0.4, 3 – 0.8; штриховая линия – ΔP_1 до столкновения с волной давления.

обуславливающей повышение давления системы за ее фронтом. При этом D может возрастать (по сравнению со значением в первоначальной невозмущенной среде) в 1.2–2.5 раза в зависимости от начального содержания газовой фазы и увеличивается с ростом α_{g0} (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью численных расчетов исследована возможность управления детонационной волной путем воздействия на нее встречной волной давления умеренной амплитуды. Выявлено, что для широких диапазонов объемного содержания и радиуса пузырьков газожидкостной смеси, амплитуды воздействующей волны срыва детонационной волны при столкновении с волной давления не происходит. Показано, что такое встречное взаимодействие волн приводит только к усилению детонационного процесса (возрастанию амплитуды и скорости детонационной волны). При этом в момент столкновения фронтов встречных волн реализуются пиковые скачки давления, которые могут нести угрозу целостности элементов технологических конструкций, расположенных в непосредственной близости от зоны ударного контакта волн.

Работа выполнена при поддержке госзадания Минобрнауки РФ на тему “Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы (FEUR–2023–0006)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев А.И. Волна детонации в системе жидкость—пузырьки газа // ФГВ. 1985. Т. 21. № 3. С. 103.
2. Сычев А.И., Пинаев А.В. Самоподдерживающаяся детонация в жидкостях с пузырьками взрывчатого газа // ПМТФ. 1986. № 1. С. 133.
3. Пинаев А.В., Сычев А.И. Структура и свойства детонации в системах жидкость—пузырьки газа // ФГВ. 1986. Т. 22. № 3. С. 109.
4. Пинаев А.В., Сычев А.И. Влияние физико-химических свойств газа и жидкости на параметры и условия возникновения детонационных волн в системах “жидкость—газовые пузырьки” // ФГВ. 1987. Т. 23. № 6. С. 76.
5. Сычев А.И. Влияние размера пузырьков на характеристики волны детонации // ФГВ. 1995. Т. 31. № 5. С. 83.
6. Сычев А.И. Ударные волны в многокомпонентных средах “жидкость—пузырьки газа—капли жидкости” // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 409.
7. Кочетков И.И., Пинаев А.В. Ударные и детонационные волны в жидкости и пузырьковых средах при взрыве проволоки // ФГВ. 2012. Т. 48. № 2. С. 124.
8. Кочетков И.И., Пинаев А.В. Ударно-волновые процессы при взрыве проводников в воде и пузырьковых средах // ФГВ. 2015. Т. 51. № 6. С. 109.
9. Сычев А.И. Влияние начального давления пузырьков сред на характеристики волн детонации // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 4. С. 126.
10. Ждан С.А. О стационарной детонации в пузырьковой среде // ФГВ. 2002. Т. 38. № 3. С. 85.
11. Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 435 с.
12. Гималтдинов И.К., Лепихин С.А. Особенности влияния скольжения фаз и начального давления на динамику детонационных волн в пузырьковой жидкости // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 459.
13. Tikhvatullina R.R., Frolov S.M. Numerical Simulation of Shock and Detonation Waves in Bubbly Liquids // Shock Waves. 2019. V. 30. № 3. P. 263.
14. Ляпидевский В.Ю. Структура детонационных волн в многокомпонентных пузырьковых средах // ФГВ. 1997. Т. 33. № 3. С. 104.
15. Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Гималтдинов И.К., Ахмадуллин Ф.Ф. Взрыв пузырьковой завесы с горючей смесью газов при воздействии импульсом давления // Докл. РАН. 2003. Т. 388. № 5. С. 611.
16. Шагапов В.Ш., Гималтдинов И.К., Баязитова А.Р., Сневак Д.С. Распространение детонационных волн вдоль трубчатого пузырькового кластера, находящегося в жидкости // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 448.
17. Гималтдинов И.К., Кучер А.М. Детонационные волны в многокомпонентной пузырьковой жидкости // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 423.
18. Тухватуллина Р.Р., Фролов С.М. Ударные волны в жидкости, содержащей инертные и реакционно-способные газовые пузырьки // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 2. С. 52.
19. Сычев А.И. Управляемая пузырьковая детонация // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 291.
20. Гималтдинов И.К., Лепихин С.А. Инициирование пузырьковой детонации волнами малой амплитуды // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 715.
21. Сычев А.И. Столкновение детонационных волн в пузырьковых средах // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 2. С. 179.
22. Гималтдинов И.К., Лепихин С.А. Исследование постдетонационных волн после встречного столкновения детонационных волн в пузырьковой жидкости // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 236.
23. Гималтдинов И.К., Арсланбекова Р.Р., Левина Т.М. Особенности динамики постдетонационных волн // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. № 3. С. 371.
24. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
25. Шагапов В.Ш., Абдрашитов Д.В. Структура волн детонации в пузырьковой жидкости // ФГВ. 1992. Т. 28. № 6. С. 89.
26. Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Вахитова Н.К. Проявление сжимаемости несущей фазы при распространении волн в пузырьковой среде // ДАН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1077.
27. Шагапов В.Ш., Вахитова Н.К. Волны в пузырьковой системе при наличии химических реакций в газовой фазе // ФГВ. 1989. Т. 25. № 6. С. 14.
28. Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные схемы газовой динамики. М.: Наука, 1973. 496 с.
29. Гималтдинов И.К. Особенности динамики волны пузырьковой детонации в трубчатых кластерах // Изв. РАН. МЖГ. 2017. № 3. С. 28.
30. Гималтдинов И.К., Левина Т.М. Особенности динамики детонационных волн в пузырьковой жидкости при прохождении границы “водоглицериновый раствор—масло” // Изв. ТПУ. Инжиниринг ресурсов. 2017. Т. 328. № 8. С. 55.
31. Исакович М.А. Общая акустика. М.: Наука, 1973. 502 с.

УДК 621.039.52.034.6:536.423

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ТВЭЛОВ С НИТРИДНЫМ ТОПЛИВОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЯЖЕЛОАВАРИЙНОГО МОДУЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО КОДА ЕВКЛИД/V2

© 2023 г. Э. В. Усов*, В. И. Чухно, И. А. Климонов,
Д. П. Вепрев, Н. А. Мосунова, В. Ф. Стрижов

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (ИБРАЭ РАН), Москва, Россия

**E-mail: usovev@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

В работе представлены подходы, которые могут быть использованы для анализа поведения ТВЭЛОВ со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом во время аварийных ситуаций, сопровождающихся термическим разрушением ТВЭЛОВ. Приведены результаты валидации на доступных в настоящее время данных. Оценена погрешность расчетов по результатам валидации. На базе валидированной модели представлены результаты численного исследования особенностей разрушения ТВЭЛОВ со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом для условий аварий, характерных для реакторных установок с натриевым и свинцовым теплоносителями.

DOI: 10.31857/S0040364423060157

ВВЕДЕНИЕ

В перспективных реакторах с жидкометаллическим теплоносителем (БРЕСТ-ОД-300, БН-1200М) в качестве основного типа топлива рассматривается смешанное нитридное уран-плутониевое (СНУП) топливо. Преимуществом нитридного топлива является его высокая теплопроводность, что позволяет эксплуатировать топливо при более низких температурах по сравнению с широко распространенным оксидным топливом. Недостатком нитридного топлива является его низкая химическая стабильность при высоких температурах, характерных для тяжелых аварий с потерей расхода теплоносителя и введением положительной реактивности.

Для численного исследования тяжелых аварий в реакторах с жидкометаллическим теплоносителем разработан интегральный код ЕВКЛИД/V2 [1]. Интегральный код содержит 15 модулей, которые используются для моделирования различных процессов, характерных для режимов нормальной эксплуатации, их нарушения, а также аварий, в том числе с повреждением активной зоны. Для расчетного анализа аварий с повреждением активной зоны применяются теплогидравлический модуль HYDRA-IBRAE/LM [2], твэльный модуль БЕРКУТ [3], трехмерный нейтронно-физический модуль DN3D [4] и тяжелоаварийный модуль SAFR [5, 6]. Последний позволяет выпол-

нять расчеты для задачи с термическим разрушением ТВЭЛОВ быстрого реактора, движением образовавшегося расплава, проплавлением чехла тепловыделяющей сборки (ТВС) и распространением плавления на соседние ТВС. Тяжелоаварийный модуль содержит специальные модели для расчета поведения нитридного топлива при высоких температурах.

Несмотря на свои достоинства, такие как высокие плотность и теплопроводность, позволяющие обеспечить более низкие температуры при эксплуатации, нитридное топливо обладает меньшей термохимической стабильностью. Многочисленные исследования, проведенные как в России, так и за рубежом, показали [7], что нитридное топливо при температурах до 2023–2073 К достаточно стабильное, а его диссоциация исключена при равновесном парциальном давлении азота до 1.3 Па. Таким образом, наличие небольшого количества азота под оболочкой ТВЭЛа стабилизирует нитрид до температур ~2073 К. Тем не менее в аварийных ситуациях температура топлива может достигать более высоких значений. По этой причине важно иметь валидированные модели и методики для предсказания поведения нитрида во время тяжелых аварий.

Цель настоящей работы — с использованием валидированных методик выполнить расчеты для задач с диссоциацией нитридного топлива в различных условиях.

БАЗОВЫЕ МОДЕЛИ ТЯЖЕЛОАВАРИЙНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ТВЭЛОВ С НИТРИДОМ УРАНА И СНУП ТОПЛИВОМ

Термическое разрушение ТВЭЛОВ наступает в ситуациях, когда скорость отвода тепла становится существенно меньше скорости его генерации в топливе. Событиями, которые могут приводить к серьезному нарушению баланса между подведенной и отведенной энергией в активной зоне реактора, являются резкое снижение расхода теплоносителя через зону из-за, например, потери электроснабжения и резкий рост мощности реакторной установки без срабатывания предусмотренных для таких случаев систем защиты реактора. В первом случае разрушение ТВЭЛА происходит из-за перегрева оболочки и ее расплавления вследствие ухудшения съема тепла. Во втором случае может произойти расплавление/диссоциация топлива из-за резкого роста энерговыделения в нем. Для определения температурного поля в аварийных условиях и моделирования плавления оболочки и топлива, а также его диссоциации в тяжелоаварийном модуле SAFR численно решается уравнение теплопроводности. В тяжелоаварийном модуле уравнение теплопроводности решается в энтальпийной формулировке с использованием метода конечных объемов [5]:

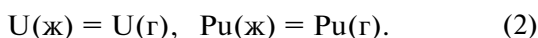
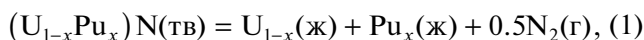
$$m \frac{h^{n+1} - h^n}{\Delta t} = q_E + q_W + q_N + q_S + Q \Delta V,$$

где q_E , q_W , q_N , q_S — тепло (в Вт), поступающее в ячейку через левую, правую, верхнюю и нижнюю границы соответственно за счет теплопроводности; Δt — временной шаг на n -м слое (в с); h — удельная энтальпия (в Дж/кг); m — масса материала в расчетной ячейке (в кг); ΔV — объем ячейки (в м³); Q — объемное энерговыделение (в Вт/м³); n — номер временного слоя. Правая часть уравнения аппроксимируется неявно.

Образовавшийся в результате плавления расплав может перемещаться под действием силы тяжести, трения с потоком теплоносителя, капиллярных сил, выталкивающей силы. Для перемещения расплава решаются уравнения сохранения массы, энергии и импульса [6].

В отличие от оксидного топлива, нитридное топливо плавится конгруэнтно только при превышении определенного парциального давления азота над его поверхностью. В противном случае вместо плавления наблюдается диссоциация топлива.

Базовая модель диссоциации нитрида урана и СНУП-топлива тяжелоаварийного модуля описана в работах [8, 9]. Рассматривается реакция диссоциации следующего вида:



При этом азот над поверхностью топлива появляется в результате реакции (1). Источником пара урана или плутония над поверхностью топлива является реакция (2).

В модели диссоциации СНУП-топлива предполагается, что скорости реакций (1), (2) существенно выше скорости отвода продуктов реакции от поверхности топлива. По этой причине скорость диссоциации ограничена скоростью массообменных процессов.

Расчет диссоциации выполняется для каждой граничной расчетной ячейки. Изменение массы СНУП за счет его разложения рассчитывается исходя из величины потока массы газообразного азота, образующегося при диссоциации j_{N_2} , и стехиометрии реакции (1):

$$\Delta m_{(Pu_xU_{1-x})N} = -2 \frac{M_{(Pu_xU_{1-x})N}}{M_{N_2}} j_{N_2} S \Delta t, \quad (3)$$

Δt — расчетный шаг по времени, S — площадь поверхности,

$$j_{N_2} = \alpha_{N_2} \frac{M_{N_2}}{RT} (p_{N_2}(T) - p_{N_2\infty}) = j_{N_2}^{UN} + j_{N_2}^{PuN}, \quad (4)$$

где

$$j_{N_2}^{UN} = \alpha_{N_2} \frac{M_{N_2}}{RT} a_{UN} (1-x) p_{N_2}^{UN}(T), \quad (5)$$

$$j_{N_2}^{PuN} = \alpha_{N_2} \frac{M_{N_2}}{RT} a_{PuN} x p_{N_2}^{PuN}(T).$$

Здесь a_{PuN} , a_{UN} — коэффициенты активности для UN и PuN в $(U_{1-x}Pu_x)N$, зависящие от доли плутония x [10]; $p_{N_2}^{UN}$, $p_{N_2}^{PuN}$ — давление насыщения азота над поверхностью твердого нитрида урана и плутония при заданной температуре T [11, 12] соответственно; α_{N_2} — коэффициент массоотдачи молекулярного азота; $p_{N_2\infty}$ — парциальное давление азота на удалении от поверхности. Коэффициент массоотдачи рассчитывается исходя из подобия явлений массопереноса и теплообмена:

$$\alpha_{N_2} = Sh \frac{D_{N_2}}{d}.$$

Здесь Sh — безразмерный коэффициент массоотдачи (число Шервуда), d — диаметр таблетки топлива, D_{N_2} — коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии атомов и молекул рассчитывается в зависимости от среды, с которой контактирует топливо: жидкая или газообразная фаза. Для газообразной фазы

$$D_i = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k_B^3}{\pi^3}} \sqrt{\frac{N_A}{2M_g} + \frac{N_A}{2M_i}} \frac{4T^{3/2}}{p(d_i + d_g)^2}. \quad (6)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана; d_i, d_g — диаметры i -го атома (молекулы) и атомов газообразной фазы; M_i, M_g — молярная масса i -й компоненты и газовой фазы соответственно; N_A — постоянная Авогадро.

Если топливо контактирует с жидким теплоносителем, то коэффициент диффузии молекул в жидкости может быть рассчитан с использованием соотношения Стокса—Эйнштейна

$$D_i = \frac{k_B T}{3\pi\mu_m d_i}, \quad (7)$$

где μ_m — динамическая вязкость жидкой фазы.

В условиях вынужденной конвекции число Шервуда является функцией от чисел Рейнольдса и Шмидта и может быть рассчитано, например, по соотношению из [13]:

$$Sh = 2 + 0.95Re^{1/2}Sc^{1/3}.$$

При диссоциации СНУП-топлива образуются также жидкий уран и плутоний, которые остаются на поверхности. Часть урана и плутония может также испариться. Поэтому изменение массы урана и плутония рассчитывается как разность массы, образовавшейся в результате диссоциации, и массы, которая ушла с поверхности в виде паров.

Для жидкого урана

$$\Delta m_U = 2 \frac{(1-x)M_U}{M_{N_2}} j_{N_2} S \Delta t - j_U S \Delta t,$$

для жидкого плутония

$$\Delta m_{Pu} = 2 \frac{xM_{Pu}}{M_{N_2}} j_{N_2} S \Delta t - j_{Pu} S \Delta t.$$

Массовый поток пара урана

$$j_U = \alpha_U \frac{M_U}{RT} (p_U(T) - p_{U\infty}),$$

массовый поток пара плутония

$$j_{Pu} = \alpha_{Pu} \frac{M_{Pu}}{RT} (p_{Pu}(T) - p_{Pu\infty}),$$

где $p_{Pu}(T), p_U(T)$ — давления насыщения плутония и урана над поверхностью нитрида. Коэффициенты массоотдачи рассчитываются по параметрам соответствующих атомов.

Изменение массы твердых и жидких материалов, оставшихся в ячейке, вычисляется по балансу:

$$\begin{aligned} \Delta m &= \Delta m_{(Pu, U)_{1-x}N} + \Delta m_U + \Delta m_{Pu} = \\ &= -(j_{N_2} + j_U + j_{Pu}) S \Delta t. \end{aligned}$$

Если под оболочкой ТВЭЛа присутствует азот с парциальным давлением $p_{N_2\infty}$, равным давлению насыщения азота при заданной температуре его поверхности, диссоциация и разложение топлива в соответствии с выражениями (3)—(5) по-

давлены. Подобное поведение может наблюдаться до момента разгерметизации ТВЭЛа, происходящей из-за механического или термического разрушения оболочки.

Можно также отметить, что, если температура СНУП-топлива выше температуры его конгруэнтного плавления и диссоциация подавлена за счет наличия азота с парциальным давлением над поверхностью выше, чем давление его насыщения, диссоциации не происходит. В этом случае топливо расплавляется. Модели для расчета образования расплава в тяжелоаварийном модуле аналогичны моделям, применяемым для оксидного топлива.

Для натриевого реактора во время тяжелых аварий к моменту начала разгерметизации ТВЭЛа натрий закипает и переходит в газообразное состояние, поэтому топливо контактирует с газовой фазой. Так как температура кипения свинцового теплоносителя (2022 К) почти на 900 К выше температуры кипения натрия (1153 К) и почти на 300 К выше температуры плавления нержавеющей стали [14], разгерметизация ТВЭЛа в реакторе со свинцовым теплоносителем приводит к контакту топлива и жидкой фазы. Используя формулы (6), (7), можно показать, что коэффициент диффузии молекул азота в газе на несколько порядков выше, чем в жидкости (рис. 1). Поэтому диссоциация в свинцовый теплоноситель за счет конвективно-диффузионного уноса молекул азота должна быть существенно подавленной по сравнению с натриевым теплоносителем. Уход азота за счет роста и уноса пузырей в жидкости также должен быть подавленным из-за того, что давление насыщенных паров азота при температуре кипения свинца в соответствии с [11] около 0.1 Па, что существенно меньше давления в корпусе реактора ($\sim 10^5$ Па).

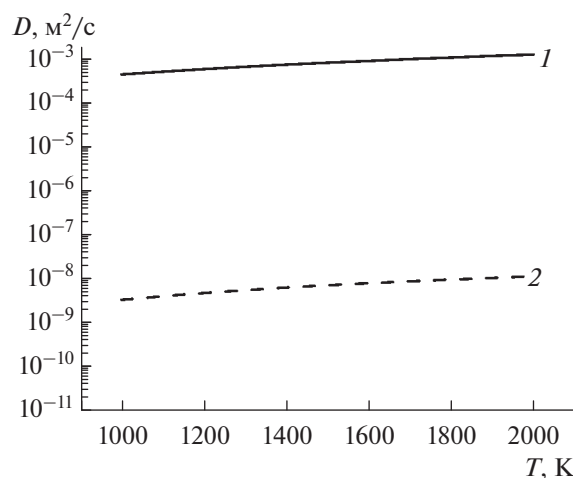


Рис. 1. Зависимость от температуры коэффициента диффузии D молекул азота в паре натрия (1) и молекула азота в жидком свинце (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ВАЛИДАЦИИ ТЯЖЕЛОАВАРИЙНОГО МОДУЛЯ

В отличие от оксидного топлива экспериментальных данных, пригодных для валидации моделей термического разрушения нитридного топлива, в настоящее время не так много. Эксперименты по диссоциации выполнены при температурах не выше 2573 К. Высокотемпературные измерения температуры плавления нитрида урана и СНУП-топлива проводились локально методом лазерной вспышки [15]. В настоящее время во ФГУП НИТИ им. А.П. Александрова на установке “Расплав-3” проводятся эксперименты серии ВР по исследованию взаимодействия ТВЭЛов со СНУП-топливом со свинцовым теплоносителем [16]. Большая часть данных, к сожалению, пока не представлена в открытой печати.

Эксперименты по изучению диссоциации СНУП-топлива и нитрида урана в газовую атмосферу проводились в АО ВНИИНМ [9] и НИЯУ МИФИ [17–21]. Результаты валидации тяжелоаварийного модуля интегрального кода на экспериментах НИЯУ МИФИ для нитрида урана представлены в работе [8]. Валидация на базе экспериментов АО ВНИИНМ приведена в [9]. Для примера на рис. 2 показано сравнение результатов расчета с учетом анализа неопределенности для экспериментов [9].

В обоих экспериментах исследовалась потеря массы образцами из СНУП-топлива (АО ВНИИНМ) и нитрида урана (НИЯУ МИФИ) при их изотермической выдержке в гелиевой атмосфере. Образцы помещались в тигель и нагревались. Изучалась зависимость скорости потери массы от температуры и площади поверхности образцов. В

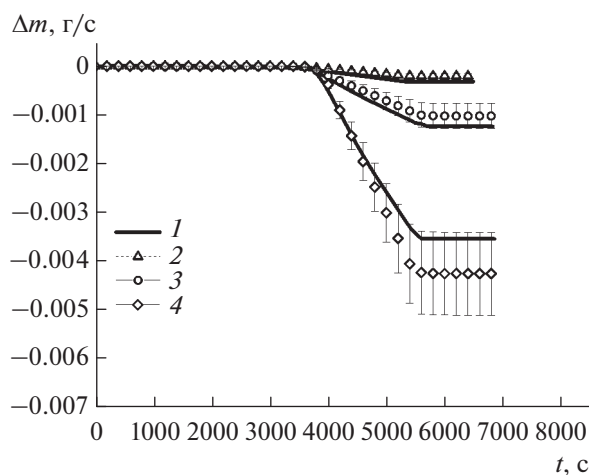


Рис. 2. Результаты расчетной валидации экспериментов по определению потери массы из-за диссоциации СНУП-топлива от времени (АО ВНИИНМ): 1 – данные экспериментов; результаты расчетов: 2 – $T = 1800^\circ\text{C}$, 3 – 1900, 4 – 2000; отрезки – неопределенности результатов расчетов.

экспериментах НИЯУ МИФИ исследовалась скорость потери массы при температурах 2173, 2373, 2573 К. В АО ВНИИНМ эксперименты со СНУП-топливом состава $\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5}\text{N}$ проводились при температурах 2173, 2273, 2373 К.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало работоспособность предложенных методик для расчета диссоциации нитридов в газовую атмосферу. В результате валидации обоснованы погрешности расчета скорости потери массы для нитрида урана – 34% и СНУП-топлива – 37%.

В результате проведенного анализа экспериментов показано, что для нитрида урана потеря массы определяется уходом молекулярного азота, для СНУП-топлива – испарением плутония, меньший вклад дает уход молекулярного азота, вклад от испарения урана существенно меньше (рис. 3). Данные выводы, полученные на основании расчетов, также согласуются с результатами анализа, выполненного в экспериментальных работах [9, 17–21].

Для валидации моделей поведения ТВЭЛов с нитридом урана [22] в свинцовом теплоносителе при быстром введении реактивности использованы результаты экспериментов, проведенных на импульсном графитовом реакторе (ИГР) [23].

Длительность наброса импульса в ИГР во время проведения этих экспериментов составляла около 1.5 с [22]. Исследовательская ампула, содержащая два модельных ТВЭЛа, помещалась в центральный экспериментальный канал ИГР. Модельный ТВЭЛ имел длину 87.5 мм, диаметр 7.2 мм. В качестве топлива использовался обогащенный нитрид урана. В первом ТВЭЛе обогащение достигало 10%, во втором – 2%. В зазоре меж-

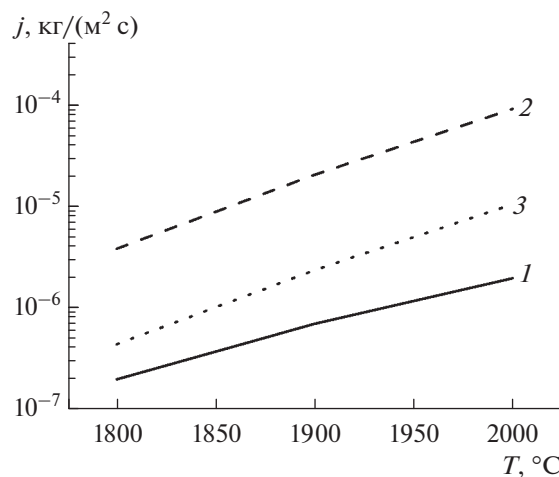


Рис. 3. Результаты расчетов потоков массы различных компонентов газовой фазы в эксперименте, выполненном в АО ВНИИНМ: 1 – поток пара урана, 2 – пара плутония, 3 – молекул азота.

ду топливом и оболочкой располагался свинец (в качестве жидкого подслоя, улучшающего теплоотдачу от топлива к оболочке).

Результаты расчетов и экспериментов по изменению температуры в исследовательской ампуле приведены на рис. 4. При анализе экспериментальных данных выяснено, что свинец в пространстве между топливом и оболочкой закипел. Это свидетельствует о достижении топливом температуры выше 2023 К и подтверждается результатами расчетов (рис. 4в). Разрушенные топливные частицы оплавлены по краям, что может свидетельствовать как о плавлении топлива, так и о возможной его диссоциации. Однозначного вывода о плавлении/диссоциации сделать нельзя, поскольку спектрометрических исследований не проводилось. По результатам расчетов определена среднеарифметическая погрешность расчета максимальной температуры, которая составила для оболочки 180 К, для свинца — 40 К.

Результаты валидации демонстрируют возможность использования интегрального кода ЕВКЛИД/V2 для моделирования процессов с термическим разрушением в ТВЭЛах с нитридом урана и СНУП-топливом.

Несмотря на наличие доступных экспериментальных данных, требуется проведение дополнительных исследований по изучению диссоциации

СНУП-топлива при температурах существенно выше 2573 К как в атмосфере паров натрия, так и в свинцовом теплоносителе с имитациями аварий с набросом мощности и потерей расхода теплоносителя.

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ТВЭЛОВ

Поскольку в настоящее время отсутствуют детальные данные о поведении нитридного топлива в аварийных условиях, на основании разработанных и валидированных подходов проведено исследование особенностей разрушения ТВЭЛОВ в условиях, приближенных к авариям в реакторных установках с натриевым и свинцовым охлаждением. Наиболее тяжелые аварии сопровождаются расплавлением оболочки ТВЭЛа и контактом топлива и теплоносителя.

Для натриевого теплоносителя расплавление оболочки происходит после вскипания натрия и наступления кризиса теплообмена. Для свинцового — из-за более высокой температуры кипения расплавление оболочки происходит до начала закипания. Поэтому в случае натриевого теплоносителя рассматривалась диссоциация в атмосферу паров натрия, в случае свинцового — диссоциация в жидкий теплоноситель. Эффекты, связанные с процессами до расплавления оболочки и во время ее расплавления, в настоящей работе не рассматривались.

Для численного анализа подготовлена расчетная схема, которая содержала модель топливного столба, охлаждаемого либо потоком пара натрия, либо жидким свинцом. Диаметр топливного столба равен 7.9 мм, длина — 84 см. Размеры топливного стрежня также выбраны близкими к размерам реальных топливных стержней быстрых реакторов. Температура натриевого теплоносителя на входе равнялась 1300 К, скорость — 150 м/с. Данные параметры близки к параметрам, характерным для аварии в натриевом реакторе. Покоящийся свинцовый теплоноситель имел начальную температуру 1703 К, равную температуре плавления оболочки в соответствии с данными справочника [14]. Номинальное линейное энерговыделение было равно 35 кВт/м. Рассматривались также случаи энерговыделения в два–четыре раза больше номинального, что соответствует росту мощности в аварии с вводом положительной реактивности.

На рис. 5 приведены результаты расчетов потери массы. Как можно заключить из их анализа, диссоциация в среде паров натрия начинается уже при номинальной мощности. Для свинцового теплоносителя потеря массы наблюдается только при мощности в четыре раза больше номинальной. Связано это с достижением температуры плавления нитрида в этих условиях (рис. 6). Потеря массы в данном случае обусловлена не дис-

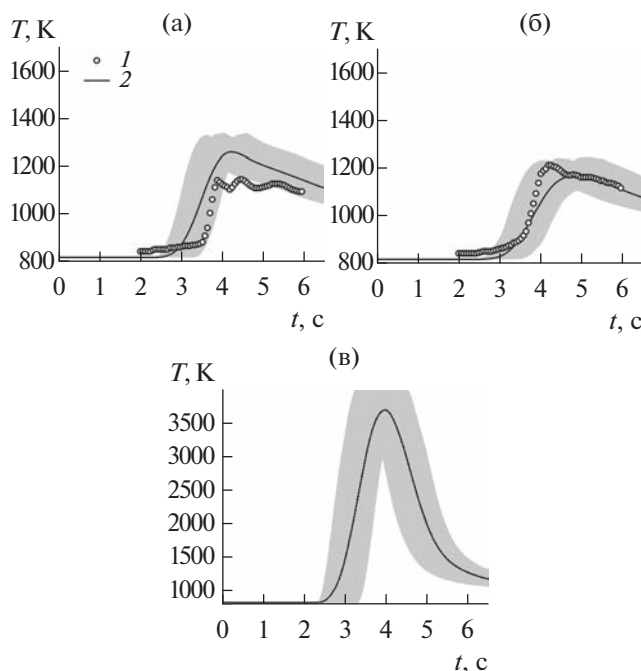


Рис. 4. Сравнение результатов расчета температуры оболочки ТВЭЛа (а), теплоносителя (б), топлива (в) и экспериментальных данных, полученных на реакторе ИГР для UN-топлива: 1 — эксперимент, 2 — расчет при номинальных параметрах, серый — диапазон неопределенности расчетных данных.

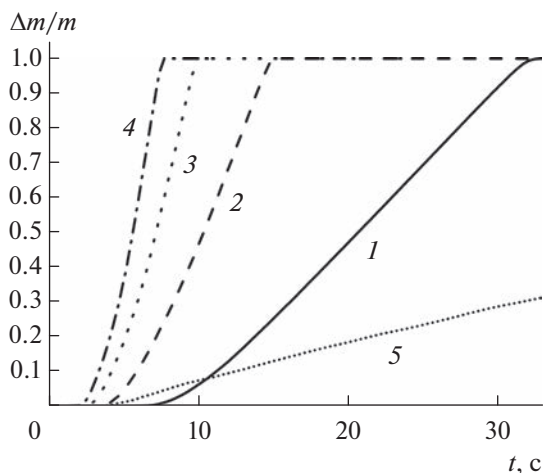


Рис. 5. Результаты расчетов потери массы для UN-топлива: 1 — номинальная мощность, натрий; 2 — удвоенная номинальная мощность, натрий; 3 — утроенная номинальная мощность, натрий; 4 — учетверенная номинальная мощность, натрий; 5 — учетверенная номинальная мощность, свинец.

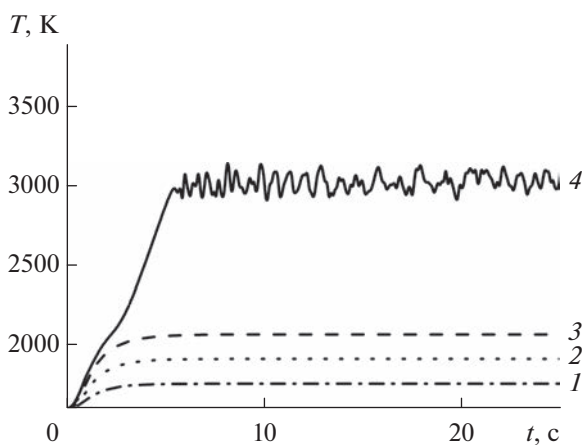


Рис. 6. Максимальная температура поверхности UN-топлива для свинца: 1 — номинальная мощность, 2 — удвоенная номинальная мощность, 3 — утроенная номинальная мощность, 4 — учетверенная номинальная мощность.

социацией нитрида, а уносом расплава нитрида, при меньших температурах диссоциация в случае свинцового теплоносителя подавлена. Результаты расчетов подтверждают ожидаемое поведение нитрида в условиях аварий для натриевого и свинцового теплоносителей. Тем не менее существует необходимость получения более детальной экспериментальной информации при температурах выше 2573 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена модель поведения нитридного топлива при высоких температурах, реализованная в тяжелоаварийном модуле интегрального

кода ЕВКЛИД/V2. Рассмотренные модели валидированы на доступных данных экспериментов, в которых изучалось поведение нитридного топлива и ТВЭЛов с нитридным топливом в условиях аварий в быстрых реакторах. С использованием валидированной модели проведены сравнительные расчеты поведения топлива в условиях реакторов с натриевым и свинцовым теплоносителями. Результаты расчетов подтверждают гипотезу о том, что для условий реактора со свинцовым теплоносителем нитридное топливо начинает разрушаться при существенно более высоких энерговыделениях, чем в натриевом теплоносителе. Для подтверждения результатов расчетов требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Работа выполнена в рамках госконтракта № Н.4о.241.19.21.1068 от 14.04.2021 “Разработка интегрированных систем кодов нового поколения для разработки и обоснования безопасности ядерных реакторов, проектирования атомных электростанций, создания технологий и объектов ядерного топливного цикла. Этап 2021–2023 гг.”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутков А.А., Жданов В.С., Климонов И.А. и др. Физические модели для расчета разрушений твэла и активной зоны реактора с жидкометаллическим теплоносителем, реализованные в коде ЕВКЛИД/V2 // Теплоэнергетика. 2019. № 5. С. 5.
2. Алипченков В.М., Анфимов А.М., Афремов Д.А. и др. Базовые положения, текущее состояние разработки и перспективы дальнейшего развития теплогидравлического расчетного кода нового поколения HYDRA-IBRAE/LM для моделирования реакторных установок на быстрых нейтронах // Теплоэнергетика. 2016. № 2. С. 54.
3. Veprev D.P., Boldyrev A.V., Chernov S.Y., Mosunova N.A. Development and Validation of the Berkut Fuel Rod Module of the EUCLID/V1 Integrated Computer Code // Ann. Nucl. Energy. 2018. V. 113. P. 237.
4. Koltashev D.A., Stakhanova A.A. Neutronic Calculation of Fast Reactors by the EUCLID/V1 Integrated Code // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 781. P. 012003.
5. Усов Э.В., Бутков А.А., Чухно В.И. и др. Моделирование плавления твэла быстрого реактора и затвердевания образующегося расплава с помощью модуля SAFR/V1 интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // Атомная энергия. 2018. Т. 124. № 3. С. 123.
6. Усов Э.В., Бутков А.А., Чухно В.И. и др. Моделирование перемещения расплава по поверхности твэла быстрого реактора при тяжелой аварии с помощью модуля SAFR/V1 интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // Атомная энергия. 2018. Т. 124. № 4. С. 197.
7. Rogozkin B.D., Stepenanova N.M., Bergman G.A., Proshkin A.A. Термохимическая стабильность, изготвление и регенерация моноснитридного топлива // Атомная энергия. 2003. Т. 95. Вып. 6. С. 428.
8. Усов Э.В., Чухно В.И., Кудашов И.Г., Сычева Т.В. Модель для расчета скорости диссоциации нит-

- ридного топлива при высоких температурах // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 238.
9. Krivov M.P., Kireev G.A., Tennishev A.V. et al. Thermogravimetric Study of Mixed Uranium–Plutonium Fuel for Prospective Generation IV Reactors // J. Nucl. Mater. 2022. V. 567. 153798.
10. Suzuki Ya., Maeda A., Arai Ya., Ohmichi T. Vaporization Behavior of Uranium–Plutonium Mixed Nitride // J. Nucl. Mater. 1992. V. 188. P. 239.
11. Hayes S.L., Thomas J.K., Peddicord K.L. Material Property Correlations for Uranium Mononitride IV. Thermodynamic Properties // J. Nucl. Mater. 1990. V. 171. P. 300.
12. Olson W.M., Mulford R.N.R. The Decomposition Pressure and Melting Point of Uranium Mononitride // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 4. P. 952.
13. Garner F.H., Suckling R.D. Mass Transfer from a Soluble Solid Sphere // AIChE Journal. 1958. V. 4. № 1. P. 114.
14. Кириллов П.Л., Терентьева М.И., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М.: ИздАт, 2007. 200 с.
15. Carvajal U., Prieur D., Bohler R., Manara D. Melting Point Determination of Uranium Nitride and Uranium Plutonium Nitride: A Laser Heating Study // J. Nucl. Mater. 2014. V. 449. P. 1.
16. Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Крушинов Е.В. и др. Экспериментальное исследование высокотемпературного взаимодействия стали со свинцовым теплоносителем // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 762.
17. Баланкин С.А., Лошманов Л.П., Скоров Д.М., Соколов В.С. Термодинамическая стабильность моонитрида урана // Атомная энергия. 1978. Т. 44. № 4. С. 327.
18. Lunev A.V., Mikhalechik V.V., Tennishev A.V., Baranov V.G. Kinetic and Microstructural Studies of Thermal Decomposition in Uranium Mononitride Compacts Subjected to Heating in High-purity Helium // J. Nucl. Mater. 2016. V. 475. P. 266.
19. Baranov V.G., Lunev A.V., Mikhalechik V.V., et al. High Temperature Behavior of Simulated Mixed Nitrides // IOP Conf Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 130. P. 012022.
20. Baranov V.G., Tennishev A.V., Kuzmin R.S. et al. Thermal Stability Investigation Technique for Uranium Nitride // Ann. Nucl. Energy. 2014. V. 87(2). P. 784.
21. Mikhalechik V.V., Tennishev A.V., Baranov V.G., Kuzmin R.S. High Temperature Uranium Nitride Decomposition // Adv. Mater. Res. 2014. V. 1040. P. 47.
22. Вурим А.Д., Жданов В.С., Зверев В.В. и др. Результаты испытаний модельных твэлов реактора типа БРЕСТ-300 в реакторе ИГР // Вестн. НЯЦ РК. 2000. Вып. 1. С. 25.
23. Курчатov И.В., Фейнберг С.М., Долежалъ Н.А. и др. Импульсный графитовый реактор ИГР // Атомная энергия. 1964. Т. 17. № 6. С. 463.

УДК 532.542.2

ВЛИЯНИЕ ПУЧКА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ГОРЕНИЕ ПРОПАН-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ДОЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ВОЗДУХА

© 2023 г. П. В. Булат¹, К. Н. Волков¹, *, Л. П. Грачев², И. И. Есаков², В. Л. Бычков³¹Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ»
им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия²Московский радиотехнический институт РАН, Москва, Россия³Московский государственный университет, Москва, Россия

*E-mail: dsci@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Рассматривается влияние предварительной ионизации и возбуждения молекул топливно-воздушной смеси при воздействии электронным пучком, созданным во внешнем электрическом поле, на увеличение интенсивности процессов горения. Для исследования воздействия электронно-пучковой плазмы на горение пропан-воздушной смеси проведена серия экспериментов. Определяются характеристики пропан-воздушной смеси до и после облучения электронным лучом в присутствии и в отсутствие внешнего электрического поля. Находятся границы комбинированного воздействия пучка электронов и внешнего электрического поля для повышения эффективности горения пропан-воздушной смеси в дозвуковом потоке. Разрабатывается физическая модель процессов в несамостоятельном разряде в дозвуковом потоке горючей смеси в известных экспериментальных условиях.

DOI: 10.31857/S0040364423060030

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени сформировалось направление, связанное с использованием электронных пучков для активации газов, в состав которых входят органические и химически активные компоненты [1]. Имеются работы по применению электронных пучков для активации горения и конверсии топлива [2–4].

В работе [2] рассматривается применение электронного пучка для изменения параметров обтекания сферы при инъекции электронного пучка через сопло Лавала при одновременном воздействии разряда на пропан-воздушную смесь. В [3, 4] обсуждается применение электронного пучка для создания эффективных условий активации воздуха и его использования для интенсификации горения пропан-воздушной смеси. Результаты, полученные в работе [4], показывают, что увеличение концентрации атомарного кислорода на 0.1–1% в горючей смеси позволяет снизить время воспламенения до 1.5–6 раз. В проведенных исследованиях не учитывается, что появление колебательно- и электронно-возбужденных частиц также улучшает процесс горения и снижает время воспламенения [5]. Широкий спектр исследований по влиянию пучка электронов и влажности воздуха на горение топливно-воздушных смесей проводится в работах [6–10].

Использование электрических разрядов различного типа и лазерного излучения представляется перспективным для инициирования и стабилизации горения в высокоскоростных потоках [11, 12]. Создание индуцированного лазером электрического пробоя применяется для снижения пороговых характеристик зажигания и горения легковоспламеняющихся смесей [13]. Возможность инициирования горения с использованием оптического разряда в сверхзвуковых и трансзвуковых потоках показана в [14]. Экспериментальные данные о влиянии электрического поля на плазму оптического разряда, находящегося в воздушном потоке, приводятся в [15]. В поле постоянной напряженности наличие плазмы оптического разряда способствует электрическому пробоя среды. При этом параметры электрического пробоя зависят от формы электродов, полярности приложенного напряжения и скорости воздушного потока.

Для реализации в технических приложениях различных принципов управления горением требуется понимание физических механизмов распространения разрядов и физических явлений при эволюции плазменных каналов в таких условиях. Совместное влияние потока электронов и внешнего электрического поля может быть использовано для того, чтобы вызвать воспламенение и горение горючей смеси в широком диапазоне давлений.

В данной работе рассматриваются воспламенение и горение горючей смеси при электронно-пучковом воздействии при наличии внешнего электрического поля и без него. Экспериментальные исследования сопровождаются теоретическими разработками, которые показывают хорошее совпадение результатов эксперимента и физической модели процесса горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для проведения экспериментальных исследований используется комплексная установка (рис. 1), в состав которой входят модернизированный ускоритель электронов ЭОЛ-400М 1, экспериментальная камера 2, устройство обеспечения экспериментов 3, система управления установкой 4, диагностический комплекс 5.

Электронный ускоритель. Для получения электронного потока используется промышленный ускоритель электронов ЭОЛ-400М. Установка представляет собой высоковольтный электронный ускоритель прямого действия с постоянным потоком электронов во время работы.

На основе промышленного ускорителя ЭОЛ-400М получен источник электронного пучка с энергией $E = 300\text{--}320$ кэВ и током $I = 0.1\text{--}4$ мА. Установка предполагает вывод непрерывного ускоренного потока электронов диаметром 1–2 см поочередно через два окна из фольги. Выводные окна ускорителя имеют длину 100 см и ширину 5 см, толщина фольги – 100 мкм. Поток электронов при помощи системы сканирования равномерно перемещается по всей поверхности окон как в продольном, так и в поперечном направлениях. Частота перехода пучка с окна на окно составляет 50 Гц, частота продольной развертки – 300 Гц, поперечной – 5 кГц. Данные параметры системы сканирования позволяют выводить в атмосферу непрерывный пучок с плотностью тока до 60 мкА/см² (учитывается угол рассеяния на фольге выводного окна).

Пучок электронов распространяется в атмосфере на расстояние не более 56.7 см до полного торможения в воздухе. Осевое расстояние от выходного окна ускорителя до фольги не превышает 5 см. Для сбора электронного пучка, выведенного в атмосферу и не используемого в экспериментах,

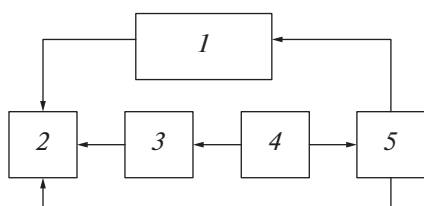


Рис. 1. Блок-схема комплексной экспериментальной установки.

изготовлен специальный коллектор в виде массивной алюминиевой пластины. Коллектор располагается на расстоянии 3 см от выводного вакуумного окна ускорителя. Система диагностики ускорителя позволяет измерять необходимые параметры с достаточной степенью точности (ошибка измерений не превышает 10%).

Экспериментальная камера. Экспериментальная камера (рис. 2) представляет собой объем с поперечным сечением 30×50 мм² и длиной 500 мм, который ограничен с боков двумя прозрачными стеклянными пластинами 1, 2 толщиной 25 мм, необходимыми для визуального наблюдения. Верхние металлические пластины 3, 4 и расположенная между ними фольга 5 позволяют ускоренным электронам попадать в экспериментальный объем. Толщина алюминиевых пластин составляет 3 мм, а толщина фольги из алюминия – 50 мкм. Размер пластин – 120×500 мм². Прорезь в пластинах для размещения фольги располагается по оси экспериментального объема и имеет размер 20×470 мм². Наличие фольги необходимо для ограничения воздействия внешних факторов на эксперименты. В процессе экспериментов к этим пластинам и фольге подается напряжение $U = 7\text{--}10$ кВ.

Нижняя металлическая пластина 6 предназначена для сбора ускоренных электронов, прошедших через экспериментальный объем. На ней расположены устройство подачи топлива 7, устройство поджигания 8, датчик измерения температуры 13. Пластина изолирована для того, чтобы иметь возможность измерения токовых характеристик. Торцы экспериментального объема через изоляционные прокладки 9, 10 закрыты входным 11 и выходным 12 фланцами. Размеры изоляционных прокладок – $30 \times 80 \times 120$ мм³. Все элементы экспериментальной камеры соединены между собой

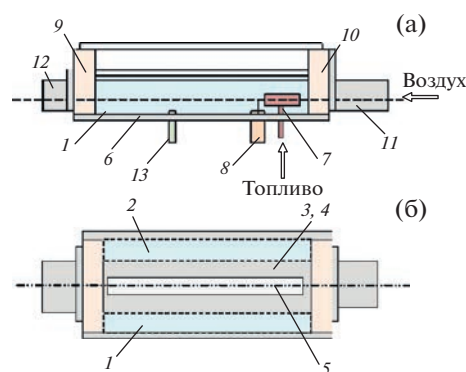


Рис. 2. Экспериментальная камера: вид сбоку (а) и вид сверху (б); 1, 2 – прозрачные стеклянные пластины; 3, 4 – верхние металлические пластины; 5 – фольга; 6 – нижняя металлическая пластина; 7 – устройство подачи топлива; 8 – устройство поджигания; 9, 10 – изоляционные прокладки; 11 – входной фланец; 12 – выходной фланец; 13 – датчик измерения температуры.

настолько плотно, чтобы обеспечить отсутствие влияния окружающей среды на результаты исследований. К входному фланцу 11 присоединен воздуховод от вентилятора, обеспечивающего поток воздуха для проведения исследований. Выходной фланец 12 соединен с устройством отвода продуктов горения из экспериментального объема.

В начальный момент эксперимента со стороны входного фланца 11 создается воздушный поток. Через устройство подачи топлива 7 в камеру подается пропан, и при помощи системы поджигания 8 полученная смесь воспламеняется. В любой момент до или после поджигания горючей смеси в камере обеспечиваются наличие электрического поля и присутствие пучка ускоренных электронов. Расположенный на пластине 6 температурный датчик 13 позволяет измерять температуру горения смеси.

Система обеспечения экспериментов. В состав оборудования системы обеспечения экспериментов входят система подачи пропана, устройство подготовки смеси, высоковольтное разрядное устройство для поджигания смеси, высоковольтный источник постоянного напряжения, обеспечивающий функционирование разрядного устройства, высоковольтный источник постоянного напряжения для создания электрического поля в камере и воздуховод с вентилятором для обеспечения воздушного потока.

В качестве источника, обеспечивающего воздушный поток в экспериментальной камере, используется вентилятор. Выход вентилятора соединяется со входным фланцем экспериментальной камеры пластмассовым шлангом диаметром 40 мм. Скорость создаваемого в камере воздушного потока регулируется изменением напряжения питания вентилятора. Для измерения скорости воздушного потока используется анемометр-адаптер АТТ-1000.

Источником высокого напряжения является промышленный источник ИВН-10 с регулируемым выходным напряжением от 0 до 10 кВ. Момент включения источника и длительность его работы задаются системой управления. Для поджигания пропан-воздушной смеси используется высоковольтное разрядное устройство, представляющее собой двухэлектродный разрядник, соединенный с высоковольтным накопительным конденсатором. Зарядка накопительного конденсатора обеспечивается высоковольтным источником постоянного напряжения. В качестве высоковольтного и заземленного электрода разрядника используется вольфрамовая проволока диаметром 0.8 мм.

Накопительный конденсатор системы поджигания подключен к высоковольтному электроду разрядника. Конденсатор заряжается от промышленного высоковольтного источника УВН-20 до напряжения, при котором происходит пробой межэлектродного зазора разрядника. Возникаю-

щая при пробое плазма инициирует поджигание газовой смеси. Уровень энергии инициирующего разряда регулируется при помощи изменения емкости накопительного конденсатора или уровня напряжения его зарядки. В большинстве экспериментов уровень энергии инициирующего разряда составляет 100–200 мДж. Длительность импульса разряда — не более 20 мкс. Длина искры в разряднике не превосходит 1 мм. Промышленный высоковольтный источник УВН-20 позволяет заряжать накопительный конденсатор до напряжения 20 кВ.

Пропан из баллона при помощи редуктора подается в ресивер. Давление в ресивере измеряется подключенным к нему манометром. При открытии импульсного газового клапана необходимая для экспериментов порция пропана подается в систему подготовки смеси. Момент открытия газового клапана и время нахождения его в открытом состоянии задаются системой управления установкой и определяются условиями эксперимента.

Стабильное горение пропан-воздушной смеси проходит при весовом соотношении порции пропана и порции воздуха 1 : 16. Для обеспечения этих условий применяется устройство подготовки газовой смеси. Устройство представляет собой латунный цилиндр с внутренним диаметром 8 мм и длиной 70 мм. Толщина стенки цилиндра — 1 мм. На расстоянии 10 мм с одного из краев цилиндр соединен с медной трубкой для подачи пропана диаметром 4 мм. В верхней части трубки, расположенной внутри цилиндра, имеется отверстие диаметром 0.7 мм для напуска пропана. Нижняя часть трубки соединяется с газовым шлангом системы подачи пропана. Устройство располагается в начальной части экспериментальной камеры и ориентировано короткой частью цилиндра в сторону входного фланца камеры. Пропан, поступающий из системы подачи, распространяется во внутренней области цилиндра в сторону более длинной части из-за ориентации входного отверстия. По мере распространения пропан смешивается с воздухом в необходимой для горения пропорции и поступает в область поджигания смеси.

Выходной конец латунного цилиндра системы подготовки газовой смеси расположен на расстоянии 100 мм от выходного среза экспериментального объема, а на расстоянии 5 мм от него находится искровой зазор разрядника системы поджигания. Цилиндр системы подготовки газовой смеси располагается по центру экспериментальной камеры. Ось цилиндра находится на расстоянии 25 мм от нижней пластины камеры и на 15 мм от стеклянных пластин камеры. Таким образом, 400 мм внутреннего объема экспериментальной камеры предназначены для проведения исследований и размещения диагностического оборудования.

Для оценки размеров элементов системы подготовки газовой смеси используются эмпирические

формулы [16]. Число Маха при истечении пропана через отверстие находится по соотношению

$$M_a = [(p_0/p_a)^{1/8.69} - 1]^{1/2} / 0.65,$$

где p_0 — давление пропана на входе в отверстие, p_a — давление на выходе из отверстия. Скорость пропана на выходе из отверстия составляет $v_a = cM_a$, где c — скорость звука в пропане ($c = 250$ м/с). Весовой расход пропана при истечении через отверстие равен $m_a = \rho_a v_a S_a$, где ρ_a — плотность пропана на выходе из отверстия ($\rho_a = \rho_0 = 1.23 \times 10^{-3}$ г/см³), S_a — площадь сечения отверстия. Согласно оценкам, $M_a = 0.13$, $v_a = 32.5$ м/с, $m_a = 0.73 \times 10^{-2}$ г/с. С использованием формулы для расчета весового расхода оценивается весовой расход воздуха, прошедшего через отверстие заданного сечения, 1.094×10^{-1} г/с. Таким образом, в системе подготовки газовой смеси при скорости потока воздуха 3 м/с создается пропан-воздушная смесь в весовом соотношении порций пропана и воздуха 1 : 15. При сохранении порции пропана, попавшего в систему смешения, и при увеличении скорости протока воздуха через эту систему имеется возможность регулирования процентного соотношения порций пропана и воздуха в смеси. При увеличении скорости потока воздуха в пять раз получается топливно-воздушная смесь в весовых пропорциях 1 : 45.

Система управления. Система управления позволяет синхронизировать включение всех систем и устройств установки для обеспечения требований эксперимента. Принята следующая последовательность включения оборудования комплексной установки.

1. Включается ускоритель электронов. При помощи системы сканирования поток ускоренных электронов выводится в атмосферу через вакуумное окно, под которым располагается коллектор.
2. В начальный момент времени включается вентилятор, обеспечивающий поток воздуха через экспериментальную камеру.
3. В этот же момент времени включается источник высокого напряжения, и в экспериментальной камере создается электрическое поле.
4. При помощи системы сканирования пучок электронов переводится на вакуумное окно, под которым располагается экспериментальная камера.
5. Открывается клапан для напуска пропана.
6. Включается источник питания системы поджигания газовой смеси.
7. Отключается источник питания системы поджигания и последовательно отключаются все включенные ранее системы в последовательности, обратной последовательности включения.

Длительность промежутка времени между включением и выключением каждой из систем обеспечивается системой управления комплексной уста-

новки. Временная диаграмма последовательности включения оборудования приведена на рис. 3.

Используются следующие обозначения:

T_0 — момент включения и выключения ускорителя электронов, контролируется при помощи системы управления пучка электронов. Длительность работы данного устройства определяется оператором, обслуживающим ускоритель, по согласованию с экспериментатором;

T_1 — длительность выключения вентилятора, определяющего наличие потока воздуха в экспериментальной камере, и источника ИВН-10, обеспечивающего присутствие электрического поля в камере ($T_1 = 8$ с);

T_2 — длительность присутствия пучка ускоренных электронов в экспериментальной камере ($T_2 = 4$ с);

T_3 — время, в течение которого открыт клапан для напуска пропана в камеру ($T_3 = 1.5$ с);

T_4 — длительность включения питания источника системы поджигания газовой смеси ($T_4 = 0.07$ с);

T_5 — время задержки включения потока ускоренных электронов после появления потока воздуха и электрического поля в камере ($T_5 = 2$ с);

T_6 — время задержки включения клапана напуска пропана после появления потока электронов в камере ($T_6 = 1.5$ с);

T_7 — время задержки включения источника питания системы поджигания газовой смеси после появления потока пропана в камере ($T_7 = 0.5$ с).

Диагностический комплекс. В диагностический комплекс входят устройство измерения основных характеристик электронного потока, набор пластин для измерения токов в экспериментальной камере, датчики измерения температуры газового пламени и система визуального наблюдения за

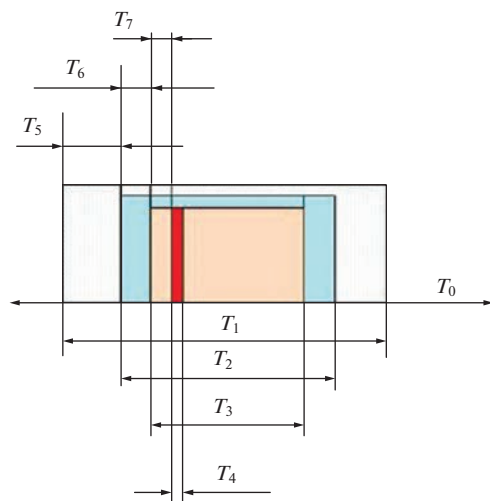


Рис. 3. Временная диаграмма последовательности включения оборудования.

процессами, происходящими в экспериментальной камере.

Параметры электронного пучка на выходном окне ускорителя измеряются средствами диагностики промышленного ускорителя электронов. При включении ускорителя определяются энергия пучка ускоренных электронов и полный ток. При проведении исследований используется пучок с энергией 300–320 кэВ. Полный ток пучка изменяется от 0.1 до 4 мА в зависимости от требований эксперимента.

Для измерения токов, протекающих в экспериментальной камере, применяется набор пластин, являющихся конструктивными элементами экспериментальной камеры.

В качестве температурного датчика используется термопара хромель–алюмель. Этот тип термопар позволяет измерять температуру спаива в пределах 500–1300°C. Температурный датчик представляет собой медную трубку диаметром 6 мм с резьбой на внешней поверхности для возможности закрепления в экспериментальной камере. Внутри этой трубки располагается термопара. Место спаива термопары выведено за пределы медной трубки на 5–7 мм. Измерения температуры проводятся по величине сигнала напряжения на холодном конце термопары. Точность измерений составляет 10–15%. При проведении исследований предполагается размещать этот датчик в различных местах экспериментальной камеры и по его сигналам определять температуру газового пламени. Для расположения датчика температуры в пластине 6 экспериментальной камеры были просверлены отверстия по центру узкой стороны пластины и равномерно по длине широкой стороны. В эти отверстия помещался температурный датчик, так чтобы спаив термопары располагался на расстоянии 10 мм от пластины 6 экспериментальной камеры. Анализируя типичную форму сигнала с температурного датчика, можно сделать заключение, что время, за которое сигнал с датчика выходит на постоянное значение, не более 1 с. Это значение в дальнейшем и считается постоянной времени для данного датчика.

Так как эксперименты по воздействию электронным потоком на процессы горения пропан-воздушной смеси проводятся в условиях повышенной радиации, то непосредственное визуальное наблюдение невозможно. Для проведения визуальных наблюдений создана система, основанная на использовании цифровой видеокамеры и компьютера.

ПОДЖИГ СМЕСИ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМБИНИРОВАННОГО РАЗРЯДА

В серии предварительных экспериментов проверяется работоспособность оборудования комплексной установки в реальных условиях и осуществляется подбор оптимальных временных характери-

стик системы управления. При этом необходимо обеспечить появление стабильного пламени от горения пропан-воздушной смеси в экспериментальном объеме, а также настроить систему сканирования электронного пучка таким образом, чтобы обеспечить попадание максимально возможной части электронного потока в экспериментальный объем. Ускоритель электронов и высоковольтный источник питания не включаются.

Стабильность поджигания и горения полученной пропан-воздушной смеси определяется визуально. На рис. 4 изображены характерные фотографии процесса горения пропан-воздушной смеси.

При скорости воздушного потока менее 0.5 м/с происходит резкое возгорание пропан-воздушной смеси во всем объеме экспериментальной камеры лишь в начальный момент подачи пропана (рис. 4а). Возгорание происходит при давлении в ресивере $p = 1.1$ атм, что является минимальным значением давления, которое можно измерить применяемым манометром. На основании этого следует, что скорость воздушного потока в экспериментальной камере должна быть больше 0.5 м/с.

При скорости воздушного потока в камере 3 м/с и давлении в ресивере $p \geq 2$ атм возгорание и горение пропан-воздушной смеси нестабильны (рис. 4б), что говорит об изменении весовых соотношений между пропаном и воздухом в системе подготовки смеси.

При скорости воздушного потока в камере 3 м/с и давлении в ресивере $p = 1.1$ атм возгорание и горение пропан-воздушной смеси стабильны на протяжении всего промежутка времени, при котором

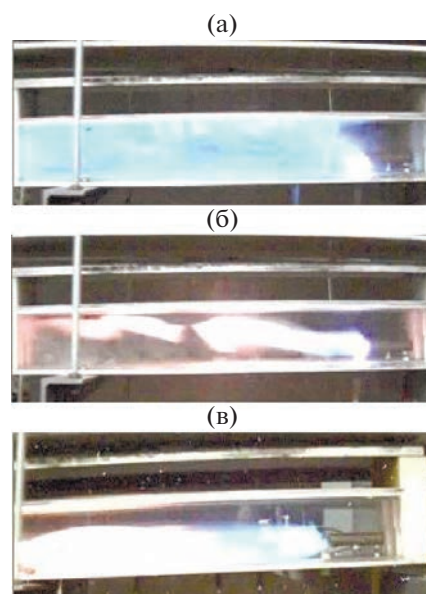


Рис. 4. Фотографии горения пропан-воздушной смеси в экспериментальной камере при скорости воздушного потока менее 0.5 м/с и давлении в ресивере $p = 1.1$ атм (а); 3 м/с, $p > 2$ атм (б); 3 м/с, $p = 1.1$ атм (в).

открыт газовый клапан системы подачи пропана (рис. 4в).

Проведенные эксперименты позволяют определить оптимальное давление пропана в ресивере системы подачи пропана и скорость потока воздуха в экспериментальной камере, необходимые для стабильного горения пропан-воздушной смеси.

ПОДЖИГ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО РАЗРЯДА

Исследования проводятся при воздействии электронным пучком на область горения пропан-воздушной смеси в экспериментальной камере в присутствии или в отсутствие внешнего электрического поля. Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 5. Температура пламени измеряется температурным датчиком, установленным в области горения на расстоянии 12 см от места поджигания газовой смеси.

Влияние электрического поля. Данные исследования предполагают измерения температуры пламени пропан-воздушной смеси при наличии в экспериментальной камере специально созданного электрического поля, а также измерения величины токов, попадающих на пластины P1 и P2 экспериментальной камеры в процессе горения.

В начальный момент в соответствии с временной диаграммой последовательности включения оборудования комплексной установки (рис. 3) в камере создается стабильное пламя от горения пропан-воздушной смеси. Затем измеряются температуры пламени и значения токов на пластины P1 и P2 при различных напряжениях источника S1. Величина напряженности электрического поля в экспериментальном объеме при включении источника S1 оценивается как отношение напряжения источника к зазору между пластинами P1 и P2 камеры. Таким образом, при изменении напряжения источника от 0 до 10 кВ напряженность электрического поля в камере изменяется от 0 до 2 кВ/см. Зависимость температуры пламени от напряженности электрического поля в экспериментальной камере приводится на рис. 6.

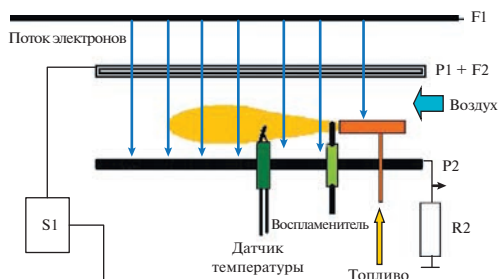


Рис. 5. Схема эксперимента по исследованию воздействия электронным пучком и электрическим полем на горение пропан-воздушной смеси.

Форма и амплитуда сигналов на пластинах P1 и P2 одинаковые и отличаются только полярностью. Так как от источника S1 на пластину P1 подается сигнал положительной полярности, ток на этой пластине имеет положительную полярность, а ток на пластине P2 — отрицательную.

При стабильном горении пропан-воздушной смеси в камере проведено измерение зависимости тока на пластину P2 от напряженности электрического поля в экспериментальном объеме (рис. 7). Ток на пластину P2 возрастает на 18–20% при увеличении напряженности электрического поля в экспериментальной камере в 1.5 раза. Это говорит о том, что в камере реализуются условия для дополнительной ионизации в электрическом поле при повышении температуры и локальном понижении плотности.

Влияние потока ускоренных электронов. В данных исследованиях измеряются температуры пламени пропан-воздушной смеси при наличии в камере потока ускоренных электронов, а также токи, попадающие на пластины P1 и P2 экспериментальной камеры в процессе горения.

В начальный момент в соответствии с временной диаграммой на рис. 3 в камере создается стабильное пламя от горения пропан-воздушной смеси. Затем проводятся измерения температуры пла-

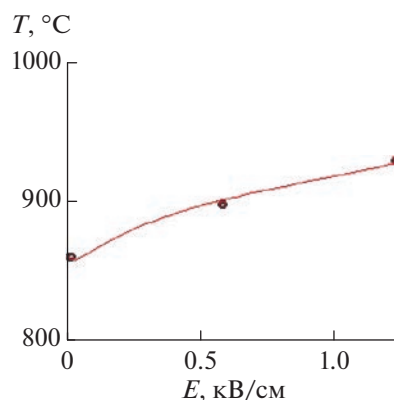


Рис. 6. Зависимость температуры пламени от напряженности внешнего электрического поля.

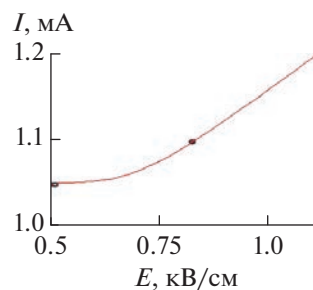


Рис. 7. Зависимость тока на пластину P2 от напряженности электрического поля в экспериментальной камере.

мени и значений токов на пластины P1 и P2 при наличии потока ускоренных электронов в камере.

Ток на пластину P2 незначительно возрастает при горении пропан-воздушной смеси в экспериментальной камере. Это возрастание составляет не более 10–12% от полного тока, попавшего на пластину. Следует отметить, что это значение практически не изменяется при возрастании тока пучка от минимального до максимального значения. Ток, попадающий на пластину P1, существенно больше тока, попадающего на пластину P2, поэтому его изменения при горении пропан-воздушной смеси зафиксировать достаточно трудно, так как это изменение в абсолютных значениях незначительно.

Характерные фотографии процессов в экспериментальной камере при проведении данного цикла экспериментов показаны на рис. 8.

Температура пламени при наличии и отсутствии электронного пучка меняется незначительно. При увеличении тока пучка от максимального до минимального значения температура пламени увеличивается на 2–4% по сравнению со значением, соответствующим пламени без пучка. Пучок ускоренных электронов влияет на процесс горения пропан-воздушной смеси существенно только с точки зрения повторяемости результатов. Возрастание температуры пламени и значений ионных токов при наличии электронного пучка незначительно.

Влияние потока ускоренных электронов и электрического поля. В данных исследованиях измеряются температуры пламени пропан-воздушной смеси при наличии в экспериментальной камере потока ускоренных электронов и специально созданного электрического поля, а также величины токов, попадающих на пластины P1 и P2 экспериментальной камеры в процессе горения при комплексном воздействии поля и пучка электронов на пламя.

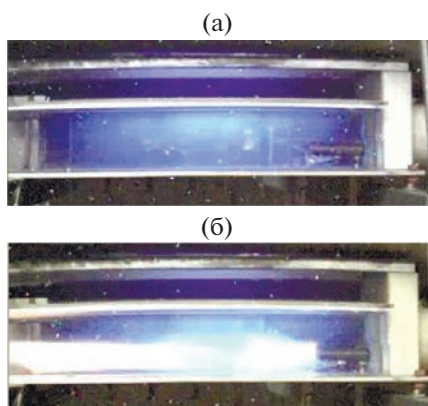


Рис. 8. Фотография свечения воздуха под воздействием электронным пучком в объеме камеры (а) и фотография пламени при горении пропан-воздушной смеси и свечения воздуха под воздействием электронным пучком (б).

В начальный момент в соответствии с временной диаграммой (рис. 3) включается все оборудование, задействованное в экспериментах. Затем проводятся измерения температуры пламени и значений токов на пластину P2. Значение ионного тока в процессе эксперимента определяется по уровню сигнала с сопротивления R2.

На основании полученных данных построены зависимости ионного тока в камере при ионизации газовой смеси электронным пучком и тока в процессе горения газовой смеси от полного тока электронного пучка (рис. 9). Значение ионного тока в процессе горения определяется как разность максимального ионного тока на пластине P2 и ионного тока при ионизации газовой смеси электронным пучком.

При комплексном воздействии электронного пучка и внешнего электрического поля на процесс горения пропан-воздушной смеси температура пламени существенно повышается. По результатам проведенных экспериментов построен график зависимости температуры горения пропан-воздушной смеси от тока электронного пучка при фиксированном значении электрического поля ($E = 1$ кВ/см), приведенный на рис. 10.

Комплексное воздействие внешним электрическим полем и электронным потоком существенно влияет на динамику процесса горения пропан-воздушной смеси. Температура пламени при комплексном воздействии увеличивается более чем на 40% по сравнению с температурой без воздействия. Токи на пластину P2 возрастают почти в пять раз по мере увеличения интенсивности потока ускоренных электронов.

Бедная смесь. Проводятся эксперименты по комплексному воздействию электрическим полем и электронным пучком на обедненную горючую смесь. Используется вентилятор, обеспечивающий поток воздуха в экспериментальной ка-

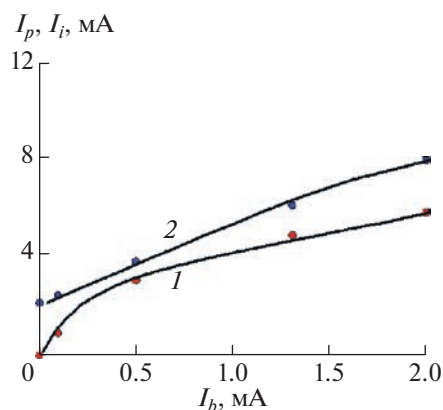


Рис. 9. Зависимости ионного тока I_i в камере при ионизации газовой смеси электронным пучком (1) и тока I_p в процессе горения газовой смеси (2) от полного тока электронного пучка.

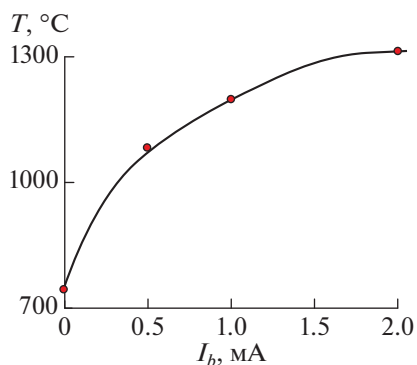


Рис. 10. Зависимость температуры горения пропан-воздушной смеси от тока электронного пучка при фиксированном значении электрического поля $E = 1 \text{ кВ/см}$.

мере со скоростью до 25 м/с. За счет изменения скорости имеется возможность изменения весовых пропорций пропан-воздушной смеси.

При скорости воздушного потока (при увеличении объема воздуха в камере в единицу времени) более 15 м/с и сохранении объема поступающего пропана наблюдаются нестабильное горение газовой смеси или полное отсутствие возгорания. Это говорит об изменении весовых пропорций пропана и воздуха и получении бедной газовой смеси.

На рис. 11 изображена зависимость ионного тока на пластину P2 от скорости воздушного потока. Увеличение скорости потока воздуха в пять раз (до 15 м/с) уменьшает значение тока на пластину P2 более чем в три раза. При дальнейшем увеличении скорости воздушного потока горение становится нестабильным или полностью прекращается, и тока на пластину P2 нет.

На основании проведенных экспериментов установлено, что при скорости воздушного потока $V > 15 \text{ м/с}$ горение пропан-воздушной смеси нестабильно, а ток на пластину P2 отсутствует. Получена обедненная пропан-воздушная смесь, и при скорости воздушного потока $V \geq 15 \text{ м/с}$ можно проводить исследования по комплексно-

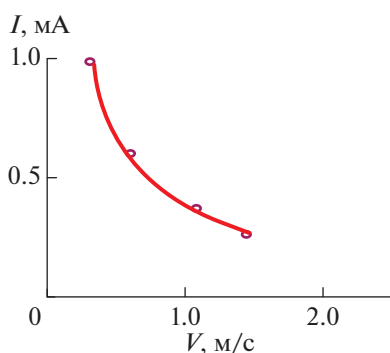


Рис. 11. Зависимость тока на пластину P2 от скорости воздушного потока.

му воздействию на процесс горения электронного пучка и электрического поля.

Основным источником информации при исследовании поджигания и горения обедненной пропан-воздушной смеси являются визуальные наблюдения. На рис. 12а представлена фотография одной из фаз горения бедной горючей смеси при отсутствии воздействия на пламя пучка электронов и электрического поля, а на рис. 12б — при наличии воздействия на пламя и пучка электронов, и электрического поля.

При отсутствии воздействия на пламя пучка электронов и электрического поля горение нестабильно. При скорости воздушного потока более 15 м/с температура пламени не превосходит $T = 400^\circ\text{C}$.

При комплексном воздействии электрическим полем и электронным пучком температура пламени резко возрастает ($T = 700^\circ\text{C}$) по сравнению с температурой пламени, измеренной в экспериментах без пучка электронов ($T = 400^\circ\text{C}$). В экспериментах наблюдается хорошая повторяемость полученных результатов, что говорит о стабильности горения бедной пропан-воздушной смеси.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

При инъекции в камеру быстрые электроны проходят два слоя фольги из титана и алюминия. Оценим энергию E_0 электронов, инжектированных в фольгу толщиной δ с энергией 350 кэВ, реализующуюся на выходе из фольги, и плотность тока быстрых электронов в камере. Литературные данные [17] позволяют оценить возможные параметры электронного пучка в экспериментах. Оценки приведены в табл. 1 в зависимости от металла фольги и эффективного угла рассеяния электронов.

Эффективный угол рассеяния электронов полагается равным $\theta = 60^\circ$ (электроны на выходе из фольги становятся нерелятивистскими). Предположим, что электроны должны пролететь объем вы-

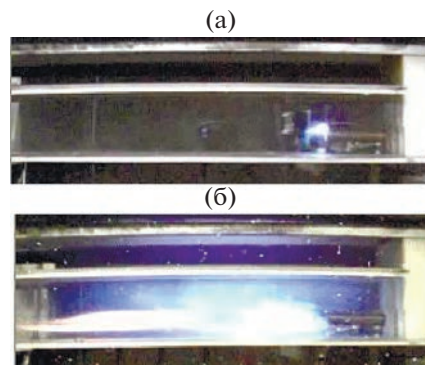


Рис. 12. Фотографии фазы горения бедной горючей смеси при отсутствии воздействия на пламя (а) и при комплексном воздействии на пламя пучком и полем (б).

Таблица 1. Параметры электронного пучка при $\theta = 60^\circ$

Металл	δ , мкм	ρ , г/см ³	E_0 , МэВ
Al	50	4.51	0.268
Ti	50	2.63	0.123
Слой	50 Ti + 50 Al		0.038
Слой	50 Al + 50 Al		0.21
Слой	20 Ti + 50 Al		0.15

сотой 70 мм, шириной 20 мм и длиной 100 мм (используются параметры установки). Учитывая эффективный угол рассеяния, получаем, что плотность тока на расстоянии 30 мм от плоскости инжекции равна $j_{b1} = I_0/70$ А/см², а на расстоянии 70 мм — $j_{b2} = I_0/160$, что дает для тока $I_0 = 3 \times 10^{-3}$ А следующие значения: $j_{b1} = 4.3 \times 10^{-5}$, $j_{b2} = 1.9 \times 10^{-5}$ А/см².

Мощность, вложенная электронным пучком в пропан, W (в эВ/(см³ с)) и скорость возбуждения атомных частиц Q (в см⁻³/с) связаны соотношением [18, 19] $Q = W/U_i$, где U_i — напряжение ионизации (для воздуха $U_i = 31.6$ эВ). Скорость возбуждения W в воздухе связана с параметрами релятивистского электронного пучка (энергия электронов составляет $E_b = 200$ –500 кэВ) в воздухе соотношением [18, 19] $W = 10^{22} j_b P$, где плотность тока пучка выражена в А/см², а давление — в атм, а в случае нерелятивистского пучка (при $E_b < 150$ кэВ) — соотношением $W = 4 \times 10^{22} j_b P$.

В условиях экспериментов оценки дают $W = 10^{17}$ – 10^{18} эВ/(см³ с) при соответствующей плотности тока пучка 10^{-5} – 10^{-3} А/см². Известно, что ток ионов I_i , их подвижность K_i , концентрация N_i и внешнее электрическое поле E , приложенное к области измерения, связаны в условиях плазмы соотношением [20] $I_i = e K_i E N_i S_e$, где e — заряд электрона, S_e — площадь измерительных электродов. При известных токе, напряженности поля, подвижности ионов и площади измерительных электродов оценим концентрацию ионов, реализуемых в эксперименте. Предполагая, что подвижность положительных ионов, ток которых измерен в эксперименте во внешнем электрическом поле $E = 1.75$ кВ/см, равна $K_i = 2.5$ – 3 см²/(В с) [21], получаем, что средняя концентрация ионов при то-

ке ионов $I_p = 1$ мА (при токе пучка $I_b = 0.1$ мА) составляет $N_i = 1.1 \times 10^{11}$ см³.

Для условий эксперимента при отсутствии горения во внешнем электрическом поле $E = 1.75$ кВ/см сделан расчет ионного состава плазмы при возбуждении смеси пучком с мощностью в диапазоне $W = 2 \times 10^{18}$ – 2×10^{20} эВ/(см³ с).

Сделаем оценку при скоростях потока порядка 3 м/с и давлении $p = 10^5$ Па. Динамическое давление составляет $\rho v_a^2/2 \sim 10$ Па. Из уравнения состояния идеального газа следует сравнение с плотностью энергии в потоке [17] $\epsilon = p/[(\gamma - 1)\rho] \sim 10^5$ Дж/кг $\gg 0.5 v_a^2 \sim 10$ Дж/кг. Следовательно, давление считается постоянным ($p = \text{const}$). Условие постоянства расхода имеет вид $\rho v S = \text{const}$, где S — площадь поперечного сечения канала, поэтому $\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$, следовательно, $v_2 = v_1 T_2/T_1$.

В эксперименте реализуется скорость потока газа около 2 м/с, нагрев пучком происходит на длине 0.2 м, поэтому длительность нагрева пучком — около 0.1 с. Температуры берутся из имеющихся расчетов. В табл. 2 приведены результаты для коэффициента увеличения температуры ($k = T_2/T_1$, $T_1 = 300$ К) для разных газовых сред и внешних плазмообразующих воздействий разной мощности на момент времени, равный 0.1 с. Звездочка в ячейке ставится для вариантов, в которых происходит воспламенение за время 100 мс. В этом приближенном случае не учитывается возможная релаксация температуры после прохождения траекторией зоны действия пучка.

Из расчетов время воспламенения первоначально холодной стехиометрической пропано-воздушной смеси оказывается равным 9×10^5 – 1.0×10^5 мкс при воздействии электронным пучком со скоростью возбуждения $W = 10^{18}$ – 10^{19} эВ/(см³ с). Температура газа в этом случае достигает $T \sim 2600$ К. В случае несамостоятельного разряда при внешнем электрическом поле $E = 3$ кВ/см и возбуждении электронным пучком $W = 10^{18}$ – 10^{19} эВ/(см³ с) время воспламенения составляет 7×10^4 – 1.0×10^4 мкс. Температура газа в этом случае достигает $T = 2800$ К.

Таблица 2. Коэффициент увеличения температуры

Параметр	Плазма воздуха				Плазма смеси воздуха с 1% паров воды				Плазма смеси воздуха с пропаном				Плазма смеси воздуха с пропаном и парами воды			
	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}
W , эВ/(см ³ с)	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}	10^{18}	10^{19}
E , кВ/см	0	0	3	3	0	0	3	3	0	0	3	3	0	0	3	3
Воспламенение		*	*	*							*	*				
T , К	676	2290	2345	2376	323	588	346	740	335	710	2800	2800	335	630	365	1000
k	2.25	7.63	7.82	7.92	1.08	1.96	1.15	2.47	1.12	2.37	9.33	9.33	1.12	2.1	1.22	3.33

Проведен специальный расчет с экспериментальными входными данными: $W = 10^{17}$ эВ/(см³ с), $E = 1.5$ кВ/см (пучок выключается после прохождения траектории 20 см) со скоростью 2 м/с. Расчет проводится в наиболее реальных плазмохимических условиях: рассматривается модель плазмы смеси воздуха, 1% паров воды, 4% пропана. Время расчета — 500 мс. Расчет без учета выключения пучка показывает, что за время 100 мс газ нагревается на 4 градуса. Сухой воздух при этом плазмообразующем воздействии нагревается за 100 мс до 500 градусов, разряд происходит через 340 мс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по влиянию возбуждения электронно-пучковой плазмы и внешнего электрического поля на горение пропан-воздушной смеси в условиях дозвукового потока. Измерены характеристики потока пропан-воздушной смеси до и после облучения электронным потоком в присутствии и в отсутствие внешнего электрического поля.

Результаты проведенных исследований показывают, что раздельное воздействие электронным пучком и внешним электрическим полем не оказывает значительного влияния на процессы горения пропан-воздушной смеси. При комплексном воздействии электрическим полем и пучком ускоренных электронов на процесс горения пропан-воздушной смеси существенно возрастает температура пламени и улучшается стабильность протекающих процессов. Данные результаты характерны как для оптимальных весовых соотношений пропана и воздуха в горючей смеси, так и для бедной газовой смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в ходе реализации проекта “Создание опережающего научно-технического задела в области разработки передовых технологий малых газотурбинных, ракетных и комбинированных двигателей сверхлегких ракет-носителей, малых космических аппаратов и беспилотных воздушных судов, обеспечивающих приоритетные позиции российских компаний на формируемых глобальных рынках будущего” (№ FZWF-2020-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Г.Я., Герасимова Т.С., Макаров В.Н., Фадеев С.А. Моделирование физико-химических процессов образования оксидов азота и серы при электронно-лучевой очистке отходов тепловых электростанций // ХВЭ. 1996. Т. 30. № 1. С. 34.
2. Klimov A., Bityurin V., Kuznetsov A., Tolkunov B., Vystavkin N., Vasiliev M. External and Internal Plasma-assisted Combustion // AIAA Paper 2004—1014.
3. Шарафутдинов Р.Г., Зарвин А.Е., Мадирбаев В.Ж., Гагачев В.В., Гартвич Г.Г. Получение водорода из

- метана в электронно-лучевой плазме // Письма ЖТФ. 2005. Т. 31. № 15. С. 23.
4. Ardelyan N., Bychkov V., Gromov V., Kosmachevskii K. Application of Two Plasma Ignition Enhancement Methods of Propane-air Mixture // AIAA Paper 2006—0612.
5. Zhukov V.N., Sechenov V.A., Khorunzhenko V.I., Starikovskii A.Yu. Hydrocarbon-air Mixture Ignition Kinetics // Proc. 3rd Workshop on Thermochemical and Plasma Processes in Aerodynamics. 28—31 July 2003. Saint Petersburg, Russia, 2003. P. 296.
6. Ardelyan N.V., Bychkov V.L., Kosmachevskii K.V. Features of Combined Plasmas // IEEE Trans. Plasma Sci. 2008. V. 36. № 6. P. 2892.
7. Ardelyan N., Bychkov V., Kosmachevskii K., Denisiuk S., Gudovich V., Bychkov D., Kochetov I. Electron-beams for Plasma Impact on Gas Flammable Mixtures // AIAA Paper 2009—0693.
8. Bychkov V.L., Kochetov I.V., Bychkov D.V., Volkov S.A. Air-propane Mixture Ionization Processes in Gas Discharges // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. № 12. P. 2280.
9. Ardelyan N.V., Bychkov D.V., Bychkov V.L., Gudovich V.A., Denisiuk S.V., Kochetov I.V., Kosmachevskii K.V. Non-selfmaintained Gas Discharge for Plasma Impact on Gas Flammable Mixtures // AIAA Paper 2010—0269.
10. Ardelyan N.V., Bychkov V.L., Kochetov I.V., Kosmachevskii K.V. On Pulsed Discharge in Humid Air // AIAA Paper 2010—1589.
11. Phuoc T.X. Laser-induced Spark Ignition Fundamental and Applications (Review) // Opt. Lasers Eng. 2006. V. 44. P. 351.
12. Leonov S.B., Firsov A.A., Shurupov M.A., Michael J.B., Shneider M.N., Miles R.B., Popov N.A. Femtosecond Laser Guiding of a High-voltage Discharge and the Restoration of Dielectric Strength in Air and Nitrogen // Phys. Plasmas. 2012. V. 19. № 12. 123502.
13. Takahashi E., Sakamoto S., Imamura O., Ohkuma Y., Yamasaki H., Furutani H., Akihama K. Fundamental Characteristics of Laser Breakdown Assisted Long Distance Discharge Ignition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. № 52. 485501.
14. Зудов В.Н., Третьяков П.К. Инициирование оптическим разрядом гомогенного горения топливо-воздушной смеси в высокоскоростной струе // ФГВ. 2017. Т. 53. № 3. С. 18.
15. Зудов В.Н., Тупикин А.В. Влияние электрического поля на оптический разряд в воздушном потоке // Сиб. физ. журн. 2021. Т. 16. № 2. С. 48.
16. Лойцянский Л.Г. Механика жидкостей и газов. М.: Наука, 1970. 880 с.
17. Черняев А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом. М.: Физматлит, 2004. 152 с.
18. Бычков В.Л., Елецкий А.В. Пучковая плазма высокого давления // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. Вып. 12. С. 119.
19. Бычков В.Л., Васильев М.Н., Коротеев А.С. Электронно-пучковая плазма: генерация, свойства, приложения. М.: Изд-во МГОУ “Росвузнаука”, 1993. 168 с.
20. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
21. Фланнери М.Р. Ион-ионная рекомбинация в разрядах высокого давления. В кн.: Газовые лазеры. М.: Мир, 1986. 177 с.

УДК 532.546

ПРОБЛЕМА НАГНЕТАНИЯ СУХОГО ПАРА В ПЛАСТ БЕЗ КОНДЕНСАЦИИ В СКВАЖИНЕ

© 2023 г. М. Г. Алишаев^{1, *}, А. А. Аливердиев^{1, 2}, В. Д. Бейбалаев^{1, 3}¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института
высоких температур РАН, Махачкала, Россия²Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

*E-mail: alishaev@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 12.08.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Исследуются температурные потери по колонне скважины для случая нагнетания сухого пара с целью выяснения возможности его доставки до забоя без конденсации. Принимается, что в горной породе температура растет с увеличением глубины согласно геотермальному градиенту, расход пара постоянен, пар в устье имеет высокую температуру и является сухим, не содержащим капелек воды. По пути к забою снижается температура пара, но не достигает еще точки насыщения. Потери тепла в горную породу вычисляются по общепринятой формуле. Определяется положение точки начала конденсации пара в скважине. Расчеты проводятся для наиболее вероятных на промыслах расходов 25, 50, 75 и 100 т/сут. Теплоемкость сухого пара считается постоянной, что приемлемо лишь для низких значений давлений, до 3–4 МПа. В этом случае предлагается формула для распределения температуры пара по колонне и задача решается аналитически. Однако при повышенных давлениях приходится учитывать термическую зависимость теплоемкости пара и применять численный метод для нахождения температурного распределения. На основании рассчитанных вариантов делается вывод о возможности подачи количества теплоты фазового перехода в резервуар в полном объеме. Если залежь высокопроницаемая и залегает близко к поверхности, то можно надеяться на доставку теплоты фазового перехода в пласт полностью. При глубинах залегания более 500 м пар полностью конденсируется в колонне. Теплота фазового перехода поступает в горную породу.

DOI: 10.31857/S0040364423060029

ВВЕДЕНИЕ

Пар как теплоноситель рекомендуется использовать для снижения вязкости битуминозной нефти в залежах, расположенных в верхних осадочных толщах. Высоковязкой считается пластовая нефть, если вязкость превышает 30 мПа·с. На начало текущего столетия разведанные мировые запасы высоковязкой нефти превышали 810 млрд т, тогда как запасы нефти средней и малой вязкости оценивались как явно меньшие — в 162 млрд т. Больше всего запасов высоковязкой нефти разведано в Канаде — 522 млрд т, в Венесуэле — 14, Кувейте — 13 [1]. Запасы битуминозной нефти (до 4 млрд т) имеются в Татарстане на малых глубинах и на Оленекском месторождении битумов на северо-востоке Восточной Сибири [2]. Промышленные запасы высоковязкой нефти на Сахалине разрабатываются методами нагнетания воды и пара [3].

Скрытая теплота фазового перехода пара в воду является значимой величиной, сравнимой по количеству с теплосодержанием горячей воды. Технологически выгодно, если для снижения вязкости

нефти будет использовано максимальное количество теплоты. С продвижением по скважине вниз пар остывает, может начаться конденсация. Тогда выделившаяся часть теплоты фазового перехода через колонну передается горной породе. Проблема заключается в доле теплового потенциала пара, доставляемого в пласт.

Первый промысловый опыт нагнетания пара в пласты был получен на месторождении Оха, Сахалин. Абсолютная проницаемость пластов была выше 1 мкм², эффективные толщины изменялись в интервале от 22 до 36 м, а глубины залегания пластов были менее 1 км. Нефтеотдача при вытеснении морской водой составила 20%. В 1968 г. начата закачка пара, и за 8 лет к 1976 г. нефтеотдача достигла 52%, а добыча нефти выросла с 147 до 250 тыс. т/год. Закачка пара увеличилась с 156 до 750 тыс. т/год [2].

С 1972 г. опыт нагнетания пара был перенят в Казахстане на месторождении Каражанбас. Пар закачивался в 27 нагнетательных скважин. Объемы закачек пара были выше 400 тыс. т/год, т.е. 1100 т/сут. В среднем на одну нагнетательную

скважину приходился расход пара в 41 т/сут. Добыча нефти составила более 150 тыс. т/год. Глубины залегания пластов были от 500 до 800 м, вязкость нефти до 200 мПа·с. Нагнетание пара повысило фактическую добычу нефти, а нефтеотдача выросла примерно на 50%. При вытеснении холодной водой она составляла не более 18% [3].

Проблема нагнетания пара актуальна для Татарстана и сегодня. Специалисты сообщают о пробном применении пара на битуминозных месторождениях, когда давление пара в устье скважин составляло 12 МПа. При этом теплота фазового перехода не доставляется в пласт, а обогревает скважину и горную породу. Такая закачка не достигает цели даже при умеренных глубинах.

Но при больших расходах пара и малых глубинах залегания снижение температуры может быть мало, пар может оставаться сухим до забоя. Температура пара лишь снизится, конденсация не начнется. Теплота фазового перехода полностью попадет в пласт. При малых же расходах температура пара существенно снижается, из-за чего начинается конденсация. Повышение статического давления в скважине влияет незначительно. При средней плотности пара 20 кг/м³ и высоте колонны 500 м статическое давление может повыситься не более чем на 1 атм. Перепады для преодоления фильтрационного сопротивления и на подъем нефти являются главными слагаемыми в давлении нагнетания в устье. Вытеснению паром эксперты отводят в будущем значительную роль как перспективному способу извлечения битуминозной нефти из верхних горизонтов [4, 5]. Причем предпочтителен сухой пар, который проникает в поры размером менее 100 нм. Диаметр молекул сухого пара составляет 0.227 нм, тогда как диаметр молекул водорода равен 0.222, кислорода — 0.302, метана — 0.333. Влажный пар менее эффективен, чем сухой — капельки воды блокируют мелкие поры.

В последние годы получила известность новая канадская технология вытеснения паром высоковязкой нефти. Она состоит в бурении парных скважин: нагнетательной для пара, с почти горизонтальным интервалом перфорации вблизи кровли, и добычной с интервалом приемистости нефти вблизи подошвы. Под кровлю нагнетается пар, в пласте он под действием гравитационных сил опускается, конденсируется в воду и вытесняет нефть вниз к забою горизонтальной добывающей скважины.

Цель настоящей работы заключается в расчете температурных потерь по колонне скважины при нагнетании сухого пара, а также выявлении возможного значения глубины доставки пара без конденсации.

ДАВЛЕНИЯ В УСТЬЯХ И ЗАБОЯХ СКВАЖИН

Оценим давление в устье, требуемое для нагнетания пара, если известен дебит нефти и опре-

делена абсолютная проницаемость пласта. Ограничимся осесимметричной стационарной фильтрацией и однородным горизонтальным пластом. Примем давление в устье добычных скважин равным чуть больше атмосферного. Давления в их забоях должно компенсировать статический напор нефти и обеспечивать динамический перепад по колонне дебита согласно формуле Пуазейля. Давление в забое добычной скважины составляет

$$p_1 = p_0 + \rho g H + 8\mu Q H / (\pi R^4),$$

где p_0 — давление в устье; ρ , μ — плотность и вязкость пластовой нефти; Q — дебит скважины; H — глубина забоя; R — внутренний радиус скважины.

Плотность тяжелой битуминозной нефти близка к плотности воды, она обычно выше 900 кг/м³. Статический перепад давления почти такой же, как у воды: на 11 м 0.1 МПа, на 110 м — 1 МПа, на 220 м — 2 МПа. Но есть еще динамический перепад, пропорциональный вязкости и дебиту. При вязкости 30 мПа·с и дебите 2 т/сут для глубин 220 м и радиуса 0.1 м получаем значение необходимого динамического перепада 1.9 МПа. В забое добычной скважины должно быть давление порядка 4 МПа.

Перепад давления в самом начале процесса вытеснения представим формулами для бесконечного нефтяного пласта, когда в центре расположена нагнетательная скважина, а вокруг нее симметрично на расстоянии l несколько добывающих (2, 3 или 4) скважин

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{\mu Q}{\pi k h} \ln \frac{l}{R_c}, \quad \Delta p = \frac{3\mu Q}{2\pi k h} \ln \frac{l}{R_c}, \\ \Delta p &= \frac{2\mu Q}{\pi k h} \ln \frac{l}{R_c}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь h — эффективная толщина пласта, k — абсолютная проницаемость, l — расстояние между нагнетательной и добычной скважинами, R_c — внешний радиус скважины, Δp — разность давлений в забоях нагнетательной и добычной скважин.

Если в одну нагнетательную скважину на четыре добычные закачивается пар, то использовать надо третью из формул (1). Например, для $l = 300$ и $R_c = 0.1$ м множитель с логарифмом составит 8. При дебите нефти, равном 2 м³/сут, и вязкости 50 мПа·с числитель дроби составит 2.31×10^{-6} . Для толщины пласта 20 м и проницаемости 1 мкм² $\Delta p = 3.68$ МПа. Перепад давления вполне приемлемый. При давлениях менее 4 МПа и высоких температурах пар не конденсируется, он остается сухим выше 250°C. Давление нагнетания в устье должно быть не выше 4 МПа, а температура пара много выше 250°C, порядка 350°C или еще выше, чтобы пар дошел сухим до забоя. Получение пара высокой температуры и его доставка до устьев скважин сами по себе являются значительной производственной проблемой.

КОНДЕНСАЦИЯ ПАРА В КОЛОННЕ

Для доставки сухого пара в пласт нужно, чтобы температура до забоя не упала ниже температуры на линии насыщения. Желательно, чтобы пар конденсировался только после входа в пласт. В забое точка графика (p, T) должна оставаться выше линии насыщения, изображенной на рис. 1. Линия насыщения может быть описана одним из уравнений (давление – в МПа, температура – в °C):

$$T = 179.3p^{0.239} \text{ или } p = 3.795 \times 10^{-10} T^{-4.18}. \quad (2)$$

Вместе с аппроксимацией (2) на рис. 1 представлены табличные значения, взятые из [6]. Пар при 300°C может оставаться в газовой фазе при давлении ниже 8.6 МПа. При более высоких давлениях и температуре 300°C возможна только жидкая фаза. Если устьевое давление составляет 12 МПа, то пар при 320°C должен конденсироваться.

Нагнетание сухого пара в пласт способствует наращиванию добычи. С конденсацией пара пласт греется быстрее, снижается вязкость нефти и падает фильтрационное сопротивление. Перепад давления по пласту снижается.

Если давление в устье – 4 МПа, то температура пара не должна падать ниже 250°C, иначе конденсация пара станет неизбежной. По пласту давление снижается от забоя к добычным скважинам, это снижение работает на сохранение теплоты фазового перехода и чуть дальше от забоя. С обогревом пласта конденсация пара происходит все дальше от забоя, охватывая пласт паром. Если в устье пар имеет температуру 350°C, то ее снижение по стволу должно быть менее 100 градусов.

Для предварительного прогноза примем теплоемкость пара равной 2.5×10^3 Дж/(кг К). Тогда, как и в случае нагнетания горячей воды [7], полу-

чаем аналитическую формулу, но уже для температуры пара по скважине:

$$T(z) = T_n + \Gamma z - \Gamma \beta (1 - e^{-\beta z}) + (T_y - T_n) e^{-\beta z}, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{2\pi\lambda}{c_n G \ln(1.56\sqrt{at}/R_c)}.$$

Здесь T_n – температура нейтрального слоя, °C; T_y – температура пара на устье, °C; c_n – массовая теплоемкость пара, Дж/(кг К); G – массовый расход пара (который следует перевести в кг/с); λ , a – теплопроводность (в Вт/(м К)) и температуропроводность горной породы (в м²/с); t – время от начала работы, с; R_c – внешний радиус скважины, м; Γ – геотермальный градиент, К/м. Здесь и далее температура задается в более удобной в данном случае шкале Цельсия, но в дифференциальных по температуре величинах используются градусы Кельвина.

На рис. 2 даны графики температур для различных массовых расходов пара, близких к промысловым значениям, согласно (3).

Температура пара снижается довольно быстро. Например, для расхода 50 т/сут температура снижается на 100°C к глубине 180 м. На глубине 500 м при том же расходе она упала бы до 150°C, если бы пар не конденсировался. Конденсация пара способствует компенсации утерянного в горную породу тепла и замедляет падение температуры. Для влажного пара задача уже требует нового рассмотрения с переходом на новую методику численных расчетов.

В табл. 1, 2 приведены данные для плотности пара и его массовой теплоемкости в ограниченной области невысоких давлений. В виде матриц они включались в программу расчетов пакета Mathcad. Область выбрана в соответствии с задачей до-

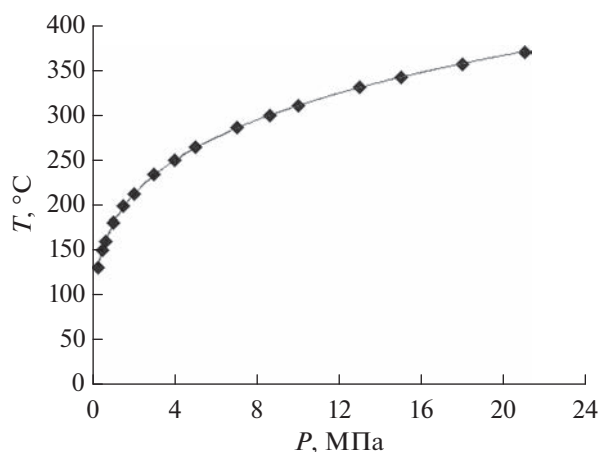


Рис. 1. Линия насыщения; выше линии – сухой пар, ниже линии – вода; символы – замеренные значения [6].

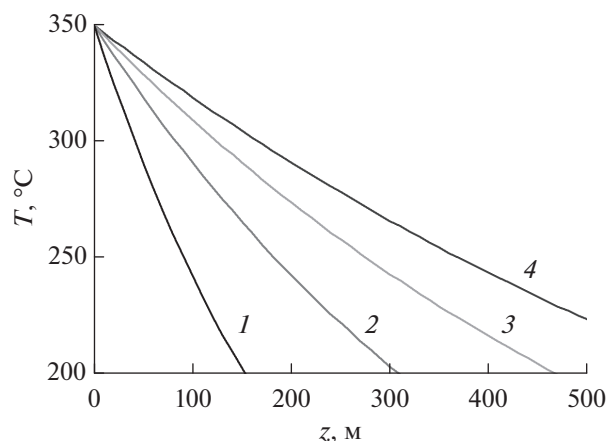


Рис. 2. Графики снижения температуры сухого пара по скважине при небольших давлениях: 1 – 25 т/сут, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100.

Таблица 1. Плотность (в кг/м³) водяного пара и воды при давлениях от 1 до 6 МПа и высоких температурах [6]

$T, ^\circ\text{C}$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$	$p = 6$
200	4.854	10.54	19.67	667	667	668
220	4.608	9.794	15.97	650	651	652
240	4.586	9.214	14.66	629	630	632
260	4.203	8.741	13.74	19.30	25.87	606
280	4.039	8.333	12.95	18.02	23.64	30.12
300	3.876	7.968	12.32	16.98	22.65	27.62
320	3.731	7.675	11.76	16.13	20.79	26.77
340	3.597	7.353	11.27	15.38	19.72	24.31
360	3.484	7.092	10.83	14.73	18.80	23.10
370	3.425	6.959	10.63	14.43	18.39	22.52

Таблица 2. Удельная теплоемкость пара и воды (в 10^3 Дж/(кг К)) при давлениях от 1 до 6 МПа и высоких температурах [6]

$T, ^\circ\text{C}$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$	$p = 6$
200	2.43	4.49	4.48	4.48	4.47	4.45
220	2.31	2.95	4.62	4.52	4.53	4.55
240	2.24	2.65	3.34	4.78	4.75	4.70
260	2.19	2.49	2.91	3.55	4.98	4.60
280	2.16	2.39	2.68	3.08	3.64	4.51
300	2.14	2.32	2.54	2.82	3.17	3.24
320	2.13	2.29	2.45	2.65	2.90	3,21
340	2.12	2.24	2.38	2.54	2.73	2,95
360	2.12	2.22	2.33	2.46	2.61	2.77
370	2.12	2.21	2.32	2.43	2.66	2.71

ставки в пласт скрытой теплоты фазового перехода пара. Также эти таблицы используются при нахождении температуры пара по стволу скважины.

ДОСТАВКА СУХОГО ПАРА В ПЛАСТ

Наибольший результат от применения пара получается, если температура пара в забое остается выше температуры конденсации пара, т.е. выше линии фазового перехода [7] (рис. 1). Очевидна причина неудачи с доставкой пара к устьям скважин: если в устье давление 12 МПа, то температура пара должна быть выше 320°C, иначе конденсация пара неизбежна (рис. 1). В случае нагнетания горячей воды принятие постоянной удельной теплоемкости вполне оправдано [7, 8]. Однако для пара задача требует более детального изучения. Вместо уравнивания состояния пара как идеального газа лучше пользоваться непосредственно таблицами лабораторных данных. В открытом доступе размещен калькулятор вычисления термодинамических свойств пара фирмы TLV (Япония) [9], есть и разработки МЭИ [10, 11]. Уравнение состояния газа подходит для сухого пара при малых дав-

лениях, но при больших предпочтительнее пользоваться табличными данными, как и для удельной теплоемкости.

Теплоемкость претерпевает скачок на линии насыщения (табл. 2). В жидкой фазе изменчивость слабее: от 4.2 при низких давлениях до 4.5 при высоких. Для пара теплоемкость меняется круче. При небольших давлениях удельная теплоемкость пара раза в два меньше, чем для воды. При давлениях более 6 МПа, теплоемкость пара выше, чем у воды. С ростом давления на 1 МПа теплоемкость пара растет на 0.1–0.2. При росте статического давления на 0.1 МПа теплоемкость пара растет лишь на значение 0.01–0.02. Таким образом, в задаче допустимо пренебречь зависимостью теплоемкости пара от изменения давления по колонне и перейти к аппроксимациям теплоемкости пара только от температуры. Имеет смысл получить явные аппроксимации теплоемкости пара от температуры при фиксированных давлениях. Эти аппроксимации пригодны лишь в рассматриваемой области. Рекомендуются аппроксимации параболой для удельной теплоемкости в паровой фазе от 374°C

и до линии насыщения. Для фиксированных давлений в устье 3–5 МПа можно пользоваться выражениями

$$\begin{aligned} c_{n3}(T) &= 4 \times 10^{-5}(T - 300)^2 - \\ &\quad - 0.0059(T - 300) + 2.5896, \\ c_{n4}(T) &= 7 \times 10^{-5}(T - 300)^2 - \\ &\quad - 0.0103(T - 300) + 2.8354, \\ c_{n5}(T) &= 10^{-4}(T - 300)^2 - \\ &\quad - 0.016(T - 300) + 3.1812, \end{aligned} \quad (4)$$

где удельная теплоемкость задается в Дж/(кг К), температура – в °С.

При более высоких давлениях доставка сухого пара нереализуема.

РАСЧЕТ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Согласно условию баланса тепла для элемента dz потока пара в скважине [12] имеем задачу

$$\begin{aligned} d(c_n T) &= -\frac{2\pi\lambda_r(T - T_r)}{G \ln(1.56\sqrt{at}/R_c)} dz, \\ T_r(z) &= 15 + 0.03z; \quad T(0) = 350^\circ\text{С}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь T – температура пара, °С; T_r – температура горной породы, °С; λ – теплопроводность горных пород, Вт/(м К); c_n – массовая теплоемкость пара, зависящая от температуры, Дж/(кг К).

Из (5) ясно, что температура $T(z)$ находится без участия давления, но уравнение нелинейное. Задача (5) решается для привычных исходных данных: давление при расчете теплоемкости в колонне равно 4 МПа; внешний радиус скважины – 0.1 м; время от начала нагнетания пара до установившегося режима – четверть года; $a = 20 \text{ м}^2/\text{год}$ ($6.3 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ – характерное значение температуропроводности горных пород [13]). Тогда в формуле (5) значение логарифма равно 3.55. Расчеты приводятся для разных расходов пара, как на рис. 2. Расход пара $G = 100 \text{ т/сут}$ соответствует 1.16 кг/с. Расход считается в т/сут, поэтому появляются переводные множители. Выбираем теплопроводность горных пород $\lambda = 1.6 \text{ Вт/(м К)}$ (в практических расчетах величина эффективной теплопроводности может быть уточнена, включая ее температурно-барическую зависимость [14]). Шаг приращения принимаем $dz = 10 \text{ м}$, произведение $2\pi\lambda dz = 100.5$, которое необходимо разделить на 3.55, умножить на 86 400 и разделить на 10^6 для расчетов в т/сут. Разность температур в устье составляет $350^\circ\text{С} - 15^\circ\text{С} = 335^\circ\text{С}$, но меняется с каждым очередным шагом вглубь. Для вычислений задача (5) может быть записана более наглядно:

$$d(c_n T) = -2.45 \frac{T - T_r}{G}, \quad T(0) = 350^\circ\text{С}. \quad (6)$$

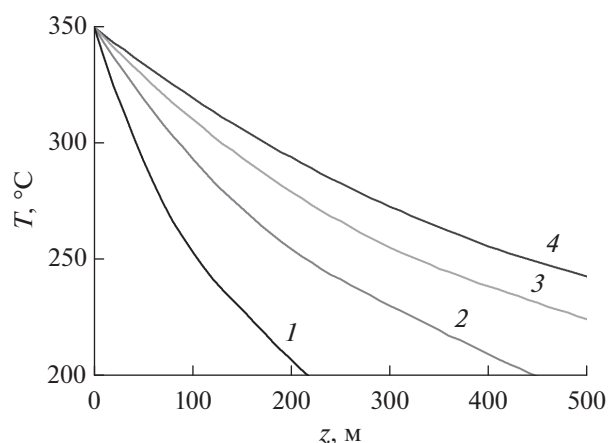


Рис. 3. Снижение температуры сухого пара от 350°С вниз по скважине при расчете с учетом температурной зависимости удельной теплоемкости пара для расходов: 1 – 25 т/сут, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100.

В этом случае снижение теплосодержания (равное оттоку тепла в горную породу на первом шаге в 10 м) $d(c_n T) = -8.19$ при расходе пара 100 т/сут составит $d(c_n T) = -8.19$. Согласно табл. 2, теплоемкость пара зависит от давления и температуры: для давления 4 МПа и 350°С в устье скважины $c_n = 2.5 \times 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$ и растет со снижением температуры. Спад температуры за первые 10 м составляет 3.28°С . Далее надо пересчитывать теплоемкость пара c_n на новом шаге с новой температурой почти 346.7°С и тем же давлением. По аппроксимации (4) находим $c_n = 2.51 \times 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$. На втором шаге температуры меняются на новые и правая часть делится на $2.51 \times 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$. В результате получаем снижение температуры на 3.2°С . Далее процесс счета повторяем циклически.

Расчеты проведены по программе с использованием циклических вычислений по (5), (6) согласно разностной схеме первого порядка точности. На рис. 3 приведены графики снижения температуры для расходов 25, 50, 75, 100 т/сут. Видно, что при расходе 50 т/сут температура пара снижается до начала конденсации уже на глубине более 200 м, тогда как рис. 2 – около 180 м. Учет изменения теплоемкости улучшил результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье предложено исследование температурных потерь по колонне скважины для случая нагнетания сухого пара и выявлены возможности его доставки до забоя без конденсации.

Необходимо отметить, что нагнетание пара до сих пор не получило повсеместного распространения в добыче нефти. Виной тому являются потери тепла в горную породу по колонне скважины. Не было и промысловых экспериментов по нагнетанию сухого пара. Тем не менее в статье

показано, что если залежь хорошо проницаема и залегаёт на глубине до 300 м, то можно надеяться на доставку теплоты сухого пара в пласт. При этом требуется пар высокой температуры, нагнетание необходимо производить при низких давлениях, а сам пласт должен быть хорошо проницаемым или подготовленным гидроразрывами [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максutow P.A., Орлов Г.А., Осипов А.В.* Освоение запасов высоковязких нефтей в России. ОАО «РИТЭК» Нефтеотдача // Технологии ТЭК. 2005. № 6. С. 36.
2. *Вахитов Г.Г.* Нефтяная промышленность России: вчера, сегодня, завтра. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2012. 400 с.
3. *Байбаков Н.К., Гарушев А.Р.* Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. М.: Недра, 1988. 343 с.
4. *Kokal S., Al-Kaabi A.* Enhanced Oil Recovery: Challenges & Opportunities // World Petroleum Council: Official Publication. 2010. V. 64(1). P. 64.
5. *Mokheimer E.M.A., Hamdy M., Abubakar Z., Shakeel M.R., Habib M.A., Mahmoud M.* A Comprehensive Review of Thermal Enhanced Oil Recovery: Techniques Evaluation // J. Energy Resour. Technol. 2019. V. 141. № 3. 030801.
6. *Алишаев М.Г.* Уточнение потерь тепла для геотермальной скважины // Изв. РАН. Энергетика. 2010. № 1. С. 36.
7. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды водяного пара: Спр. М.: МЭИ, 1999. 168 с.
8. *Alishaev M.G., Beybalaev V.D., Aliev R.M., Aliverdiev A.A.* Heating and Cooling of Water Injected Into the Well // Thermal Science. 2021. V. 25. Spec. № 2. P. S315.
9. <https://toolbox.tlv.com/global/TI/calculator/>
10. <http://tw.t.mpei.ru/MCS/>
11. *Александров А.А., Орлов К.А., Очков В.Ф.* Теплофизические свойства рабочих веществ теплоэнергетики. Спр. М.: Изд. дом МЭИ, 2019. 224 с.
12. *Бадертдинова Е.Р., Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н.* Термогидродинамические исследования вертикальных нефтяных скважин // ТВТ. 2011. Т. 49. № 5. С. 795.
13. *Магид М.Ш., Авчан Г.М., Дортман Н.Б. и др.* Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика): Спр. геофизика / Под ред. Н.Б. Дортман. М.: Недра, 1976. 527 с.
14. *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Y.P., Emirov R.M.* Studies of the Effective Thermal Conductivity of Sandstone under High Pressure and Temperature // Rock Mech. Rock Eng. 2021. V. 54. P. 3165.
15. *Хайруллин М.Х., Гадильшина В.Р., Шамсиев М.Н., Морозов П.Е., Абдуллин А.И., Бадертдинова Е.Р.* Термогидродинамические исследования вертикальных скважин с трещиной гидравлического разрыва пласта // ТВТ. 2017. Т. 55. № 1. С. 129.

УДК 538.9

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЗКОПОЛОСНЫХ ТЕРАГЕРЦОВЫХ ИМПУЛЬСОВ В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ NiO

© 2023 г. О. В. Чефонов*, А. В. Овчинников**, М. Б. Агранат***

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: oleg.chefonov@gmail.com

**E-mail: a.ovtch@gmail.com

***E-mail: agranat2004@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 14.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

В работе рассмотрены аспекты генерации второй оптической гармоники в центросимметричном антиферромагнетике NiO при воздействии узкополосными терагерцевыми импульсами с напряженностью электрического поля порядка 1 МВ/см. Обнаружено, что при воздействии терагерцевыми импульсами с частотой 1 ТГц, которая соответствует частоте антиферромагнитного резонанса NiO, наблюдается значительное уменьшение интенсивности второй гармоники по сравнению с воздействием импульсами с частотой 1.5 ТГц. Показано, что наблюдаемое снижение интенсивности генерации второй гармоники может быть объяснено многолучевой интерференцией при распространении узкополосного терагерцевого импульса в тонком образце.

DOI: 10.31857/S0040364423060042

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейно-оптическое явление генерации второй оптической гармоники является одним из эффективных методов исследования свойств различных материалов, кристаллов, наноструктур и тонких пленок [1, 2]. Генерация второй гармоники и связанные с ней измерения имеют высокую чувствительность и избирательность к изменению электрической и магнитной симметрии, кристаллографической ориентации и поляризации под внешним воздействием [3–6]. На практике метод генерации второй оптической гармоники, индуцированной электрическим полем терагерцевого (ТГц) импульса, может использоваться для визуализации и измерения пространственного распределения интенсивности ТГц-импульса в фокальной плоскости фокусирующего элемента [7]. Также с помощью этого метода можно обнаруживать и характеризовать скрытые малоконтрастные микрообъекты, залегающие в объеме прозрачных материалов [8].

Ранее сообщалось о генерации второй оптической гармоники в центросимметричном антиферромагнетике NiO, возникающей при воздействии широкополосными ТГц-импульсами пикосекундной длительности [9, 10]. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования генерации второй оптической гармоники на длине волны 620 нм в центросимметрич-

ном антиферромагнетике NiO при воздействии узкополосными импульсами ТГц-излучения методом накачка—зондирование, в котором в качестве импульсов накачки использовались ТГц-импульсы, а в качестве зондирующих — лазерные импульсы длительностью 100 фс с длиной волны излучения 1240 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследование генерации второй оптической гармоники в антиферромагнетике NiO под действием узкополосных ТГц-импульсов проводилось на уникальной хром-форстеритовой лазерной системе [11]. Данная система позволяет генерировать лазерные импульсы длительностью 100 фс на длине волны излучения 1240 нм с энергией более 40 мДж и частотой повторения 10 Гц. Схема экспериментов показана на рис. 1а. На выходе из усилителей лазерное излучение делилось на две части. Одна часть излучения использовалась для генерации ТГц-импульсов, другая — для зондирования. Генерация ТГц-импульсов с определенной спектральной полосой осуществлялась в нелинейном органическом кристалле ОН1 [12] методом оптического выпрямления модулированных лазерных импульсов с заданной временной и частотной формами, создаваемыми с помощью интерферометра Маха—Цендера (ИМЦ) и временного компрессора [13]. Временные профили электриче-

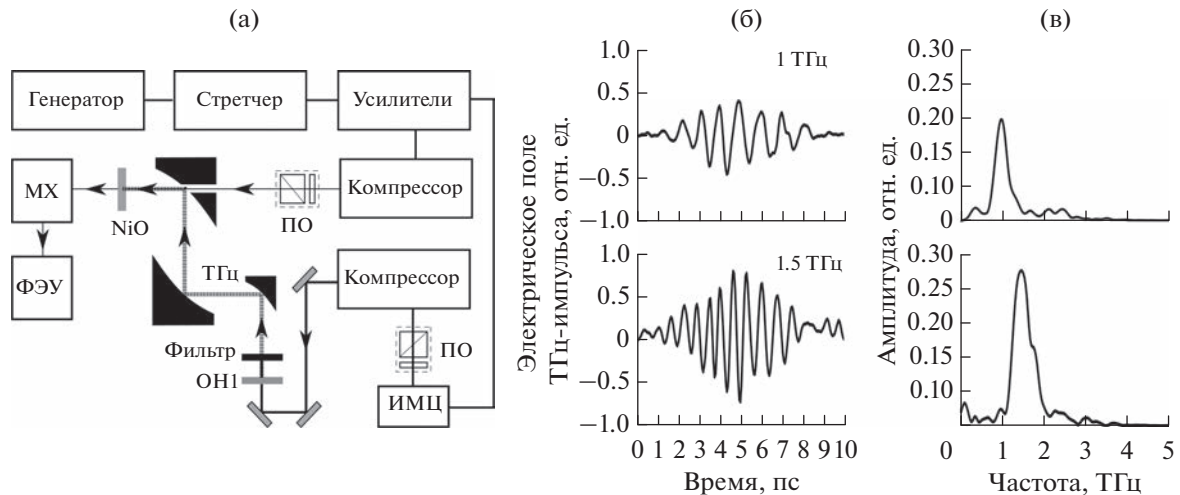


Рис. 1. Схема экспериментов (а): ПО — поляризационные ослабители, ИМЦ — интерферометр Маха—Цендера, ТГц — терагерцевое излучение, МХ — монохроматор, ФЭУ — фотоэлектронный умножитель; (б) — временные профили электрического поля ТГц-импульсов; (в) — соответствующие спектры.

ского поля и соответствующие им спектры узкополосных ТГц-импульсов с центральными частотами 1 и 1.5 ТГц приведены на рис. 1б, 1в. Импульсы фокусировались на образец с помощью шестикратного телескопа и внеосевого параболического зеркала с эффективным фокусным расстоянием 50.8 мм. Радиус пятна (по уровню $1/e^2$) составил 328 мкм для частоты 1 ТГц и 220 мкм для частоты 1.5 ТГц. Максимальные значения напряженности электрического поля ТГц-импульсов составили 1.2 и 1.9 МВ/см для частот 1 и 1.5 ТГц соответственно. Зондирующие импульсы длительностью 100 фс на длине волны излучения 1240 нм фокусировались на образец в пятно диаметром ~ 25 мкм. Индуцированное излучение второй гармоники на длине волны 620 нм, вышедшее из образца, регистрировалось с помощью монохроматора (МХ) и охлаждаемого фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Элементы экспериментальной схемы, отвечающие за генерацию ТГц-излучения и воздействие на образец, находились в боксе с осушенным воздухом при комнатной температуре (относительная влажность составляла порядка 3%). Плоскость поляризации ТГц-излучения параллельна плоскости поляризации зондирующего импульса. В экспериментах использовался монокристаллический образец NiO (111) толщиной 45 мкм и диаметром 5 мм (согласно данным производителя). Более детальное описание экспериментальной части, а также свойства NiO можно найти в работах [10, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже температуры Нееля $T_N = 523$ К оксид никеля NiO является centrosymmetric антиферромагнетиком [9], и в невозмущенном состоянии

генерация второй гармоники электродипольного типа в нем запрещена, так как в centrosymmetric среде нелинейные восприимчивости четного порядка равны нулю [15]. Однако в присутствии ТГц-импульса центральная симметрия в кристалле пропадает и появляется возможность генерации электроиндуцированной второй гармоники [9, 10, 16–18]. Соответствующая нелинейная поляризация в электродипольном приближении, характеризующая отклик среды на такое воздействие, имеет вид

$$P_{2\omega} \propto \chi^{(3)} E_{\Omega} E_{\omega} E_{\omega},$$

где $\chi^{(3)}$ — кубическая нелинейная восприимчивость, которая не обращается в ноль в centrosymmetric среде, E_{Ω} — напряженность электрического поля ТГц-импульса, E_{ω} — напряженность электрического поля зондирующего лазерного импульса при основной частоте. Интенсивность второй гармоники $I_{2\omega}$ пропорциональна квадрату модуля напряженности электрического поля при удвоенной частоте $E_{2\omega}$, индуцированного нелинейной поляризацией $P_{2\omega}$:

$$I_{2\omega} \propto |E_{2\omega}|^2 \propto |P_{2\omega}|^2 \propto |E_{\Omega}|^2 |E_{\omega}|^4 \propto I_{\Omega} I_{\omega}^2, \quad (1)$$

где I_{Ω} — интенсивность ТГц-импульса, I_{ω} — интенсивность зондирующего лазерного импульса с основной частотой. Таким образом, интенсивность второй гармоники пропорциональна квадрату модуля напряженности электрического поля ТГц-импульса и квадрату интенсивности зондирующего лазерного импульса при основной частоте.

На рис. 2 представлены временные зависимости интенсивностей второй гармоники при воздействии на кристалл NiO узкополосными ТГц-импульсами с частотами 1 и 1.5 ТГц и соответствующие им спектры, восстановленные с помощью преобразования Фурье.

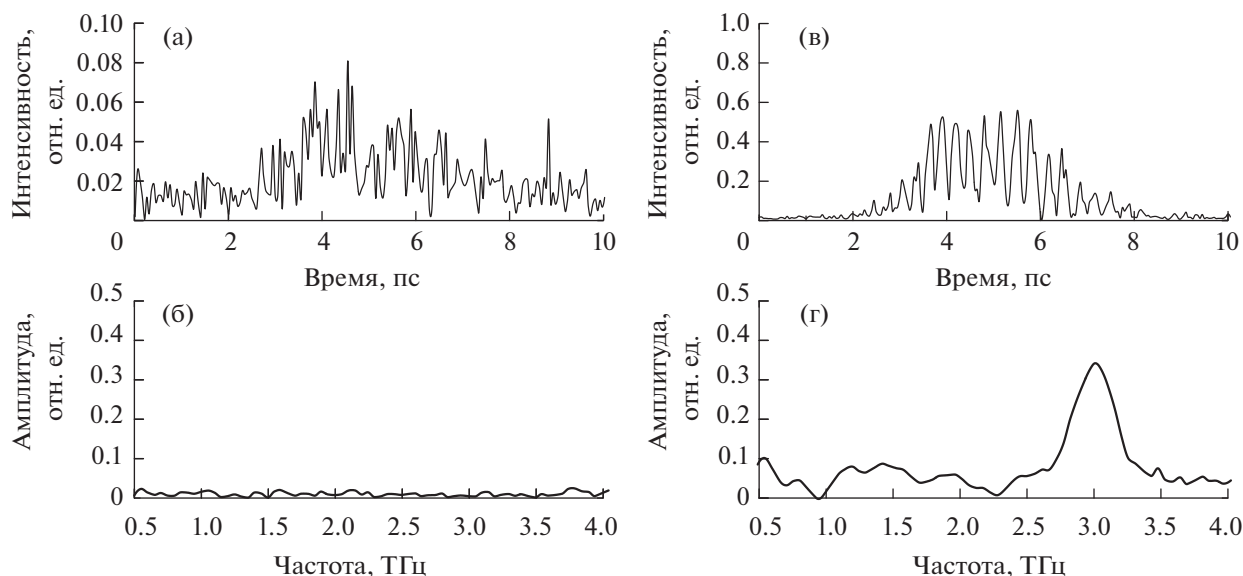


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности второй гармоники и соответствующие им фурье-спектры при воздействии узкополосными ТГц-импульсами на NiO: (а), (б) — с частотой 1 ТГц; (в), (г) — 1.5 ТГц.

Согласно выражению (1), временная зависимость интенсивности индуцированной второй гармоники должна повторять возведенную в квадрат временную зависимость напряженности электрического поля ТГц-импульса $|E_Q|^2$ (рис. 1б). Однако такое поведение сигнала второй гармоники наблюдается только при частоте возбуждения 1.5 ТГц (рис. 2в). При этом в спектре интенсивности четко детектируется характерная полоса при удвоенной частоте возбуждения 3 ТГц (рис. 2г).

При воздействии на NiO узкополосными ТГц-импульсами с центральной частотой 1 ТГц, совпадающей с одной из частот антиферромагнитного резонанса NiO, в сигнале не наблюдается модуляции, подобной той, которая присутствует на рис. 2в. Регистрируемый сигнал второй гармоники имеет слабую интенсивность (рис. 2а), а отсутствие модуляции является следствием низкого соотношения сигнал—шум измерительного тракта. Величина отношения сигнал—шум составляла ~ 2 . При этом в спектре второй гармоники (рис. 2б) отсутствуют какие-либо характерные частоты. Из анализа экспериментальных данных можно предположить, что в NiO при частоте возбуждения, близкой к антиферромагнитному резонансу, происходит сильное затухание ТГц-поля, которое и приводит к подавлению генерации второй гармоники, в отличие от возбуждения при частоте, отстоящей от резонанса. Может сложиться впечатление, что наблюдаемое явление можно связать, например, с взаимодействием электромагнитного поля ТГц-импульса со спиновой подсистемой NiO. Ранее в работах [19–21] было показано, что при воздействии широкополосными и узкополосными ТГц-импульсами магнитное поле импульса способно резонансно индуцировать в NiO

когерентную прецессию спинов при частоте антиферромагнитного резонанса 1 ТГц. В сигнале второй оптической гармоники индуцированная спиновая прецессия может проявиться в виде осцилляций с частотой резонанса [9], а в спектре интенсивности должны присутствовать основная и удвоенная частоты: 1 и 2 ТГц. С другой стороны, интегральное по спектру пропускание по интенсивности NiO в ТГц-области, полученное экспериментально, практически не изменяется и составляет в среднем величину около 0.47 в диапазоне напряженностей электрического поля ТГц-импульса 0.5–19 МВ/см [10].

Для того чтобы разобраться в причине аномального отклика второй оптической гармоники в NiO, индуцированной ТГц-импульсами с частотой антиферромагнитного резонанса 1 ТГц, проведены дополнительные измерения спектра пропускания по интенсивности образца NiO методом ТГц-спектроскопии во временной области [22]. В данных измерениях использовались широкополосные ТГц-импульсы, генерируемые в кристалле ОН1 при оптическом выпрямлении лазерных импульсов длительностью 100 фс. Временные формы падающего и прошедшего через образец ТГц-импульсов и фурье-спектры показаны на рис. 3.

На рис. 4 приведена зависимость коэффициента пропускания NiO от частоты. Коэффициент пропускания определялся как квадрат отношения амплитудных спектров прошедшего и падающего импульсов (рис. 3б). Коэффициент пропускания NiO имеет периодическую зависимость от частоты, которая возникает за счет отражений ТГц-излучения, возникающих в образце, когда длина волны излучения сравнима с размером образца (частота воздействующих импульсов $f = 1$ ТГц, с которы-

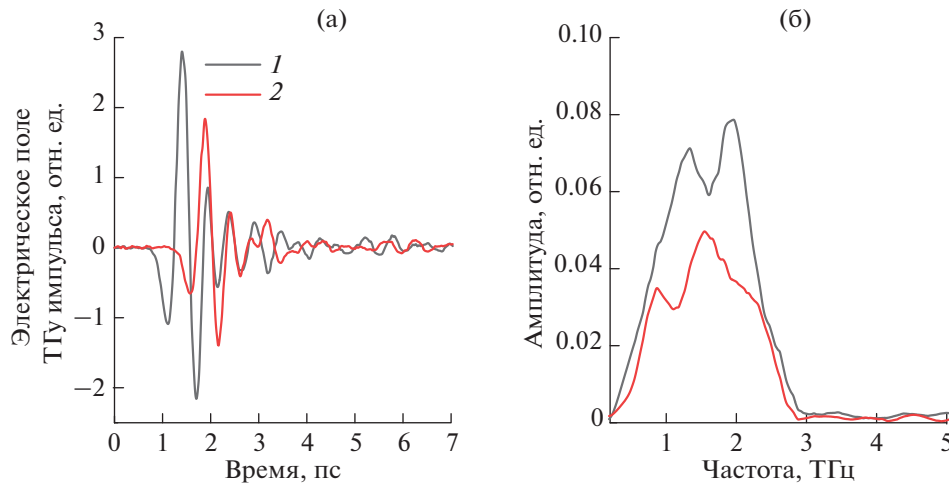


Рис. 3. Временные профили ТГц-импульсов (а); (б) – спектры: 1 – падающий импульс, 2 – прошедший импульс.

ми исследовалась генерация второй гармоники, соответствует длине волны $\lambda \approx 300$ мкм).

Возникающие отражения ТГц-импульса от границ образца приводят к интерференции прошедшего луча и отраженных лучей с убывающей амплитудой, а энергетический коэффициент пропускания в случае многолучевой интерференции определяется известным выражением [23]

$$T = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\Delta\phi}{2}},$$

где $R = \left(\frac{n_\Omega - 1}{n_\Omega + 1}\right)^2$ – энергетический коэффициент отражения, $n_\Omega \approx 3.6$ – показатель преломления кристалла NiO в ТГц-диапазоне спектра [10], $\Delta\phi = 4\pi f n_\Omega d / c$ – разность фаз между соседними

отраженными лучами, d – толщина образца, c – скорость света в вакууме.

Однако, исходя из длительности широкополосного ТГц-импульса, используемого в измерениях (рис. 3а), и заявленной толщины кристалла 45 мкм, коэффициент пропускания T в основном определяется интерференцией только двух лучей. В этом случае энергетический коэффициент пропускания имеет следующий вид:

$$T = (1 - R)^2 (1 + R^2 + 2R \cos \Delta\phi). \quad (2)$$

Зависимость коэффициента пропускания от частоты ТГц-излучения, рассчитанная по выражению (2), представлена на рис. 4 (красная сплошная кривая). Результаты расчета находятся в хорошем согласии с зависимостью, полученной из экспериментальных данных. Необходимо отметить, что хорошее совпадение экстремумов расчетной кривой с экспериментальной достигнуто при использовании в расчетах кристалла толщиной $d = 52$ мкм, которая существенно отличается от паспортного значения $d = 45$ мкм. Аналогичное значение толщины кристалла получается и из измерений временной задержки между падающим и прошедшим ТГц-импульсами (рис. 3а): $d = \Delta t c / (n_\Omega - 1)$, где $\Delta t \approx 450$ фс – временная задержка между импульсами. Таким образом, толщина кристалла $d = 52$ мкм наиболее точно соответствует действительности и наилучшим образом подходит для интерпретации результатов экспериментов, чем значение, указанное производителем. Период колебаний коэффициента пропускания от частоты обратно пропорционален удвоенному оптическому пути ТГц-импульса в образце $2n_\Omega d$.

Следует отметить, что подобные интерференционные эффекты являются фундаментальной проблемой в субмиллиметровой спектроскопии, когда образцы представляют собой очень тонкие

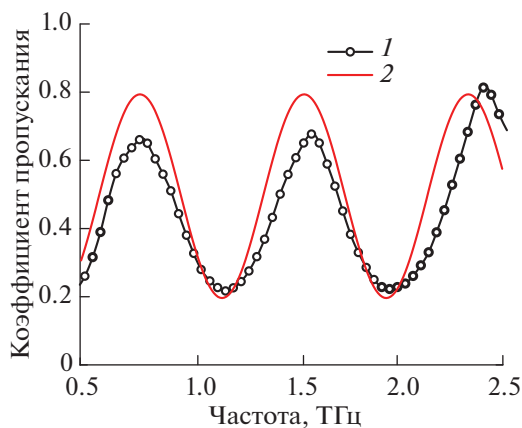


Рис. 4. Коэффициент пропускания NiO в диапазоне 0.5–2.5 ТГц, полученный методом ТГц-спектроскопии (1), и расчетный коэффициент пропускания (2), вычисленный по выражению (2).

пленки с низким коэффициентом поглощения и высоким показателем преломления. В этом случае извлечение полезных данных может стать весьма нетривиальной задачей [24].

Согласно данным экспериментов, представленным в работе [25], коэффициент поглощения в NiO при частоте антиферромагнитного резонанса 1 ТГц составляет $\sim 2.5 \text{ см}^{-1}$. Для используемого кристалла NiO изменение коэффициента пропускания за счет резонансного поглощения при частоте 1 ТГц составляет не более 2%, что меньше погрешности измерений коэффициента пропускания методом ТГц-спектроскопии, которая составила 3%. Поэтому провала при частоте 1 ТГц в коэффициенте пропускания, аналогично работе [25], обусловленного антиферромагнитным резонансом, не наблюдалось.

Согласно работе [10], генерация второй гармоники происходит в окрестности выходной поверхности образца NiO в слое толщиной $\sim 3 \text{ мкм}$. Структура поля внутри образца на любом расстоянии от его границы существенно отличается от структуры поля, вышедшего из образца, поскольку вне образца — это поле бегущей, свободно распространяющейся волны, а в образце — поле, претерпевающее многократные отражения от границ образца, т.е. волны, распространяющиеся во встречных направлениях. При этом напряженности поля вблизи границы, вне и внутри образца (на расстояниях от границы много меньше длины волны излучения, $3 \text{ мкм} \ll \lambda \sim 100 \text{ мкм}$) совпадают с хорошей точностью в силу непрерывности напряженности электрического поля и ее производной (при нормальном падении излучения). Амплитуда поля на задней границе образца E_{Ω}^t определяется амплитудным коэффициентом пропускания через образец

$$E_{\Omega}^t = E_{\Omega}^0 t, \quad (3)$$

где E_{Ω}^0 — падающее поле на образец; t — амплитудный коэффициент пропускания, зависящий от частоты ТГц-импульса. Тогда, согласно выражениям (1), (3), интенсивность второй гармоники, индуцированной ТГц-импульсом, определяется как:

$$I_{2\omega} \propto |E_{\Omega}^t|^2 \propto |E_{\Omega}^0 t|^2 \propto |E_{\Omega}^0|^2 T. \quad (4)$$

Таким образом, интенсивность второй гармоники зависит не только от напряженности ТГц-поля, падающего на образец, но и от коэффициента пропускания T , который зависит от частоты ТГц-излучения вследствие отражений ТГц-импульса в тонком образце. При этом средний коэффициент пропускания в диапазоне частот 0.5–2.5 ТГц для кристалла NiO составляет величину 0.45 (рис. 4), что хорошо коррелирует с предыдущими измерениями [10].

Используя выражение (4), можно оценить отношение значений пиковых интенсивностей второй

оптической гармоники, индуцированной узкополосными ТГц-импульсами с частотами 1.5 и 1 ТГц:

$$\frac{I_{1.5}^{2\omega}}{I_{1.0}^{2\omega}} \propto \frac{|E_{1.5}^0|^2 T(1.5)}{|E_{1.0}^0|^2 T(1.0)},$$

где $T(1.5)$, $T(1.0)$ — измеренные энергетические коэффициенты пропускания при частотах 1.5 и 1 ТГц (рис. 4); $E_{1.5}^0$, $E_{1.0}^0$ — максимальные напряженности электрического поля падающего ТГц-импульса при частотах 1.5, 1 ТГц (в МВ/см). Подставляя числовые значения, получаем расчетную оценку отношения интенсивностей второй гармоники:

$$\frac{I_{1.5}^{2\omega}}{I_{1.0}^{2\omega}} \propto \frac{|1.9|^2 \times 0.65}{|1.2|^2 \times 0.29} \approx 5.6.$$

Из-за малого отношения сигнал—шум на рис. 2а определить точное отношение интенсивностей второй гармоники при воздействии узкополосными ТГц-импульсами с частотами 1 и 1.5 ТГц, которое следует из измерений (рис. 2а, 2в), не представляется возможным. В данном случае можно говорить лишь об оценке отношения интенсивностей второй гармоники, которую можно получить, сравнив плотности энергии (интегральный выход) второй гармоники. Интегральный выход определяется численным интегрированием временных зависимостей интенсивностей второй гармоники в интервале $\Delta t = 0\text{--}10 \text{ пс}$ (рис. 2а, 2в). Интегральный выход второй гармоники для ТГц-импульсов с частотой 1.5 ТГц (рис. 2в) примерно в 6 раз больше, чем интегральный выход второй гармоники, индуцированной импульсами с частотой 1 ТГц (рис. 2а).

Расчетная оценка отношения интенсивностей второй гармоники хорошо согласуется с оценкой отношения интегральных выходов второй гармоники, полученной из экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования генерации второй оптической гармоники на длине волны 620 нм, индуцированной узкополосными ТГц-импульсами с напряженностью электрического поля порядка 1 МВ/см, в центросимметричном антиферромагнетике NiO. Показано, что при воздействии ТГц-импульсами с центральной частотой 1 ТГц, которая соответствует частоте антиферромагнитного резонанса в NiO, интенсивность второй гармоники значительно меньше, чем выход второй гармоники, индуцированной импульсами с частотой 1.5 ТГц, отстоящей от резонанса. Наблюдаемое подавление генерации второй гармоники определяется особенностями распространения узкополосных ТГц-импульсов в тонком образце и обусловлено многолучевой интерференцией. Полученные результаты подчеркивают необходимость учета эффектов распространения ТГц-импульсов

при анализе и интерпретации результатов в подобных экспериментах.

Эксперименты проводились на уникальной тераваттной хром-форстеритовой лазерной системе (УНУ “ЛТФК”) в центре коллективного пользования “Лазерный фемтосекундный комплекс” ОИВТ РАН. Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект “Физика высоких плотностей энергии”) и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранова И.М., Долгова Т.В., Колмычек И.А., Майдыковский А.И., Мишина Е.Д., Мурзина Т.В., Федянин А.А. Генерация оптической второй гармоники: роль симметрии и локальных резонансов (обзор) // Квантовая электроника. 2022. Т. 52. № 5. С. 407.
2. Fiebig M., Pavlov V.V., Pisarev R.V. Second-harmonic Generation as a Tool for Studying Electronic and Magnetic Structures of Crystals: Review // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V. 22. P. 96.
3. Cornet M., Degert J., Abraham E., Freysz E. Terahertz-field-induced Second Harmonic Generation Through Pockels Effect in Zinc Telluride Crystal // Opt. Lett. 2014. V. 39. P. 5921.
4. Kirilyuk A., Rasing T. Magnetization-induced-second-harmonic Generation from Surfaces and Interfaces // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V. 22. P. 148.
5. Grishunin K.A., Ilyin N.A., Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Kimel A., Mukhortov V.M., Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B. THz Electric Field-induced Second Harmonic Generation in Inorganic Ferroelectric // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 687.
6. Бодров С.Б., Корытин А.И., Сергеев Ю.А., Степанов А.Н. Генерация второй гармоники оптического излучения в кристаллах типа цинковой обманки при комбинированном воздействии фемтосекундного оптического и сильного терагерцового полей // Квантовая электроника. 2020. Т. 50. № 5. С. 496.
7. Chefonov O.V., Ovchinnikov A.V., Sitnikov D.S., Agranat M.B. Focal Spot Imaging of Terahertz Subpicosecond Pulse by THz-field-induced Optical Second Harmonic Generation // High Temp. 2019. V. 57. № 1. P. 137.
8. Bodrov S.B., Stepanov A.N., Burova E.A., Sergeev Yu.A., Korytin A.I., Bakunov M.I. Terahertz-field-induced Second Harmonic Generation for Nonlinear Optical Detection of Interfaces Buried in Transparent Materials // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 119. P. 221109.
9. Овчинников А.В., Чефонов О.В., Агранат М.Б., Гришунин К.А., Ильин Н.А., Писарев Р.В., Кимель А.В., Калашникова А.М. Генерация второй оптической гармоники под действием пикосекундных терагерцовых импульсов в центросимметричном антиферромагнетике NiO // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 7. С. 467.
10. Чефонов О.В., Овчинников А.В., Агранат М.Б. Исследование генерации второй оптической гармоники в антиферромагнетике NiO, индуцированной терагерцевыми импульсами // Квантовая электроника. 2022. Т. 52. № 3. С. 269.
11. Агранат М.Б., Ашитков С.И., Иванов А.А., Конященко А.В., Овчинников А.В., Фортон В.Е. Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 6. С. 506.
12. Vicario C., Jazbinsek M., Ovchinnikov A., Chefonov O., Ashitkov S., Agranat M., Hauri C. High Efficiency THz Generation in DSTMS, DAST and OH1 Pumped by Cr: Forsterite Laser // Opt. Exp. 2015. V. 23. P. 4573.
13. Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B., Forton V.E., Jazbinsek M., Hauri C.P. Generation of Strong-field Spectrally Tunable Terahertz Pulses // Opt. Exp. 2020. V. 28. P. 33921.
14. Чефонов О.В., Овчинников А.В., Агранат М.Б. Электрооптический эффект в кремнии, наведенный импульсом терагерцового излучения // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 844.
15. Шен И.П. Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989. 560 с.
16. Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Mishina E.D., Agranat M.B. Second Harmonic Generation in the Bulk of Silicon Induced by an Electric Field of a High Power Terahertz Pulse // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 9753.
17. Овчинников А.В., Чефонов О.В., Агранат М.Б. Генерация второй оптической гармоники в кремнии при воздействии терагерцового импульса с высокой напряженностью электрического поля // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 666.
18. Grishunin K.A., Ilyin N.A., Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Kimel A., Mukhortov V.M., Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B. THz Electric Field-induced Second Harmonic Generation in Inorganic Ferroelectric // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 687.
19. Kampfth T., Sell A., Klatt G., Pashkin A., Mahrlein S., Dekorsy T., Wolf M., Fiebig M., Leitenstorfer A., Huber R. Coherent Terahertz Control of Antiferromagnetic Spin Waves // Nat. Photonics. 2011. V. 5. P. 31.
20. Baierl S., Mentink J.H., Hohenleutner M., Braun L., Do T.-M., Lange C., Sell A., Fiebig M., Woltersdorf G., Kampfth T., Huber R. Terahertz-driven Nonlinear Spin Response of Antiferromagnetic Nickel Oxide // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. P. 197201.
21. Chefonov O.V., Ovchinnikov A.V., Hauri C.P., Agranat M.B. Broadband and Narrowband Laser-based Terahertz Source and Its Application for Resonant and Non-resonant Excitation of Antiferromagnetic Modes in NiO // Opt. Exp. 2019. V. 27. P. 27273.
22. Агранат М.Б., Ильина И.В., Ситников Д.С. Применение терагерцовой спектроскопии для дистанционного экспресс-анализа газов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 759.
23. Розенберг Г.В. Многолучевая интерферометрия и интерференционные светофильтры. II // УФН. 1952. Т. XLVII. № 2. С. 173.
24. Герасимов В.В., Князев Б.А., Рудык П.Д., Черкасский В.С. Френелевское отражение в оптических элементах и детекторах для терагерцового диапазона // ПТЭ. 2007. № 4. С. 103.
25. Kohmoto T., Moriyasu T., Wakabayashi S., Jinn H., Takahara M., Kakita K. Observation of Ultrafast Magnon Dynamics in Antiferromagnetic Nickel Oxide by Optical Pump-probe and Terahertz Time-domain Spectroscopies // J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves. 2018. V. 39. P. 77.

УДК 532.529

ГИДРОГАЗОДИНАМИКА И ТЕПЛОФИЗИКА ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ С ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ, КАПЛЯМИ И ПУЗЫРЯМИ

© 2023 г. А. Ю. Вараксин^{1, 2, *}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: varaksin_a@mail.ru

Поступил в редакцию 07.09.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принят к публикации 04.12.2023 г.

Рассмотрены основные проблемы и особенности изучения двухфазных потоков. Кратко описаны основные методы математического моделирования двухфазных потоков, описывающие на различном иерархическом уровне межфазную границу, межфазные взаимодействия и турбулентность несущей фазы. Описаны и проанализированы некоторые из последних результатов исследований двухфазных потоков с твердыми частицами, каплями и пузырями: эффективные способы тепловой защиты энергодвигательных установок, работающих на твердом топливе; определение вклада конденсации углеродных наночастиц в горение и детонацию газообразных углеводородов; методы борьбы с обледенением летательных аппаратов; особенности развития и устойчивости факела распыла; распространение акустических волн в многофракционных полидисперсных парогазокапельных смесях газа с твердыми частицами; развитие детонационных волн в пузырьковой жидкости и многие другие.

DOI: 10.31857/S0040364423060169

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Введение

1. Основные задачи изучения двухфазных потоков
 2. Классификация двухфазных потоков
 - 2.1. Классификация по объемной концентрации дисперсной фазы
 - 2.2. Классификация по инерционности дисперсной фазы
 3. Особенности изучения двухфазных потоков
 4. Современные методы моделирования двухфазных потоков
 - 4.1. Метод прямого численного моделирования с разрешением межфазной границы
 - 4.2. Методы численного моделирования без разрешения межфазной границы (методы точечных частиц)
 - 4.3. Прямое численное моделирование (результаты исследований)
 - 4.4. Метод крупных вихрей (результаты исследований)
 5. Двухфазные потоки с частицами
 6. Двухфазные потоки с каплями
 7. Двухфазные потоки с пузырями
- Заключение
Список литературы

Потоки сплошной газовой или жидкой среды, несущие дисперсную примесь в виде твердых частиц, капель или пузырей, имеют место в целом ряде природных явлений [1–3]: воздушные смерчи, песчаные бури, извержения вулканов, лесные пожары, выпадение осадков в виде града, снега, дождя, разные виды туманов, выделение газов в морях и океанах и т.п. Примерами технических устройств, в которых используются двухфазные течения, являются: камеры сгорания тепловых двигателей, тракты твердотопливных и жидкостных реактивных двигателей, устройства термодготовки угля, парогенераторы, системы пожаротушения, теплообменники с двухфазными рабочими телами, устройства песко- и дробеструйной обработки различных поверхностей, пневмотранспортеры сыпучих материалов, пылеуловители различных типов и многие другие.

Основные виды двухфазных систем следующие: газ–твердые частицы, газ–капли, жидкость–твердые частицы, жидкость–пузыри.

В последние десятилетия можно наблюдать устойчивый рост интереса многочисленных групп исследователей во всем мире к изучению двухфазных (многофазных) течений.

За 60 лет существования журнала “Теплофизика высоких температур” в нем опубликованы многие

сотни оригинальных и пионерских работ, посвященные тем или иным аспектам гидрогазодинамики и теплофизики многофазных потоков. Поэтому в настоящем обзоре для юбилейного номера журнала в разделах 5–7, посвященных описанию важнейших достижений в изучении двухфазных течений, совершенно заслуженно делается акцент на работах российских исследователей, опубликованных в последние годы именно в нашем журнале.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИЗУЧЕНИЯ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ

К настоящему времени решено или находится в стадии решения колоссальное количество связанных с двухфазными потоками проблем, имеющих как самостоятельное фундаментальное, так и большое практическое значения. Некоторые результаты исследований приводятся в заключительных разделах обзора (разделы 5–7). Решение любой проблемы, связанной с двухфазными потоками, так или иначе, сопряжено с рассмотрением двух основных классов задач [4].

Первая (или прямая) задача заключается в изучении поведения взвешенной в потоке несущей среды (газа, жидкости) дисперсной примеси (частицы, капли, пузыри). Решение данной задачи предполагает нахождение характеристик дисперсных включений, а именно их размеров (в случае полидисперсного течения или наличия фазовых и/или химических превращений), полей их осредненных и пульсационных (средних квадратичных) скоростей и температур, концентраций и т.п.

Вторая (или обратная) задача заключается в изучении влияния дисперсной фазы на характеристики несущего ее потока сплошной среды. Решение этой задачи предполагает нахождение характеристик газа (жидкости) в присутствии частиц (капель, пузырей), т.е. полей осредненных и пульсационных (средних квадратичных) скоростей и температур, а также коэффициентов трения, теплоотдачи и т.п.

Исключительная сложность изучения двухфазных (многофазных) течений, вероятно, связана с двумя обстоятельствами. С одной стороны, это вызвано тем, что теория однофазных потоков (особенно турбулентных) находится в стадии своего развития. С другой — добавление в турбулентный поток дисперсной примеси в виде частиц (капель, пузырей) сильно осложняет картину течения. Это объясняется большим разнообразием свойств (прежде всего, инерционности) и концентраций дисперсных включений, что приводит к реализации многочисленных режимов (классов) двухфазных течений.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Наличие многочисленных режимов течения двухфазных сред, определяемых как параметрами несущей сплошной среды, так и параметрами дисперсной фазы, существенно осложняет использование классической теории моделирования. Попытки систематизации двухфазных потоков путем составления схем режимов течения [5], определения границ применимости математических моделей [6–9], поиска одного универсального параметра [10, 11], определяющего вид течения, не увенчались успехом. В [12] предлагается использовать совокупность классификаций по объемной концентрации дисперсной фазы и ее инерционности, которая приводится ниже.

2.1. Классификация по объемной концентрации дисперсной фазы

Экстенсивной физической характеристикой двухфазных потоков является концентрация дисперсной примеси. В [9, 13] приведены возможные разновидности двухфазных потоков (классификация) в зависимости от объемной концентрации дисперсной фазы Φ . Различают три класса двухфазных потоков: 1) слабозапыленное течение без обратного влияния дисперсной фазы; 2) слабозапыленное течение с обратным влиянием дисперсной фазы; 3) сильнозапыленное течение с интенсивным столкновительным взаимодействием частиц между собой.

При моделировании движения частиц в слабозапыленных потоках ($\Phi \leq 10^{-6}$), т.е. при небольшой объемной концентрации дисперсной фазы, основное внимание уделяется, как правило, установлению характеристик (поведения) частиц при их взаимодействии с турбулентными вихрями несущего потока. В англоязычной литературе такие расчеты получили название “one-way coupling” (OWC), что означает учет лишь однонаправленного воздействия несущего течения на взвешенные в нем частицы, полностью определяющего особенности их поведения.

С ростом концентрации частиц ($10^{-6} < \Phi \leq 10^{-3}$), они, в свою очередь, начинают оказывать обратное влияние на характеристики (все без исключения) несущей среды [14–17]. Учет взаимного влияния дисперсной и несущей фаз существенно осложняет математическое моделирование двухфазного потока. Такие расчеты в англоязычной литературе называют “two-way coupling” (TWC).

Дальнейшее повышение концентрации частиц ($\Phi > 10^{-3}$) приводит к необходимости учета вклада межчастичных взаимодействий в процесс переноса импульса и энергии дисперсной фазы [18–22]. Хаотизация движения частиц при их взаимодей-

ствии получила название псевдотурбулентности (“pseudoturbulence”) для отличия от собственно турбулентных пульсаций скоростей частиц, связанных с их вовлечением в турбулентное движение несущего потока. В сильнозапыленных потоках определяющую роль в формировании статистических свойств дисперсной фазы играют межчастичные столкновения. Учет парных (бинарных) столкновений частиц добавляет сложности при математическом моделировании. В англоязычной литературе такие расчеты называют “four-way coupling” (FWC).

2.2. Классификация по инерционности дисперсной фазы

В зависимости от диапазона изменения чисел Стокса в [12, 17] выделяют несколько основных классов двухфазных потоков с частицами и каплями (рис. 1). Кратко опишем их.

2.2.1. Равновесное течение. Отличительными особенностями данного течения являются равенство осредненных ($U_{i,j,k} = V_{i,j,k}$) и пульсационных ($u'_{i,j,k} = v'_{i,j,k}$) скоростей газа и частиц (капель) и следующий диапазон изменения основных чисел Стокса: $Stk_f \rightarrow 0$, $Stk_L \rightarrow 0$, $Stk_K \approx O(1)$.

2.2.2. Квазиравновесное течение. Особенности такого потока являются равенство осредненных ($U_{i,j,k} = V_{i,j,k}$) и различие пульсационных ($u'_{i,j,k} \neq v'_{i,j,k}$) скоростей газа и частиц (капель), а также следующий диапазон изменения основных чисел Стокса: $Stk_f \rightarrow 0$, $Stk_L \approx O(1)$, $Stk_K \approx O(1)$.

2.2.3. Неравновесное течение. При реализации данного класса течения имеются различие как осредненных ($U_{i,j,k} \neq V_{i,j,k}$), так и пульсационных ($u'_{i,j,k} \neq v'_{i,j,k}$) скоростей газа и частиц (капель) и следующий диапазон изменения основных чисел Стокса: $Stk_f \approx O(1)$, $Stk_L \approx O(1)$, $Stk_K \rightarrow \infty$.

2.2.4. Течение с крупными частицами (каплями). Особенности такого двухфазного потока являются различие в осредненных ($U_{i,j,k} \neq V_{i,j,k}$) скоростях фаз, полная инертность частиц (капель) по отношению к турбулентным пульсациям скорости газа ($v'_{i,j,k} = 0$) и следующий диапазон изменения основных чисел Стокса: $Stk_f \approx O(1)$, $Stk_L \rightarrow \infty$, $Stk_K \rightarrow \infty$.

2.2.5. Обтекание неподвижной “замороженной” частицы (капли). В этом случае частицы (капли) обладают экстремально большой инерционностью, что приводит к их полной неподвижности и неизменности температуры. Аналогом такого гипотетического класса двухфазных потоков является однофазное течение в теплообменниках, где в роли таких частиц выступают неподвижные трубы, по которым движется рабочее тело.

3. ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Многофазные (двухфазные) потоки имеют многочисленные особенности их изучения, осложняющие как постановку и проведение физического и математического моделирования, так и систематизацию получаемых данных и их последующее использование на практике. К этим особенностям относятся [4]: 1) многомасштабность; 2) многочисленность силовых факторов; 3) многочисленность столкновительных процессов; 4) многочисленность фазовых и химических превращений; 5) многочисленность безразмерных параметров и др. Ниже кратко описаны перечисленные здесь особенности двухфазных течений.

Однофазные течения характеризуются целым рядом пространственно-временных масштабов, определяемых скоростью потока, режимом течения (ламинарный, переходный, турбулентный), геометрией течения и др. [12, 17]. Для корректного моделирования движения дисперсной фазы необходим учет ее взаимодействия на разных масштабах, определяемых: 1) осредненным движением, 2) крупномасштабным пульсационным движением, 3) мелкомасштабным пульсационным движением, 4) различными неустойчивостями (например, Толлмина–Шлихтинга в пограничных слоях, Тейлора–Гертлера в трубах, Кельвина–Гельмгольца в слоях чистого сдвига) и т.д.

Для корректного интегрирования уравнений движения дисперсной фазы (частицы, капли, пузыри) необходимо учитывать большое количество силовых факторов (действующих сил). Перечислим здесь основные: 1) сила аэродинамического сопротивления, 2) силы тяжести (Архимеда), 3) сила Сэфмена, 4) сила Магнуса и многие другие. Необходимо отметить, что многие из указанных сил в том или ином виде содержат скорость

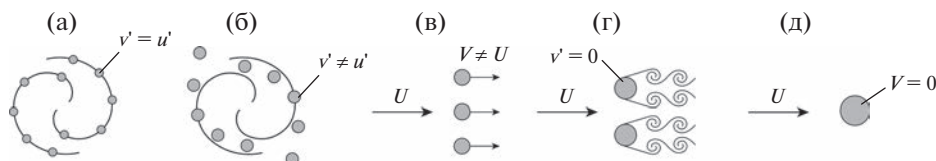


Рис. 1. Упрощенные топологические схемы двухфазных потоков различных классов в зависимости от инерции дисперсной фазы (частицы, капли) [12]: (а) — равновесное течение, (б) — квазиравновесное течение, (в) — неравновесное течение, (г) — течение с крупными частицами, (д) — обтекание неподвижной “замороженной” частицы.

несущей фазы, которая в турбулентном потоке является случайной величиной. Поэтому часто возникает вопрос о применимости полученного теоретическим или эмпирическим путем для других условий конкретного выражения для расчета силы (например, для ламинарного потока или в отсутствие сдвига скорости).

В двухфазных потоках могут иметь место различные столкновительные процессы [4]. К ним относятся взаимодействие дисперсных включений между собой (частица—частица, капля—капля, пузырь—пузырь), взаимодействие дисперсных включений с твердым телом, обтекаемым двухфазным потоком (частица—тело, капля—тело, пузырь—тело), а также взаимодействие дисперсной примеси со стенками, ограничивающими двухфазное течение (частица—стенка, капля—стенка, пузырь—стенка). Столкновительные взаимодействия могут приводить к процессам коагуляции и дробления, оказывающим значительное влияние на дисперсный состав примеси, а также на формирование пленок и ручейков на обтекаемых поверхностях. Таким образом, все вышеупомянутые столкновительные процессы играют существенную роль в формировании статистических характеристик движения частиц (капель, пузырей) и, следовательно, оказывают влияние на характеристики несущего их потока сплошной среды.

Необходимо отдельно отметить особую роль различных фазовых превращений в гидрогазодинамике и теплофизике двухфазных (многофазных) течений. Основные фазовые превращения хорошо известны: конденсация, затвердевание, плавление, испарение (кипение), сублимация.

Наличие фазовых превращений зачастую способствует “превращению” изначально однофазного течения в двухфазное и наоборот (рис. 2), а также приводит к переходу двухфазного течения из одного вида в другой. Например, образование пузырей в изначально однофазной жидкости происходит в процессе кипения, тогда как схлопывание (исчезновение) пузырей вследствие конденсации находящегося в них пара возвращает систему в однофазное состояние. Другим примером является плавление частиц в потоке газа, что приводит к переходу двухфазного потока “газ—твердые частицы” в течение “газ—капли”. Последующий процесс кристаллизации (затвердевания) капель

может стать причиной “возврата” течения в начальное состояние.

Процессы конденсации водяного пара на каплях ведут к изменению их размера и инерционности, что может являться причиной качественной перестройки структуры двухфазного потока. Испарение с поверхности движущихся капель также оказывает существенное влияние на характеристики движения как дисперсной фазы, так и всего двухфазного течения в целом.

Среди химических превращений особое место занимает горение. Колоссальное значение в самых различных технических применениях имеют процессы горения жидких капель и твердых частиц топлива. Отметим, что двухфазное горение может происходить по совершенно разным механизмам: жидкие топлива, как правило, сначала испаряются и далее происходит реакция окисления в пограничном слое (фронт реакции и граница раздела фаз различаются), тогда как горение твердых топлив происходит, как правило, гетерогенно (фронт горения и граница раздела фаз совпадают). Некоторые другие примеры химического реагирования, приводящие к переходу системы из однофазного состояния в двухфазное и наоборот: выделение пузырьков газа в жидкостях вследствие химической реакции, выпадение твердых частиц в жидкостях в виде осадка, растворение твердых частиц в жидкостях.

Сложность и множественность физических явлений и процессов, протекающих в двухфазных потоках, определяют появление большого количества дополнительных (по сравнению с однофазными течениями) безразмерных параметров (критериев). Перечислим лишь основные: 1) числа Рейнольдса частицы, капли и пузыря (Re_p , Re_d , Re_b), построенные по диаметру дисперсной фазы и разнице скоростей (динамическому скольжению) между фазами; 2) числа Стокса в осредненном, крупномасштабном пульсационном и мелкомасштабном пульсационном движениях (Stk_f , Stk_L , Stk_K); 3) столкновительные числа Стокса (Stk_c , Stk_{cw}), характеризующие инерционность дисперсной фазы по отношению к межчастичным столкновениям и столкновениям со стенкой канала; 4) число Вебера We и многие другие.



Рис. 2. Иллюстрация роли фазовых превращений при переходе системы из однофазного состояния в двухфазное и обратно [4].

Отметим, что при рассмотрении неизотермических двухфазных потоков необходимо введение соответствующих безразмерных параметров, характеризующих разницу температур (тепловое скольжение) между фазами и тепловую инерционность дисперсной фазы по отношению к соответствующим характерным временным масштабам изменения температуры несущей среды.

4. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Этот раздел посвящен анализу имеющихся на сегодняшний день подходов математического моделирования двухфазных потоков, где в качестве дисперсной фазы выступают преимущественно твердые частицы или капли. Всем интересующимся вопросами прямого численного моделирования (DNS) турбулентных потоков с каплями и пузырями можно рекомендовать обзор [23].

4.1. Метод прямого численного моделирования с разрешением межфазной границы

В англоязычной литературе этот метод называется “particle-resolved direct numerical simulation” (PR DNS). Метод PR DNS наиболее полно описывает сложную физику двухфазных потоков. Он предполагает разрешение обтекания каждой частицы. При этом ее поведение определяется как внешними действующими силами, так и силой аэродинамического сопротивления со стороны несущего газа, определяемой в процессе расчета. Необходимо отметить, что данный метод применим также к расчету более сложных двухфазных течений, несущих капли или пузыри, когда межфазная поверхность может деформироваться. Эта деформация рассчитывается с использованием аэродинамической силы, вычисляемой в процессе расчета.

Хорошо известным ограничением метода PR DNS является следующее обстоятельство. Рассчитать движение газа вокруг каждой частицы (капли, пузыря) возможно в том случае, когда шаг расчетной сетки мал по сравнению с размером дисперсной фазы. Применение этого метода осложняется, когда размер частиц (капель, пузырей) меньше размера наиболее мелких турбулентных вихрей (колмогоровский микромасштаб) и количество дисперсных включений велико. Сказанное приводит к необходимости дробления сетки на гораздо более мелкие ячейки, чем в случае прямого численного моделирования однофазного течения.

К настоящему времени разработаны различные численные методы и алгоритмы для реализации PR DNS. В одном из них используется сферическая расчетная сетка, располагаемая вокруг частиц и вложенная в декартову сетку для всей расчетной области. В [24] этот метод был использован для расчета силы, действующей на одиноч-

ную неподвижную частицу в затухающем однородном турбулентном потоке. Эффективными методами реализации PR DNS являются метод погруженных границ [25], в котором во всей расчетной области используется декартова сетка, и метод решеточных уравнений Больцмана [26], где также применяется невыровненная по форме частицы декартова сетка. Еще одним методом является Physalis [27], в котором используется локальное аналитическое решение для течения вокруг каждой частицы.

4.2. Методы численного моделирования без разрешения межфазной границы (методы точечных частиц)

В англоязычной литературе эти методы называются “particle-point methods” (PP methods). PP-методы относятся к лагранжевым методам описания движения частиц. Эти самые старые методы можно использовать для расчетов движения миллионов частиц. Условием применимости лагранжевых подходов является малый размер частиц по сравнению с колмогоровским пространственным масштабом. В этом случае частицы могут рассматриваться как материальные точки.

Важнейшей характеристикой инерционности частиц является время динамической релаксации τ_p . В случае малых значений τ_p мгновенная скорость частицы близка к соответствующей скорости несущего газа и частицы являются трассерами. При этом реализуется равновесное течение (см. раздел 2). С увеличением τ_p частицы не могут полностью отслеживать турбулентные пульсации газа, и реализуется квазиравновесное течение. В этом случае для описания движения частиц необходимо интегрировать уравнения их движения.

Лагранжевы модели могут иметь различный уровень описания турбулентности несущего газа от осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса (Reynolds-averaged Navier–Stokes equations (RANS)), когда расчету подлежат только поля осредненных характеристик турбулентности, до метода крупных вихрей (large-eddy simulation (LES)) и прямого численного моделирования (direct numerical simulation (DNS)), когда разрешаются только крупные вихри и вихри всех масштабов (вплоть до колмогоровского) соответственно (рис. 3). Величина концентрации частиц предопределяет необходимый уровень описания межфазного взаимодействия (см. раздел 2): 1) режим движения одиночных частиц, когда их присутствие не оказывает обратного влияния на характеристики несущего газа (“one-way coupling”, OWC); 2) режим слабозапыленного течения с обратным влиянием частиц (“two-way coupling”, TWC) до 3) режима сильнозапыленного течения, когда существенную роль играют столкновения частиц между собой (“four-way coupling”, FWC).

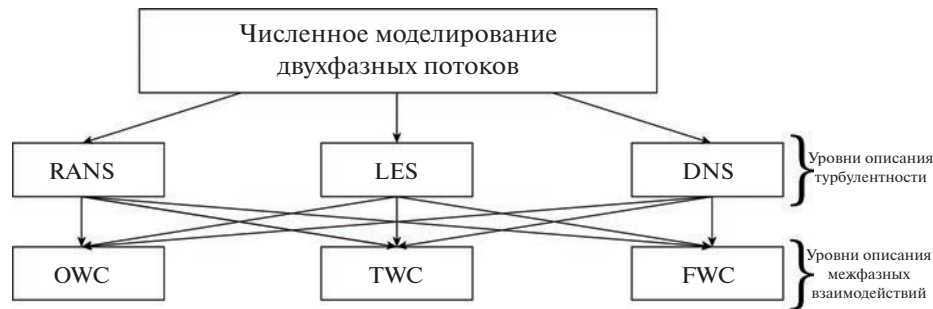


Рис. 3. Классификация методов численного моделирования двухфазных потоков в зависимости от иерархических уровней описания турбулентности несущей сплошной среды и межфазных взаимодействий [12].

4.3. Прямое численное моделирование (результаты исследований)

В англоязычной литературе этот метод называется “direct numerical simulation” (DNS). К настоящему времени имеется значительное количество работ, в которых исследователи изучали различные проблемы физики двухфазных потоков с использованием DNS и описанием на различных уровнях межфазных взаимодействий и межфазной границы.

Одной из первых работ, в которой изучалось поведение точечных частиц (PP DNS) в затухающей однородной изотропной турбулентности (decaying homogeneous isotropic turbulence (DHIT)), была работа [28]. В этом исследовании изучалось движение 432 частиц при очень небольшом числе Рейнольдса ($Re_\lambda < 35$). В уравнениях движения частиц учитывалось лишь линейное аэродинамическое сопротивление. В более поздних исследованиях [29, 30], посвященных изучению движения частиц, как в вынужденной однородной изотропной турбулентности (forced homogeneous isotropic turbulence (FHIT)), так и в затухающей однородной изотропной турбулентности (DHIT) акцент делался на изучение возможностей различных методов интерполяции (линейная интерполяция, интерполяция Лагранжа высокого порядка, эрмитова интерполяция) скорости газа в месте расположения частицы.

Более сложный случай турбулентного двухфазного потока — турбулентное течение в канале — рассмотрен в работах [31, 32]. В [31] помимо силы аэродинамического сопротивления учитывалась также сила Сэфмена, а в [32] для интерполяции скорости газа в месте нахождения частицы использован более совершенный псевдоспектральный метод интерполяции Фурье—Чебышева. К настоящему времени имеются многочисленные исследования двухфазных потоков методом PP OWC DNS в канале [33], трубах [34–36] и DHIT [37].

С ростом концентрации частиц они начинают оказывать обратное влияние на характеристики течения несущего газа (см. раздел 2), т.е. необхо-

димо проведение TWC DNS. Это осложняет моделирование. Во-первых, в уравнении движения частицы должна присутствовать не начальная (присущая однофазному потоку) скорость газа, а “новая” скорость возмущенного присутствием частиц потока. Различие между этими скоростями мало, если диаметр частиц меньше размера вычислительной сетки [38], т.е. $d_p < L$. Это условие в случае PP DNS практически всегда удовлетворяется. Во-вторых, необходимо вводить источниковый член в уравнениях движения газа [15]. Если частица меньше колмогоровского масштаба ($d_p < \eta$), то особых проблем не возникает. В противном случае ($d_p > \eta$) встает вопрос о применимости допущения точечных частиц.

Примерами исследований, в которых выполнено моделирование PP TWC DNS, являются работы [39–43]. В [39] изучено турбулентное течение в канале при $\Phi \approx 10^{-4}$. Найдено, что мелкие частицы ($d_p < \eta$) подавляют турбулентность, а крупные частицы ($d_p > \eta$), наоборот, вызывают интенсификацию турбулентности. В [40, 41] выявлено, что присутствие частиц снижает сопротивление и приводит к росту продольных пульсаций скорости газа. В [42] проведено моделирование двухфазного турбулентного потока в канале при учете нелинейности в законе сопротивления частиц (нестоксовы частицы). Найдено, что мелкие частицы увеличивали интенсивность турбулентности, напряжения Рейнольдса и вязкую диссипацию. В [43] изучено влияние монодисперсных субколмогоровских ($d_p < \eta$) стоксовых ($Re_p \ll 1$) частиц на затухание однородной изотропной турбулентности (HIT). В статье делался акцент на влияние числовой концентрации частиц. Выполненные расчеты позволили четко выделить два режима: 1) при $Stk_K < 1$ присутствие частиц ведет к снижению затухания турбулентной энергии; 2) при $Stk_K > 1$ частицы ускоряют затухание турбулентности.

В работе [44] приводятся результаты PR TWC DNS прямого турбулентного двухфазного восхо-

дящего потока в вертикальном канале. Изучено влияние числа Рейнольдса частицы ($Re_p < 227$), размера частиц, объемного числа Рейнольдса, отношения плотностей фаз, отношения радиуса частиц к полуширине канала, объемной концентрации частиц на интенсивность пульсационной скорости несущей фазы. Выявлено, что критическое значение Re_p , при котором ламинаризирующее воздействие частиц сменяется на турбулизующее увеличивается с ростом объемного числа Рейнольдса, размера частиц и отношения плотностей фаз, а также с уменьшением объемной концентрации частиц.

Дальнейший рост концентрации частиц приводит к необходимости учета межчастичных столкновений (см. раздел 2), т.е. необходимо проведение FWC DNS. Интенсивные столкновения частиц между собой оказывают влияние на статистику движения частиц и, следовательно, на степень их обратного влияния на течение газа. Сказанное сильно осложняет математическое моделирование. На сегодняшний день развито несколько стохастических подходов для того, чтобы уйти от простого детерминистского расчета парных столкновений частиц, требующего колоссальных затрат компьютерного времени.

Примерами исследований, в которых выполнено моделирование PP FWC DNS, являются работы [14, 16]. В [14] проведено математическое моделирование турбулентного двухфазного течения в вертикальной трубе в присутствии мелких тяжелых частиц в широком диапазоне изменения массовой концентрации ($M = 0.1-30$) последних. Найдено, что результаты расчетов сильно зависят от используемой модели шероховатости. Также выявлено снижение интенсивности турбулентности с ростом массовой концентрации частиц. В [16] выполнено моделирование турбулентного двухфазного нисходящего течения в канале при массовой концентрации частиц $M = 0.8$. Расчеты проводились для гладкой и шероховатых стенок. Шероховатость моделировалась путем расположения на стенке фиксированных крошечных частиц. Обнаружено, что шероховатые стенки усиливают подавление турбулентности частицами.

4.4. Метод крупных вихрей (результаты исследований)

В англоязычной литературе этот метод называется “large-eddy simulation” (LES). Метод LES похож на DNS, но используемая расчетная сетка намного крупнее. Мелкие вихри аппроксимируют подсеточной (subgrid-scale) моделью турбулентности. Самая распространенная используемая модель — модель Смагоринского [45]. Другие известные модели базируются на предположении

о масштабном подобию [46], разложении в ряд Тейлора [47] или использовании свертки [48].

Одной из первых работ, где был использован метод PP OWC LES, была работа [49]. В этой работе исследовалась дисперсия частиц для случая течения однородного сдвига. Авторы не применяли термин “LES”, но они рассматривали пространственно-осредненное уравнение Навье—Стокса для газа и использовали переменные (изменяемые по времени и пространству) коэффициенты для мелкомасштабных вихрей. Были выполнены расчеты всего для 48 пассивных частиц, причем влияние подсеточных масштабов на их движение не рассматривалось.

В работе [50] изучена дисперсия частиц в турбулентном потоке в трубе методами PP OWC LES и DNS при различных числах Рейнольдса. В уравнении движения частиц учитывались сила сопротивления, подъемная сила и сила плавучести. Вследствие очень низких значений объемной концентрации частиц их обратное влияние на газ и межчастичные столкновения не учитывались. Более того, влияние подсеточных масштабов скорости газа также не принималось во внимание. Основной вывод этой работы сводился к тому, что время динамической релаксации частиц играет важную роль в осаждении частиц.

В [51] изучено движение частиц в вертикальном канале методом PP OWC LES при очень малой объемной концентрации последних. В качестве подсеточной модели использовался подход динамической вихревой вязкости, ранее развитый в [52]. Сравнение полученных результатов с результатами моделирования на основе подхода DNS показало их хорошее соответствие.

В [53] выполнены расчеты двухфазного потока для случая вынужденной однородной изотропной турбулентности (FHIT) с учетом обратного влияния частиц на газ, т.е. с использованием метода PP TWC LES. Авторы применяли различные подсеточные модели к уравнениям движения несущего газа. Сделано заключение, что рост массовой концентрации ведет к снижению весовых коэффициентов в динамической модели вихревой вязкости.

Метод PP FWC LES использован для учета столкновений частиц в [54] для изучения двухфазного потока в вертикальном канале при $\Phi = 1.4 \times 10^{-4}$. Учитывалось влияние силы сопротивления, силы тяжести, а также подъемных сил. Для учета столкновений частиц использовалась детерминистская модель. Выявлено существенное влияние столкновений на статистические характеристики движения частиц.

В [55] методом PP FWC LES выполнены расчеты двухфазного потока в канале при $\Phi = 1.3 \times 10^{-2}$ и учете только сил сопротивления и тяжести. Вы-

явлено, что частицы оказывают колоссальный эффект на турбулентность, приводя к утончению пограничного слоя, увеличению пульсаций скорости газа в продольном направлении и, наоборот, к снижению пульсаций газа в двух других направлениях.

В [56] рассчитаны параметры двухфазного потока в канале при $\Phi = 4.8 \times 10^{-4}$. Эффекты обратного влияния частиц на газ и межчастичные столкновения (PP TWC LES и PP FWC LES) рассматривались отдельно. Использовались различные модели столкновений частиц (модель твердых и мягких сфер), стенки (гладкая и шероховатая) и подсеточной вязкости (модель Смагоринского и динамическая модель). Расчеты показали, что различия при использовании разных столкновительных и подсеточных моделей незначительны, а учет столкновений частиц и шероховатости стенки приводит к лучшему соответствию с экспериментальными данными.

В [57] выполнено PP FWC LES-моделирование для двухфазного потока с частицами при $\Phi = 7.3 \times 10^{-5}$. Авторами была использована подсеточная модель, развитая ранее в [58], в уравнении движения для частиц, а также детерминистская модель для расчета межчастичных столкновений. Показано, что при такой незначительной объемной концентрации частиц их влияние на турбулентность газа пренебрежимо мало. В то же время обнаружено, что влияние столкновений частиц играет значительную роль. Авторы [57] позже выполнили PP FWC LES-расчеты турбулентного двухфазного потока [59] в горизонтальной трубе. Особенность этого исследования – учет полидисперсности частиц и их вращения, а также подъемной силы Сэффмена и силы Магнуса.

В [60] выполнено PP FWC LES двухфазного потока в канале при наличии эффектов агломерации частиц. Основной прием, позволяющий учитывать появление в потоке агломератов частиц после их соударения, заключается во введении силы Ван-дер-Ваальса, отвечающей за явление когезии.

В заключение этого раздела обзора необходимо отметить бурное развитие алгоритмов численного моделирования, включающих новые подходы к построению сеток, например, в [61, 62].

5. ДВУХФАЗНЫЕ ПОТОКИ С ЧАСТИЦАМИ

В этом разделе описаны некоторые результаты исследований эффективных способов тепловой защиты энергодвигательных установок, работающих на твердом топливе, в том числе ракетных двигателей; смешения потоков в модельной камере сгорания с различными конфигурациями системы инъекции продуктов газификации энергетического конденсированного состава; газодинамического взаимодействия одиночной высокоинерционной

частицы с ударным слоем; электрофизических и акустических характеристик высокоэнтропийного двухфазного потока; особенностей сажеобразования при горении переобогащенной кислород-метановой смеси; особенностей движения частиц в вихревых потоках; вклада энергии конденсации углеродных наночастиц в горение и детонацию газообразных углеводородов и др.

Одним из самых эффективных способов тепловой защиты камер сгорания энергодвигательных установок, работающих на твердом топливе, в том числе ракетных двигателей твердого топлива, является использование резиноподобных покрытий. Такие покрытия, подвергаясь нагреву под действием конвективных и радиационных тепловых потоков, разлагаются с поглощением значительной доли поступающего тепла [63–65]. При этом на поверхности теплозащитного покрытия формируется слой пористого коксового остатка, выполняющего функцию теплового сопротивления. В работе [66] проведено детальное экспериментальное исследование прочности прококсованного слоя типичного резиноподобного теплозащитного материала. На основе анализа экспериментальных результатов и их сопоставления с известными данными, полученными при имитации натуральных силовых нагрузок, установлен возможный диапазон изменения прочностных свойств прококсованного слоя для резиноподобной теплозащиты.

В [67] выполнены расчеты турбулентного пограничного слоя при наличии гомогенного реагирования в пограничном слое и гетерогенного реагирования на поверхности теплозащитного покрытия (ТЗП), результаты которых представляют значительный интерес. Данная задача возникает при определении скорости химического разрушения коксового остатка ТЗП при вдуве пиролизных газов, содержащих реакционно способные вещества.

В работе [68] построена физико-математическая модель квазистационарной абляции углеродного материала, учитывающая протекание всех основных сопутствующих физико-химических процессов. В качестве примера рассчитаны распределения параметров уноса массы углеродного материала по поверхности затупленного конуса. Учет влияния возникающих в результате абляции частиц при гиперзвуковом обтекании летательного аппарата выполнен в [69].

В недавно опубликованном обзоре [70] обобщены достижения отечественной и зарубежной науки в области разработки и улучшения характеристик углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов с акцентом на механические, окислительные и абляционные свойства. Описаны наиболее востребованные в настоящее время способы модифицирования матриц композитов и нанесения защитных покрытий с получе-

нием в структуре гетерофазных композиций на основе ультравысокотемпературных керамик. Проанализированы развитые математические модели для решения нелинейных задач теплопереноса, учитывающие различные физико-химические явления в структурно-неоднородных материалах. Особое внимание уделено учету эффектов асимметрии, конечной скорости и волновым явлениям при распространении тепла в анизотропных материалах.

Создание эффективных энергосиловых установок является важной и актуальной задачей в аэрокосмической, энергетической и технологической отраслях промышленности. В ряде случаев использование энергетических конденсированных составов (ЭКС) в качестве топлива позволяет обеспечить максимальные технические и эксплуатационные характеристики энергосиловых установок [71, 72]. Однако использование преимуществ ЭКС требует решения ряда проблем, в том числе оптимизации смешения с воздухом двухфазных продуктов газификации (ПГ) в камере сгорания (КС).

Для современных энергосиловых установок ПГ ЭКС являются смесью многокомпонентного газа и частиц конденсированной фазы. Как отмечено в работе [73], при оценке смешения в КС следует рассматривать как газообразные продукты газификации (ГПГ), так и конденсированные продукты газификации (КПГ).

В [74] изложены критерии оптимизации, математическая модель и результаты расчетов смешения потоков в модельной камере сгорания с различными конфигурациями системы инжекции ПГ ЭКС. Усовершенствован ранее разработанный алгоритм обработки данных посредством введения вероятностного подхода при траекторной оценке распределения частиц дисперсной фазы в поперечных сечениях модельной КС малого удлинения. На рис. 4 показаны траектории движения кластеров частиц в проточном тракте модельной КС для случая, когда инжекция продуктов газификации осуществляется в донную часть наклонного пилона. Такой способ инжекции обеспечивает более высокую “пробивную” способность двухфазной струи, так как ПГ попадают в низкоскоростную область в следе за пилоном.

В результате проведенных параметрических исследований [74] предложены рекомендации в части повышения качества смешения ПГ с воздушным потоком в КС и минимизации интенсивности воздействия частиц конденсированной фазы на стенки проточного тракта КС.

Наряду с непосредственным (ударным) воздействием частиц на обтекаемую поверхность летательного аппарата, приводящим к эрозионному износу, во многих случаях существенными оказываются эффекты, связанные с влиянием ча-

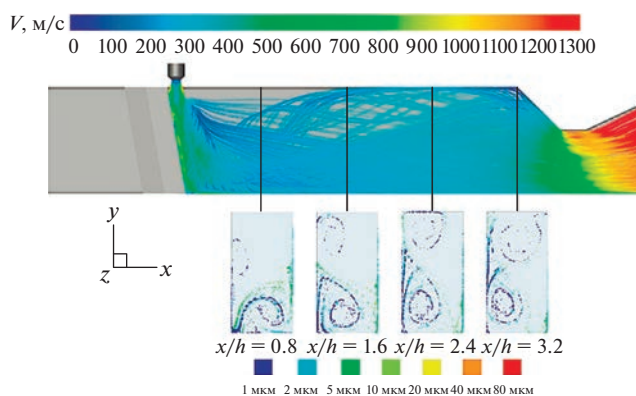


Рис. 4. Траектории движения кластеров частиц в проточной части модельной камеры сгорания [74]; траектории в продольном сечении окрашены в соответствии со скоростью движения частиц.

стиц на течение в ударном слое и интенсивность теплообмена. Среди этих эффектов можно отметить радиационный теплообмен между дисперсной фазой и обтекаемой поверхностью. Важным фактором является возможность интенсификации теплообмена между двухфазным потоком и обтекаемым телом. Отметим, что механизмы этого воздействия и его величина в значительной степени зависят от размера частиц. Наибольшие вопросы вызывает интенсификация теплообмена при обтекании тел двухфазными потоками с частицами крупных размеров, которые практически не тормозятся в ударном слое.

В [75, 76] представлены результаты численного моделирования газодинамического взаимодействия одиночной высокоинерционной частицы с ударным слоем. Детальным образом проанализирована эволюция ударно-волнового и вихревых течений, возникающих при переходе отраженной от обтекаемой поверхности частицы через головную ударную волну. Обнаружено, что существенную роль в формировании волновой структуры играет тороидальный вихрь, обтекание которого обуславливает отрыв приосевого набегающего потока, что создает условия для интенсификации конвективного теплообмена.

Несколько слов об еще одной важной проблеме. Началу разрушения газодинамического тракта ракетного двигателя предшествует появление в газовом потоке продуктов сгорания множества микрочастиц. Установлено, что они обладают электрическим зарядом, генерируют электрическое поле и могут быть зарегистрированы. Имеющиеся на сегодняшний день результаты легли в основу бесконтактной электростатической диагностики двигателей.

В [77] построена математическая модель генерации собственного электрического поля в системе “высокоэнтальпийный ионизированный поток —

стенка сопла” и проведены численные расчеты применительно к камере маршевого жидкостного ракетного двигателя. Определена электропроводность слабоионизированной плазмы продуктов сгорания топлива кислород + керосин. Выявлено, что при заданном потенциале стенки сопла 20–250 мВ интегральное значение тока на стенку составило 800–7500 мА в зависимости от режима истечения. Полученные численным путем значения напряженности и тока могут быть использованы при проведении диагностики рабочего процесса бесконтактным способом и построении алгоритма системы аварийной защиты двигателей новых поколений при испытаниях на стенде.

В [78] выполнены исследования электрофизических и акустических характеристик высокоэнтальпийного двухфазного потока при температурах в КС 3550–2900 К с твердыми частицами, попадающими в поток в результате эрозии вставки критического сечения сопла из углепластика. Скорость газового потока на срезе соответствовала числу Маха 1–2.2. Зарегистрированы электрофизические и акустические параметры двухфазного высокоэнтальпийного потока, а также вибрационные характеристики конструкции модельного жидкостного ракетного двигателя (ЖРД). С помощью датчика электрического поля установлено, что частицы углерода создают в струе избыточный отрицательный электрический заряд.

Корреляционный и спектральный анализ параметров магнитных и электрических полей продуктов сгорания углеводородного топлива, истекающих из сопла модельного ЖРД, с целью создания базы диагностических признаков систем измерения и регистрации, используемых при проведении испытаний, выполнены в [79].

В [80] проведены экспериментальные исследования особенностей сажеобразования при горении переобогащенной кислород-метановой смеси в двухзонном модельном газогенераторе при соотношении долей компонентов в диапазоне 0.4–1.0. С использованием визуализации внутрикамерного процесса во второй зоне газогенератора с помощью цветной цифровой видеосъемки и регистрации интенсивности излучения продуктов сгорания посредством фотосопротивления определены условия, при которых реализуется сажеобразование. Молекулярно-динамическое исследование влияния морфологии поверхности сажевых частиц на кинетику их роста проведено в [81].

В [82] выявлена существенная зависимость процесса распространения пламени от гетерогенных реакций промежуточных частиц. Результаты вносят заметный вклад в создание кинетических моделей гетерогенного самоускорения разветленно-цепных процессов и обнаружение новых типов распространения пламени.

Исследование особенностей движения дисперсной фазы (капель, частиц, осколков) в различных вихревых потоках представляет значительный интерес вследствие нескольких причин [83–85]. Во-первых, наличие дисперсной фазы визуализирует вихри [86, 87]. Во-вторых, измеряя скорость взвешенных дисперсных включений, можно получать необходимую информацию о динамике (полях скоростей) воздушного вихря. В-третьих, скрытые теплоты фазовых превращений (прежде всего, конденсации и испарения) при образовании (исчезновении) капель оказывают значительное влияние на процесс генерации, динамику и устойчивость торнадоподобных вихрей. В-четвертых, при определенных концентрациях дисперсная фаза может оказывать существенное влияние на характеристики атмосферного вихря и его поведение (вплоть до распада) [88–90]. В-пятых, присутствие осколков и других дисперсных включений может вносить решающий вклад в негативные последствия (разрушения и жертвы) торнадо.

В [91] выполнены измерения полей концентрации твердых частиц в окрестности критической точки цилиндрического тела с плоским торцом. Эксперименты выявили эффект значительного роста концентрации частиц вблизи поверхности тела, который проявляется сильнее с увеличением локальной концентрации частиц в набегающем турбулентном потоке.

Попытка измерения характеристик вихревого течения, формирующегося за крупной движущейся в турбулентном потоке частицей, предпринята в [92]. Измерения проведены с использованием PIV-метода, позволяющего фиксировать мгновенные поля скоростей.

В [93] выполнено моделирование закрученного двухфазного потока в коаксиальной камере сгорания с учетом столкновений частиц (PP FWC LES). Результаты расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными измерениями. Например, отчетливо отражаются эволюция когерентных структур и области рециркуляции, процесс периодического образования вихрей и их распад, более сильное перемешивание. Показано, что более сильное радиальное распространение частиц выгодно для стабилизации пламени.

В [94] экспериментально исследована гетерогенная плазма комбинированного разряда вихревого потока смеси аргона и водяного пара с частицами алюминия в трубке плазменного вихревого реактора. Для оценки электронной температуры, вращательной и колебательной температур возбужденных молекулярных комплексов, температуры металлических кластеров, электронной концентрации плазмы использованы спектральные методы. Проведено численное моделирование вихревого потока чистого водяного пара с частицами алю-

миния в присутствии источника нагрева. Получены пространственно-временные распределения параметров потока, таких как скорость, температура и давление, а также распределения молярных концентраций компонентов разрядной смеси.

В [95] рассмотрены механизмы вращения пылевых частиц в стратифицированном тлеющем разряде при наложении на него продольного магнитного поля. Показано, что даже в магнитных полях $B > 1$ Тл влияние ионного увлечения не является пренебрежимо малым и его учет может приводить к более хорошему согласию с экспериментальными данными.

В [96] наиболее полно и детально описаны результаты изучения нового физического явления — детонационной волны конденсации, впервые обнаруженного по идеям академика В.Е. Фортова при химической конденсации нестабильных молекул за фронтом ударной волны. Впоследствии В.Е. Фортова заинтересовал вопрос о вкладе энергии конденсации углеродных наночастиц в горение и детонацию газообразных углеводородов, поскольку большинство этих процессов сопровождается образованием частиц конденсированного углерода. Известно, что теплота конденсации паров углерода в графит весьма велика и составляет около 720 кДж/моль. Работы по этому направлению ведутся в ОИВТ РАН в течение ряда лет.

В [97] представлена концепция диспергации жидких железных наночастиц, синтезированных при пиролизе пентакарбонила железа за падающими ударными волнами, которая позволяет объяснить зарегистрированное методом лазерной extinction аномальное падение оптической плотности конденсированной фазы при переходе через фронт отраженной ударной волны.

В [98] выполнен анализ влияния размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при горении в плоском предварительно перемешанном пламени углеводородов и при пиролизе за ударными волнами, на их оптические свойства. Необходимо отметить, что информация об оптических свойствах сажевых частиц необходима для построения климатических моделей, учитывающих поглощение солнечного света атмосферными аэрозолями и их осаждение на поверхностях ледников. Кроме того, данные об оптических свойствах сажи используются для расчета радиационного теплообмена в котлах, КС и других устройствах, в которых происходит процесс горения. Однако такие данные до сих пор не включены в известные базы данных по теплофизическим свойствам веществ. Проблема заключается в том, что оптические свойства сажевых частиц, синтезированных в различных условиях по температуре и давлению, времени реакции, а также при сгорании различных видов топлива, могут иметь существенные различия.

В работе [99] проанализированы результаты экспериментов, посвященных изучению кинетики пиролиза и сажеобразования при саморазложении ацетилена с различными добавками ацетона за ударными волнами при давлениях 3.5–4.5 бар, и выполнено кинетическое моделирование образования полиароматических углеводородов и роста сажи в этих смесях. Полученные результаты могут быть востребованы при разработке перспективных энергетических технологий, основанных на энергии саморазложения ацетилена, а также при анализе безопасности технологических процессов, связанных с использованием ацетилена.

Фотофоретическая сила может оказывать значительное влияние на процесс осаждения частиц в каналах тепло- и массообменников, на движение частиц в зонах просветления дисперсных систем и в окрестностях, вымывающих частицы. Ее можно использовать при проведении тонкой очистки небольших объемов газов, отборе аэрозольных проб, нанесении специальных покрытий заданной толщины из частиц и т.д.

Газ, взаимодействуя с неоднородно нагретой поверхностью, начинает двигаться вдоль поверхности в направлении возрастания температуры. Это явление называется тепловым скольжением газа, и оно вызывает появление фотофоретической силы. Под действием этой силы частица начинает двигаться. Наряду с фотофоретической силой на частицу действует сила вязкого сопротивления среды. Когда эти силы уравниваются, частица начинает двигаться равномерно с постоянной скоростью, которая называется фотофоретической скоростью.

В работе [100] впервые получены выражения, учитывающие вклад в “чистый” фотофорез (силу и скорость) крупной нагретой твердой сферической частицы конвективного переноса тепла. Разработанный метод решения конвективного уравнения теплообмена можно применить и для решения других аналогичных физических задач. В частности, для решения уравнения конвективной диффузии, задачи влияния конвективного тепло- и массообмена на процесс испарения нагретой капли и т.д.

Среди физических методов получения наночастиц с высокой локальной концентрацией энергии важное место занимают методы, основанные на использовании интенсивных ультразвуковых колебаний в жидких средах для синтеза и диспергирования наноматериалов [101]. Не менее распространенным является применение электрических разрядов в различных средах: дуга в газовой фазе, в электролитах и т.д. Обоим этим методам посвящено огромное число экспериментальных и теоретических работ отечественных и зарубежных исследователей. Данные работы нуждаются в обобщении и систематизации по типам и пара-

метрам воздействия, а также по составу и характеристикам получаемых наноматериалов.

В обзоре [102] рассмотрены физические методы получения наноразмерных материалов и структур в жидкофазных средах, характеризующиеся воздействием высоких энергий на вещество: синтез наноматериалов в плазме и под действием интенсивных ультразвуковых колебаний выше порога кавитации. Показано, что жидкофазные плазмохимические реакции в определенном смысле похожи на сонохимические реакции, поскольку оба этих вида процессов представляют собой локальную концентрацию высоких энергий в жидких реакционных средах.

В [103] рассмотрено влияние флуктуаций температуры среды на тепловую стабильность одиночных частиц с гетерогенными химическими реакциями, проходящими на внутренней пористой поверхности или на внешней поверхности частиц. Под тепловой стабильностью понимаются условия, когда частица не переходит в область высокой температуры, соответствующей диффузионной стадии горения. Постановка задачи [103] близка к современному бурно развивающемуся направлению исследований о влиянии случайных флуктуаций параметров среды на поведение систем с резко меняющимися параметрами. Этот класс задач актуален для микробиологии, генетики, передачи информации, экономики.

6. ДВУХФАЗНЫЕ ПОТОКИ С КАПЛЯМИ

В этом разделе описаны некоторые результаты исследований динамики капель на телах различной формы, обтекаемых газок капельными потоками; процессов коагуляции при соударении металлических частиц и капель полимера; процессов смешения пара, получаемого в водород-кислородных парогенераторах, с охлаждающей водой; дисперсионного состава капель, формообразования, развития и устойчивости факела распыла; распространения дисперсной примеси и теплообмена в закрученном турбулентном газок капельном потоке за внезапным расширением трубы; распространения акустических волн в многофракционных полидисперсных парогазок капельных смесях газа с твердыми частицами и др.

Одной из важнейших и нерешенных проблем авиации является обледенение летательного аппарата [104, 105]. Для борьбы с обледенением в настоящее время разработаны различные методы [106] для воплощения двух основных концепций. Реализация первой концепции призвана полностью противодействовать образованию льда, формирующегося на поверхности летательного аппарата. В англоязычной литературе эта концепция, а также методы и устройства для ее реализации получили название AIS (anti-icing systems). Вторая концепция призвана бороться с уже образовавшимся

льдом, предотвращая возможные негативные последствия. В англоязычной литературе эта концепция получила название DIS (de-icing systems).

Попадание самолета с включенной электроили воздушнотепловой противообледенительной системой в переохлажденное облако может привести к образованию так называемого барьерного льда, являющегося одной из самых неприятных форм обледенения. Такой лед получается вследствие кристаллизации капель воды, возникающих в результате распада ручейков или пленки, текущих по поверхности крыла. Кроме того, экспериментальные исследования [107], проведенные в аэродинамической трубе в условиях полета, показали, что капельный режим обледенения наблюдается чаще других.

Достаточно хорошо исследован случай капель, находящихся на вертикальной или наклонной плоскостях в неподвижном газе. Однако при высоких скоростях (характерных для авиации) изучение динамики капли осложняется наличием пограничного слоя, толщина которого соизмерима с размером капли и изменяется вниз по потоку. Отметим, что этот пограничный слой изобилует трехмерными и нестационарными структурами. Изучение гидротермодинамики капли с учетом ее охлаждения до температуры замерзания и ниже необходимо с целью корректного предсказания области возникновения барьерного льда.

В [108] проведены эксперименты на примере модельного профиля прямоугольного крыла. Предельный гистерезис угла смачивания, зависящий от свойств поверхности, был измерен методом наклонной плоскости. Также была разработана физико-математическая модель динамики капли на плоской поверхности в газовом потоке. В уравнении движения капли учтены силы, увлекающие каплю, а также силы адгезии и диссипативная сила внутреннего трения. Получены значения скорости потока, при которой начинается движение капли. Выявлены важные зависимости скорости капли от ее характерного размера и скорости воздуха. Разработанный в работе экспериментально-теоретический алгоритм может быть использован при проведении экспериментов для намного более широкого диапазона определяющих параметров (размер капли, коэффициент поверхностного натяжения жидкости, скорость потока газа, предельный угол смачивания).

В [109] для предсказания мест отложения барьерного льда на поверхностях с различными углами смачивания проведены экспериментальные и теоретические исследования динамики и теплообмена капель, увлекаемых аэродинамической силой по поверхности модели. Разработанный численный код позволяет предсказать места примерзания капель к поверхности и отследить начало процесса обледенения.

В [110, 111] экспериментально изучены некоторые эффекты, наблюдаемые при осаждении капель на модель с полусферическим торцом. Получены данные по скоростям и размерам как мелких (вторичные капли), так и крупных (осколки) капель в случае высокой (близкой к динамической температуре Лейденфроста) температуры модели. Выявлен эффект образования капель, имеющих околонулевые скорости вблизи поверхности модели, в результате коагуляции и обмена импульсом падающих и отраженных капель. Получены данные по снижению коэффициента восстановления скорости с ростом инерционности капель в случае их взаимодействия с криволинейными поверхностями. Обнаружен эффект несовпадения точек касания и отскока (отрыва) капель от поверхностей, усиливающийся с ростом размера капель.

Среди последних исследований иностранных авторов, посвященных проблеме обледенения летательных аппаратов, следует выделить работы [112–115].

Композиционные материалы широко применяются в технике [116]. Напыляемые на поверхность дисперсные композиционные материалы представляют собой интегрированные комплексы исходных материалов в каждой порошковой частице [116, 117]. Частица с интегрированными свойствами может быть получена путем конгломерации исходных компонентов в более крупную частицу в процессе осаждения мелкодисперсных частиц наполнителя на каплях термопластичного полимера при смешении двух дисперсных потоков с последующей полимеризацией композита [117]. Такой материал может напыляться на защищаемую поверхность для снижения трения и повышения износостойкости. Исходным материалом в этом случае является порошок, состоящий из частиц полимера, в которые внедрены частицы металла.

В [118] решена модельная задача о динамике коагулирующей смеси, состоящей из металлопорошка и капель полимера, движущихся в несущей среде во встречных направлениях с заданными на границах расчетной области скоростями без учета влияния электрического поля и турбулентности несущей среды. Предполагается, что при соударении металлической частицы и капли полимера происходит их коагуляция с образованием частицы металлополимера. При соударении разбрызгивания капли полимера не происходит, форма частицы металлополимера остается сферической, а объем увеличивается на объем частиц-доноров.

Использование водород-кислородных парогенераторов позволяет получать водяной пар очень высоких параметров (более 3000 К), который нельзя напрямую использовать в паротурбинном цикле. Главной особенностью этих парогенераторов является наличие организации охлаждения камер сгорания балластировочной водой, которая, смешиваясь с высокотемпературными продуктами сго-

рания водорода в кислороде, обеспечивает нужный температурный уровень рабочего тела.

В [119, 120] выполнены расчеты процессов горения и теплообмена в водород-кислородной камере сгорания с использованием вычислительной гидрогазодинамики, учитывающей всю сложность тепловых и многофазных явлений. Проанализированы возможности имеющегося экспериментального оборудования по сжиганию водорода со смешением получаемого пара с охлаждающим компонентом — паром или водой. Приведены оригинальные результаты экспериментального испытания водород-кислородной камеры сгорания без смешения получаемого водяного пара с охлаждающим компонентом. Представлены методика и результаты определения степени недожога водорода в составе получаемого пара.

В обзоре [121] проанализированы основные типы и конструкции водородно-кислородных установок, таких как водородно-кислородные парогенераторы, пароперегреватели и воздухонагреватели различного уровня мощности. Определены основные проблемы, возникающие при разработке, создании и испытании таких установок, включая проблемы охлаждения наиболее теплонапряженных узлов, смешения и смесеобразования основных компонентов топлива и окислителя, смешения высокотемпературных продуктов сгорания и балластировочных компонентов, проблемы, связанные с полнотой сгорания водорода и обеспечения безопасности при работе. Подробно описаны основные области использования в стационарной и автономной энергетике, в том числе применение для повышения маневренности и эффективности электростанций с паровыми турбинами, в системах аккумулирования энергии для автономного энергоснабжения с возобновляемыми источниками энергии и другие.

В задачах регулируемого распыления до сих пор остаются не до конца изученными вопросы, связанные с дисперсионным составом капель, формообразованием, развитием и устойчивостью факела распыла вещества. Перегрев жидкости является одним из эффективных способов создания мелкодисперсной среды различной формы [122, 123], состоящей из капель субмикронного размера.

В [124] представлены результаты экспериментального исследования динамики вскипания струи перегретой воды, истекающей из камеры высокого давления через короткий канал квадратного сечения в атмосферу. Изучено изменение формы струи при различных степенях перегрева (рис. 5). При относительно невысоких температурах ($T < 420$ К) сохраняется сплошное жидкостное ядро струи, как у холодной жидкости (рис. 5а). При увеличении интенсивности испарения с поверхности струи капиллярная неустойчивость Кельвина–Гельмгольца сменяется барокапиллярной неустойчивостью, жидкостная сердцевина разру-

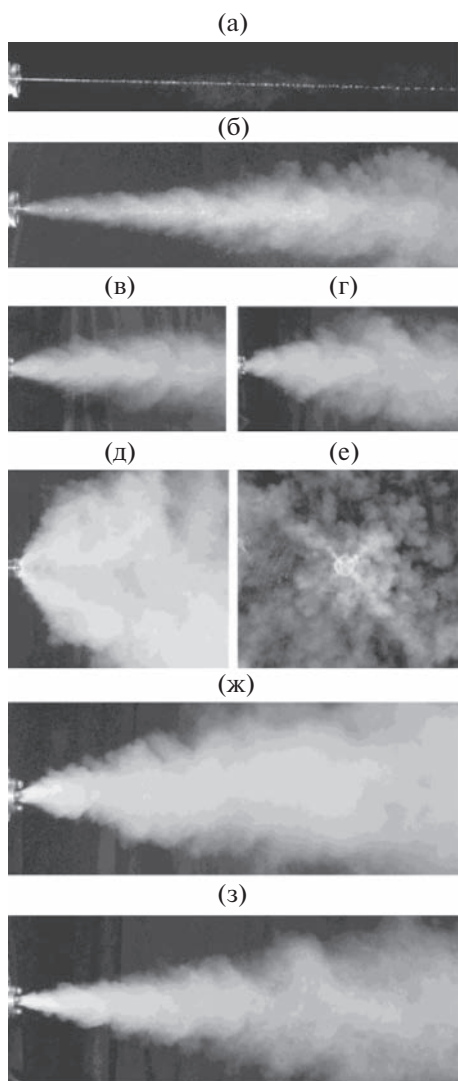


Рис. 5. Изменение формы струи вскипающей воды при различных температурах [124]: (а) — $T < 420$ К, (б) — 430, (в) — 440, (г) — 450, (д) — 460, (е) — $475 < T < 540$ К (вид спереди), (ж) — $540 < T < 570$ К, (з) — 580.

шается и струя приобретает коническую форму, состоящую преимущественно из крупных капель (рис. 5б). Дальнейший перегрев приводит к более интенсивному рождению, росту и взаимодействию паровых пузырьков, что находит отражение в монотонном увеличении угла факела распыления (рис. 5в–5д). Обнаружен эффект полного развала струи — конус с развернутым углом раскрытия (рис. 5е). Также выявлена потеря устойчивости полного раскрытия струи при температуре $T = 540$ К. Для различных режимов вскипания в безразмерных координатах получена зависимость изменения угла раскрытия струи от степени перегрева рабочей жидкости.

Измерения полей скорости в факеле распыла форсунки, а также диспергированного потока по радиусу капель выполнены в [125]. Исследование

проведено с целью нахождения режимов максимальной теплоотдачи между охлаждаемой стенкой и диспергированным потоком теплоносителя в высоконагруженных перспективных термоядерных установках.

Необходимо отметить работы российских авторов, посвященных изучению структуры и свойств перспективных мультikomпонентных (композиционных) топлив. Созданы эффективные экспериментальные методики, позволяющие проводить независимые измерения содержащихся в струях твердых частиц, капель горючих и негорючих компонентов, пузырьков воздуха и паров [126–128]. Это стало возможным благодаря комбинации современных оптических методов.

В работе [129] поставлена и решена задача о циклическом напылении высокотемпературного аэрозоля на пластину с образованием теплозащитного материала. Предложен оригинальный способ аналитического решения сложной задачи теории теплопроводности с циклически возрастающей за счет напыления высокотемпературного аэрозоля толщиной пластины путем применения конечного интегрального косинус-преобразования Фурье. Получено аналитическое решение, на основе которого проведены расчеты существенно нестационарных температурных полей. Выявлен сложный характер теплопереноса с пиковыми максимумами и минимумами, огибающие кривые которых являются гладкими с выраженными максимумами.

Однофазные закрученные (вихревые) потоки характеризуются большими локальными градиентами осредненных и пульсационных скоростей, определяемых сложными гидродинамическими явлениями вследствие действия центробежной силы, радиального градиента давления и силы Кориолиса [130–132]. Вихревые двухфазные течения в условиях внезапного расширения трубы или канала широко используются для стабилизации процесса горения в промышленных горелочных устройствах и сепараторах. Формирующееся рециркуляционное течение, вызванное внезапным расширением или принудительной закруткой, оказывает определяющее влияние на интенсивность процессов переноса теплоты и распространение дисперсной фазы.

В [133] рассмотрена задача о численном моделировании динамики распространения дисперсной примеси и теплообмене в закрученном турбулентном газокapельном потоке за внезапным расширением трубы. Газовая фаза описывается системой 3D RANS-уравнений с учетом обратного влияния частиц на процессы переноса в несущей фазе. Турбулентность газовой фазы рассчитывается по модели переноса рейнольдсовых напряжений. Эйлерово и лагранжево описания дают качественно близкие результаты для небольших капель (с начальным диаметром до 30 мкм), и толь-

ко для самых крупных исследованных в данной работе капель с начальным диаметром 100 мкм отличие в результатах расчетов превышает 15%.

В [134] в рамках квазидномерной модели установлены некоторые важные особенности течения двухфазной парок капельной среды в канале переменного сечения типа сопла Лавала при наличии межфазных превращений. Получена формула для полного импульса потока смеси, показывающая, что в суживающейся части сопла полный импульс уменьшается, а в расширяющейся части, наоборот, увеличивается. Представлен способ расчета предельной термодинамически равновесной смеси (когда скорости и температуры фаз совпадают) с учетом переменного фазового состава.

Газовзвеси, аэрозоли и туманы представляют собой многофазные системы, имеющие достаточно регулярную структуру и состоящие из двух фаз, одна из которых – жидкие капли или твердые частицы. Такие среды широко встречаются в природе и часто являются основными рабочими телами в технологических процессах [135]. Исследование волновых процессов в таких средах представляется актуальной проблемой динамики многофазных сред, основы которой, а также ряд приложений изложены в [136]. Колебательные процессы в двухфазных ограниченных средах подробно рассматриваются в [137, 138]. Немаловажно отметить, что воздействие нелинейных колебаний, особенно в резонансных режимах, на многофазные среды в трубах весьма разнообразно и вызывает не только всевозможные периодические движения, но и нелинейные эффекты. Среди таких эффектов – турбулизация потока, возникновение ударных волн, вторичных течений и акустотермических процессов, генерация высших гармоник, образование пульсирующей струи во внешнем волновом поле вблизи открытого конца, коагуляция и осаждение капель и частиц [139], которые имеют определяющее влияние на динамику среды. Применение волновых технологий позволяет на принципиально новом уровне решать различные прикладные задачи. Одной из таких задач является очистка воздуха от взвешенных жидких или твердых частиц, образовавшихся при горении топлива, химическом взаимодействии газов, конденсации и осаждении паров (нефтяные дымы, туманы смол, пары воды и других жидкостей в теплотехнических установках, в частности в градирнях) или при измельчении твердых тел (размалывание, дробление, транспортировка).

В [140] изучено распространение акустических волн в многофракционной полидисперсной парогазокапельной смеси газа с твердыми частицами. Описана замкнутая система интегродифференциальных уравнений движения смеси газа с паром, каплями и твердыми частицами. Получено дисперсионное соотношение, и рассчитаны дисперсионные кривые. Проанализировано влия-

ние межфазного массообмена на распространение и затухание акустических волн. Установлено, что при моделировании с учетом межфазного массообмена затухание волн больше, а скорость распространения звука в рассматриваемой смеси меньше при низких частотах. Показано влияние учета многофракционности смеси на распространение и затухание акустических волн в воздушном тумане с примесями частиц разных сортов.

В [141, 142] исследованы нелинейные колебания вблизи резонансной частоты аэрозоля в закрытой трубе с изменяющимся сечением. Представлены зависимости размаха колебаний давления среды от числа Рейнольдса. Установлено, что при резонансе уменьшение концентрации аэрозоля в трубе происходит в 12 раз быстрее, чем в отсутствие колебаний. Приводится сравнение результатов с экспериментальными данными для однородных труб.

Влияние фазовых превращений на распространение импульса давления различной начальной формы в парогазовой смеси с полидисперсными каплями воды, частицами песка и алюминия изучено в [143]. Выявлено, что учет фазовых превращений приводит не только к более сильному затуханию импульса давления всех рассматриваемых форм как в плоском, так и в сферическом и цилиндрическом случаях, но и к более значительному изменению первоначальной формы.

Выделим также обзорную работу [144] того же коллектива авторов. В обзоре рассмотрены результаты многолетних экспериментальных и теоретических исследований динамики различных газовзвесей и отдельных частиц в волновых полях резонаторов разнообразных форм и размеров. Описаны эффекты, возникающие при колебательных процессах в многофазных средах, такие как коагуляция и осаждение аэрозоля в резонансных режимах и в режиме высокоинтенсивного ультразвукового воздействия. Приводятся методы захвата, фокусировки и разделения частиц. Дается анализ механизма взаимодействия и основных сил с учетом акустических течений при дрейфе частиц в волновом поле.

В [145] проанализировано влияние изменяющегося в процессе коагуляции фракционного состава газовзвеси, заполняющей акустический резонатор, на характеристики колебаний несущей среды и дисперсных фракций при фиксированной частоте внешнего возбуждения. Отметим, что продольные колебания в резонаторе создаются поршнем, перемещающимся по гармоническому закону с постоянной частотой и амплитудой. Найдено, что изменение дисперсности фракций, происходящее в результате коагуляции капель, меняет резонансную частоту системы и характер колебаний при фиксированной частоте колебаний поршня.

Зачастую образование капель происходит при процессах абляции металлов и плавлении метал-

лических образцов. В [146] описаны результаты детального экспериментального изучения процесса образования капель при плавлении металла в высокочастотном индукторе.

Из всех свойств нанокapель особое место занимают поверхностные характеристики (поверхностное натяжение, поверхностная энергия, свободная поверхностная энергия) и их зависимость от размера. Размерные зависимости многих других свойств часто объясняются изменением данных характеристик. В [147] в рамках термодинамики двухфазной системы с искривленной поверхностью получено уравнение размерной зависимости поверхностного натяжения капли сферической формы на границе с паром с учетом влияния на температуру фазового равновесия. Проведены численные расчеты для жидких нанокapель ряда металлов. Установлено немонокотное изменение поверхностного натяжения при уменьшении радиуса поверхности натяжения: возрастание в области больших размеров и уменьшение в области малых.

Охлаждение двухфазными аэрозольными потоками в последнее время является объектом пристального внимания со стороны исследователей. Это связано с широкой областью применения: от создания современного теплообменного оборудования для энергетики, химической промышленности до разработки высокоэффективных систем термостабилизации и охлаждения компонентов электронного оборудования, ракетных сопел, использования в металлургии и т.д.

В [148] продемонстрирована возможность измерения поля температур, размеров капель жидкости и приведены картины орошения теплообменной поверхности при аэрозольном охлаждении с использованием высокоскоростных ИК-термографии, визуализации и прозрачного нагревательного элемента. Получены оригинальные опытные данные по интенсивности теплообмена. Показано, что коэффициенты теплоотдачи при аэрозольном охлаждении в 1.5 раза выше максимальной теплоотдачи при мультитруйном орошении. При этом расход жидкости для аэрозольной форсунки практически в пять раз ниже расхода жидкости при использовании мультитруйной форсунки.

Среди последних работ иностранных авторов выделим работы, посвященные изучению особенностей испарения капель при высоких числах Вебера [149] и взаимодействия капель со стенкой [150, 151].

7. ДВУХФАЗНЫЕ ПОТОКИ С ПУЗЫРЯМИ

В этом разделе описаны некоторые результаты исследований интенсификации теплоотдачи при пузырьковом кипении; механизма формирования крупных паровых агломератов при кипении недогретой воды в канале; развития детонационных волн в пузырьковой жидкости; распростра-

нения акустических волн в сложных слоистых средах, содержащих пузырьковую жидкость; механизмов развития электрических разрядов переменного тока в газожидкостной среде с пузырьковой структурой и др.

В [152] представлен детальный обзор современных исследований по интенсификации теплообмена с использованием передовых пассивных и полупассивных методов интенсификации. Детально описаны и проанализированы исследования по интенсификации кипения и испарения с использованием коммерческих поверхностей, а также перспективных разработок, полученных различными способами модификации: как механическими (деформирующее резание, применение сеточных покрытий и т.д.), так и более ресурсоемкими современными методами и их комбинациями, применяемыми при создании мультимасштабных, бифильных и прочих микро- и наноструктурированных поверхностей и покрытий. В частности, в [152] сделан вывод, что максимальные подтвержденные в различных исследованиях значения коэффициента теплоотдачи наблюдаются на трехмерных поверхностях с полужакрытыми полостями ("reentrant cavities"), интенсификация пузырькового кипения на которых связана с повышением плотности центров парообразования и снижением температурных напоров закипания и интерпретируется с помощью физических моделей, рассматривающих циклический процесс роста и отрыва пузырька, формирующегося в полужакрытой полости.

Образование пузырей в изначально однофазной жидкости происходит в процессе кипения. Кипение жидкости, недогретой до температуры насыщения, широко применяется в технологических процессах, связанных с отводом высоких, в том числе экстремальных, тепловых потоков. Такое поверхностное кипение используется в ракетно-космической технике, пучковых технологиях, металлургии, импульсных МГД-установках. Реализуемые коэффициенты теплоотдачи для воды могут достигать сотен кВт/(м² К) и значительно превышать аналогичные характеристики, достигаемые другими методами теплообмена. Так, рекордная плотность критических тепловых потоков с недогретой до температуры насыщения водой составляет 276 МВт/м² [153].

Необходимо отметить, что при рассмотрении кипения воды, недогретой до температуры насыщения, предполагается кипение дегазированной (деаэрированной) жидкости. Иначе выделение большого количества растворенного в ней газа и его накопление в отдельных областях пространства при повышении температуры (снижении недогрева воды) могут приводить к аварийным ситуациям [154].

В работе [155] приводятся экспериментальные данные по кипению недогретой воды в условиях

вынужденного течения на поверхностях, сформированных методом микродугового оксидирования и осаждением наночастиц Al_2O_3 из кипящей наножидкости. Большой недогрев кипящей жидкости и ее глубокая деаэрация полностью деактивируют действующие центры парообразования после конденсации (схлопывания парового пузыря). Выявлено, что сильный недогрев жидкости ($30\text{--}76^\circ\text{C}$) и хорошая смачиваемость структурированной поверхности обеспечивают интенсивную деактивацию и приводят к хаотическому распределению центров парообразования во времени. Характерный размер паровых пузырей составил около $200\text{--}250$ мкм, продолжительность жизни пузырей — $200\text{--}500$ мкс. Применение покрытия, образованного методом микродугового оксидирования, увеличивало теплоотдачу на $20\text{--}30\%$.

В работе [156] выполнено экспериментальное исследование механизма формирования крупных паровых агломератов при кипении недогретой воды в канале при приближении плотности теплового потока к критической на гладких и структурированных поверхностях нагрева. Эксперименты проводились на дистиллированной деаэрированной воде при атмосферном давлении и недогревах до температуры насыщения $\Delta t_n = 20\text{--}75^\circ\text{C}$ в диапазоне массовой скорости от 500 до 900 кг/(м² с). Показано, что крупные агломераты образуются в результате спонтанного слияния обычных мелких паровых пузырей при достаточно высокой заселенности ими поверхности нагрева. Наличие паровых агломератов создает условия для возникновения на греющей поверхности сухих областей (рис. 6), прогрессирующее расширение которых является непосредственной причиной перегрева теплоотдающей поверхности и кризиса кипения. Влияния структурирования поверхности нагрева (кипения) методом микродугового оксидирования

на значения режимных параметров в момент появления агломератов не обнаружено.

Детонация — явление универсальное. Детонационные волны (ДВ) существуют в разнообразных гомогенных и гетерогенных средах. Отметим, что детонация в пузырьковых средах — уникальное явление, так как волны пузырьковой детонации способны существовать в системах с чрезвычайно низким энергосодержанием. Обладая общими для всех волн детонации признаками (это самоподдерживающийся автоволновой стационарный процесс), волна пузырьковой детонации имеет ряд особенностей, проявляющихся в структуре, свойствах и механизме распространения [157—160].

Существование ДВ в жидкости с пузырьками горючего газа обусловлено энергосодержанием при воспламенении и последующем расширении газовых пузырьков. Сказанное обеспечивает поддержание режима “пузырьковой” детонации и компенсирует диссипацию энергии волны при ее распространении в “энергорассеивающей” пузырьковой среде.

Среди последних работ, посвященных изучению ДВ в пузырьках, отметим исследования [161—163]. Объект изучения — газожидкостная система, содержащая равномерно распределенные по объему жидкости одинаковые по размеру пузырьки с горючим газом (например, смесь ацетилена с кислородом). Уравнение сохранения импульсов используется с учетом относительного движения фаз. Модель основывается на допущении, что при распространении волновых возмущений в среде пузырьки газа не дробятся и не слипаются.

В работе [161] на основе теоретической модели, учитывающей относительное движение фаз в среде, изучаются процесс взаимодействия встречных детонационных волн в пузырьковой жидкости и их трансформация в постдетонационные волны. На основе численного эксперимента изучены динамика и взаимодействие встречных ДВ в химически активной пузырьковой жидкости. Отчетливо показано, что в точке столкновения ДВ в жидкости реализуются кратковременные пиковые давления, в несколько раз превышающие амплитуду самих ДВ. Это может стать причиной разрушения элементов технологических конструкций, расположенных в непосредственной близости от зоны контакта волн. Выявлено, что величина пиковых давлений определяется начальными параметрами пузырьковой среды и нелинейно возрастает с увеличением объемного содержания газовой фазы.

Процессы отражения и преломления ДВ при переходе границы “пузырьковая жидкость—чистая жидкость”, расположенной под углом к фронту ДВ, рассмотрены в [162]. Установлено, что при отражении ДВ от наклонной границы происходит увеличение ее амплитуды, обусловленное переходом волны в акустически более жесткую среду. Пока-

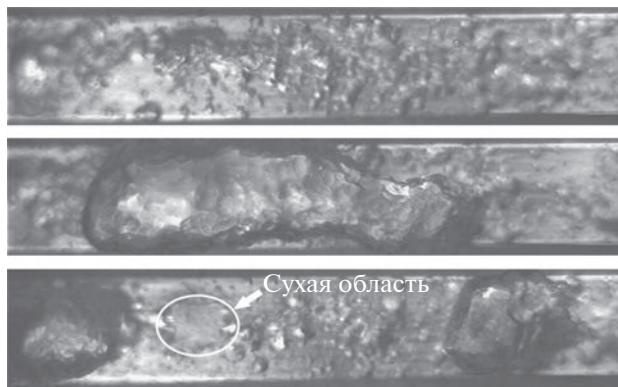


Рис. 6. Образование сухой области [156] при пролете парового агломерата при $\Delta t_n = 43^\circ\text{C}$ и массовой скорости 660 кг/(м² с); движение жидкости справа налево; интервал между кадрами — 6.5 мс, размер кадров — 3.5×17.9 мм².

зано, что в результате интерференции падающей и отраженной волн формируется волновое движение вдоль границы с увеличивающейся амплитудой результирующей волны. Увеличение угла наклона приводит к росту максимального значения амплитуды давления, достигающей экстремума при угле наклона около 45° .

В работе [163] на основе численного эксперимента исследована возможность возбуждения ДВ в химически активной пузырьковой жидкости волнами малой амплитуды, которые при обычных условиях не способны инициировать пузырьковую детонацию. Показано, что один из таких способов — предварительное снижение давления на границе жидкости с последующим воздействием на среду волной сжатия. В этом случае амплитуда воздействующего импульса давления, способного инициировать ДВ в пузырьковой системе, может быть в несколько раз меньше критической амплитуды, обеспечивающей пузырьковую детонацию в “обычных” условиях.

Распространение акустических волн в сложных слоистых средах является предметом активных исследований. Особенный интерес представляет слоистая среда, содержащая пузырьковую жидкость. Это связано как с природными, так и с технологическими процессами.

В [164] рассмотрена задача прохождения акустического сигнала через трехслойную среду “вода—пузырьковая жидкость—вода”. Дисперсная фаза пузырьковой жидкости содержала паровоздушные пузырьки (радиус — 2 мм), пузырьки углекислого газа с паром (радиус — 1 мм) и гелиевые пузырьки (радиус — 1.5 мм). Обнаружено, что минимум коэффициента прохождения и максимум коэффициента отражения наблюдаются в области резонансной частоты пузырьков. Это означает, что на данной частоте пузырьковый слой почти полностью отражает падающую акустическую волну. Кроме того, три фракции с разными начальными радиусами дисперсной фазы приводят к появлению для этих коэффициентов трех локальных минимумов и максимумов. Это связано с разницей в значениях резонансных частот собственных колебаний пузырьков каждой из фракций.

В работах [165, 166] выведено модифицированное уравнение Релея—Ламба, учитывающее радиальные колебания пузырька газа, покрытого вязкоупругой оболочкой, на внутренней поверхности которой распределен тонкий слой жидкости. Для случая малых возмущений найдено дисперсионное уравнение, учитывающее межфазный теплообмен между газом, жидкой прослойкой, вязкоупругой оболочкой и несущей жидкостью. Покрытые упругой оболочкой пузырьки встречаются во многих областях. Но основное применение они нашли в биомедицине, где используются в качестве контрастных веществ для ультразвуковой диагностики.

Коллапс парогазовых пузырьков в жидкости зачастую сопровождается излучением ударно-волновых импульсов, расходящихся в жидкости от поверхности пузырька [167]. Указанные импульсы могут как наносить вред, способствуя кавитационному повреждению насосов, клапанов, мембран, лопаток гидротурбин, так и быть полезными, способствуя очистке твердых поверхностей от загрязнений, интенсификации сонохимических реакций и т.д.

В [168] изучены особенности отклика пузырьков в сферических кластерах на однократный импульс разрежения. Выявлен ряд особенностей, вызванных коллективным поведением пузырьков и связанных со скоростью затухания колебаний давления и частотой колебаний.

Исследования электрических разрядов переменного тока в газожидкостной среде с пузырьковой структурой имеет большой практический и научный интерес. Газожидкостные среды и течения представляют, как правило, двухфазную систему “газ—жидкость”, с помощью которой можно решить многие промышленные, бытовые и экологические проблемы. В [169] представлены результаты экспериментальных исследований электрического разряда переменного тока ($f = 50$ Гц) в газожидкостной среде электролита с пузырьками для межэлектродных расстояний 50—150 мм внутри диэлектрической трубки. Наличие пузырьковой структуры с микрозарядами влияет на характер пульсаций тока и напряжения разряда. Установлен частотный спектр колебаний напряжения и тока разряда с использованием быстрого преобразования Фурье. На основе анализа экспериментальных данных установлен механизм развития электрического разряда переменного тока в среде с микропузырьками.

В [170] изучена кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза. Предложен оригинальный численный алгоритм, позволяющий находить скорости констант в приэлектродных процессах в соответствии с заданными экспериментальными данными по выходу, а также рассчитывать концентрации веществ, участвующих в приэлектродных процессах, на конкретные моменты времени. Проведено численное моделирование приэлектродных процессов функционирующего электролизера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены проблемы и особенности изучения течений сплошных сред, содержащих дисперсную примесь в виде твердых частиц, капель или пузырей. Представлены современные методы математического моделирования двухфазных потоков, описывающие на различном иерархическом уровне межфазную границу, межфазные взаимодействия и турбулентность несущей сплошной среды.

Описаны некоторые результаты последних исследований двухфазных потоков и возможности их использования для решения широкого круга прикладных задач.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00734.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наливкин Д.В.* Ураганы, бури и смерчи. Географические особенности и геологическая деятельность. Л.: Наука, 1969. 487 с.
2. *Алексеев С.В., Куйбин П.А., Окулов В.Л.* Введение в теорию концентрированных вихрей. М.—Ижевск: Ин-т компьют. иссл., 2005. 504 с.
3. *Varaksin A. Yu., Romash M.E., Kopeitsev V.N.* Tornado. N.Y.: Begell House. 2015. 394 p.
4. *Вараксин А.Ю.* Двухфазные потоки с твердыми частицами, каплями и пузырями: проблемы и результаты исследований (обзор) // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 646.
5. *Owen P.R.* Pneumatic Transport // J. Fluid Mech. 1969. V. 39. Pt. 2. P. 407.
6. *Барановский С.И.* Особенности высокоскоростных двухфазных газожидкостных струй // Турбулентные двухфазные течения и техника эксперимента. Таллин, 1985. С. 60.
7. *Зайчик Л.И., Першуков В.А.* Проблемы моделирования газодисперсных турбулентных течений с горением или фазовыми переходами (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 5. С. 3.
8. *Crowe C.T.* Review — Numerical Models for Dilute Gas Particles Flows // Trans. ASME. J. Fluids Eng. 1982. V. 104. № 3. P. 297.
9. *Elghobashi S.* Particle Laden Turbulent Flows: Direct Simulation and Closure Models // Appl. Sci. Res. 1991. V. 48. P. 301.
10. *Gore R.A., Crowe C.T.* Effect of Particle Size on Modulating Turbulent Intensity // Int. J. Multiphase Flow. 1989. V. 15. № 2. P. 279.
11. *Gore R.A., Crowe C.T.* Modulation of Turbulence by a Dispersed Phase // Trans. ASME. J. Fluids Eng. 1991. V. 113. № 2. P. 304.
12. *Varaksin A.Y., Ryzhkov S.V.* Mathematical Modeling of Gas—Solid Two-phase Flows: Problems, Achievements, and Perspectives (A Review) // Mathematics. 2023. V. 11. P. 3290.
13. *Elghobashi S.* On Predicting Particle-Laden Turbulent Flows // Appl. Sci. Res. 1994. V. 52. P. 309.
14. *Vreman A.W.* Turbulence Characteristics of Particle-laden Pipe Flow // J. Fluid Mech. 2007. V. 584. P. 235.
15. *Eaton J.K.* Two-way Coupled Turbulence Simulations of Gas—Particle Flows Using Point-Particle Tracking // Int. J. Multiph. Flow. 2009. V. 35. P. 792.
16. *Vreman A.W.* Turbulence Attenuation in Particle-laden Flow in Smooth and Rough Channels // J. Fluid Mech. 2015. V. 773. P. 103.
17. *Varaksin A.Y., Ryzhkov S.V.* Turbulence in Two-phase Flows with Macro-, Micro-, and Nanoparticles: A Review // Symmetry. 2022. V. 14. P. 2433.
18. *Saffman P.G., Turner J.S.* On the Collision of Drops in Turbulent Cloud // J. Fluid Mech. 1956. V. 1. P. 16.
19. *Wang L.-P., Wexler A.S., Zhou Y.* On the Collision Rate of Small Particles in Isotropic Turbulence. I. Zero-inertia Case // Phys. Fluids. 1998. V. 10. P. 2647.
20. *Wang L.-P., Wexler A.S., Zhou Y.* Statistical Mechanical Description and Modelling of Turbulent Collision of Inertial Particles // J. Fluid Mech. 2000. V. 415. P. 117.
21. *Kuerten J.G.M., Vreman A.W.* Effect of Droplet Interaction on Droplet-laden Turbulent Channel Flow // Phys. Fluids. 2015. V. 27. Paper 053304.
22. *Вараксин А.Ю.* Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 588.
23. *Elghobashi S.* Direct Numerical Simulation of Turbulent Flows Laden with Droplets of Bubbles // Annu. Rev. Fluid Mech. 2019. V. 51. P. 217.
24. *Burton T.M., Eaton J.* Fully Resolved Simulations of Particle—Turbulence Interaction // J. Fluid Mech. 2005. V. 545. P. 67.
25. *Picano F., Breugem W.P., Brandt L.* Turbulent Channel Flow of Dense Suspensions of Neutrally-buoyant Spheres // J. Fluid Mech. 2015. V. 764. P. 463.
26. *Ten Cate A., Derksen J.J., Portela L.M., van den Akker H.E.A.* Fully Resolved Simulations of Colliding Monodisperse Spheres in Forced Isotropic Turbulence // J. Fluid Mech. 2004. V. 539. P. 233.
27. *Takagi S., Oguz H.N., Zhang Z., Prosperetti A.* Physalis: A New Method for Particle Simulation: Part II: Two-dimensional Navier—Stokes Flow Around Cylinders // J. Comput. Phys. 2003. V. 187. P. 371.
28. *Riley J.J., Patterson Jr. G.S.* Diffusion Experiments with Numerically Integrated Isotropic Turbulence // Phys. Fluids. 1974. V. 17. P. 292.
29. *Yeung P.K., Pope S.B.* An Algorithm for Tracking Fluid Particles in Numerical Simulation of Homogeneous Turbulence // J. Comput. Phys. 1988. V. 79. P. 373.
30. *Balachandar S., Maxey M.R.* Methods for Evaluating Fluid Velocities in Spectral Simulations of Turbulence // J. Comput. Phys. 1989. V. 83. P. 96.
31. *McLaughlin J.B.* Aerosol Particle Deposition in Numerically Simulated Channel Flow // Phys. Fluids. 1989. A1. P. 1211.
32. *Kontomaris K., Hanratty T.J., McLaughlin J.B.* An Algorithm for Tracking Fluid Particles in a Spectral Simulation of Turbulent Channel Flow // J. Comput. Phys. 1992. V. 103. P. 231.
33. *Marchioli C., Soldati A., Kuerten J.G.M., Arcen B., Taniere A., Goldensohn G., Squires K.D., Cargnelutti M.F., Portela L.M.* Statistics of Particle Dispersion in Direct Numerical Simulations of Wallbounded Turbulence: Results of an International Collaborative Benchmark Test // Int. J. Multiph. Flow. 2008. V. 34. P. 879.
34. *Marchioli C., Giusti A., Salvetti M.V., Soldati A.* Direct Numerical Simulation of Particle Wall Transfer and Deposition in Upward Turbulent Pipe Flow // Int. J. Multiph. Flow. 2003. V. 29. P. 1017.
35. *Van Esch B.P.M., Kuerten J.G.M.* Direct Numerical Simulation of the Motion of Particles in Rotating Pipe Flow // J. Turbul. 2008. V. 9. P. 1.
36. *Picano F., Sardina G., Casciola C.M.* Spatial Development of Particle-laden Turbulent Pipe Flow // Phys. Fluids. 2009. V. 21. P. 093305.
37. *Elghobashi S., Truesdell G.C.* Direct Simulation of Particle Dispersion in a Decaying Isotropic Turbulence // J. Fluid Mech. 1992. V. 242. P. 655.

38. Boivin M., Simonin O., Squires K.D. Direct Numerical Simulation of Turbulence Modulation by Particles in Homogeneous Turbulence // J. Fluid Mech. 1998. V. 375. P. 235.
39. Pan Y., Banerjee S. Numerical Simulation of Particle Interactions with Wall Turbulence // Phys. Fluids. 1996. V. 8. P. 2733.
40. Zhao L.H., Andersson H.I., Gillissen J.J.J. Turbulence Modulation and Drag Reduction by Spherical Particles // Phys. Fluids. 2010. V. 22. P. 081702.
41. Zhao L.H., Andersson H.I., Gillissen J.J.J. Interphasal Energy Transfer and Particle Dissipation in Particle-laden Wall Turbulence // J. Fluid Mech. 2013. V. 715. P. 32.
42. Lee J., Lee C. Modification of Particle-laden Near-wall Turbulence: Effect of Stokes Number // Phys. Fluids. 2015. V. 27. P. 023303.
43. Letournel R., Laurent F., Massot M., Vie A. Modulation of Homogeneous and Isotropic Turbulence by sub-Kolmogorov Particles: Impact of Particle Field Heterogeneity // Int. J. Multiph. Flow. 2020. V. 125. P. 103233.
44. Yu Z., Xia Y., Lin J. Modulation of Turbulence Intensity by Heavy Finite-Size Particles in Upward Channel Flow // J. Fluid Mech. 2021. V. 913. A3.
45. Smagorinsky J. General Circulation Experiments with the Primitive Equations // Mon. Weather Rev. 1963. V. 91. P. 99.
46. Bardina J., Ferziger J.H., Reynolds W.C. Improved Turbulence Models Based on LES of Homogeneous Incompressible Turbulent Flows. Tech. Rep. No. TF-19. Stanford, Depart. Mech. Eng.: Stanford, CA, USA, 1984.
47. Clark R.A., Ferziger J.H., Reynolds W.C. Evaluation of Subgrid-scale Models Using an Accurately Simulated Turbulent Flow // J. Fluid Mech. 1979. V. 91. P. 1.
48. Stolz S., Adams N.A., Kleiser L. An Approximate Deconvolution Model for Large-Eddy Simulation with Application to Incompressible Wall-bounded Flows // Phys. Fluids. 2001. V. 13. P. 997.
49. Deardorff J.W., Peskin R.L. Lagrangian Statistics from Numerically Integrated Turbulent Shear Flow // Phys. Fluids. 1970. V. 13. P. 584.
50. Uijttewaalt W.S.J., Oliemans R.V.A. Particle Dispersion and Deposition in Direct Numerical and Large Eddy Simulation of Vertical Pipe Flows // Phys. Fluids. 1996. V. 8. P. 2590.
51. Wang Q., Squires K.D. Large Eddy Simulation of Particle Deposition in a Vertical Turbulent Channel Flow // Int. J. Multiph. Flow. 1996. V. 22. P. 667.
52. Germano M., Piomelli U., Moin P., Cabot W.H. A Dynamic Subgrid-scale Eddy Viscosity Model // Phys. Fluids. 1991. A3. P. 1760.
53. Boivin M., Simonin O., Squires K.D. On the Prediction of Gas-solid Flows with Two-way Coupling Using Large Eddy Simulation // Phys. Fluids. 2000. V. 12. P. 2080.
54. Yamamoto Y., Potthoff M., Tanaka T., Kajishima T., Tsuji Y. Large-eddy Simulation of Turbulent Gas-particle Flow in a Vertical Channel: Effect of Considering Inter-particle Collisions // J. Fluid Mech. 2001. V. 442. P. 303.
55. Vreman A.W., Geurts B.J., Deen N.G., Kuipers J.A.M., Kuerten J.G.M. Two- and Four-way Coupled Euler-Lagrangian Large-eddy Simulation of Turbulent Particle-laden Channel Flow // Flow Turbul. Combust. 2009. V. 82. P. 47.
56. Mallouppas G., van Wachem B. Large Eddy Simulations of Turbulent Particle-laden Channel Flow // Int. J. Multiph. Flow. 2013. V. 54. P. 65.
57. Breuer M., Alletto M. Efficient Simulation of Particle-laden Turbulent Flows with High Mass Loadings Using LES // Int. J. Heat Fluid Flow. 2012. V. 35. P. 2.
58. Pozorski J., Apte S.V. Filtered Particle Tracking in Isotropic Turbulence and Stochastic Modeling of Sub-grid-scale Dispersion // Int. J. Multiph. Flow. 2009. V. 35. P. 118.
59. Alletto M., Breuer M. Prediction of Turbulent Particle-laden Flow in Horizontal Smooth and Rough Pipes Inducing Secondary Flow // Int. J. Multiph. Flow. 2013. V. 55. P. 80.
60. Breuer M., Almohammed N. Modeling and Simulation of Particle Agglomeration in Turbulent Flows Using a Hard-sphere Model with Deterministic Collision Detection and Enhanced Structure Models // Int. J. Multiph. Flow. 2015. V. 73. P. 171.
61. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. The Adaptive Composite Block-structured Grid Calculation of the Gas-dynamic Characteristics of an Aircraft Moving in a Gas Environment // Mathematics. 2022. V. 10. P. 2130.
62. Martynenko S.I., Varaksin A.Y. Black-box Solver for Numerical Simulations and Mathematical Modelling in Engineering Physics // Mathematics. 2023. V. 11. P. 3442.
63. Губертон А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротеяева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
64. Миронов В.В., Толкач М.А. Термическая деструкция резиноподобных теплозащитных материалов под слоем конденсированной фазы // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 269.
65. Миронов В.В., Толкач М.А. Состав и свойства газобразных продуктов деструкции резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 747.
66. Миронов В.В., Толкач М.А., Тлевцежев В.В. Экспериментальное исследование прочности резиноподобной коксующейся теплозащиты // ТВТ. 2022. Т. 60. № 4. С. 575.
67. Миронов В.В., Толкач М.А., Тлевцежев В.В. Тепловые эффекты и влияние гомогенных реакций в пограничном слое на гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя теплозащитного покрытия // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 880.
68. Горский В.В. Расчетно-теоретическая модель уноса массы углеродных теплозащитных материалов в окислительных газовых потоках // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 249.
69. Davuluri R.S.C., Zhang H., Tagavi K.A., Martin A. Effect of Spalled Particles Thermal Degradation on a Hypersonic Flow Field Environment // Int. J. Multiphase Flow. 2023. V. 159. P. 104287.
70. Астапов А.Н., Жаворонок С.И., Курбатов А.С., Рабинский Л.Н., Тушавина О.В. Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно-неоднородных материалов и методы их решения // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 248.
71. Дегтярь В.Г., Сон Э.Е. Гиперзвуковые летательные аппараты. М.: Янус-К, 2018.
72. Александров В.Н., Быцкевич В.М., Верховолом В.К., Граменицкий М.Д., Дулепов Н.П., Скибин В.А., Суриков Е.В., Хилькевич В.Я., Яновский Л.С. Интегральные прямоточные воздушно-реактивные

- двигатели на твердых топливах. Основы теории и расчета / Под ред. Яновского Л.С. М.: Академкнига, 2006.
73. Арёфьев К.Ю., Воронецкий А.В., Прохоров А.Н., Яновский Л.С. Экспериментальное исследование полноты сгорания двухфазных продуктов газификации борсодержащих энергоемких конденсированных составов в высокоэнтальпийном воздушном потоке // ФГВ. 2017. Т. 53. № 3. С. 42.
 74. Арёфьев К.Ю., Абрамов М.А., Воронецкий А.В., Сон Э.Е. Оптимизация инжекции двухфазных продуктов газификации энергетических конденсированных составов в модельную камеру сгорания малого удлинения // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 94.
 75. Reviznikov D.L., Sposobin A.V., Ivanov I.E. Oscillatory Flow Regimes Resulting from the Shock Layer-particle Interaction // High Temp. 2020. V. 58. № 2. P. 280.
 76. Ревизников Д.Л., Способин А.В., Иванов И.Э. Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных об осциллирующем течении, индуцированном газодинамическим взаимодействием частицы с ударным слоем // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 901.
 77. Рудинский А.В., Ягодников Д.А. Электрофизика горения углеводородного горючего в камере жидкостного ракетного двигателя // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 422.
 78. Рудинский А.В., Ягодников Д.А., Гришин С.А., Горбунов А.Е., Бурков А.С., Бобров А.Н., Сафонова Д.Б. Акустическая и электрофизическая диагностика двухфазного высокоэнтальпийного потока. Результаты экспериментальных исследований // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 737.
 79. Ягодников Д.А. Методика регистрации и анализ амплитудного спектра колебаний напряженности магнитного и электрического поля продуктов сгорания модельного жидкостного ракетного двигателя в зависимости от давления в камере сгорания // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 87.
 80. Ягодников Д.А., Ворожеева О.А., Новиков А.О. Экспериментальное исследование процессов сажеобразования при горении переобогащенной кислородметановой смеси // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 774.
 81. Гольдштейн К.Д., Логунов М.А., Потапов Д.О., Орехов Н.Д. О влиянии морфологии поверхности сажевых частиц на кинетику их роста. Молекулярно-динамическое исследование // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 68.
 82. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Сон Э.Е., Абрамов С.К. Зависимости характеристик распространения пламени от гетерогенных реакций промежуточных частиц // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 91.
 83. Вараксин А.Ю. Воздушные и огненные концентрированные вихри: физическое моделирование (обзор) // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 430.
 84. Вараксин А.Ю. Воздушные торнадоподобные вихри: математическое моделирование // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 291.
 85. Varaksin A.Y., Ryzhkov S.V. Mathematical Modeling of Structure and Dynamics of Concentrated Tornado-like Vortices: A Review // Mathematics. 2023. V. 11. P. 3293.
 86. Вараксин А.Ю., Ромаш М.Э., Копейцев В.Н. О возможностях визуализации при моделировании воздушных смерчей // ТВТ. 2010. Т. 48. № 4. С. 617.
 87. Varaksin A.Y., Romash M.E., Kopeitsev V.N. Tornado-Like Gas-Solid Flow // The 6th Int. Symp. on Multi-phase Flow, Heat Mass Transfer and Energy Conversion. AIP Conf. Proc. 2010. V. 1207. P. 342.
 88. Вараксин А.Ю., Ромаш М.Э., Копейцев В.Н. К вопросу управления поведением воздушных смерчей // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 870.
 89. Вараксин А.Ю., Ромаш М.Э., Копейцев В.Н. О возможности воздействия на вихревые атмосферные образования // ТВТ. 2010. Т. 48. № 3. С. 433.
 90. Вараксин А.Ю., Ромаш М.Э., Копейцев В.Н., Горбачев М.А. Моделирование свободных тепловых вихрей: генерация, устойчивость, управление // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 965.
 91. Вараксин А.Ю., Желебовский А.А., Мочалов А.А. Измерения полей концентрации частиц при обтекании затупленного тела двухфазным потоком // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 415.
 92. Вараксин А.Ю., Мочалов А.А., Желебовский А.А. Характеристики течения в следе за крупной движущейся частицей // ТВТ. 2022. Т. 60. № 5. С. 701.
 93. Liu Y., Liu J., Li G., Zhou L. Four-Way Coupled Modelling of Swirling Particle-laden Flow in Methane-central Coaxial Jets // Int. J. Heat Mass Transfer. 2023. V. 214. P. 124342.
 94. Белов Н.К., Завершинский И.П., Климов А.И., Курушина С.Е., Молевич Н.Е., Порфирьев Д.П. Исследование свойств закрученного потока водяных паров с частицами алюминия и источником нагрева // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 225.
 95. Дьячков Л.Г., Дзлиева Е.С., Новиков Л.А., Павлов С.И., Карасев В.Ю. Исследование вращения пылевых частиц в стратифицированном тлеющем разряде в сильных магнитных полях с учетом влияния ионного увлечения // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 938.
 96. Еремин А.В. Различные механизмы инициирования детонации – “вечнозеленая тема” академика Фортова // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 903.
 97. Гуренцов Е.В., Кулешов П.С., Михеева Е.Ю. К вопросу об аномальном поведении оптической плотности железных наночастиц при их нагреве ударной волной // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 213.
 98. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Михеева Е.Ю. Влияние размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при пиролизе и горении углеводородов, на их оптические свойства // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 374.
 99. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю. К вопросу о влиянии малой примеси ацетона на процесс термического саморазложения ацетилена // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 897.
 100. Малай Н.В., Шукин Е.Р., Шостак Ю.И. О влиянии теплообмена на фотофорез нагретой крупной аэрозольной частицы // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 866.
 101. Бульчев Н.А., Иони Ю.В., Димитриева С.Е., Чеботарев С.Н., Рабинский Л.Н. Плазмохимический синтез наноразмерных бактерицидных частиц под действием ультразвуковой кавитации // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 770.
 102. Бульчев Н.А. Получение наноразмерных материалов в плазменных разрядах и ультразвуковой кавитации // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 600.
 103. Деревич И.В., Клочков А.К. Тепловой взрыв одиночных частиц в случайном поле температуры среды // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 108.

104. Вараксин А.Ю. Обтекание тел дисперсными газовыми потоками // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 282.
105. Cao Y., Tan W., Wu Z. Aircraft Icing: An Ongoing Threat to Aviation Safety // Aerospace Sci. Technol. 2018. V. 75. P. 353.
106. Yamazaki M., Jemcov A., Sakaue H. A Review on the Current Status of Icing Physics and Mitigation in Aviation // Aerospace. 2021. Т. 8. P. 188.
107. Olsen W., Walker E. Experimental Evidence for Modifying the Current Physical Model for Ice Accretion on Aircraft Surface // 3rd Int. Workshop on Atmospheric Icing of Structures. Vancouver, Canada. May 6–8, 1986. NASA Tech. Memor. 87184. 46 p.
108. Гринац Э.С., Жбанов В.А., Кашеваров А.В., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Стасенко А.Л. Динамика капли на поверхности тела в потоке газа // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 246.
109. Жбанов В.А., Стасенко А.Л., Токарев О.Д. Исследование теплообмена капли, ускоряемой потоком воздуха вдоль поверхности твердого тела, при обледенении летательного аппарата // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 860.
110. Вараксин А.Ю., Васильев Н.В., Вавилов С.Н., Ходаков К.А. О некоторых особенностях гравитационного осаждения капель на модель с полусферическим торцем // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 715.
111. Вараксин А.Ю., Васильев Н.В., Вавилов С.Н. О механизме левитации капель при обтекании тел газокapельными потоками // Докл. РАН. Физика, техн. науки. 2021. Т. 501. С. 38.
112. Debnath D., Verma D., Kumar P., Balakrishnan V. Understanding the Impact Dynamics of Droplets on Superhydrophobic Surface // Int. J. Multiphase Flow. 2023. V. 159. P. 104344.
113. Qian L., Huo B., Chen Z., Li E., Ding H. Droplet Bouncing on Moving Superhydrophobic Groove Surfaces // Int. J. Multiphase Flow. 2023. V. 165. P. 104454.
114. Laroche H.P., Radenac E., Laurendeau E. Stochastic Ice Accretion Model Using an Unstructured Advancing Front Technique // Int. J. Multiphase Flow. 2023. V. 163. P. 104420.
115. Lee E.D., Maynes D., Crockett J., Iverson B.D. Thermal Atomization on Superhydrophobic Surfaces of Varying Temperature Jump Length // Int. J. Heat Mass Transfer. 2023. V. 216. P. 124587.
116. Кулик А.Я., Борисов Ю.С., Мнухин А.С., Никитин М.Д. Газотермическое напыление композиционных порошков. Л.: Машиностроение, 1985. 199 с.
117. Богомолова О.Ю., Данилаев М.П. Параметры течения многофазных газовых потоков в задаче капсулирования субмикронных частиц полимером // Науч.-техн. вестник Поволжья. 2016. № 3. С. 25.
118. Тукмаков А.Л. Модель динамики дисперсных фракций во встречных потоках металлопорошка и полимера при образовании композитного материала // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 415.
119. Аминов Р.З., Счастливец А.И., Байрамов А.Н. Экспериментальная оценка состава генерируемого пара при сжигании водорода в кислороде // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 437.
120. Аминов Р.З., Егоров А.Н., Рыжков А.А. Исследование горения топливной смеси $H_2-O_2-H_2O$ в камере сгорания водородного парогенератора // ТВТ. 2022. Т. 60. № 4. С. 557.
121. Счастливец А.И., Дуников Д.О., Борзенко В.И., Шматов Д.П. Водородно-кислородные установки для энергетики // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 809.
122. Pavlenko A.N., Koverda V.P., Reshetnikov A.V., Surtaev A.S., Tsoi A.N., Mazheiko N.A., Busov K.A., Skokov V.N. Disintegration of Flows of Superheated Liquid Films and Jets // J. Eng. Thermophys. 2013. V. 22. № 3. P. 174.
123. Reshetnikov A.V., Mazheiko N.A., Busov K.A. Recoil Force and Spray Angle of a Plane Jet of Superheated Water // Interfac. Phenom. Heat Transfer. 2017. V. 5. № 3. P. 201.
124. Бусов К.А., Мажейко Н.А. Вскипание струи перегретой воды при истечении через канал квадратного сечения // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 316.
125. Комов А.Т., Захаренков А.В., Толмачев В.В., Шмелинг В.С. Процессы в факеле распыла теплоносителя // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 410.
126. Antonov D.V., Fedorenko R.M., Strizhak P.A., Nissar Z., Sazhin S.S. Puffing/Micro-explosion in Composite Fuel/Water Droplets Heated in Flames // Combust. Flame. 2021. V. 233. P. 111599.
127. Islamova A.G., Kerimbekova S.A., Shlegel N.E., Strizhak P.A. Droplet-droplet, Droplet-particle, and Droplet-substrate Collision Behavior // Powder Technology. 2022. V. 403. P. 117371.
128. Kropotova S., Strizhak P. Collisions of Liquid Droplets in a Gaseous Medium Under Conditions of Intense Phase Transformations: Review // Energies. 2021. V. 14. P. 6150.
129. Формалев В.Ф., Дегтяренко Р.А., Гарибян Б.А., Колесник С.А. Моделирование тепломассопереноса при периодическом напылении высокотемпературного теплозащитного покрытия // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 566.
130. Кутателадзе С.С., Волчков Э.П., Терехов В.И. Аэродинамика и тепломассообмен в ограниченных вихревых потоках. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1987. 282 с.
131. Гунта А., Лилли Д., Сайред Н. Закрученные потоки. М.: Мир, 1987. 588 с.
132. Халатов А.А. Теория и практика закрученных потоков. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
133. Пахомов М.А., Терехов В.И. Распределение концентрации частиц в газокapельном ограниченном закрученном потоке. Эйлеров и лагранжевы подходы // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 896.
134. Аманбаев Т.Р. Течение двухфазной парокapельной смеси в канале переменного сечения при наличии фазовых превращений // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 275.
135. Hughes M.T., Boziuk T.R., Glezer A., Garimella S. Condensation Heat Transfer and Pressure Drop of Acoustically Actuated Horizontal Two-phase Flow // Int. J. Heat Mass Transfer. 2023. V. 216. P. 124574.
136. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
137. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е. Динамика частиц при воздействии вибрации. Киев: Наукова думка, 1975. 168 с.
138. Ганиев Р.Ф., Кобаско Н.И., Кулик В.В. и др. Колебательные явления в многофазных средах и их использование в технологии. Киев: Техника, 1980. 143 с.

139. *Ilgatov M.A., Zaripov R.G., Galiullin R.G., Repin V.B.* Nonlinear Oscillations of a Gas in a Tube // *Appl. Mech. Rev.* 1996. V. 49. № 3. P. 137.
140. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Р.* Влияние фазовых переходов на распространение акустических волн в многофракционных газозвесах с полидисперсными включениями // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 1. С. 133.
141. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.* Экспериментальное исследование осаждения аэрозоля в закрытой трубе с изменяющимся сечением // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 1. С. 146.
142. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р., Фадеев С.А.* Резонансные колебания газа и аэрозоля в открытой трубе со скачком сечения // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 1. С. 145.
143. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Р.* Цилиндрические и сферические волны в многофракционных парогазокапельных смесях с полидисперсными включениями // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 4. С. 543.
144. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Осипов П.П., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.* Волновая динамика газозвесей и отдельных частиц при резонансных колебаниях // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 3. С. 443.
145. *Тукмаков А.Л., Ахунов А.А.* Эволюция состава и изменение характера колебаний коагулирующей газозвеси в волновом поле акустического резонатора // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 6. С. 873.
146. *Бородин Т.И., Глазков В.В., Ивочкин Ю.П., Кубриков К.Г., Синкевич О.А., Тепляков И.О., Юдин С.М.* Интенсивная эмиссия капель при плавлении металлических образцов в высокочастотном индукторе // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 2. С. 258.
147. *Кузмишев А.Г., Шебзухова М.А., Бжухатлов К.Ч., Шебзухов А.А.* Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 3. С. 343.
148. *Суртаев А.С., Назаров А.Д., Мискиев Н.Б., Сердюков В.С.* Применение высокоскоростной видеосъемки и ИК-термографии для исследования характеристик двухфазного потока и теплообмена при аэрозольном охлаждении нагретой поверхности // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 1. С. 142.
149. *Duke-Walker V., Musick B.J., McFarland J.A.* Experiments on the Breakup and Evaporation of Small Droplets at High Weber Number // *Int. J. Multiphase Flow.* 2023. V. 161. P. 104389.
150. *Worner M.* Maximum Spreading of an Impacting Drop // *Int. J. Multiphase Flow.* 2023. V. 167. P. 104528.
151. *Cai C., Liu H., Chen H., Si C.* Alcohol-induced Elevation in the Dynamic Leidenfrost Point Temperature for Water Droplet Impact // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2023. V. 215. P. 124483.
152. *Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н.* Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 2. С. 280.
153. *Mudawar I., Bowers H.B.* Parametric Study of Ultra-high CHF in Highly Subcooled Water Inside Small Diameter Tubes // *Convective Flow Boiling* / Ed. Chen J.C. Taylor & Francis, 1995. P. 117.
154. *Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Федуненков В.М.* О природе “газового” кризиса кипения // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 6. С. 881.
155. *Васильев Н.В., Вараксин А.Ю., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Эпельфельд А.В.* Характеристики кипения воды, недогретой до температуры насыщения, на структурированных поверхностях // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 6. С. 712.
156. *Васильев Н.В., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А., Вавилов С.Н.* Паровые агломераты и сухие пятна как предвестники кризиса кипения недогретой жидкости в канале // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 3. С. 373.
157. *Сычев А.И.* Воспламенение систем жидкость–пузырьки газа ударной волной // *ФГВ.* 1985. Т. 21. № 2. С. 130.
158. *Сычев А.И.* Волна детонации в системе жидкость–пузырьки газа // *ФГВ.* 1985. Т. 21. № 3. С. 103.
159. *Кузнецов Н.М., Копотев В.А.* Структура волны и условие Чепмена–Жуге при гетерогенной детонации в жидкостях с пузырьками газа // *Докл. АН СССР.* 1989. Т. 304. № 4. С. 850.
160. *Ждан С.А.* О стационарной детонации в пузырьковой среде // *ФГВ.* 2002. Т. 38. № 3. С. 85.
161. *Гималтдинов И.К., Лепихин С.А.* Исследование постдетонационных волн после встречного столкновения детонационных волн в пузырьковой жидкости // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 2. С. 236.
162. *Гималтдинов И.К., Родионов А.С., Кочанова Е.Ю.* Динамика детонационных волн при наклонном падении на границу пузырьковой жидкости // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 3. С. 421.
163. *Гималтдинов И.К., Лепихин С.А.* Об инициировании пузырьковой детонации волнами малой амплитуды // *ТВТ.* 2022. Т. 60. № 5. С. 715.
164. *Губайдуллин Д.А., Гафиятов Р.Н.* Отражение и прохождение акустической волны через многофракционный пузырьковый слой // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 1. С. 97.
165. *Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В.* Акустические волны в жидкости с газовыми включениями, имеющими жидкую прослойку и вязкоупругую оболочку // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 4. С. 533.
166. *Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В.* Волновая динамика капель перфторуглерода в вязкоупругой жидкости // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 3. С. 436.
167. *Аганин А.А., Хисматуллина Н.А., Нигматуллин Р.И.* Импульсное воздействие на коллапс кавитационного пузырька // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 3. С. 419.
168. *Аганин А.А., Аганин И.А., Давлетишин А.И., Нигматуллин Р.И.* Отклик газовых пузырьков в сферических кластерах на однократный импульс разрежения // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 1. С. 98.
169. *Валиев Р.И., Хафизов А.А., Багаутдинова Л.Н., Гайсин Ф.М., Басыров Р.Ш., Гайсин Аз.Ф., Гайсин Ал.Ф.* Электрические разряды переменного тока в газожидкостной среде раствора хлорида натрия при атмосферном давлении // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 4. С. 634.
170. *Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чебакова В.Ю.* Кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 869.

УДК 536.71

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ ДО 4 КБАР МЕТОДОМ ИЗОБАРИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА

© 2023 г. А. В. Дороватовский, М. А. Шейндлин, Д. В. Минаков*

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия***E-mail: minakovd@iht.ru*

Поступило в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Выполнены измерения температуры плавления циркония при разных давлениях в диапазоне от 1 до 4000 бар методом импульсного нагрева электрическим током. Полученная зависимость температуры плавления от давления дает оценку наклона кривой плавления циркония 62 К/ГПа, что согласуется с результатами первопринципных расчетов.

DOI: 10.31857/S0040364423060054

ВВЕДЕНИЕ

Импульсный нагрев проводников электрическим током успешно используется для измерения теплофизических свойств металлов как в твердом, так и в жидком состояниях [1, 2]. Среди исследуемых свойств можно выделить энтальпию [3, 4], теплоемкость [5–7], изменение плотности при термическом расширении [8–10], удельное сопротивление [11, 12] и др. [13, 14].

Экспериментальная установка по импульсному нагреву, используемая в данной работе, позволяет создавать давление инертного газа в камере высокого давления в несколько тысяч бар, что в сочетании с пирометрическими измерениями высокой точности дает возможность, помимо измерений зависимостей теплофизических свойств от количества вложенной энергии, определить зависимость термодинамических свойств от давления. В этой связи прямое измерение наклона кривой плавления циркония представляется интересной и актуальной задачей.

В работе [15], посвященной расчету кривой плавления Zr с помощью первопринципного метода квантовой молекулярной динамики [16], показано, что оценка наклона кривой плавления как с помощью соотношения Клапейрона–Клаузиуса [17], так и путем прямого молекулярно-динамического моделирования с использованием критерия Линдемана предсказывает более крутой наклон (более чем в три раза), чем ожидается на основе анализа имеющихся экспериментов с подогреваемыми алмазными наковальнями [18–20]. Однако трудности в интерпретации плавления в таких экспериментах и ряд сопутствующих явлений, искажающих результаты, зачастую приводят к тому, что выводы таких исследований со временем пересматриваются [21]. В этой связи исполь-

зование иной экспериментальной методики может дать важную дополнительную информацию, способную разрешить возникшее противоречие. Исследование плавления циркония в стационарных экспериментах затруднено вследствие его тугоплавкости (температура плавления $T_m = 2128$ К при атмосферном давлении [22]). Однако для динамического метода импульсного нагрева током высокой плотности со скоростью нагрева на уровне 10^8 К/с такая температура является достижимой. Ранее попытка оценить наклон кривой плавления тугоплавкого металла предпринималась в эксперименте по импульсному нагреву вольфрамовой проволоки в капилляре [23]. Такой подход является менее точным, чем используемый в данной работе, так как не позволяет контролировать давление, которое определяется косвенными измерениями, но и требования к погрешности пирометрических измерений в этом случае менее строгие.

Целью данной работы является прямое измерение кривой плавления циркония в эксперименте по импульсному нагреву проводников путем анализа сдвига плато плавления на термограмме при изменении давления в рабочей камере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Установка для измерения термодинамических свойств методом импульсного нагрева электрическим током позволяет определять зависимости энтальпии, плотности и сопротивления электропроводных материалов для температур выше 1300 К и в диапазоне давлений от 1 бар до нескольких килобар. Для создания и контроля давления установка имеет в своем составе камеру высокого давления и систему создания высокого газового давления. Камера высокого давления представляет собой однослойный сосуд, выполненный из спе-

специальной высокопрочной стали, и позволяет работать при давлениях до 7000 бар. В качестве газа, создающего давление, применялся гелий. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки с указанием ключевых элементов. Ток фиксируется с помощью трансформатора тока Pearson 101, напряжение — высоковольтным щупом с делителем 1 : 100. Яркостная температура регистрируется с помощью высокоскоростного широкодиапазонного пирометра с логарифмическим усилителем и временем отклика менее 1 мкс. Пирометр оснащен сменными фильтрами, в рамках данного эксперимента использовался фильтр с шириной полосы 40 нм. Калибровка производилась от 1300 до 3000 К по высокотемпературной модели абсолютно черного тела (АЧТ), яркостная температура которого, в свою очередь, определялась пирометром Chino IR-RST90H. Эффективная длина волны пирометра составляет 885 нм. Коррекция на пропускание оптических элементов в камере высокого давления, величина которой зависела от давления, определялась в специальных экспериментах. Например, при изменении давления гелия в камере от 1 до 3 кбар уровень сигнала пирометра возрастает на 2% за счет уменьшения отражений на границах оптических окон. Электрические сигналы пирометра, напряжения и тока оцифровываются двумя синхронизированными аналого-цифровыми преобразователями (АЦП) с разрядностью от 12 до 16 бит и частотой выборки 80–125 МГц.

В работе использовалась циркониевая проволока, произведенная компанией Alfa Aesar, диаметром 1 мм с содержанием неметаллических примесей не более 0.8% и содержанием гафния не более 4.5%. Проведенный анализ с помощью СЭМ-ЭДС показал содержание гафния 1.5%. Длина и диаметр измерялись с применением ин-

струментального микроскопа ММИ-2 и микрометра. После зажима образцов в держателе рабочая длина составляла от 15 до 30 мм. Измерение размеров образца не являлось необходимым для получения данных о температуре, однако использовалось для контроля энтальпии фазового перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе импульсных экспериментов анализировались зависимости температуры от энтальпии в окрестности плавления. Вследствие кратковременности процесса нагрева теплопотери всех видов (радиационные и за счет теплопроводности в цанги и в окружающий газ) незначительны и составляют в сумме доли процента [24], поэтому они не учитывались при расчете введенной энергии по измеренному току и напряжению. Получаемые термограммы имели ярко выраженное плато, соответствующее плавлению, однако плато имело небольшой положительный наклон в подавляющем большинстве экспериментов. В процессе плавления яркостная температура возрастала на 5–8 К. Рост яркостной температуры на плато плавления присутствовал во всем проанализированном диапазоне давлений. Причиной такого поведения могут служить либо отличие излучательной способности жидкой и твердой фаз, которое подтверждается результатами моделирования, либо неоднородность нагрева [25, 26], при котором поверхность плавится первой и в дальнейшем нагревается в процессе распространения волны плавления внутрь образца, либо эффекты, связанные с наличием оксидной пленки на поверхности образца, которые имеют место в сходных экспериментах для других металлов, например для железа и урана. Полученные термограммы анализировались путем усреднения сигнала пирометра в районе плато плавления. Несмотря на наличие шума в сигнале пирометра, превышающего по амплитуде 20 К, при усреднении в течение 1 мкс и более (длительность плато плавления в проводимых экспериментах составляла несколько микросекунд) ошибка среднего значения не превышала 1 К. В качестве яркостной температуры плавления брались значения в середине плато, при этом неопределенность средней точки давала погрешность на уровне 2 К. Сопоставлением яркостной температуры плавления в окрестности 1 бар при эффективной длине волны пирометра 885 нм и известной истинной температуры плавления 2128 К [22] получено значение излучательной способности на уровне 0.45. Высокое значение излучательной способности объясняется в первую очередь шероховатостью образцов, однако полученное значение соответствует экспериментальным оценкам других авторов [27]. Отметим, что в работе [27] наблюдался сложный ход зависимости нормальной спектральной излучательной способности от температуры с “полочкой” в окрестности плавления на уровне, соответствующ-

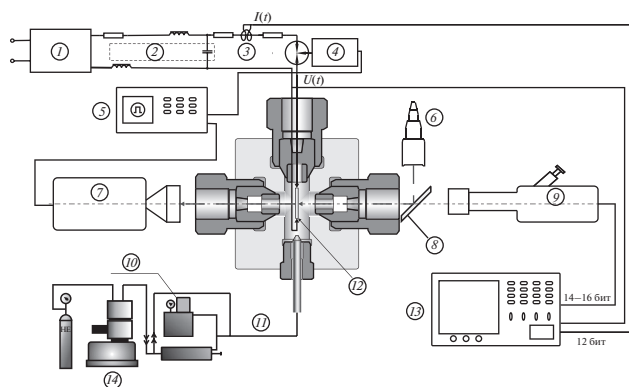


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — блок питания 25 кВ, 150 мА; 2 — батарея конденсаторов 2×24 мкФ, 25 кВ; 3 — трансформатор тока; 4 — блок поджига разрядника; 5 — система запуска; 6 — лазер подсветки, 660 нм; 7 — стрик-камера; 8 — дихроичное зеркало; 9 — пирометр; 10 — вторая ступень сжатия (3000–7000 бар); 11 — подача газа, 1–7000 бар; 12 — образец в камере высокого давления; 13 — система сбора данных; 14 — мембранный компрессор, 3000 бар.

шем настоящим измерениям. Ввиду отсутствия оснований полагать излучательную способность зависящей от давления в диапазоне давлений до 4 кбар, что подтверждается также первопринципными расчетами, есть возможность использовать полученное значение для расчета истинной температуры при повышенных давлениях. Зависимость температуры плавления от давления определялась в диапазоне от 1 до 4000 бар. Пример получаемых термограмм в окрестности плавления для давлений 1 и 3000 бар представлен на рис. 2. На нем отчетливо видно изменение температуры плавления при изменении давления.

Линейная аппроксимация полученных точек для зависимости температуры на плато плавления от давления дает значение наклона кривой плавления $dT/dP = 62 \pm 6$ К/ГПа (рис. 3). Данная величина находится в хорошем согласии с наклоном кривой плавления циркония, полученной с помощью расчетов методом квантовой молекулярной динамики с использованием критерия Линдемана [15] — 56 К/ГПа, также показанной на рис. 3. Отметим, что экспериментальная оценка энтальпии плавления 14 кДж/моль (рис. 2) находится в хорошем согласии с результатами первопринципных расчетов [17]. С использованием этой величины и оценки скачка объема при плавлении из первопринципного расчета ранее с помощью соотношения Клапейрона—Клаузиуса была получена оценка 60 К/ГПа [17], которая также хорошо согласуется с результатами настоящего эксперимента.

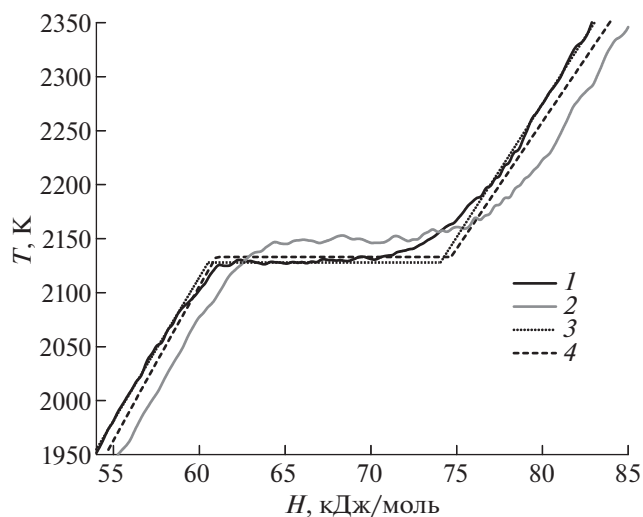


Рис. 2. Термограммы в окрестности температуры плавления при давлении 1 и 3000 бар: 1 — измеренная зависимость температуры от энтальпии при давлении 1 бар; 2 — 3000 бар; 3 — линейные аппроксимации для термограммы, измеренной при 1 бар, проведенные через близкие к линейным участки термограммы (для твердой фазы использовался диапазон температур 1950–2090 К, для жидкости — 2180–2350 К); 4 — зависимость при 1 бар из справочника ИВТАНТЕРМО [28, 29].

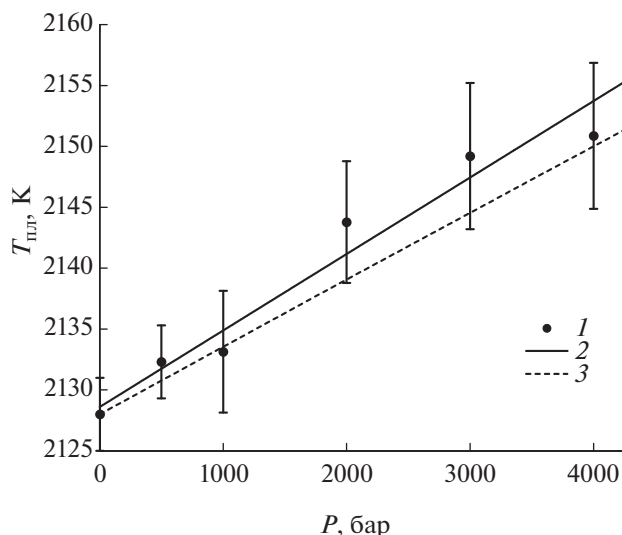


Рис. 3. Зависимость температуры плавления от давления: 1 — данные измерений для разных давлений, 2 — линейная аппроксимация экспериментальных данных, 3 — аппроксимация данных первопринципных расчетов с использованием критерия Линдемана [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено первое прямое измерение наклона кривой плавления в динамическом эксперименте по импульсному нагреву циркониевых проволок. Измеренный наклон кривой плавления составляет 62 ± 6 К/ГПа, что хорошо согласуется с оценкой наклона кривой плавления, полученной ранее с помощью соотношения Клапейрона—Клаузиуса (60 К/ГПа) [17] и с использованием критерия Линдемана в первопринципных расчетах (56 К/ГПа) [15].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-79-10398, <https://rscf.ru/en/project/20-79-10398/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савватимский А.И., Коробенко В.Н. Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Изд-во МЭИ, 2012. 216 с.
2. Boivineau M., Pottlacher G. Thermophysical Properties of Metals at Very High Temperatures Obtained by Dynamic Heating Techniques: Recent Advances // Int. J. Mater. Prod. Technol. 2006. V. 26. № 3–4. P. 217.
3. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Свойства твердого и жидкого циркония // ТВТ. 1991. Т. 29. № 5. С. 883.
4. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Измерение температуры циркония от температуры плавления до 4100 К с применением моделей черного тела в жидком состоянии // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 518.
5. Костановский А.В., Костановская М.Е. Определение теплоемкости в экспериментах импульсного электрического нагрева // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 790.

6. Савватимский А.И. Теплоемкость и электросопротивление металлов Та и W от точки плавления до 7000 К при импульсном нагреве током // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 686.
7. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Удельная теплоемкость жидкого циркония до 4100 К // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 712.
8. Leitner M., Pottlacher G. Density of Liquid Iridium and Rhenium from Melting up to the Critical Point // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. № 10. P. 139.
9. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Температурная зависимость плотности и удельного электросопротивления жидкого циркония до 4100 К // ТВТ. 2001. Т. 39. № 4. С. 566.
10. Korobenko V.N., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Savvatimski A.I. Zirconium and Iron Densities in a Wide Range of Liquid States // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. P. 307.
11. Korobenko V.N., Savvatimski A.I., Sevostyanov K.K. Experimental Investigation of Solid and Liquid Zirconium // High. Temp.—High Press. 2001. V. 33. № 6. P. 647.
12. Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Вальяно Г.Е., Киреева А.Н., Патрикеев Ю.Б. Электрическое сопротивление жидкого гадолиния (с содержанием углерода 29 ат. %) для температур 2000–4250 К // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 148.
13. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Свойства жидкого циркония до 4100 К // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 10. С. 1742.
14. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // УФН. 1984. Т. 144. № 10. С. 215.
15. Minakov D.V., Paramonov M.A., Demyanov G.S., Fokin V.B., Levashov P.R. Ab Initio Calculation of Hafnium and Zirconium Melting Curves via the Lindemann Criterion // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. № 21. P. 214105.
16. Ломоносов И.В., Фортнова С.В. Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
17. Paramonov M.A., Minakov D.V., Fokin V.B., Knyazev D.V., Demyanov G.S., Levashov P.R. Ab Initio Inspection of Thermophysical Experiments for Zirconium Near Melting // J. Appl. Phys. 2022. V. 132. № 6. P. 065102.
18. Parisiades P., Cova F., Garbarino G. Melting Curve of Elemental Zirconium // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 5. P. 054102.
19. Radousky H.B., Armstrong M.R., Austin R.A., Stavrou E., Brown Sh., Chernov A.A., Gleason A.E. et al. Melting and Refreezing of Zirconium Observed Using Ultrafast X-Ray Diffraction // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. № 1. P. 013192.
20. Pigott J.S., Velisavljevic N., Moss E.K., Draganic N., Jacobsen M.K., Meng Y., Hrubciak R., Sturtevant B.T. Experimental Melting Curve of Zirconium Metal to 37 GPa // J. Phys.: Condens. Matter. 2020. V. 32. № 35. P. 355402.
21. Hrubciak R., Meng Y., Shen G. Microstructures Define Melting of Molybdenum at High Pressures // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 14562.
22. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89th ed. / Ed. Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2008–2009. 2736 p.
23. Kloss A., Hess H., Schneidenbach H., Grossjohann R. Scanning the Melting Curve of Tungsten by a Submicrosecond Wire-explosion Experiment // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. № 4. P. 1199.
24. Беликов Р.С. Экспериментальное исследование теплофизических свойств системы Мо–С эвтектического состава и графита при высоких температурах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2018.
25. Ткаченко С.И., Хищенко К.В., Воробьев В.С., Левашов П.Р., Ломоносов И.В., Фортнов В.Е. Метастабильные состояния жидкого металла при электрическом взрыве // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 728.
26. Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э. Проблемы измерения температуры проводников, нагреваемых импульсом электрического тока // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 371.
27. Cagran C., Brunner C., Seifert A., Pottlacher G. Liquid-phase Behaviour of Normal Spectral Emissivity at 684.5 nm of Some Selected Metals // High Temp.—High Press. 2002. V. 34. № 6. P. 669.
28. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. / Под ред. Глушко В.П. Т. 4. М.: Наука, 1981. 624 с.
29. Belov G.V., Dyachkov S.A., Levashov P.R. et al. The IVTANTHERMO-Online Database for Thermodynamic Properties of Individual Substances with Web Interface // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 946. № 1. P. 012120.

УДК 534-13: 534.23

ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОГО АЭРОЗОЛЯ В УЗКОЙ ЗАКРЫТОЙ ТРУБЕ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ РЕЖИМЕ КОЛЕБАНИЙ

© 2023 г. Д. А. Губайдуллин*, Р. Г. Зарипов, Л. А. Ткаченко, Л. Р. Шайдуллин, С. А. Фадеев

*Институт механики и машиностроения – ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия***E-mail: gubaidullin@imm.knc.ru*

Поступило в редакцию 09.06.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принято к публикации 31.10.2023 г.

Экспериментально исследованы нелинейные колебания газа и осаждения табачного дыма при резонансе в узкой закрытой трубе. На полученных осциллограммах наблюдается асимметричность переднего и заднего фронтов волны давления. С возрастанием амплитуды колебаний поршня выявлено увеличение уровня звукового давления газа до 163 дБ при максимальной исследуемой амплитуде возбуждения 0.3 мм. Осаждение частиц табачного дыма в резонансном режиме колебаний с амплитудой возбуждения 0.3 мм происходит в 24 раза быстрее по сравнению с естественным осаждением.

DOI: 10.31857/S0040364423060078

ВВЕДЕНИЕ

Динамические процессы в однородном газе и в многофазных средах нередко наблюдаются при различных природных явлениях и широко распространены во многих сферах человеческой деятельности [1–3]. Например, акустические колебания в аэрозоле, при которых происходит его коагуляция, осаждение и другие физические процессы [4]. Известно, что эффективность данных процессов зависит от дисперсного состава аэрозольных частиц, концентрации аэрозоля, свойств дисперсной среды, параметров колебаний. В обзорах [5, 6] рассмотрены экспериментальные и теоретические исследования двухфазных потоков и динамика частиц аэрозоля в волновых полях. Высокодисперсные фракции частиц коагулируют интенсивнее, чем средне- или крупнодисперсные, однако времени на их полное осаждение требуется намного больше. Ускорение физических процессов наблюдается при сильно интенсивных колебаниях или при наличии в системе твердых полидисперсных частиц. На практике наиболее благоприятны для акустического воздействия аэрозоли средней дисперсности, около 10 мкм. Обычно средняя дисперсность характерна для аэрозолей в виде табачного дыма [7]. Исследования осаждения дыма в закрытой трубе показали, что при определенных концентрациях слабые ударные волны обеспечивают высокую скорость коагуляции по сравнению с синусоидальными колебаниями газа большой амплитуды [8, 9]. При этом выявлено, что присутствие частиц дыма различной плотности в акустическом поле может влиять на стоячую волну и, соответственно, на значение резонансной частоты трубы [10]. Полученные результаты при-

менимы при агрегации, фрагментации, сепарации, осаждении, удалении и переносе частиц дыма [11–15]. Ранее исследовано осаждение дыма в широкой закрытой трубе при переходе к ударно-волновому режиму и при различных степенях заполнения трубы [16–18]. Установлено ускоренное осаждение частиц при колебаниях газа с резонансной частотой с наименьшим временем для случая трубы, заполненной дымом наполовину. В настоящей работе исследуется осаждение полидисперсного аэрозоля в виде табачного дыма при нелинейных колебаниях среды с первой резонансной частотой в узкой закрытой трубе. Данные результаты могут быть использованы для решения актуальных проблем экологии атмосферы, загрязненной выбросами дыма, на различных промышленных объектах.

Целью данной работы является исследование колебаний газа и осаждения табачного дыма в узкой закрытой трубе при резонансной частоте возбуждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на экспериментальной установке (рис. 1), основанной на комплексе оборудования TV51075, который представляет собой виброгенератор S511 с усилителем мощности марки BAA 120 (TIRA) [19]. В основании вертикальной трубы с внутренним радиусом $R = 0.01825$ м колебался по гармоническому закону поршень, который приводился в движение виброгенератором. Противоположный конец трубы герметично был закрыт плоской крышкой. Длина закрытой трубы составляла $L = 1.06$ м. Управление вибростендом и

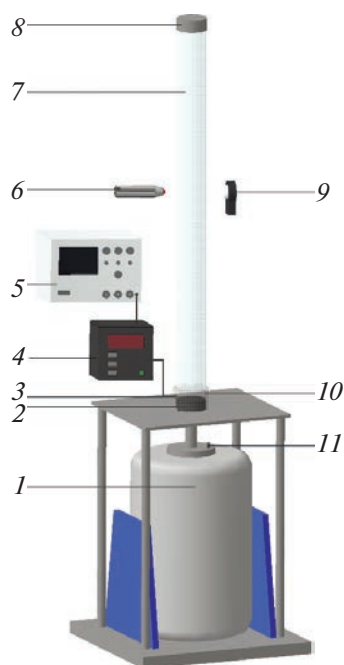


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – виброгенератор, 2 – поршень, 3 – датчик давления, 4 – трехканальный мостовой усилитель, 5 – осциллограф, 6 – лазер, 7 – труба, 8 – крышка, 9 – датчик люксметра, 10 – поршень, 11 – акселерометр.

контроль задаваемых параметров осуществлялись через компьютер посредством IEPЕ-акселерометра марки 4513-001 (Brüel & Kjær) и контроллера типа VR8500-1 (Vibration Research Corp.). Давление газа у поршня измерялось пьезоэлектрическим датчиком модели 8530C-15 (ENDEVCO). Сигнал с датчика через трехканальный мостовой усилитель напряжения модели 136 (ENDEVCO) подавался на цифровой осциллограф TDS3012C (Tektronix). Частоты и амплитуды колебаний поршня задавались с точностью до 10^{-3} Гц и 10^{-5} м соответственно. Погрешность датчика для измерения амплитуды колебаний давления среды составляла 0.2%. Диаметр частиц полидисперсного аэрозоля – 1–10 мкм. Распределение частиц рассматриваемого табачного дыма по размерам получено с помощью лазерного спектрометра LAP-320 фирмы “TOPAS” [17]. Начальная концентрация аэрозоля в трубе – $1.35 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ [5], что соответствует малым объемному $\alpha = 6.8 \times 10^{-5}$ и массовому $m = 0.034$ содержаниям частиц [1]. Осаждение табачного дыма исследовалось с помощью системы, включающей лазер SYD1230 с длиной волны 650 нм и цифровой люксметр марки АТТ-1505 (Актаком). Лазерный луч направлялся перпендикулярно оси трубы, проходил через дым и попадал на светочувствительный датчик люксметра. В результате, исходя из данных показаний люксметра, определялось время осаждения дыма [17]. Полученные с

погрешностью 4% показания датчика люксметра переводились в значения концентрации частиц дыма. Для оценки числовой концентрации аэрозоля можно воспользоваться соотношением [18]

$$N = N_0 \frac{E_t - E_0}{E_1 - E_0},$$

где E_1 – значения освещенности с датчика люксметра после полного заполнения трубы аэрозолем, E_0 – показание люксметра до заполнения трубы, E_t – показания датчика в момент времени t . Расширенная неопределенность результатов измерений освещенности прибором $u_L = 5.15\%$ и датчика давления $u_p = 0.26\%$ с учетом случайных и систематических погрешностей для коэффициента охвата $k = 2$ (доверительная вероятность $P = 0.95$). Эксперименты проводились при нормальных условиях и температуре окружающего воздуха 296.5 К.

Труба считается узкой при выполнении критерия $R \ll 0.61\lambda$, где λ – длина волны [20]. Для условий эксперимента вблизи первой резонансной частоты колебаний газа критерий выполняется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости амплитуды колебаний давления газа p от амплитуды колебаний поршня l при различных частотах возбуждения представлены на рис. 2. Наблюдаемая первая резонансная частота газа в трубе $f = 160.66$ Гц. Зависимость $p(l)$ описывается степенным законом (рис. 2а) [16]

$$p = Al^n, \quad (1)$$

где коэффициенты A и n для разных значений частот представлены в таблице. Вдали от резонансной частоты при 3.34 Гц и более наблюдается линейная зависимость $p(l)$, о чем свидетельствует показатель степени $n = 1$. Вблизи резонанса, где $0.5 < n < 1$, кривые становятся нелинейными. Стоит отметить асимметричность переднего и заднего фронтов волны давления на осциллограммах (рис. 2б). С ростом интенсивности колебаний рас-

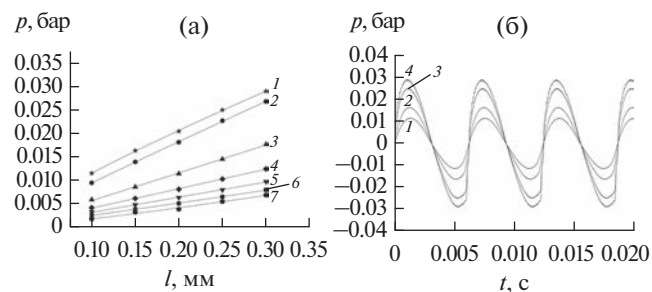


Рис. 2. Зависимости p от l вблизи поршня (а) при различных частотах: 1 – 160.66 Гц, 2 – 162, 3 – 164, 4 – 166, 5 – 168, 6 – 170, 7 – 172; осциллограммы колебаний давления газа при резонансе (б): 1 – 0.1 мм, 2 – 0.15, 3 – 0.25, 4 – 0.3.

Коэффициенты в формуле (1) и значения SPL при $l = 0.3$ мм

f , Гц	160.66	162	164	168	172
A , бар/мм	0.08	0.084	0.06	0.032	0.028
n	0.84	0.95	1	1	1
SPL , дБ	163.24	162.55	158.95	153.75	150.74

тет крутизна переднего фронта, что свидетельствует о близости к ударно-волновому режиму колебаний.

На рис. 3 представлены зависимости числовой концентрации частиц дыма от времени при колебаниях газа с резонансной частотой. В закрытой трубе при наличии колебаний наблюдается ускоренное осаждение дыма, которое происходит более эффективно с увеличением амплитуды смещения поршня. Возрастание l от 0.1 до 0.3 мм ведет к росту уровня звукового давления (SPL) от 155 до 163 дБ. Уровень звукового давления определяется формулой [15]

$$SPL = 20 \lg \frac{p}{p_0},$$

где p_0 — исходное давление (порог слышимости), равное 2×10^{-10} бар. Удаление от резонанса ведет к уменьшению акустического давления до 150 дБ (таблица). В работах [14, 15] экспериментально доказана эффективность акустической агломерации уже при 130 дБ: этот процесс применялся в качестве предварительной обработки частиц золы для их последующего удаления. В режиме перехода к ударным волнам при $SPL = 164.85$ дБ, ре-

зонансной частоте и $l = 0.3$ мм осаждение дыма происходит в 1.9 раза быстрее [16] по сравнению с результатами данной работы.

При максимальной амплитуде возбуждения $l = 0.3$ мм осаждение дыма протекает за 132 с, что в 24 раза меньше времени естественного осаждения. Ускорение процесса осаждения объясняется тем, что при резонансной частоте возникают акустические течения в виде двух тороидальных вихрей в ядре потока, которые вовлекают частицы дыма в движение, что приводит к последующему осаждению частиц на стенках [11, 18, 21]. Поскольку скорость акустических течений пропорциональна квадрату амплитуды скорости газа в акустической волне [22–24], снижение амплитуды колебаний и величины SPL приводит к уменьшению скорости вихрей, что, соответственно, проявляется в увеличении времени осаждения до 484 с при $l = 0.1$ мм.

Известно, что для различных по размеру частиц благоприятными являются определенные параметры акустического воздействия: диапазон частот, уровень звукового давления [4]. Исследование акустической агломерации частиц размерами до 10 мкм показало, что более эффективное удаление частиц происходит при частотах 1.2–1.4 кГц и 2.4 кГц в сравнении с частотами 1, 2 кГц [14]. Однако полученные результаты (рис. 3) показывают, что и при более низких резонансных частотах осаждение частиц дыма является эффективным процессом [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования колебаний газа с первой резонансной частотой и осаждения дыма в узкой закрытой трубе. Выявлены увеличение амплитуды колебаний давления газа и рост крутизны переднего фронта волны давления с возрастанием амплитуды колебаний поршня. С приближением к резонансу наблюдается увеличение уровня звукового давления до 163 дБ. Показано уменьшение числовой концентрации частиц дыма в трубе со временем для всех исследуемых амплитуд колебаний в резонансном режиме. Осаждение частиц дыма при резонансной частоте колебаний и $l = 0.3$ мм происходит быстрее в 3.6 раза, чем при $l = 0.1$ мм, и в 24 раза по сравнению с естественным осаждением.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 20-11-20070, <https://rscf.ru/project/20-11-20070/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Т. 1. 464 с.
2. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е. Нелинейная волновая механика и технологии. Волновые и колеба-

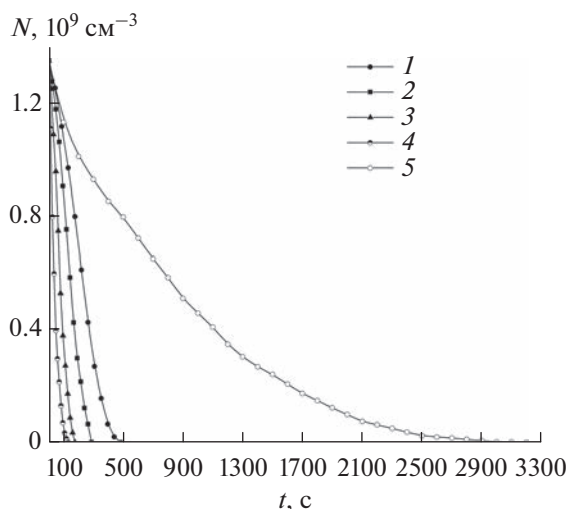


Рис. 3. Зависимости числовой концентрации частиц табачного дыма от времени при резонансной частоте $f = 160.66$ Гц: точки — экспериментальные результаты, сплошные линии — аппроксимации сплайнами; 1 — 0.1 мм, 2 — 0.15, 3 — 0.25, 4 — 0.3, 5 — естественное осаждение.

- тельные явления в основе высоких технологий. Изд. 2-е, доп. М.: Ин-т комп. иссл., 2011. 780 с.
3. Ilgamov M.A., Zaripov R.G., Galiullin R.G., Repin V.B. Nonlinear Oscillations of a Gas in a Tube // Appl. Mech. Rev. 1996. V. 49. № 3. P. 137.
 4. Медников Е.П. Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 263 с.
 5. Davies C.N. Cigarette Smoke: Generation and Properties of the Aerosol // J. Aerosol Sci. 1988. V. 19. № 4. P. 463.
 6. Гуляев А.М., Кузнецов В.М. Коагуляция аэрозолей под действием периодических ударных волн // Акуст. журн. 1962. Т. 8. № 4. С. 473.
 7. Shuster K., Fichman M., Goldshtein A., Gutfinger C. Agglomeration of Submicrometer Particles in Weak Periodic Shock Waves // Phys. Fluids. 2002. V. 14. № 5. P. 1802.
 8. Вараксин А.Ю. Двухфазные потоки с твердыми частицами, каплями и пузырями: проблемы и результаты исследований // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 646.
 9. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Осипов П.П., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р. Волновая динамика газозвесей и отдельных частиц при резонансных колебаниях // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 443.
 10. Ran W., Saylor J.R. The Directional Sensitivity of the Acoustic Radiation Force to Particle Diameter // J. Acoust. Soc. Am. 2015. V. 137. № 6. P. 3288.
 11. Merrell T.M., Saylor J.R. Demisting Using an Ultrasonic Standing Wave Field // J. Acoust. Soc. Am. 2017. V. 141. № 1. P. 172.
 12. Qiao Z., Pan X., Liang S. et al. Particulate Aggregation Through a Modulated Annular One-dimensional Acoustic Field at Resonant Frequencies // Particuology. 2021. V. 57. P. 82.
 13. Li K., Wang E., Wang Q. et al. Improving the Removal of Inhalable Particles by Combining Flue Gas Condensation and Acoustic Agglomeration // J. Cleaner Prod. 2020. V. 261. 121270.
 14. Liu J.Z., Zhang G.X., Zhou J.H. et al. Experimental Study of Acoustic Agglomeration of Coal-fired Fly Ash Particles at Low Frequencies // Powder Technology. 2009. V. 193. P. 20.
 15. Zhou D., Luo Z., Jiang J. et al. Experimental Study on Improving the Efficiency of Dust Removers by Using Acoustic Agglomeration as Pretreatment // Powder Technology. 2016. V. 289. P. 52.
 16. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р. Экспериментальное исследование коагуляции и осаждения газозвесей в закрытой трубе при переходе к ударно-волновому режиму // ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 484.
 17. Gubaidullin D.A., Zaripov R.G., Tkachenko L.A., Shaidullin L.R. Deposition of Polydisperse Gas Suspensions with Nonlinear Resonance Oscillations in a Closed Tube // J. Acoust. Soc. Am. 2019. V. 145. № 1. P. EL30.
 18. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р. Динамика табачного дыма при резонансных колебаниях в закрытой трубе // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 312.
 19. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А. Экспериментальное исследование коагуляции и осаждения аэрозоля в закрытой трубе в безударно-волновом режиме // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 603.
 20. Исакович М. А. Общая акустика. М.: Наука, 1973. 496 с.
 21. Ниборг В. Акустические течения. Физическая акустика. Т. 2 / Под ред. Мэзон У. М.: Мир, 1969. С. 302.
 22. Зарембо Л.К., Красильников В.А. Введение в нелинейную акустику. М.: Наука, 1966. 520 с.
 23. Галиуллин Р.Г., Тимохина Л.А., Филипов С.Е. Акустические течения при резонансных колебаниях газа в цилиндрической трубе // Акуст. журнал. 2001. Т. 47. № 5. С. 611.
 24. Hamilton M.F., Ilinskii Y.A., Zabolotskaya E.A. Thermal Effects on Acoustic Streaming in Standing Waves // J. Acoust. Soc. Am. 2003. V. 114. P. 3092.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ В СРЕДАХ С ДВОЙНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

© 2023 г. М. Н. Шамсиев^{1, 2, *}, М. Х. Хайруллин^{1, 2, **}, П. Е. Морозов^{1, 2},
В. Р. Гадильшина^{1, 2}, А. И. Абдуллин¹, А. В. Насыбуллин²

¹Институт механики и машиностроения - ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

²ГБОУ ВО «Альметьевский государственный нефтяной институт», г. Альметьевск, Россия

*E-mail: mshamsiev@imm.knc.ru

**E-mail: khairullin@imm.knc.ru

Поступило в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принято к публикации 03.10.2023 г.

Построена математическая модель неизо термической фильтрации жидкости в среде с двойной пористостью. Исследовано влияние фильтрационных и теплофизических параметров трещиновато-пористого пласта на кривые изменения температуры, давления и их производные в забое вертикальной скважины. На основе предложенной модели разработан вычислительный алгоритм интерпретации результатов термогидродинамических исследований вертикальных скважин. В качестве исходной информации использованы замеры давления и температуры в забое скважины после ее пуска.

DOI: 10.31857/S0040364423050162

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с развитием технологии глубинных измерений информация об изменении температуры и давления в забое скважины широко используется для определения фильтрационных и теплофизических параметров пласта. Аналитическая зависимость между изменениями пластовых температур и давлений для вертикальной скважины была впервые установлена Э.Б. Чекалюком [1]. На основе этой зависимости предложен метод термодинамического зондирования для оценки фильтрационных параметров пласта в окрестности скважины.

Для определения теплофизических параметров пласта в [2–5] разработаны вычислительные алгоритмы на основе методов регуляризации. В качестве исходной информации использовались результаты термогидродинамических исследований скважин. В [6, 7] предложена совместная математическая модель для описания термогидродинамических процессов в нефтяном пласте и стволе вертикальной скважины. Она позволяет по температурным измерениям в стволе скважины получать профиль притока добывающей скважины.

В настоящей работе строится математическая модель неизо термической фильтрации жидкости к вертикальной скважине в трещиновато-пористой среде по модели Г.И. Баренблатта, Ю.П. Желтова, И.Н. Кочиной [8]. Проводится анализ кри-

вых изменения температуры, давления и их производных в зависимости от теплофизических и фильтрационных параметров пласта. Предлагается вычислительный алгоритм интерпретации результатов термогидродинамических исследований вертикальных скважин на основе теории решения обратных задач.

ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ

Неизо термическая фильтрация жидкости в трещиновато-пористых средах рассматривалась в работах [9–11]. Трещиновато-пористые породы моделируются как некоторая сложная система, состоящая из двух сред, вложенных одна в другую. Первая среда состоит из трещин, а вторая из малопроницаемых блоков. Между первой и второй средами происходит обмен жидкостью. Так как проницаемость блоков на несколько порядков меньше, чем у трещин, то потоком жидкости в блоках можно пренебречь, т.е. считать, что фильтрация жидкости происходит по трещинам, а блоки их подпитывают [8, 12, 13]. При изучении переходных процессов неизо термической фильтрации слабосжимаемой жидкости можно не учитывать теплопроводность, поскольку ее эффект мал по сравнению с конвективным переносом тепла [14]. Поэтому при термогидродинамических исследованиях скважин кондуктивным теплопере-

носом в трещинах можно пренебречь. Для учета состояния призабойной зоны вводится дополнительный стационарный перепад давления на стенке скважины. Это дополнительное падение давления происходит в бесконечно тонкой зоне — “скин-эффект” [15]. Один из способов учета скин-эффекта состоит в использовании эффективного радиуса скважины.

С учетом перечисленных допущений процесс неізотермической фильтрации жидкости к вертикальной скважине в трещиновато-пористом пласте описывается следующей системой уравнений:

$$\beta_1^* \frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{k_1}{\mu} r \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) + q, \quad r_{ws} < r < R_e, \quad t > 0; \quad (1)$$

$$\beta_2^* \frac{\partial p_2}{\partial t} = -q, \quad r_{ws} \leq r < R_e, \quad t > 0; \quad (2)$$

$$C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = m_1 \rho C_p \eta \frac{\partial p_1}{\partial t} + \rho C_p \frac{k_1}{\mu} \frac{\partial p_1}{\partial r} \left(\frac{\partial T_1}{\partial r} + \varepsilon \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) + q_T, \quad (3)$$

$$r_{ws} \leq r < R_e, \quad t > 0;$$

с начальными и граничными условиями

$$p_1(r, 0) = p_2(r, 0) = p_e, \quad (4)$$

$$T_1(r, 0) = T_e, \quad r_{ws} \leq r \leq R_e;$$

$$2\pi h \left[\frac{k_1}{\mu} r \frac{\partial p_1}{\partial r} \right]_{r=r_{ws}} = Q + C_w \frac{\partial p_1}{\partial t}, \quad t > 0; \quad (5)$$

$$p_1(R_e, t) = p_2(R_e, t) = p_e, \quad T_1(R_e, t) = T_e, \quad t > 0. \quad (6)$$

Здесь p_1, p_2 — давление в трещинах и блоках; T_1 — температура в трещинах; $r_{ws} = r_w e^{-S}$ — эффективный радиус скважины; r_w, R_e — радиусы скважины и контура питания; S — скин-фактор; μ — вязкость нефти; H — толщина пласта; C_w — коэффициент влияния объема ствола скважины; Q — дебит скважины; p_e, T_e — пластовые давление и температура; β_1^*, β_2^* — упругость трещин и блоков; k_1, m_1 — проницаемость и пористость трещин; $C_1 = \rho C_p$ — объемная теплоемкость трещин; C_p, ρ — удельная теплоемкость и плотность жидкости; ε, η — коэффициенты Джоуля–Томсона и адиабатического расширения; $q = \varpi^2 k_2 (p_2 - p_1) / \mu$ — переток жидкости между блоками и трещинами [8, 14]; ϖ, k_2 — удельная площадь поверхности и проницаемость блоков. Теплообмен между блоками и трещинами описывается следующим выражением:

$$q_T = -\rho C_p q T + \varpi^2 \lambda_2 (T_2 - T_1), \quad T = \begin{cases} T_2, & q \geq 0, \\ T_1, & q < 0, \end{cases} \quad (7)$$

где T_2, λ_2 — температура и теплопроводность блоков. Первое слагаемое в соотношении (7) харак-

теризует конвективный теплообмен между трещинами и блоками, второй — кондуктивный.

Для численного решения системы (1)–(7) применяется метод конечных разностей. Область решения покрывается неравномерной сеткой, которая сгущается к скважине. Построение такой сетки проводится с помощью преобразования координат $u = \ln r$. Полученная система разностных уравнений на каждом временном слое решается методом прогонки. Обратная задача формулируется следующим образом: необходимо определить коэффициенты проницаемости трещин k_1 , Джоуля–Томсона ε , адиабатического расширения η , влияния ствола скважины C_w , удельную площадь поверхности блоков ϖ , скин-фактор S , когда процесс фильтрации жидкости к вертикальной скважине в трещиновато-пористом пласте описывается системой уравнений (1)–(7). В качестве исходной информации используются измеренные значения давления $\phi(t)$ и температуры $\varphi(t)$ на забое скважины после ее пуска в эксплуатацию:

$$p_1(r_{ws}, t) = \phi(t), \quad T_1(r_{ws}, t) = \varphi(t), \quad 0 \leq t \leq t_{\text{exp}}. \quad (8)$$

Решение обратной задачи (1)–(8) сводится к минимизации функционала [2, 3, 6]

$$J(\theta) =$$

$$= \int_0^{t_{\text{exp}}} \left(\xi [p_1(r_{ws}, t) - \phi(t)]^2 + [T_1(r_{ws}, t) - \varphi(t)]^2 \right) dt, \quad (9)$$

где $\theta = (k_1, S, \varpi, C_w, \varepsilon, \eta)$, $0 < a_i \leq \theta_i \leq b_i$; $a_i, b_i = \text{const}$; ξ — весовой коэффициент. Итерационная последовательность для минимизации функционала-невязки (9) строится на основе метода Левенберга–Марквардта. Сходимость и устойчивость предложенного вычислительного алгоритма анализируются численно на модельных примерах.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На модельных примерах исследуется влияние фильтрационных и теплофизических параметров пласта на кривые изменения температуры, давления и их производные в забое скважины после ее пуска в эксплуатацию. Рассматривается модельный пласт со следующими данными: $r_w = 0.1$ м, $R_e = 300$ м, $S = 0$, $h = 10$ м, $C_w = 0.5$ м³/МПа, $Q = 20$ м³/сут, $p_e = 10$ МПа, $T_e = 280$ К, $k_1 = 0.1$ мкм², $\mu = 10$ мПа·с, $m_1 = 0.02$, $C_p = 2010$ Дж/(К·кг), $\rho = 880$ кг/м³, $\beta_1^* = 3 \times 10^{-5}$, $\beta_2^* = 2.1 \times 10^{-4}$ МПа⁻¹, $\varepsilon = 0.3$ К/МПа, $\eta = 0.2$ К/МПа, $\varpi = 1$ м⁻¹, $\lambda_2 = 2$ Вт/(м·К), $k_2 = 5 \times 10^{-5}$ мкм².

На рис. 1 приведены кривые изменения температуры, давления в забое скважины после ее пус-

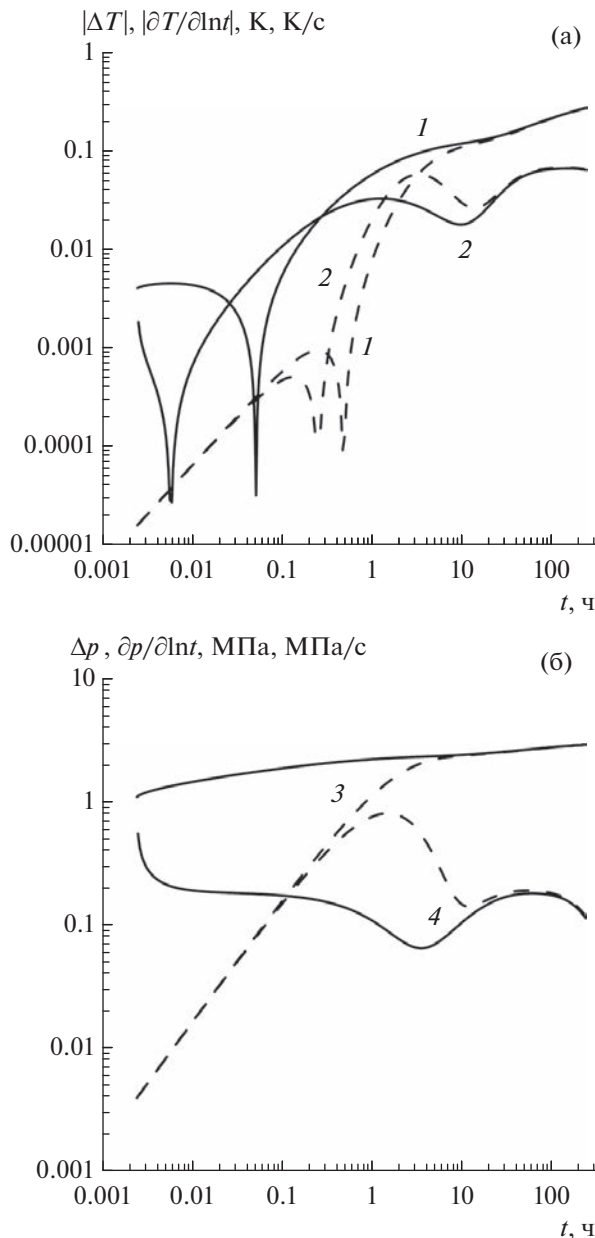


Рис. 1. Кривые изменения температуры (1) (а), давления (3) (б) и их производные (2, 4): сплошные кривые — $C_w = 0$, штриховые — $0.5 \text{ м}^3/\text{МПа}$.

ка и их производные в логарифмических координатах. Наклоны начальных участков кривых изменения температуры, давления и их производных характеризуются влиянием объема ствола скважины (рис. 1, штриховые кривые). Изменение на начальном участке кривых температуры и их производных объясняется охлаждением жидкости после пуска скважины за счет адиабатического расширения. Продолжительность начального участка зависит от коэффициентов влияния ствола скважины и адиабатического расширения (рис. 1а). Характерные “овраги” на кривых производных темпе-

ратуры и давления связаны с процессами тепло-массообмена между блоками и трещинами.

Скин-фактор оказывает влияние на кривые изменения давления, температуры (рис. 2) и их производные. При положительном скин-факторе происходят увеличение температуры за счет дроссельного эффекта и уменьшение влияния коэффициента адиабатического расширения на начальных участках кривой изменения температуры и ее производной (рис. 2, штриховые кривые). При отрицательном скин-факторе влияние коэффициента адиабатического расширения на начальных участках данных кривых увеличивается (рис. 2, сплошные кривые).

Для заданных значений параметров пласта и скважины, которые приведены выше, решается прямая задача (1)–(7). В полученные кривые изменения давления и температуры вводятся случайным образом погрешности в пределах 0.01 МПа, 0.001 К соответственно. Далее эти кривые используются в качестве исходной информации при решении обратной задачи. Весовой коэффициент в функционале (9) взят равным $\xi = 0.09 \text{ К}^2/\text{МПа}^2$. Результаты расчетов при $S < 0$ приведены на рис. 3. На рис. 3 показаны исходные кривые изменения температуры и давления с внесенными погрешностями, а также кривые для результатов решения обратной задачи (1)–(8). При отрицательном скин-факторе искомые параметры сходятся к истинным значениям за 10–14 итераций. При $S > 0$ и тех же исходных данных сходимость итерационного процесса по параметру η зависит от начального приближения.

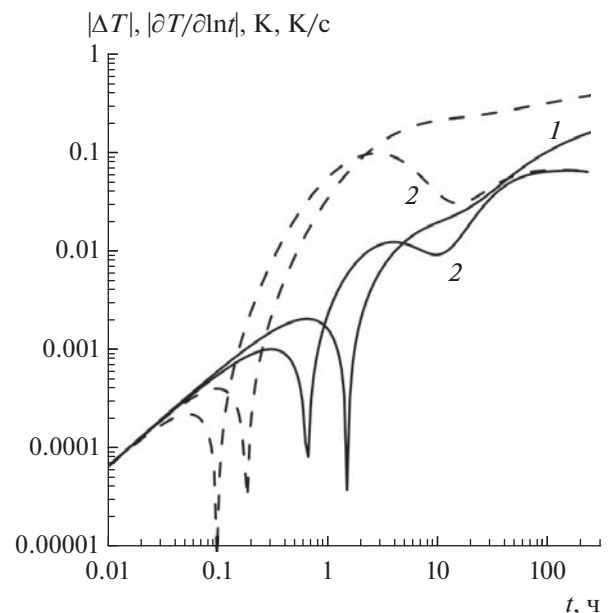


Рис. 2. Кривые изменения температуры (1) и их производные (2): сплошные кривые — $S = -1$, штриховые — 1.

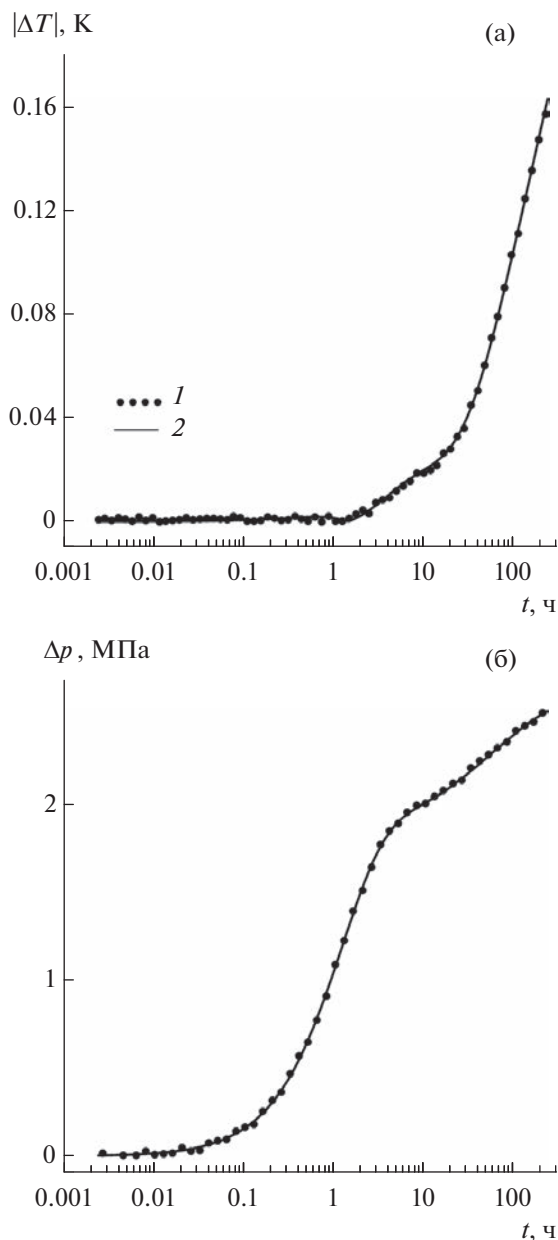


Рис. 3. Кривые изменения температуры (а), давления (б) при $S < 0$: 1 – исходные кривые с введенными погрешностями; 2 – кривые, полученные решением обратной задачи (1)–(8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе предложенной математической модели неізотермической фильтрации жидкости в трещиновато-пористом пласте разработан вычислительный алгоритм интерпретации результатов термогидродинамических исследований вертикальных скважин. Данный алгоритм позволяет оценить фильтрационные и теплофизические параметры трещиновато-пористого пласта по результатам замеров давления и температуры в забое скважины после ее пуска в работу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00144 (<https://rscf.ru/project/23-19-00144/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, 1965. 238 с.
2. Бадертдинова Е.Р., Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н. Термогидродинамические исследования вертикальных нефтяных скважин // ТВТ. 2011. Т. 49. № 5. С. 795.
3. Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Гадельшина В.Р., Морозов П.Е., Абдуллин А.И., Бадертдинова Е.Р. Определение параметров призабойной зоны вертикальной скважины по результатам термогидродинамических исследований // ИФЖ. 2016. Т. 89. № 6. С. 1470.
4. Duru O., Horne R. Modeling Reservoir Temperature Transients and Reservoir-parameter Estimation Constrained to the Model // SPE Reservoir Eval. Eng. 2010. V. 13. P. 873.
5. Sui W., Zhu D., Hill A.D., Ehlig-Economidis C.A. Determining Multilayer Formation Properties from Transient Temperature and Pressure Measurements // SPE-116270. 2008.
6. Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Бадертдинова Е.Р., Абдуллин А.И. Интерпретация результатов термогидродинамических исследований вертикальных скважин, эксплуатирующих многопластовые залежи // ТВТ. 2014. Т. 52. № 5. С. 734.
7. Wang Z. The Uses of Distributed Temperature Survey (DTS) Data. PhD thesis. Stanford, 2012.
8. Баренблатт Г.И., Желтов Ю.П., Кочина И.Н. Об основных представлениях теории фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах // ПММ. 1960. Т. 24. Вып. 5. С. 852.
9. Афанасьев А.А. Структура температурного фронта при фильтрации в трещиновато-пористой среде // ПММ. 2020. Т. 84. № 1. С. 64.
10. Cao Wei, Shiqing Cheng, Jiandong She et al. Numerical Study on the Heat Transfer Behavior in Naturally Fractured Reservoirs and Applications for Reservoir Characterization and Geothermal Energy Development // J. Pet. Sci. Eng. 2021. V. 202. 108560.
11. Vasilyeva M., Babaei M., Chung E.T. et al. Multiscale Modeling of Heat and Mass Transfer in Fractured Media for Enhanced Geothermal Systems Applications // Appl. Math. Modelling. 2019. V. 67. P. 159.
12. Pruess K., Narasimhan T.N. A Practical Method for Modelling Fluid and Heat Flow in Fractured Porous Media // Soc. Pet. Eng. J. 1985. V. 25. № 1. P. 14.
13. Warren J.E., Root P.J. The Behavior of Naturally Fractured Reservoirs // Soc. Pet. Eng. J. 1963. V. 3. P. 245.
14. Басниев К.С., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидромеханика. М.: Недра, 1993. 413 с.
15. Эрлагер Р. Гидродинамические исследования скважин. М.—Ижевск: Ин-т комп. иссл., 2014.